

N° d'ordre : 2374

## THESE

présentée

pour obtenir

### LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Matériaux - Structure - Mécanique

Spécialité : Science et Génie de Matériaux

Par Nathalie BERTRAND

### PRÉVISION DE LA CORROSION SÈCHE DES CONTENEURS DE DÉCHETS RADIOACTIFS EN CONDITION D'ENTREPOSAGE : ÉTUDE DES MÉCANISMES D'OXYDATION DU FER À BASSE TEMPÉRATURE ET SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA CROISSANCE D'UNE COUCHE D'OXYDE

Soutenue le 3 octobre 2006 devant le jury composé de :

Mme A.M. HUNTZ	Professeur à l'Université Paris Sud Orsay	Présidente
M. G. BERTRAND	Professeur à l'Université de Bourgogne	Rapporteur
M. A. GALERIE	Professeur à l'ENSEEG	Rapporteur
Mme C. DESGRANGES	Ingénieur de Recherche, CEA - Saclay	Examinatrice
M. P. COMBRADE	Expert Principal AREVA NP	Examinateur
M. D. MONCEAU	Directeur de Recherche CNRS à l'INP de Toulouse	Directeur de thèse
Mme D. POQUILLON	Maître de Conférences à l'INP de Toulouse	Invitée
M. F. FOCT	Ingénieur de Recherche, EDF - Les Renardières	Invité



# Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA-Saclay/DEN/DPC/SCCME) en collaboration avec l'équipe Mécanique - Microstructure - Oxydation du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT - UMR 5085, INPT/UPS/CNRS).*

*Je remercie en tout premier lieu les trois personnes qui m'ont encadrée dans la réalisation de ce travail, en DEA d'abord puis en thèse pour leur aide scientifique et humaine : Dominique Poquillon, Maître de Conférence à l'ENSIACET, qui a encadré ce travail à distance et dont le point de vue extérieur était toujours bienvenu ; Daniel Monceau, Directeur de recherche CNRS au CIRIMAT, dont le regard critique, les conseils scientifiques et les encouragements ont été une grande source de motivation ; et enfin Clara Desgranges, Ingénieur CEA, qui m'a encadré quotidiennement en alliant enthousiasme, énergie, disponibilité, sens critique et encouragements. Je les remercie très sincèrement.*

*Je remercie vivement Madame le Professeur Anne-Marie Huntz de l'Université Paris Sud pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse. Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Alain Galerie, Professeur de l'I.N.P. de Grenoble, et à Monsieur Gilles Bertrand, Professeur de l'Université de Bourgogne, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également Monsieur Pierre Combrade, Expert principal AREVA et Monsieur François Foct, Ingénieur EDF, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Merci également à Anne Terlain qui m'a accueilli au sein du LECNA, qui m'a fait confiance et m'a encouragée et grâce à qui j'ai pu travailler dans des conditions idéales.*

*La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup aux compétences techniques de nombreuses personnes. Au sein du laboratoire, je remercie Danielle Gauvain et Sophie Bosonnet pour leur aide sur les thermobalances, et Aurélie Blaise, stagiaire UTC, pour la réalisation des expériences de marqueurs avec curiosité, et enthousiasme. Au sein de Service de Recherches en Métallurgie Physique (CEA-Saclay), je remercie Patrick Bonnaillie et Sylvie Poissonnet pour les observations au MEB FEG, Olivier Leseigneur et Yves Serruys pour les expériences de marqueurs et Fabrice Legendre et Sébastien Cabessut pour les expériences d'oxydation séquentielles. Enfin, je remercie aussi toutes les personnes extérieures au CEA avec qui j'ai pu collaborer :*

*Marie-Christine Lafont (CIRIMAT) pour la réalisation des lames minces et les observations au MET, Daniel Galy (Synergie4) et Rikke Ollemaan (HKL Technologie) pour les analyses EBSD, Jérôme Favergeon (UTC) pour les expériences d'oxydation séquencées et Claude Armand (INSA Toulouse) pour les analyses SIMS. Je remercie toutes ces personnes pour leur aide et leur gentillesse.*

*Je remercie vivement l'ensemble du personnel permanent, les doctorants, post-doctorants, DRT et stagiaires des laboratoires du SCCME qui m'ont permis de travailler dans une ambiance très chaleureuse. Un grand merci également à l'ensemble du personnel du CIRIMAT qui a rendu chacune de mes visites très agréable.*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue sur le plan personnel. Je n'en fais pas la liste mais j'espère que chacun se reconnaîtra, merci à vous tous !*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I La gestion des déchets radioactifs</b>	<b>5</b>
1 Les déchets radioactifs . . . . .	7
1.1 Les différentes catégories de déchets radioactifs . . . . .	7
1.2 Une filière pour chaque type de déchets . . . . .	8
1.3 La loi du 30 décembre 1991 . . . . .	9
2 Que font les pays étrangers ? . . . . .	10
3 Les stratégies possibles d'entreposage et/ou de stockage . . . . .	11
3.1 Le stockage en formation géologique profonde : une solution de référence	12
3.2 L'entreposage de longue durée : un outil de flexibilité . . . . .	13
4 Prévoir le comportement à long terme des colis de déchets . . . . .	14
5 Références . . . . .	15
<b>II Développement du modèle EKINOX</b>	<b>17</b>
1 Etude bibliographique des modélisations et simulations numériques d'oxydation à haute température . . . . .	19
1.1 Modélisation de la croissance d'une couche d'oxyde . . . . .	19
1.1.1 Théorie de Wagner . . . . .	19
1.1.2 Rôle des interfaces . . . . .	21
1.1.3 Diffusion par les court-circuits . . . . .	24
1.2 Simulations numériques de l'oxydation des métaux . . . . .	25
2 Présentation du modèle EKINOX . . . . .	27
2.1 Présentation générale . . . . .	27
2.2 Hypothèses aux interfaces . . . . .	31
2.2.1 Equilibre thermodynamique . . . . .	31
2.2.2 Cinétique de transfert du métal . . . . .	31
2.3 Différentes hypothèses sur le traitement des lacunes . . . . .	32
2.3.1 A l'interface métal/oxyde . . . . .	32
2.3.2 En volume dans le métal . . . . .	33
3 Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde . . . . .	34

3.1	Choix du référentiel . . . . .	34
3.2	Validation du modèle, théorie de Wagner . . . . .	36
3.2.1	Conditions du modèle de Wagner . . . . .	36
3.2.2	Influence des états transitoires . . . . .	41
3.3	Diffusion cationique et anionique . . . . .	42
3.4	Réaction de transfert à l'interface métal/oxyde de vitesse finie . . . . .	49
3.4.1	Diffusion cationique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde . . . . .	49
3.4.2	Diffusions cationique et anionique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde . . . . .	55
3.5	Traitement des lacunes dans le substrat . . . . .	60
3.5.1	Cinétique de croissance de la couche d'oxyde et déplacement des interfaces dans le référentiel de l'oxyde . . . . .	61
3.5.2	Injection de toutes les lacunes dans le substrat . . . . .	62
3.5.3	Injection d'une proportion constante de lacunes dans le substrat . . . . .	64
3.5.4	Elimination des lacunes par un mécanisme faisant intervenir des dislocations . . . . .	66
3.6	Comparaison des résultats numériques avec des résultats expérimentaux d'oxydation du nickel . . . . .	76
4	Conclusion . . . . .	80
5	Limitations du modèle EKINOX . . . . .	80
6	Perspectives . . . . .	81
6.1	Diffusion par les court-circuits de l'oxyde . . . . .	81
6.2	Oxydation préférentielle d'un élément d'alliage . . . . .	82
6.3	Passage à deux dimensions . . . . .	82
<b>III Oxydation isotherme du fer à basse température</b>		<b>83</b>
1	Revue des connaissances sur l'oxydation du fer dans la gamme de température 100-570°C . . . . .	85
1.1	Microstructures des couches d'oxyde de fer formées à basse température . . . . .	86
1.2	Cinétiques d'oxydation du fer à basse température . . . . .	91
1.3	Influence de la pression partielle d'oxygène . . . . .	95
1.4	Influence de la vapeur d'eau dans le gaz oxydant . . . . .	96
1.5	Influence de la présence de silicium . . . . .	99
2	Matériau et méthodes . . . . .	100
2.1	Matériau . . . . .	100
2.2	Méthodes expérimentales mises en oeuvre . . . . .	101
2.2.1	Analyse thermogravimétrique (ATG) . . . . .	101
2.2.2	Oxydation en four . . . . .	102
2.2.3	Microscopie optique (MO) . . . . .	103

## TABLE DES MATIÈRES

---

2.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	103
2.2.5	Microscopie électronique en transmission (MET)	104
2.2.6	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)	104
2.2.7	Expériences de marqueur	105
2.2.8	Expériences d'oxydation séquencées $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	107
3	Cinétique d'oxydation du fer à basse température	110
3.1	Influence de la température	110
3.2	Influence de l'humidité : Comparaison des cinétiques en air sec et humide	114
3.3	Comparaison des gains de masse obtenus en ATG et en four classique	117
4	Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température	121
4.1	Influence de la température et de l'épaisseur des couches	121
4.1.1	Présentation de la microstructure des couches	121
4.1.2	Indentification des phases présentes	125
4.2	Evolution des épaisseurs des différentes sous-couches à 400°C	128
4.3	Influence de l'humidité sur la microstructure des couches	131
4.3.1	Surface des couches d'oxyde	131
4.3.2	Fracture des couches d'oxyde (400°C)	137
4.4	Relation entre cinétique d'oxydation et microstructure des couches d'oxyde formées sur le fer pur à basse température	138
5	Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température	140
5.1	Expériences de marqueurs	140
5.2	Expérimentations séquencées $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	146
5.2.1	Présentation des expériences réalisées	146
5.2.2	Analyses des expériences de la première série d'essais	146
5.2.3	Analyses des expériences de la deuxième série d'essais	148
5.2.4	Conclusions	150
5.3	Proposition d'un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde	151
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>153</b>
<b>A Equations analytiques obtenues en régime stationnaire</b>		<b>157</b>
1	Contrôle diffusionnel de la croissance de la couche d'oxyde	159
1.1	Diffusion cationique ou anionique	159
1.2	Diffusion cationique et anionique	160
2	Contrôle du processus d'oxydation par la diffusion des espèces à travers la couche et les réactions interfaciales	160
2.1	Diffusion cationique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde	160
2.2	Diffusion cationique et anionique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde	162
2.3	Diffusion cationique et anionique et transfert des espèces aux deux interfaces	163

<b>B</b>	<b>Calcul de la durée et influence sur la cinétique d'oxydation des états transitoires dans la cas d'un contrôle partiel de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde par le transfert de métal à l'interface métal/oxyde</b>	<b>165</b>
1	Calcul de la durée des états transitoires . . . . .	167
2	Influence des états transitoires sur la cinétique d'oxydation . . . . .	169
<b>C</b>	<b>Marquage de la surface initiale du substrat : implantation du Xe</b>	<b>171</b>
1	Description de l'implanteur utilisé . . . . .	173
2	Paramètres d'implantation du xénon . . . . .	175
2.1	Courant de l'aimant de tri . . . . .	175
2.2	Durée d'exposition pour l'implantation de la dose souhaitée . . . . .	175
2.2.1	Pour une dose de 10% atomique . . . . .	175
2.2.2	Pour une dose de 20% atomique . . . . .	176
3	Mode opératoire pour l'implantation du Xe dans nos échantillons de fer . . . . .	177
	<b>Résumés</b>	<b>179</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>181</b>



# Table des figures

I.1	Vue aérienne montrant en arrière-plan le centre de stockage de Soulaine dédié aux déchets FMA-VC et au premier plan le centre de stockage de Morvilliers pour les déchets TFA . . . . .	9
I.2	Architecture générale du laboratoire d'étude souterrain de l'ANDRA . . . . .	12
I.3	Concept d'entrepôt de surface pour l'entreposage à sec de colis thermiques (déchetts de haute activité et combustibles usés) . . . . .	13
I.4	Concept d'entreposage de subsurface de colis thermiques (déchetts de haute activité et combustibles usés) . . . . .	14
II.1	Représentation schématique de la discrétisation du système pour la résolution numérique du système d'équations . . . . .	27
II.2	Représentation schématique de la prise en compte de la cinétique de transfert de métal à l'interface métal/oxyde non infinie . . . . .	31
II.3	Représentation schématique des deux hypothèses extrêmes concernant le traitement des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde : (a) injection des lacunes (conservation des sites) - (b) élimination des lacunes (récession du substrat) . . . . .	32
II.4	Représentation schématique générale du système utilisé pour décrire la croissance d'une couche d'oxyde . . . . .	33
II.5	Représentation schématique du déplacement de l'interface métal/oxyde et de la surface de l'oxyde suivant le référentiel choisi et le mode de croissance de la couche d'oxyde. "v=0" indique une interface immobile dans le référentiel considéré et la flèche indique le sens de déplacement de l'interface ou du plan cristallin . . . . .	35
II.6	Cinétique de croissance de l'oxyde de nickel à 1000°C, pendant 111 heures, simulée avec EKINOX dans les conditions de la théorie de Wagner. Chaque pas de temps vaut $1,25 \cdot 10^{-3}$ secondes . . . . .	37
II.7	Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1000°C . . . . .	39
II.8	Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation du nickel à 1000°C ; le profil initial est linéaire . . . . .	39

II.9	Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour les 50 premières itérations de la simulation de l'oxydation du nickel à 1000°C ; le profil initial est plat . . . . .	40
II.10	Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation du nickel à 1000°C ; le profil initial est plat . . . . .	40
II.11	Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000°C simulée en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques, c'est-à-dire même coefficient de diffusion et mêmes concentrations d'équilibre aux interfaces . . . . .	42
II.12	Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques . . . . .	43
II.13	Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques . . . . .	44
II.14	Profil de concentration des lacunes anioniques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques . . . . .	44
II.15	Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000°C simulée en considérant la diffusion des lacunes anioniques $10^5$ fois plus lente que la diffusion des lacunes cationiques . . . . .	46
II.16	Profil de concentration des lacunes anioniques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C dans le cas où le coefficient de diffusion chimique des lacunes anioniques est $10^5$ fois plus faible que celui des lacunes cationiques (jeu de paramètres 1) . . . . .	47
II.17	Profil de concentration des lacunes anioniques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C dans le cas où les concentrations d'équilibre des lacunes anioniques aux interfaces sont $10^5$ fois plus faibles que celles des lacunes cationiques (jeu de paramètres 2) . . . . .	47
II.18	Cinétiques de croissance de l'oxyde MO à 1000°C simulée en considérant différentes valeurs de coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde, les couleurs correspondent à celles du tableau II.5 . . . . .	50

**TABLE DES FIGURES**

---

II.19 Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour les premières itérations de la simulation de l'oxydation d'un métal M à 1000°C avec un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction de transfert à l'interface métal/oxyde :  $\frac{k_{pstat}}{k_{lstat}} = 10^{-3}$  cm, (a) 10 premières itérations - (b) 100 premières itérations - (c) 1000 premières itérations - (d) 10, 100 et 1000 premières itérations 52

II.20 Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C avec un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction de transfert à l'interface métal/oxyde :  $\frac{k_{pstat}}{k_{lstat}} = 10^{-3}$  cm . . . . . 53

II.21 Comparaison de la concentration effective de lacunes cationiques simulée à l'interface métal/oxyde (en rouge) avec celle calculée en faisant l'hypothèse de l'état pseudo-stationnaire (en noir) . . . . . 53

II.22 Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale . . . . . 55

II.23 Profil de concentration des lacunes dans le référentiel de l'oxyde pour la simulation de l'oxydation d'un métal M à 1000°C en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale, (a) Lacunes cationiques pour les 10, 100 et 1000 premières itérations - (b) Lacunes cationiques 10 fois au cours de la durée totale de la simulation - (c) Comparaison de la concentration effective de lacunes cationiques simulée à l'interface métal/oxyde (en rouge) avec celle calculée en faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (en noir) - (d) Lacunes anioniques 10 fois au cours de la durée totale de la simulation . . . . . 56

II.24 Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000°C simulée en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale . . . . . 57

II.25 Evolution du rapport des termes ( $A1 \ln(1 + A2 e)$ ) et ( $C e^2 + B e$ ) de la solution analytique quasi-stationnaire [52] obtenue lorsque la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques et anioniques et le transfert de métal à l'interface métal/oxyde (équation II.29) . . . . . 58

II.26 Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000°C simulée en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale (bleu) et comparaison avec les courbes ajustées sur les points simulés (rouge), (a) loi parabolique simple :  $t = A + C e^2$  - (b) loi parabolique complète :  $t = A + B e + C e^2$  . . . . . 59

II.27	Cinétique de croissance de l'oxyde de nickel à 1200°C simulée, contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde . . . . .	60
II.28	Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde . . . . .	61
II.29	Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat . . . . .	63
II.30	Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat . . . . .	63
II.31	Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection dans le substrat de 30% des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde . . . . .	64
II.32	Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection dans le substrat de 30% des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde (traits pleins) ou l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat (pointillés) . . . . .	65
II.33	Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection dans le substrat de 30% des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde . . . . .	65
II.34	Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales : $\rho_{int} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	66

**TABLE DES FIGURES**

---

II.35 Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} cm^{-2}$  68

II.36 Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, agrandi à proximité de l'interface métal/oxyde, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} cm^{-2}$  . . . . . 68

II.37 Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour le début de l'oxydation (0,018 heures ou 65 secondes) du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} cm^{-2}$  . . . . . 69

II.38 Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour le début de l'oxydation (de 0,018 à 0,090 heures) du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} cm^{-2}$  71

II.39 Représentation schématique de la distribution de la densité de dislocations dans le volume du substrat . . . . . 72

II.40 Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes par un profil de densité de dislocations représenté sur la figure II.39 (traits pleins) ou l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat (pointillés) . . . . . 73

II.41 Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes par un profil de densité de dislocations représenté sur la figure II.39 . . . . . 73

II.42	Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, agrandi à proximité de l'interface métal/oxyde, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes par un profil de densité de dislocations représenté sur la figure II.39 . . . . .	74
II.43	Cinétique de croissance de l'oxyde de nickel, à 1200°C dans l'oxygène, simulée avec EKINOX, contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde . . . . .	76
II.44	Comparaison des cinétiques de croissance de l'oxyde de nickel, à 1200°C dans l'oxygène, simulée d'après les données de Mrowec [51] et expérimentale [53] . . . . .	77
II.45	Comparaison des cinétiques de croissance de l'oxyde de nickel, à 1200°C dans l'oxygène, simulée avec de nouveaux paramètres et expérimentale [53] . . . . .	78
III.1	Diagramme de phases des oxydes de fer, d'après Birks <i>et al.</i> [54] . . . . .	86
III.2	Structure du sous-réseau cationique de la magnétite, d'après Bataillon <i>et al.</i> [55] .	87
III.3	(a) Microstructure des couches duplex généralement observée : couche externe à grains colonnaires formée par diffusion des cations, et couche interne à grains équiaxes plus fins dûs à la dissociation de l'oxyde pour combler les cavités apparues entre le métal et l'oxyde (b) Mécanisme de croissance des couches duplex par dissociation préférentielle de l'oxyde aux joints de grains - D'après Atkinson [7]	89
III.4	Modèle schématique de croissance des aiguilles (basse température) et des plaquettes (haute température) - d'après Raynaud et Rapp [80] . . . . .	90
III.5	Diagramme d'Arrhenius des constantes cinétiques paraboliques de la littérature pour l'oxydation de fer - d'après [26, 60, 69, 77–79, 83, 84, 88, 91, 92] . . . . .	93
III.6	Microstructure du substrat révélée par attaque métallographique (a) sur un échantillon de fer non traité thermiquement - (b) sur un échantillon de fer oxydé 329h à 400°C puis poli afin d'examiner le substrat . . . . .	100
III.7	Installations d'oxydation : (a) Schéma d'une thermobalance à deux fours symétriques de type SETARAM TAG24 - (b) Photographie de l'installation CORALLINE . . . . .	102
III.8	(a) Protocole de fracture des éprouvettes oxydées pour observation au MEB FEG - (b) Protocole de préparation de lames minces en section transverse pour observation au MET . . . . .	104
III.9	Profils de concentration schématiques du traceur pour différents mécanismes de transport. (a) transport du métal vers l'extérieur, (b) transport d'oxygène vers l'intérieur par court-circuits sans échange isotopique, (c) transport d'oxygène vers l'intérieur par court-circuits avec échange isotopique, (d) combinaison du transport de métal et d'oxygène - d'après Basu <i>et al.</i> [110] . . . . .	107

## TABLE DES FIGURES

---

III.10	Courbe de prise de masse par unité de surface d'un échantillon de fer pur ARMCO oxydé en ATG à 300°C sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau . . . . .	111
III.11	Courbe de prise de masse par unité de surface de deux échantillons de fer pur ARMCO oxydés en ATG à 400°C sous air sec (en vert) et sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau (en bleu) . . . . .	111
III.12	A gauche : courbe de gain de masse d'un échantillon oxydé à 300°C pendant 800 h sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau - A droite : Evolution du $k_p$ local en fonction du gain de masse . . . . .	112
III.13	Constantes cinétiques paraboliques ( $k_p$ ) finales obtenues pour nos expérimentations à 260, 300 et 400°C et comparées aux valeurs de la littérature (voir figure III.5) sur un diagramme d'Arrhenius (logarithme du $k_p$ en fonction de l'inverse de la température) . . . . .	113
III.14	Comparaison des courbes d'analyse thermogravimétrique à 400°C obtenues en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau par différents systèmes d'humidification . . . . .	114
III.15	Comparaison des $k_p$ globaux (en rouge) et locaux en fonction de l'épaisseur d'oxyde (en bleu) pour les essais d'analyse thermogravimétrique à 400°C en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau avec différents systèmes d'humidification	115
III.16	Comparaison des gains de masse d'échantillons oxydés en thermobalance et en four classique à 400°C. Les étoiles représentent les prises de masses des éprouvettes oxydées en thermobalance mesurées à température ambiante, sur la même balance que les échantillons oxydés en four . . . . .	117
III.17	Comparaison des courbes d'analyses thermogravimétrique à 400°C avec différents protocoles de montée en température . . . . .	119
III.18	Fractures de couches d'oxyde de fer formées à 400°C pendant 260 h en thermobalance observées au MEB-FEG. (a) Vue d'ensemble, air+2vol% H <sub>2</sub> O - (b) Couche interne, air+2vol% H <sub>2</sub> O - (c) Couche intermédiaire, air sec - (d) Couche externe, air sec . . . . .	121
III.19	Représentation schématique de la morphologie des couches d'oxyde de fer formées à basse température, ici à 400°C, mettant en évidence les trois sous-couches de microstructures différentes. On retrouve la fractographie présentée sur la figure III.18-a	122
III.20	Microstructure d'une couche d'oxyde de fer formée sous air sec à 400°C pendant 42 min en thermobalance, observée au MET. L'épaisseur est d'environ 200 nm . .	123
III.21	Microstructure d'une couche d'oxyde de fer formée sous air+2vol% H <sub>2</sub> O à 400°C pendant 7 h en four, observée au MET. L'épaisseur est d'environ 800 nm . . . . .	123

III.22	Microstructure d'une couche d'oxyde de fer formée sous air+2vol% H <sub>2</sub> O à 260°C pendant 96 h en thermobalance, observée au MET. L'épaisseur est de 140 à 200 nm. (a) Montage d'images permettant de vérifier l'homogénéité de la couche d'oxyde sur quelques microns - (b) Les grains de la couche intermédiaire sont colonnaires alors que la couche externe semble amorphe - (c) Les trois zones de microstructures distinctes sont mises en évidence en champ sombre . . . . .	124
III.23	Diffraction électronique locale au MET sur une couche d'oxyde formée à 400°C pendant 145 h en thermobalance sous air humide, l'épaisseur d'oxyde est d'environ 5 μm, les deux couches de grains colonnaires forment une couche duplex de magnétite, les grains équiaxes sont de l'hématite . . . . .	126
III.24	Analyse EBSD effectuée sur une couche d'oxyde formée en four à 400°C pendant 120 h sous air humide, et sur le substrat à proximité de l'interface métal/oxyde, l'épaisseur d'oxyde est d'environ 10 μm. Chaque couleur correspond à une orientation différente des grains, la légende pour le métal est donnée en bas à gauche, celle pour la magnétite en bas à droite . . . . .	127
III.25	Evolution de la proportion de chacune des couches de magnétite et d'hématite formées à 400°C sous air humide pendant 120, 210 et 310 h . . . . .	129
III.26	Surface d'un échantillon oxydé 232 h à 400°C en air sec, observée au MEB-FEG. (a) Micrographie prise avec le détecteur "in lens" - (b) Micrographie prise avec le détecteur d'électrons secondaires classique . . . . .	131
III.27	Evolution de la morphologie de surface des oxydes de fer formés dans l'air contenant 2% volumique de vapeur d'eau à différentes températures : (a) 300°C, 260 h - (b) 400°C, 260 h - (c) 500°C, 28 h - (d) 300°C, 1000 h . . . . .	132
III.28	Observation au MEB-FEG de la fracture d'une couche d'oxyde de fer formée en 232 h à 400°C sous air sec, l'épaisseur d'oxyde estimée par pesée est 9,25 μm. (a) Couche externe de grains équiaxes très fins - (b) Couche intermédiaire représentant la majorité de l'épaisseur totale de l'oxyde composée de grains colonnaires - (c) Vue globale de la couche d'oxyde - (d) Couche interne formée de petits grains colonnaires . . . . .	134
III.29	Observation au MEB-FEG de la fracture d'une couche d'oxyde de fer formée en 256 h à 400°C sous air+2vol% H <sub>2</sub> O obtenu par double bullage, l'épaisseur d'oxyde estimée par pesée est 5,58 μm. (a) Couche externe de grains équiaxes très fins - (b) Couche intermédiaire représentant la majorité de l'épaisseur totale de l'oxyde composée de grains colonnaires - (c) Vue globale de la couche d'oxyde - (d) Couche interne formée de petits grains colonnaires . . . . .	135



## TABLE DES FIGURES

---

III.30	Observation au MEB-FEG de la fracture d'une couche d'oxyde de fer formée en 305 h à 400°C sous air+2vol% H <sub>2</sub> O obtenu avec le Wetsys, l'épaisseur d'oxyde estimée par pesée est 5,33 μm. (a) Couche externe de grains équiaxes très fins - (b) Couche intermédiaire représentant la majorité de l'épaisseur totale de l'oxyde composée de grains colonnaires - (c) Vue globale de la couche d'oxyde - (d) Couche interne formée de petits grains colonnaires . . . . .	136
III.31	Profils de concentration de xénon obtenus par analyse RBS pour deux implantations où les doses visées étaient 10 (en gris) et 20% (en noir) . . . . .	141
III.32	Profils de concentration de l'oxygène (rouge) et du xénon (noir) obtenus après traitement des spectres RBS pour deux essais d'oxydation : (a) 103 h à 300°C - (b) 42 min à 400°C . . . . .	142
III.33	Evolution de l'épaisseur des parts anionique et cationique des couches d'oxyde formées à 300°C sous air sec . . . . .	144
III.34	Evolution des profils de concentration (en coups par seconde) en <sup>16</sup> O, <sup>18</sup> O et Fe en fonction de la profondeur (en temps d'abrasion) pour un échantillon de la première série oxydé 4h en <sup>16</sup> O puis 4h en <sup>18</sup> O à 400°C, l'épaisseur de l'oxyde est estimée à 1,65 μm . . . . .	147
III.35	Evolution des profils de concentration (en coups par seconde) en <sup>16</sup> O, <sup>18</sup> O, Si, Au et Fe en fonction de la profondeur (en temps d'abrasion) pour (a) un échantillon de la deuxième série oxydé 6h30 en <sup>16</sup> O puis 1h30 en <sup>18</sup> O à 400°C, l'épaisseur de l'oxyde est estimée à 0,26 μm - (b) un échantillon de la deuxième série oxydé 4h en <sup>16</sup> O puis 4h en <sup>18</sup> O à 400°C, l'épaisseur de l'oxyde est estimée à 0,70 μm. L'échelle de concentration est à droite pour le fer, à gauche pour les autres éléments . . . . .	149
III.36	Représentation schématique des mécanismes d'oxydation du fer à basse température (260-400°C) sous air sec ou contenant 2% volumique de vapeur d'eau déduits de ces travaux de thèse. L'échelle de chacune des couches n'est pas respectée, la couche d'hématite représente 4% de l'épaisseur totale de la couche, la couche de magnétite externe 81% et la couche de magnétite interne 15% . . . . .	152
III.37	Joint de grains dans la magnétite de la couche d'oxyde de fer formée à 400°C pendant 120h sous air+2vol% H <sub>2</sub> O . . . . .	156
C.1	Représentation schématique de l'implanteur d'ions du SRMP (CEA-Saclay) utilisé pour les expériences de marqueurs Xe [112] . . . . .	174
C.2	Représentation schématique du protocole d'implantation des ions xénon mis en œuvre pour les expériences de marqueurs [112] . . . . .	177



# Liste des tableaux

I.1	Modes de gestion à long terme actuellement pratiqués ou envisagés en France selon les catégories de déchets radioactifs . . . . .	8
II.1	Paramètres utilisés pour simuler l'oxydation du nickel à 1000°C avec le modèle EKINOX dans les conditions de la théorie de Wagner . . . . .	36
II.2	Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation d'un métal M à 1000°C avec le modèle EKINOX en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques . . . . .	42
II.3	Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation d'un métal M à 1000°C avec le modèle EKINOX où la diffusion des lacunes anioniques est $10^5$ fois plus lente que la diffusion des lacunes cationiques en considérant le coefficient de diffusion $10^5$ fois plus faible (jeu de paramètres 1) ou les concentrations d'équilibre $10^5$ fois plus faible (jeu de paramètres 2) . . . . .	45
II.4	Coefficient de diffusion et concentrations d'équilibre des lacunes cationiques pour simuler l'oxydation d'un métal M à 1000°C dont la cinétique est contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques et la réaction interfaciale . . . . .	49
II.5	Constantes cinétiques paraboliques et linéaires pour différentes valeurs de coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde pour un contrôle de la cinétique d'oxydation d'un métal M à 1000°C par la diffusion des lacunes cationiques et la réaction interfaciale . . . . .	49
II.6	Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation d'un métal M à 1000°C avec le modèle EKINOX en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale . . . . .	55
II.7	Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation du nickel à 1200°C avec le modèle EKINOX dans les conditions de la théorie de Wagner . . . . .	60
II.8	Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation du nickel à 1200°C sous oxygène avec le modèle EKINOX . . . . .	76
II.9	Paramètres d'entrée modifiés pour simuler l'oxydation du nickel à 1200°C sous oxygène avec le modèle EKINOX . . . . .	78
III.1	Composition du fer pur Armco (% massique) . . . . .	100

III.2	Présentation des durées d'oxydation et des épaisseurs d'oxyde obtenues pour les essais d'analyse thermogravimétrique à 400°C en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau avec différents systèmes d'humidification . . . . .	114
III.3	Comparaison des $k_p$ globaux et finaux pour les essais d'analyse thermogravimétrique à 400°C en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau avec différents systèmes d'humidification . . . . .	115
III.4	Comparaison des $k_p$ globaux et finaux pour les essais d'analyse thermogravimétrique à 400°C avec différents protocoles de montée en température . . . . .	118
III.5	Durées des expérimentations et épaisseurs des couches d'oxyde formées afin de déterminer l'évolution de l'épaisseur des différentes sous-couches . . . . .	128
III.6	Moyenne et écart type (en $\mu\text{m}$ ) des épaisseurs mesurées pour les deux couches de magnétite et pour l'hématite formées à 400°C sous air humide pendant 120, 210 et 310 h . . . . .	129
III.7	Comparaison des épaisseurs totales et des sous-couches des couches d'oxyde de fer formées à 400°C sous air sec et sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau obtenus avec différents systèmes d'humidification . . . . .	137
III.8	Présentation des températures, durées et épaisseurs d'oxyde estimées par pesée pour les expériences d'oxydation avec marqueurs Xe . . . . .	141
III.9	Epaisseur totale d'oxyde et des parts anionique et cationique à 300°C évaluées à partir des profils de concentration obtenus par RBS . . . . .	143
III.10	Epaisseur totale d'oxyde et des parts anionique et cationique à 400°C évaluées à partir des profils de concentration obtenus par RBS . . . . .	144
III.11	Présentation des deux séries d'essais d'oxydation séquencée réalisées . . . . .	146
III.12	Épaisseurs (en $\mu\text{m}$ ) des couches formées en oxydation séquencées (série 1) estimées par pesée . . . . .	147
III.13	Épaisseurs (en $\mu\text{m}$ ) des couches formées en oxydation séquencées (série 2) estimées par pesée . . . . .	148
B.1	Constantes cinétiques paraboliques et linéaires et durées des états transitoires pour différentes valeurs de coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde pour un contrôle de la cinétique d'oxydation d'un métal M à 1000°C par la diffusion des lacunes cationiques et la réaction interfaciale . . . . .	167
B.2	Résultats et comparaison des essais de simulation de courte durée (1 h) pour différentes valeurs de coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde (voir tableau B.1) et pour la concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde égale à la concentration d'équilibre ou à la concentration quasi-stationnaire ; l'épaisseur initiale d'oxyde est 1,5 $\mu\text{m}$ . . . . .	168

## LISTE DES TABLEAUX

---

B.3	Résultats et comparaison des essais de simulation de courte durée (1 h) pour différentes valeurs de coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde (voir tableau B.1) et pour la concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde égale à la concentration d'équilibre ou à la concentration quasi-stationnaire ; l'épaisseur initiale d'oxyde est $3 \mu\text{m}$ . . . . .	168
C.1	Valeurs vraie et lue du courant à imposer à l'aimant de sélection à $90^\circ$ pour trois valeurs de la charge des ions xénon . . . . .	175



# Introduction Générale

Située dans le cadre de recherches sur la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage, l'étude présentée ici a pour but d'élucider les mécanismes de croissance des oxydes de fer à basse température et d'autre part de développer un modèle numérique de croissance d'une couche d'oxyde permettant de faire des extrapolations sur de très longues durées de résultats acquis en laboratoire.

Une voie envisagée pour la gestion à long terme des déchets radioactifs de haute activité à vie longue, est en effet l'entreposage de longue durée. L'entreposage est considéré comme une solution intermédiaire, de l'ordre de 300 ans, à la fin de laquelle les colis de déchets devront être repris afin d'être dirigés vers une voie de gestion définitive. Du fait de la puissance thermique relâchée par les déchets de haute activité, la température de la surface des conteneurs sera d'environ 300°C en début d'entreposage, puis diminuera progressivement dans le temps. Ainsi, les parois des conteneurs subiront une première phase de corrosion sèche, sans eau liquide condensée sur leur surface, avant un éventuel stade de corrosion atmosphérique, pour des températures inférieures à 80°C. Les matériaux envisagés pour la réalisation des conteneurs sont les aciers faiblement alliés. Il est donc nécessaire de prévoir leur endommagement pendant la durée d'entreposage, notamment l'endommagement de leur surface lors de la phase de corrosion sèche. La température maximale atteinte par la surface des conteneurs étant relativement basse, leur cinétique d'oxydation sera très lente. Cependant, pour bâtir des modèles de prévision fiables sur des durées séculaires (100 à 300 ans), il est nécessaire d'élucider les mécanismes qui gouvernent la croissance des couches d'oxyde formées dans ces conditions et de bâtir des outils de modélisation adéquats pour simuler la croissance d'une couche d'oxyde. Ce travail de thèse comporte donc en parallèle un volet expérimental et un volet simulation.

Le volet simulation consiste à développer le modèle EKINOX (Estimation KINetics OXidation). Il s'agit d'un modèle numérique simulant la croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par des mécanismes mixtes, sans faire l'hypothèse de quasi-stationnarité. Il permet de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde par le calcul de l'évolution au cours du temps des profils de concentration des espèces chimiques et des défauts dans l'oxyde et dans le substrat et du déplacement des deux interfaces (métal/oxyde et oxyde/gaz).

Afin de choisir les mécanismes élémentaires à prendre en compte à terme dans le modèle numérique EKINOX, le volet expérimental consiste à élucider les mécanismes de croissance des couches d'oxyde de fer dans la gamme de températures concernée par l'entreposage. Ainsi des expériences d'oxydation isotherme sont réalisées à 300 et 400°C sur du fer pur, considéré comme matériau modèle des aciers faiblement alliés. L'étude des cinétiques d'oxydation, l'observation des microstructures des couches d'oxyde ainsi que des expérimentations complémentaires de marqueurs et de traceurs, permettent de déduire un modèle de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température.

Ce mémoire comporte donc deux chapitres principaux : Le chapitre II, consacré au modèle EKINOX, et le chapitre III dédié à l'étude expérimentale de l'oxydation du fer à basse température. Le premier chapitre, plus succinct, présente quant à lui le contexte de ce travail : la gestion des déchets radioactifs.

Une partie des travaux effectués lors du DEA et de cette thèse ont fait l'objet de publications et de communications dont voici la liste :

### Publications :

- [1] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Gauvain, D. Monceau, D. Poquillon. Low Temperature Oxidation of pure Iron : Growth kinetics and Scale Morphologies. *Materials Science Forum*, 461-464 : 591, 2004.
- [2] C. Desgranges, N. Bertrand, K. Abbas, D. Monceau, D. Poquillon. Numerical Model for Oxide Scale Growth with Explicit Treatment of Vacancy Fluxes. *Materials Science Forum*, 461-464 : 481, 2004.

### Présentations orales :

Simulation numérique non-stationnaire de la croissance d'une couche d'oxyde avec traitement explicite de la diffusion des lacunes dans l'oxyde et le métal. *XXXV<sup>e</sup> Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène, 25-26 mars 2004, CEA-INSTN Saclay, France.*

Model for Low Temperature Oxidation during Long Term Interim Storage. *EUROCORR 2004, Workshop : Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems, 13-14 septembre 2004, Nice, France* (avec actes de conférence).

Numerical model for oxidation of metallic materials with explicit treatment of cationic and anionic vacancy fluxes. *DSL 2005 (Diffusion in Solids and Liquids), 6-8 juillet 2005, Aveiro,*



## Introduction Générale

---

*Portugal* (avec actes de conférence).

Etude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température (300-400°C). *XXXVII<sup>e</sup> Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène, 6-7 avril 2006, Dijon, France.*

### Posters :

Low Temperature Oxidation of pure Iron : Growth kinetics and Scale Morphologies. *6<sup>th</sup> International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, 16-21 mai 2004, Les Embiez, France.*

Non steady-state model for oxide scale growth with explicit treatment of cationic and anionic vacancy fluxes. *Gordon Research Conferences 2005, High Temperature Corrosion, 24-29 juillet 2005, Colby-Sawyer College, USA.*

Non Steady-State Model for Dry Oxidation of Nuclear Wastes Metallic Containers in Long Term Interim Storage Conditions. *ENC 2005 (European Nuclear Conference), 11-14 décembre 2005, Versailles, France* (avec actes de conférence).



---

# Chapitre I

## La gestion des déchets radioactifs

---



### 1 Les déchets radioactifs

Selon la définition de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considérée comme **déchet radioactif** "toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle".

#### 1.1 Les différentes catégories de déchets radioactifs

Les déchets radioactifs sont classés en différentes catégories, suivant leur niveau de radioactivité et la période radioactive (ou période de demi-vie<sup>1</sup>) des radionucléides qu'ils contiennent. Si la période est inférieure à 30 ans, les déchets sont dits à **vie courte**, dans le cas contraire, ils sont dits à **vie longue**. La classification française comporte les catégories suivantes :

- Les déchets de **très faible activité (TFA)**, contiennent une quantité très faible de radionucléides, de l'ordre de 10 à 100 Bq/g (becquerels par gramme), qui empêche de les considérer comme des déchets conventionnels.
- Les déchets de **faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC)** ont un niveau de radioactivité se situant entre quelques centaines et un million de Bq/g, dont moins de dix mille Bq/g de radionucléides à vie longue. Leur radioactivité devient comparable à la radioactivité naturelle en moins de 300 ans. Leur production annuelle en France est de l'ordre de 15000 m<sup>3</sup>. Il s'agit de déchets générés par les opérations de maintenance des installations nucléaires et par les petits producteurs comme les hôpitaux et les laboratoires de recherche utilisant des radio-isotopes. L'ensemble de ces déchets représente actuellement 90% de la production des déchets radioactifs produits et à gérer en France.
- Les déchets de **faible activité à vie longue (FA-VL)** sont constitués des déchets "radioactifs" provenant de l'extraction de terres rares dans des minerais radioactifs et des déchets "graphites" provenant de la première génération de réacteurs.
- Les déchets de **moyenne activité à vie longue (MA-VL)**, très divers, que ce soit par leur origine ou par leur nature, représentaient un cumul de 45000 m<sup>3</sup> en France fin 2004. Principalement issus des structures de combustibles usés (coques et embouts) ou de l'exploitation et de la maintenance des installations, ils comprennent notamment les déchets conditionnés lors des opérations de traitements du combustible usé (ils sont compactés et représentent environ 200 m<sup>3</sup> par an), des déchets technologiques provenant de l'exploitation ou de la maintenance courante des usines de production ou de traitement du combustible, des réacteurs nucléaires ou encore des centres de recherche (environ 230 m<sup>3</sup> par an) et des boues de traitement d'effluents (moins de 100 m<sup>3</sup> par an). La plupart de

---

1. La période de demi-vie est la durée nécessaire à la diminution de l'activité de moitié.

$t_{1/2} = \frac{1}{\lambda}$  avec  $\lambda$  la constante de désintégration : un isotope père P se désintègre en un isotope radiogénique fils F selon la loi fondamentale de la radioactivité :  $\frac{dP}{dt} = -\lambda \cdot P$

ces déchets dégagent peu de chaleur mais certains d'entre eux peuvent relâcher des gaz.

- Les déchets de **haute activité (HA)** contiennent les produits de fission et les actinides mineurs séparés lors du traitement des combustibles usés et incorporés à chaud dans une matrice de verre. Environ 120 m<sup>3</sup> de "verre nucléaire" sont ainsi coulés chaque année. Ces déchets contiennent l'essentiel de la radioactivité (plus de 95%) et dégageront par conséquent beaucoup de chaleur pendant plusieurs siècles.

Globalement, les déchets radioactifs conditionnés en France se répartissent de la façon suivante : plus de 90% de déchets FMA-VC ne contenant que 5% de la radioactivité totale, 9% de déchets MA-VL et moins de 1% de déchets HA. Les déchets FA-VL sont essentiellement issus de la première génération de réacteurs, ainsi leur production actuelle est négligeable.

### 1.2 Une filière pour chaque type de déchets

Les différentes catégories de déchets présentées au paragraphe précédent ont chacune une filière dédiée pour leur gestion. En effet, leur mode de gestion dépend à la fois de l'activité des radionucléides contenus ainsi que de leur période de demi-vie. Le tableau I.1 résume l'ensemble des modes de gestion actuels ou en cours d'étude pour chaque catégorie de déchets.

	vie courte période < 30 ans pour les principaux éléments	vie longue période > 30 ans
TFA	Centre de stockage TFA à Morvilliers	
FA	Centre de stockage de l'Aube à Soullaine	Stockage dédié à l'étude
MA		
HA	Etudes en cours, loi du 30 décembre 1991	

TAB. I.1 – *Modes de gestion à long terme actuellement pratiqués ou envisagés en France selon les catégories de déchets radioactifs*

Depuis 2003, les déchets de très faible activité sont stockés en surface, au centre de stockage TFA à Morvilliers dans l'Aube, dans des alvéoles creusées dans l'argile dont le fond est aménagé pour recueillir d'éventuelles eaux infiltrées, pendant toute la durée du stockage. Ils sont ainsi isolés de l'environnement par un dispositif comprenant :

- une membrane synthétique entourant les déchets, associée à un système de contrôle
- une épaisse couche d'argile sous, et sur, les flancs des alvéoles de stockage
- une couverture, elle-même en argile, sera disposée au-dessus des déchets.

Ces barrières sont destinées à isoler les déchets des eaux de pluie. Pendant l'exploitation, la mise en place des déchets se déroule à l'abri des eaux de pluie grâce à des toits démontables. Après plusieurs dizaines d'années, l'activité des éléments radioactifs à vie courte et moyenne aura fortement décru, voire totalement disparu. A long terme, le confinement des éléments radioactifs à vie longue et des substances chimiques sera assuré par les propriétés de rétention

## 1. Les déchets radioactifs

---

des déchets et du site argileux.

Pour les déchets de faible et moyenne activité à vie courte, la solution de stockage industriel en surface est retenue par la plupart des pays ; c'est le cas de la France avec les centres de stockage de la Manche, actuellement en phase de surveillance, et celui de l'Aube, à Soulaire, en exploitation depuis 1992. Les déchets y sont stockés et seront surveillés le temps que la radioactivité décroisse naturellement pendant dix périodes, soit 300 ans, au terme desquelles la nocivité aura disparu.

Ces trois centres de stockage, le centre TFA, le centre de la Manche et le centre de l'Aube, sont gérés par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs). Une vue aérienne des centres de stockage de l'Aube (pour les déchets TFA et FMA-VC) est présentée sur la figure I.1.



FIG. I.1 – *Vue aérienne montrant en arrière-plan le centre de stockage de Soulaire dédié aux déchets FMA-VC et au premier plan le centre de stockage de Morvilliers pour les déchets TFA*

Une solution existe pour la gestion à court et moyen terme des déchets de moyenne activité à vie longue et de haute activité : ils sont entreposés sur les lieux de production dans des bâtiments spécialement aménagés ; pour leur gestion à long terme, la loi du 30 décembre 1991 définit trois axes de recherche (voir au paragraphe suivant) à étudier pendant 15 ans.

### 1.3 La loi du 30 décembre 1991

Afin de définir une solution pour la gestion à long terme des déchets radioactifs de haute activité, une loi a été votée pour tracer les contours d'un programme de recherche à réaliser pendant 15 années. A l'issue de cette période, le Parlement se verrait remettre en 2006 un rapport global d'évaluation des travaux qu'elle demandait de mener. Cette loi communément

appelée "Loi Bataille" du nom de son rapporteur<sup>2</sup>, votée le 30 décembre 1991, définit trois axes de recherches pour la gestion des déchets radioactifs :

- Axe 1 : La recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des déchets radioactifs à vie longue présents dans ces déchets ;
- Axe 2 : L'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;
- Axe 3 : L'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface ou en subsurface de ces déchets (l'extension de la subsurface a été demandée par le gouvernement en 1998).

Le pilotage de l'axe 1 et celui de l'axe 3 ont été confiés par le gouvernement au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), celui de l'axe 2 à l'ANDRA.

Ces recherches ont représenté un budget de l'ordre de 2,6 milliards d'euros entre 1992 et 2005 (dont 1,6 milliards pour les axes pilotés par le CEA).

Une nouvelle loi a été votée le 28 juin 2006 pour lui succéder<sup>3</sup>. Cette seconde loi demande de poursuivre les recherches sur les trois axes de la loi Bataille, en précisant que les recherches sur la séparation et la transmutation doivent être conduites en relation avec celles menées sur les nouvelles générations de réacteurs nucléaires, afin de disposer, en 2012, d'une évaluation des perspectives industrielles de ces filières et de mettre en exploitation un prototype d'installation avant le 31 décembre 2020. Les recherches sur le stockage en couches géologiques profondes concernent désormais un stockage réversible et sont conduites en vue de choisir un site et de concevoir un centre de stockage de sorte que, au vu des résultats des études conduites, la demande de son autorisation puisse être instruite en 2015 et, sous réserve de cette autorisation, le centre mis en exploitation en 2025. Concernant l'axe 3, les études sur l'entreposage sont poursuivies en vue, au plus tard en 2015, de créer de nouvelles installations d'entreposage ou de modifier des installations existantes, pour répondre aux besoins en termes de capacité et de durée. Le pilotage des recherches sur l'entreposage est cette fois confié à l'ANDRA.

## 2 Que font les pays étrangers ?

Depuis de nombreuses années, la plupart des pays maîtrisant et utilisant l'énergie nucléaire consacrent des efforts importants à la recherche d'une solution de gestion durable des déchets radioactifs. Il existe aujourd'hui un fort consensus entre les experts internationaux indiquant que le stockage en couches géologiques profondes est nécessaire et qu'il est faisable et sûr dans son principe [3]. Certains pays font le choix de stocker directement les combustibles usés, c'est le cas de la Suède, de la Finlande, des États-Unis, de l'Allemagne depuis l'arrêt du retraitement en

---

2. loi n° 91-1381 parue dans le Journal Officiel de la République Française n° 1 du 1<sup>er</sup> janvier 1992

3. loi n° 2006-739 parue dans le Journal Officiel de la République Française n° 149 du 29 juin 2006



### **3. Les stratégies possibles d'entreposage et/ou de stockage**

---

2005 et la Suisse si le combustible usé n'est plus retraité. D'autres pays choisissent au contraire de retraiter les combustibles usés et de ne stocker que les déchets de moyenne et haute activité alors engendrés. Il s'agit de la France, de la Belgique, des Pays-Bas, du Japon, de l'Espagne et de la Hongrie.

Les différents projets ont atteint des stades d'achèvement différents : les plus avancés sont entrés dans la phase de qualification. Aucun centre de stockage de déchets de haute activité ou des combustibles usés n'est donc encore en exploitation. Les premiers devraient être mis en service en 2015-2020 (Suède). Les Etats-Unis possèdent le premier centre de stockage géologique mis en service au monde. Il est dédié aux déchets de moyenne activité à vie longue. Situé dans le Nouveau-Mexique, il est construit dans une couche de sel à 650 mètres de profondeur. Il recevra des déchets pendant une trentaine d'années. En attendant, dans tous ces pays, l'entreposage est la règle. Ces entrepôts permettent de garder les déchets sous surveillance dans l'attente d'une autre décision, notamment concernant le stockage géologique.

Les différents milieux étudiés pour recevoir un centre de stockage géologique de déchets de haute activité ou de combustibles usés sont les argiles (Suisse, Belgique, Pays-Bas, Hongrie), les roches argileuses (France), les socles cristallins tel que le granite (Suède, Finlande, Suisse, Japon, Canada), les mines de sels (Allemagne, Pays-Bas), une mine de fer (Allemagne), des roches d'origine volcanique (Etats-Unis, Royaume-Uni) et des roches sédimentaires (Japon).

### **3 Les stratégies possibles d'entreposage et/ou de stockage**

Quelle que soit la décision prise en matière de traitement des combustibles nucléaires usés, il faut et il faudra dans le futur entreposer ou stocker ce qui aura été considéré comme déchets radioactif. Les éléments radioactifs contenus dans ces déchets émettent des rayonnements de nature variée qui peuvent avoir des effets biologiques nocifs sur les organismes vivants. Il faut donc protéger l'homme et son environnement des effets de ces rayonnements en isolant les déchets radioactifs : les déchets sont retenus dans des enveloppes successives. Tout d'abord, les déchets radioactifs solides ou liquides sont conditionnés, c'est-à-dire qu'ils sont mis sous une forme solide physiquement et chimiquement stable, convenant à leur transport, leur entreposage et leur stockage, afin d'assurer le confinement efficace et durable des radionucléides qu'ils contiennent [4]. Pour cela, les déchets sont immobilisés dans une matrice dont la nature et les performances dépendent du type de déchets. Puis les déchets ainsi conditionnés sont placés dans des conteneurs étanches formés d'une ou plusieurs enveloppes. L'ensemble déchet-matrice-conteneur est appelé colis. La matrice et le conteneur jouent le rôle de première barrière de confinement. La répartition des fonctions entre la matrice et le conteneur est déterminée selon la nature des déchets. Entre le conteneur et la barrière ultime que constitue, dans une installation de stockage profond, le milieu géologique lui-même, peuvent, de plus, être interposés un éventuel surconteneur et d'autres barrières dites barrières ouvragées pour le remplissage et le scellement

des galeries de stockage (voir paragraphe suivant). Ces barrières seraient capables de ralentir encore la dispersion des radionucléides vers la géosphère lors de la dégradation éventuelle des barrières précédentes [4].

Le concept principal de l'entreposage, opération par définition provisoire envisagée sur des durées allant jusqu'à 300 ans, est que les colis doivent rester parfaitement intègres pour pouvoir être repris à tout moment pour retraitement ou reconditionnement ou transfert vers un stockage en profondeur qui lui pourra être définitif. Des études servent actuellement à prévoir sur une très longue durée comment évoluera le comportement des déchets et de leur "emballage" dans un environnement donné.

### 3.1 Le stockage en formation géologique profonde : une solution de référence

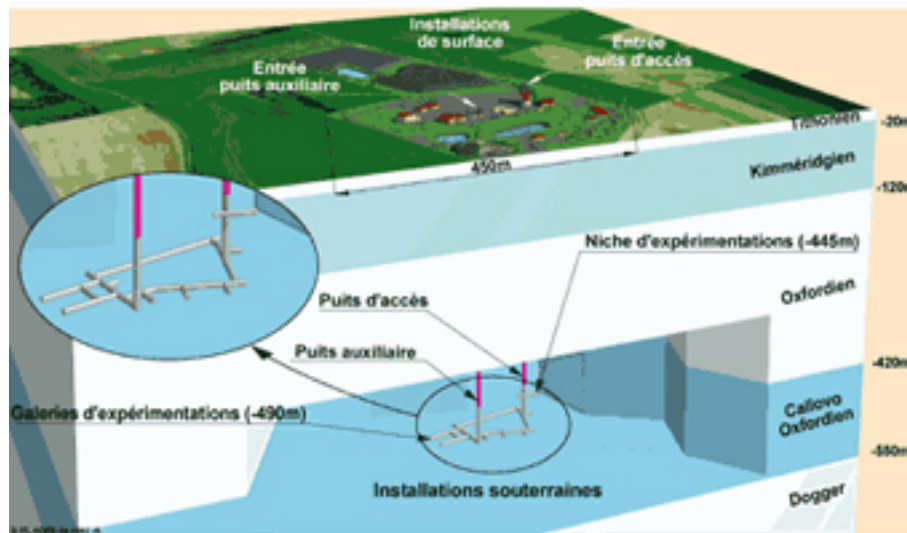


FIG. I.2 – Architecture générale du laboratoire d'étude souterrain de l'ANDRA

La solution de référence envisagée aujourd'hui pour les déchets nucléaires ultimes est le stockage après le conditionnement. La nocivité des déchets reste importante sur des durées allant jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'années. De plus leur radioactivité se traduit par un dégagement thermique important, qui nécessite des dispositions particulières. Dans ce cas, le stockage en formation géologique profonde est approprié. La figure I.2 présente l'architecture générale du laboratoire souterrain d'étude (Meuse/Haute-Marne) de l'ANDRA, mettant en évidence le système de galeries rendant ce mode de gestion potentiellement réversible. Le stockage en formations géologiques profondes présente les avantages suivant : l'existence d'une barrière géologique pour séparer les colis de la biosphère, une grande stabilité de l'eau pour une maîtrise de la corrosion des colis de déchets et enfin un moindre risque d'intrusion humaine, ce qui limite la surveillance. Les travaux de l'ANDRA concluent à la faisabilité d'une telle solution qui pourrait voir une mise en œuvre industrielle à l'horizon 2025 [5].

### 3. Les stratégies possibles d'entreposage et/ou de stockage

---

#### 3.2 L'entreposage de longue durée : un outil de flexibilité

L'étape d'entreposage est indispensable en amont d'un éventuel stockage mais non définitive. L'extension de la durée de vie et le renouvellement éventuel des entrepôts industriels est une première façon de répondre à un besoin d'entreposage de longue durée. Des évaluations de durabilité ont été faites sur les entrepôts les plus récents. Il a été montré que ces derniers pourraient durer au moins cent ans, sous réserve des autorisations nécessaires [5].

Les recherches ont également porté sur des entrepôts conçus dès l'origine pour la longue durée, en surface ou en subsurface, afin d'accueillir des combustibles usés et des colis de déchets de haute ou moyenne activité à vie longue. Les études ont été menées en considérant des sites génériques (non liés à un lieu géographique particulier). En effet, dans l'entreposage, contrairement au stockage, pratiquement aucune fonction de confinement des radioéléments n'est demandée au milieu géologique. Les études de deux concepts d'entreposage de longue durée, surface et subsurface, ont été réalisées pour les combustibles usés, les déchets vitrifiés et les déchets de moyenne activité à vie longue. Du fait de leur activité, les déchets ou combustibles usés contenus dégageront de la chaleur. On parle ainsi de colis thermiques. Une galerie de démonstration et d'illustration de l'entreposage en subsurface a été réalisée au centre CEA de Marcoule. Ces travaux ont permis de conclure à la faisabilité de l'entreposage de longue durée [5]. Cette solution nécessite cependant surveillance, maintenance et reprise des colis au terme de l'entreposage, autant de charges qui devront être assurées par les générations futures. Le choix du site d'entreposage et les études d'ingénierie restant à faire conduisent à une réalisation à l'horizon 2015 si cette solution est retenue.

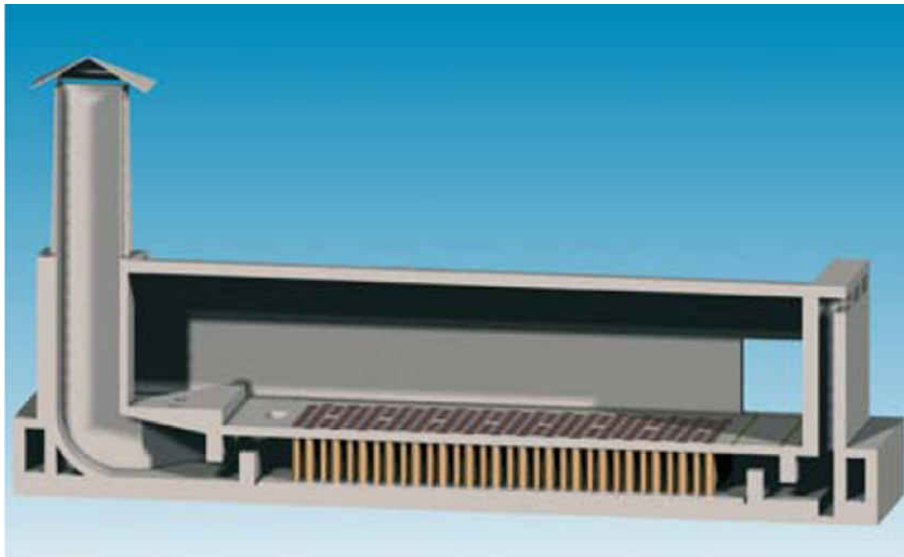


FIG. I.3 – *Concept d'entrepôt de surface pour l'entreposage à sec de colis thermiques (déchets de haute activité et combustibles usés)*

Les figures I.3 et I.4 représentent les concepts d'entrepôt de surface et de subsurface respectivement. En surface, les conteneurs sont entreposés à sec verticalement dans des casemates en

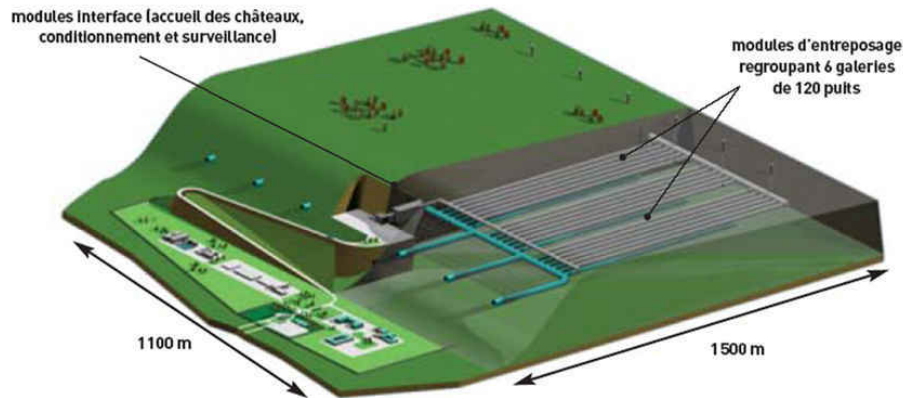


FIG. I.4 – *Concept d'entreposage de subsurface de colis thermiques (déchets de haute activité et combustibles usés)*

béton sous une dalle. Le refroidissement est assuré par convection naturelle. Les casemates sont de conception modulaire afin de s'adapter à l'inventaire et au flux de chargement. Le béton utilisé et les dimensionnements à la conception permettent d'avoir une stabilité des ouvrages sur les périodes attendues moyennant une surveillance et une maintenance classiques pour ce type d'ouvrage.

En subsurface, le site générique retenu est une colline accessible sur son flanc, ce qui permet un accès horizontal au réseau de galeries et de puits qui accueilleront les colis (figure I.4). Là aussi, le refroidissement se fait par convection naturelle. L'arrivée d'air froid se fait par le bas du puits depuis une galerie inférieure, et l'air chaud est évacué par l'intermédiaire d'une galerie supérieure et de cheminées d'évacuation.

Pour ces deux concepts, le refroidissement est contrôlé de façon à empêcher toute condensation d'eau liquide sur les parois des conteneurs de déchets pendant la durée d'entreposage et ainsi à freiner les phénomènes de corrosion atmosphérique [6].

#### 4 Prévoir le comportement à long terme des colis de déchets

L'objectif du conditionnement étant d'assurer un confinement durable pour toutes les phases de gestion des colis, il est nécessaire d'établir les éléments scientifiques et techniques permettant de prévoir le comportement à long terme des colis et confirmer que les fonctions associées sont assurées, notamment la manutention, la reprise et le confinement. Ainsi, le CEA conduit un programme d'étude du comportement à long terme des colis face aux diverses agressions internes ou externes auxquelles ils seront soumis dans des conditions d'entreposage ou de stockage. Les principaux phénomènes étudiés sont ceux qui impliquent l'eau (liquide ou vapeur), la chaleur ou le rayonnement du colis lui-même. Le comportement à long terme des colis est systématiquement envisagé dans trois grands types de conditions d'environnement : en système

## 5. Références

---

fermé, en système ouvert insaturé en eau ou en système ouvert saturé en eau. Dans le cas du système insaturé en eau, les agents extérieurs agresseurs sont l'air, plus ou moins humide ainsi que d'éventuels gaz corrosifs se formant par radiolyse de l'air au contact des colis. Un des systèmes particuliers étudié par le CEA est le cas d'un milieu aéré, plus ou moins humide (conditions d'entreposage). Dans ce cas, la température initiale des parois des conteneurs ne dépasse pas 300°C et décroît dans le temps pour atteindre environ 150°C après 300 ans.

Il est donc nécessaire d'étudier l'oxydation sèche de la partie extérieure des conteneurs de déchets radioactifs de haute activité, dont les matériaux candidats pour la réalisation sont les aciers faiblement alliés. C'est dans ce contexte que se situe le travail présenté ici.

## 5 Références

L'ensemble des informations présentées dans ce chapitre est issu de sources non confidentielles disponibles sur le réseau Internet :

- [www.andra.fr](http://www.andra.fr)
- [www.cea.fr/fr/Publications/Clefs46/sommaire.html](http://www.cea.fr/fr/Publications/Clefs46/sommaire.html) : "Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires, les résultats d'aujourd'hui, les solutions de demain..."
- [www.cea.fr/fr/Publications/clefs2.asp?id=53](http://www.cea.fr/fr/Publications/clefs2.asp?id=53) : "Déchets radioactifs, des solutions en progrès continu"



---

## Chapitre II

# Développement du modèle EKINOX

---





# 1. Etude bibliographique des modélisations et simulations numériques d'oxydation à haute température

---

Ce chapitre, consacré au développement du modèle EKINOX, présente tout d'abord une étude bibliographique sur la prévision de durée de vie de matériaux métalliques en oxydation grâce à l'utilisation de modèles et d'outils numériques. Le modèle numérique EKINOX est ensuite décrit dans son état d'avancement actuel, et enfin sont présentés des résultats numériques de croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par des mécanismes mixtes. Nous comprendrons alors l'importance de posséder un modèle numérique qui ne fait pas l'hypothèse de quasi-stationnarité.

## 1 Etude bibliographique des modélisations et simulations numériques d'oxydation à haute température

### 1.1 Modélisation de la croissance d'une couche d'oxyde

Deux théories pour la croissance d'une couche d'oxyde sur les métaux sont généralement reconnues [7] : La théorie de Cabrera et Mott [8] pour les films minces et celle de Wagner [9] pour les couches d'épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . Dans le cadre de cette étude qui consiste à prévoir le comportement en oxydation à long terme des colis de déchets radioactifs, nous nous intéressons uniquement au cas des couches "épaisses".

#### 1.1.1 Théorie de Wagner

En 1933, Wagner [7, 9] a su rationaliser les cinétiques de croissance d'oxyde paraboliques (équation II.1) grâce à une approche phénoménologique du processus d'oxydation.

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{2e} \quad (\text{II.1})$$

Avec

- $e$  l'épaisseur de la couche d'oxyde
- $k_p$  la constante cinétique parabolique
- $t$  le temps

Il a supposé que l'étape limitante du processus global d'oxydation est la diffusion des espèces à travers la couche sous l'effet de leur gradient de potentiel chimique et d'un champ électrique car il s'agit d'espèces chargées. Le flux de l'espèce  $i$  à travers la couche est alors défini par l'équation II.2.

$$J_i = \frac{D_i C_i}{k T} \left[ - \frac{d\mu_i}{de} + q_i E \right] \quad (\text{II.2})$$

où

- $J_i$  est le flux de l'espèce  $i$
- $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$
- $C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$
- $T$  est la température

- $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$
- $q_i$  est la charge de l'espèce  $i$  ou la charge effective s'il s'agit d'un défaut
- $E$  est le champ électrique

En faisant les hypothèses énumérées ci-après, Wagner parvient à éliminer le champ électrique de l'équation de transport (équation II.2) ainsi que tous les potentiels chimiques sauf celui de l'oxygène.

Les hypothèses de la théorie de Wagner sont les suivantes :

- L'étape limitante du processus d'oxydation est la diffusion des espèces à travers la couche
- Un régime quasi-stationnaire est établi
- La couche d'oxyde est compacte, plane et adhérente au substrat
- L'équilibre thermodynamique est établi aux interfaces et localement en tout point de l'oxyde
- Il n'y a pas de courant électrique net à travers la couche d'oxyde et les phénomènes de charges locales sont négligés
- L'oxygène est insoluble dans le métal

En considérant de plus que les oxydes les plus intéressants sont ceux à conductivité électronique, c'est-à-dire ceux pour lesquels la croissance est contrôlée par la diffusion des espèces ioniques, il obtient pour ces oxydes ( $MO_\gamma$ ) une expression de la constante cinétique parabolique  $k_p$  :

$$k_p = \int_{a(O_2)_I}^{a(O_2)_{II}} \left[ \gamma \frac{D^*(M)}{f_M} + \frac{D^*(O)}{f_O} \right] d[\ln a(O_2)] \quad (\text{II.3})$$

Avec

- $D^*(M)$  et  $D^*(O)$  les coefficients d'autodiffusion des cations et des anions respectivement
- $f_M$  et  $f_O$  les facteurs de corrélation pour les mécanismes d'autodiffusion des cations et des anions
- $\gamma$  est le nombre d'atomes d'oxygène par atome de métal dans la molécule d'oxyde  $MO_\gamma$
- $a(O_2)_I$  l'activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde
- $a(O_2)_{II}$  l'activité de l'oxygène à l'interface oxyde/gaz

Cette expression de la constante cinétique parabolique se simplifie dans le cas où une espèce diffuse plus vite et gouverne la cinétique d'oxydation. Par exemple, pour le cas d'une croissance de la couche d'oxyde ( $MO_\gamma$ ) par diffusion des cations et où les défauts majoritaires sont les lacunes cationiques, on obtient [10] :

$$k_p = 2(z + 1) D_{V_M^{z'}} \left( X_{V_M^{z'}s}^{eq} - X_{V_M^{z'}i}^{eq} \right) \quad (\text{II.4})$$

où

- $z$  est le degré d'ionisation des lacunes cationiques
- $(z + 1) D_{V_M^{z'}}$  est le coefficient de diffusion chimique des lacunes cationiques
- $X_{V_M^{z'}s}^{eq}$  et  $X_{V_M^{z'}i}^{eq}$  sont les concentrations en lacunes cationiques respectivement à l'interface oxyde/gaz et métal/oxyde

Le modèle de Wagner permet donc de prévoir la cinétique d'oxydation d'un métal en fonction des données cinétiques et thermodynamiques. Pour cela, Wagner fait des nombreuses hy-

# 1. Etude bibliographique des modélisations et simulations numériques d'oxydation à haute température

---

pothèses, les plus importantes étant la quasi-stationnarité et l'équilibre thermodynamique aux interfaces. Nous verrons dans le paragraphe suivant que les réactions interfaciales jouent un rôle important dans le processus d'oxydation et peuvent ralentir considérablement la cinétique globale de croissance de la couche d'oxyde.

## 1.1.2 Rôle des interfaces

### Surface de la couche d'oxyde :

Wagner [11] a mis en évidence l'influence de la réaction de transfert d'oxygène à la surface de l'oxyde sur la cinétique d'oxydation du nickel à 250°C. Le contrôle du processus d'oxydation aux premiers stades par la dissociation de la molécule de O<sub>2</sub> entraîne une loi cubique à cause des charges d'espace. Un phénomène similaire a également été observé par Graham [12] pour l'oxydation du fer à 400 et 500°C sous environ 130 mbar de CO<sub>2</sub>. Il observe une transition : la cinétique est d'abord linéaire contrôlée par l'incorporation dans la couche de l'oxygène adsorbé, puis devient parabolique due au contrôle de l'oxydation par la diffusion des espèces à travers la couche. Dans le cas de la formation de l'oxyde de silicium, qui croît par transport de l'oxygène à travers l'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde où il réagit avec le substrat, Deal et Grove [13] ont écrit le flux d'oxygène à la surface de l'oxyde de la façon suivante :

$$J_{trans} = \alpha (C_{ext}^{eq} - C_{ext}) \quad (\text{II.5})$$

Avec

- $\alpha$  le coefficient de transfert de l'oxygène à la surface
- $C_{ext}^{eq}$  la concentration d'équilibre de l'oxygène à l'interface oxyde/gaz
- $C_{ext}$  la concentration réelle de l'oxygène à l'interface oxyde/gaz

En faisant l'hypothèse de quasi-stationnarité, c'est-à-dire l'égalité des flux à l'interface oxyde/gaz et à travers la couche, ils obtiennent l'équation différentielle II.6 pour le calcul de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{2e}{k_p}} \quad (\text{II.6})$$

avec :

- $e$  est l'épaisseur d'oxyde (cm)
- $t$  est le temps (s)
- $k_p$  la constante cinétique parabolique de croissance de la couche d'oxyde, qui s'exprime en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
- $k_l$  la constante cinétique linéaire de croissance de la couche d'oxyde, qui s'exprime en  $\text{cm}.\text{s}^{-1}$

$k_p$  et  $k_l$  dépendent des concentrations d'équilibre aux deux interfaces et des coefficients de transfert et de diffusion.

La résolution de cette équation différentielle conduit à la loi cinétique parabolique donnée par l'équation II.7 où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des fonctions de l'épaisseur initiale d'oxyde  $e_i$  à l'instant

$t = 0$ , de  $k_p$  et de  $k_l$  selon la caractéristique protectrice de l'oxyde initialement présent [14] (voir annexe A.2.1).

$$t = A + B e + C e^2 \quad (\text{II.7})$$

La réaction de transfert à la surface de l'oxyde, dans le cas où la concentration d'équilibre thermodynamique à la surface n'est pas établie, ralentit donc la cinétique d'oxydation.

### Interface métal/oxyde :

Il a été mis en évidence lors d'expériences d'oxydation du fer et du nickel que l'interface métal/oxyde n'est pas un puits parfait pour les lacunes métalliques créées lors de l'oxydation de ces métaux à haute température. En effet, Tylecote et Mitchell [15], dont les résultats ont ensuite été confirmés par les expériences de Francis et Lees [16], ont montré que l'oxydation du fer à haute température entraîne l'injection et la diffusion de lacunes métalliques dans le substrat. Ces lacunes sont ensuite éliminées sur des puits "infinis" que sont des trous percés dans le substrat avant oxydation [15] ou la surface du métal placée en atmosphère inerte [16]. Perusin *et al.* [17] se sont inspirés des expériences de Francis et Lees pour des essais d'oxydation du nickel à 1000°C. Leur conclusion est similaire, une partie des lacunes métalliques créées dans le substrat sous l'effet de la croissance de la couche d'oxyde par diffusion cationique diffuse préférentiellement le long des joints de grains du nickel, ces lacunes sont éliminées sur la surface du substrat placée en atmosphère réductrice.

Cependant, d'autres auteurs ne croient pas en la possibilité d'injection et de diffusion des lacunes métalliques dans le substrat s'il s'agit d'un métal pur. En effet, Pieraggi *et al.* [18, 19] considèrent que les lacunes métalliques sont éliminées à proximité de l'interface métal/oxyde par la montée d'une partie des dislocations de misfit entre le substrat et l'oxyde (si l'interface métal/oxyde n'est pas cohérente, alors l'élimination des lacunes n'est pas possible et il y a création de porosités par condensation des lacunes à cette interface). Si le mouvement de ces dislocations est entravé, par la présence d'éléments réactifs ségrégués à l'interface métal/oxyde par exemple, alors le transfert de cations à l'interface métal/oxyde est ralenti [20, 21] : La vitesse de croissance de la couche d'oxyde dans le cas d'un contrôle mixte du processus d'oxydation par la diffusion des cations et le transfert de métal à l'interface métal/oxyde est donnée par l'équation II.8.

$$\frac{de}{dt} = \left( \frac{1}{k_l} + \frac{2e}{k_p} \right)^{-1} \quad (\text{II.8})$$

La solution de cette équation différentielle, dans le cas où la couche d'oxyde d'épaisseur  $e_0$  présente au temps initial  $t_0$  n'est pas aussi protectrice que celle dont on étudie la croissance, est donnée par l'équation II.9. Cette équation révèle la présence d'un terme linéaire dans la loi cinétique du processus global d'oxydation (en plus de terme parabolique dû à la diffusion des

## 1. Etude bibliographique des modélisations et simulations numériques d'oxydation à haute température

---

cations à travers la couche) [20].

$$t - t_0 = \frac{(e - e_0)^2}{k_p} + \frac{e - e_0}{k_l} \quad (\text{II.9})$$

Avec

- $t$  le temps (s)
- $e$  l'épaisseur de la couche d'oxyde (cm)
- $e_0$  l'épaisseur d'oxyde au temps  $t_0$
- $k_p$  la constante cinétique parabolique qui s'exprime en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
- $k_l$  la constante cinétique linéaire qui s'exprime en  $\text{cm}.\text{s}^{-1}$

De plus, dans le cas d'un oxyde permettant la diffusion mixte, à la fois cationique et anionique, l'inhibition du transfert de métal à l'interface entraîne la croissance de l'oxyde par diffusion anionique uniquement, la constante cinétique parabolique alors mesurée expérimentalement est celle relative à la diffusion des anions à travers la couche [20].

D'autres modèles sont également proposés pour expliquer le rôle de l'interface métal/oxyde sur la cinétique d'oxydation des métaux. Killeen *et al.* [22] ont par exemple montré que dans le cas d'un alliage chromino-formeur, la concentration interfaciale en chrome ainsi que la vitesse d'oxydation sont dépendantes des propriétés physiques et chimiques de la surface de l'alliage et donc de l'interface métal/oxyde. Ces propriétés physiques et chimiques sont contenues de façon implicite dans le coefficient de transfert du chrome à l'interface métal/oxyde ( $\alpha$ ). Ces auteurs font donc le lien entre la cinétique d'oxydation des alliages et celle du transfert du chrome à l'interface métal/oxyde sans faire aucune hypothèse sur la capacité de l'interface métal/oxyde à éliminer les lacunes par montée de dislocation. Gibbs et Hales [23] ont montré que l'excès de lacunes métalliques dans le substrat par rapport à l'équilibre peut influencer la cinétique de croissance de l'oxyde dans le cas où les défauts de l'oxyde sont des cations interstitiels.

### Interface métal/oxyde et interface oxyde/gaz :

Gösele et Tu [24] ont mis en équation la croissance d'une phase composée de deux constituants et dont la cinétique de croissance est contrôlée par la diffusion d'un des deux constituants à travers la couche et par les transferts de ce constituant aux deux interfaces. Le flux à chaque interface est écrit de la même façon que celle choisie par Deal et Grove [13], c'est à dire qu'il est égal au produit d'un coefficient de transfert et de la différence entre les concentrations réelle et d'équilibre à cette interface (équation II.5). La solution de l'équation différentielle obtenue pour la croissance de la phase est encore de type parabolique  $t = A + B e + C e^2$ , où  $t$  est le temps, et  $e$  est l'épaisseur de la phase ;  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes dépendant des concentrations d'équilibre aux deux interfaces et des coefficients de transfert et de diffusion.

Les calculs et hypothèses permettant de déterminer les expressions analytiques des constantes

mentionnées dans cette partie (paragraphe 1.1.2) sont détaillés en annexe A.

### 1.1.3 Diffusion par les court-circuits

Il est désormais généralement admis que la diffusion des espèces à travers les couches d'oxyde par des chemins de faible résistance (court-circuits) joue un rôle important dans le processus d'oxydation de nombreux métaux et alliages [25], notamment à basse température. Le terme "diffusion par les court-circuits de l'oxyde" est employé pour désigner la diffusion des ions métalliques ou oxygène le long de défauts étendus, par opposition au terme "diffusion en volume". Ces court-circuits sont donc les dislocations, les joints de grains, les fissures ou encore les porosités... [25]. Leur rôle a été observé, par exemple, dans le cas du nickel aux températures inférieures à  $0,6 T_m$ , où  $T_m$  est la température de fusion de l'oxyde [25], ou encore dans le cas du fer oxydé à  $550^\circ\text{C}$  sous 1 bar de  $\text{O}_2$  ou sous 1 bar de  $\text{CO}_2$  : Hussey *et al.* [26] ont supposé que la diffusion par les joints de grains combinée au phénomène de grossissement des grains au cours de l'oxydation pouvaient expliquer la diminution de la constante cinétique parabolique instantanée.

Hart [27] fut le premier à mettre le phénomène de diffusion par les court-circuits en équation en proposant l'écriture d'un coefficient de diffusion volumique homogène ( $D_{eff}$ ) pour l'espèce mobile. Ce coefficient est une combinaison linéaire du coefficient de diffusion en volume et du coefficient de diffusion par les court-circuits :

$$D_{eff} = f D_{cc} + (1 - f) D_{vol} \quad (\text{II.10})$$

Avec

- $D_{cc}$  le coefficient de diffusion de l'espèce mobile par les court-circuits
- $D_{vol}$  le coefficient de diffusion de l'espèce mobile en volume
- $f$  la fraction d'atomes de l'espèce mobile sur les court-circuits (ou densité de court-circuits présente dans la couche d'oxyde telle que la densité de joints de grains ou de dislocations)

Cette écriture d'un coefficient de diffusion volumique homogène a ensuite été reprise et associée à une diminution de la fraction  $f$  d'atomes sur les court-circuits pour rendre compte du ralentissement des cinétiques d'oxydation de différents métaux. Smeltzer *et al.* [28] ont par exemple reproduit les cinétiques d'oxydation entre  $300^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  du titane, du zirconium et de l'hafnium, dont les couches d'oxyde croissent par diffusion anionique, en supposant une évolution exponentielle de la fraction  $f$  :

$$f(t) = f^\circ \exp(-k t) \quad (\text{II.11})$$

Plus tard, pour l'oxydation du nickel de  $500$  à  $600^\circ\text{C}$ , Perrow *et al.* [29] ont considéré l'effet combiné de la diffusion par les joints de grains et d'une loi parabolique pour la croissance des grains :

$$g(t)^2 - g(0)^2 = k t \quad (\text{II.12})$$

où

- $g(t)$  est la taille moyenne des grains au temps  $t$

## 1. Etude bibliographique des modélisations et simulations numériques d'oxydation à haute température

---

- $g(0)$  est la taille moyenne initiale des grains
- $t$  est le temps
- $k$  est la constante cinétique parabolique de croissance des grains

La densité de joints de grains est alors égale à :

$$f(t) = \frac{2d}{g(t)} = \frac{2d}{(g(0)^2 + kt)^{1/2}} \quad (\text{II.13})$$

Où  $d$  est la largeur des joints de grains.

Ces deux modèles permettent de calculer analytiquement un  $k_p$  qui évolue dans le temps. Atkinson *et al.* [25] ont également utilisé l'expression proposée par Hart [27]. Ils trouvent une bonne corrélation entre les valeurs de  $k_p$  mesurées expérimentalement et calculées en utilisant des données expérimentales de taille de grain, pour l'oxydation du nickel de 500 à 800°C sous 1 bar d'oxygène. Il semble ainsi que l'expression d'un coefficient de diffusion volumique homogène (équation II.10) proposée par Hart [27] est très efficace pour tenir compte de l'évolution de la microstructure et des défauts de la couche d'oxyde sur sa cinétique d'oxydation.

D'une façon générale, la difficulté pour prendre en compte l'effet de l'évolution de la microstructure d'une couche d'oxyde sur sa cinétique de croissance est liée au manque de données expérimentales concernant les coefficients de diffusion des espèces aux joints de grains [30, 31] et l'évolution de la microstructure de la couche elle-même [32].

### 1.2 Simulations numériques de l'oxydation des métaux

Une revue bibliographique a été réalisée récemment par Monceau et Poquillon [31] concernant la modélisation numérique de l'oxydation des alliages à haute température. Ils y rappellent que des simulations numériques à partir d'un modèle explicite de défauts ponctuels ont été réalisées afin de valider les hypothèses de la théorie de Wagner [33–36], en prenant en compte l'effet des variations de pression partielle d'oxygène à travers la couche. L'accord entre ces calculs numériques et les résultats expérimentaux est assez bon, notamment car ils ont été effectués pour des températures élevées. Aux plus basses températures, ces accords seraient probablement moins bons à cause de la participation des réactions interfaciales au processus d'oxydation et du rôle non négligeable de la diffusion par les court-circuits.

Par ailleurs, ces simulations sont fondées sur un mécanisme de diffusion purement cationique. Aucune simulation numérique n'a été réalisée pour des cas de croissance anionique ou de croissance mixte anionique et cationique.

La dissolution de l'oxygène dans le substrat a été prise en compte par Coates et Dalvi [37]. Ils obtiennent ainsi un ensemble d'équations différentielles non linéaires dont on ne connaît pas de solution analytique. Il semble que la résolution numérique de ces équations qui aurait permis de comparer les résultats avec l'expérience n'a jamais été réalisée [31].

L'ensemble des simulations numériques fondées sur la théorie de Wagner se font avec l'hypothèse de quasi-stationnarité. Cette hypothèse est la plupart du temps fondée mais des calculs non-stationnaires de l'oxydation des alliages permettraient de suivre les profils de concentra-

tion et les cinétiques d'oxydation lors de changements brusques des conditions d'oxydation ou pour des échantillons de taille finie. Des calculs non-stationnaires de profils de concentration des espèces et des défauts ponctuels ont été réalisés pour étudier l'effet d'un gradient de pression partielle d'oxygène (démixion cinétique) sur une solution solide d'oxyde initialement homogène [38, 39]. Cependant, dans cette étude, la diffusion dans l'alliage et la croissance de la couche d'oxyde n'interviennent pas. Pour prévoir la cinétique d'appauvrissement d'un élément d'alliage dans un échantillon de taille finie, il est nécessaire de ne pas faire l'hypothèse de quasi-stationnarité [31]. Dans le cadre d'études sur les revêtements de super-alliages à base de nickel, des calculs non-stationnaires ont été réalisés. Mais dans ce cas, l'oxyde n'est pas réellement traité, il ne correspond qu'à une condition limite à l'interface métal/oxyde avec une hypothèse sur sa cinétique de croissance (parabolique, cubique ou logarithmique) [40, 41]. Cette condition a ensuite été améliorée avec la possibilité d'écaillage de la couche d'oxyde, la récession de l'interface métal/oxyde, ainsi que la diffusion croisée dans l'alliage [42–44]. Ces calculs permettent de suivre l'évolution des profils de concentrations dans le substrat, et ainsi de faire une estimation de la durée de vie de l'alliage, cependant ces calculs ne sont pas prédictifs pour la croissance de la couche d'oxyde.

Des calculs numériques non-stationnaires de profils de concentration et de la cinétique d'oxydation ont été réalisés pour l'oxydation du cobalt, sans prendre en compte le métal et en considérant l'équilibre thermodynamique à l'interface métal/oxyde [31]. Les résultats ont été comparés aux résultats expérimentaux et ont ainsi été validés. Un paramètre qu'il pourrait être intéressant de faire varier est la densité de court-circuits dans l'oxyde. Cependant, ceci n'a pas été pris en compte dans ces simulations [31], et d'une façon générale, peu de calculs concernent l'effet de l'évolution de la microstructure sur la cinétique d'oxydation car cela nécessite des données expérimentales pour le quantifier (évolution de la microstructure et coefficient de diffusion des espèces le long des court-circuits que sont les joints de grains [30, 31]). Li *et al.* [45], par exemple, ont étudié l'effet de la diffusion par les joints de grains dans l'oxyde de nickel en considérant un tableau de pixels à deux dimensions où certains pixels correspondent aux joints de grains, et les autres au volume. Un caractère différent leur est attribué selon le cas. Toutefois, cette microstructure est figée, son évolution n'est pas prise en compte. Ceci nécessiterait de connaître la microstructure de la couche d'oxyde pour différentes épaisseurs et durées d'oxydation car peu de modèles d'évolution de la microstructure des couches d'oxyde sont disponibles [28, 29, 46].

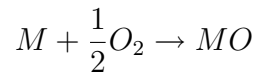
Il ne semble donc pas exister de modèle numérique d'oxydation d'un **échantillon de taille finie** capable de calculer non seulement la **cinétique de croissance de l'oxyde**, mais aussi les **profils de concentration** des **espèces chimiques** et des **défauts** dans l'**oxyde** et dans le **substrat** ; un modèle non-stationnaire qui prendrait en compte à la fois la diffusion anionique et cationique dans l'oxyde, en volume et par les court-circuits, par un calcul explicite des flux de lacunes. Pour pallier ce manque, le modèle numérique EKINOX (Estimation KINetics OXidation) a été développé. Il est l'objet des paragraphes suivants.



## 2 Présentation du modèle EKINOX

Le modèle EKINOX (Estimation KINetics OXidation) a été construit dans un premier temps dans le but d’avoir un outil capable de prendre en compte les mécanismes classiques de l’oxydation à haute température afin de faire des prévisions de très longues durées par un calcul non stationnaire. La levée de l’hypothèse de quasi-stationnarité permettra à terme de faire varier les paramètres au cours de la simulation (température, pression, atmosphère oxydante, ...) A ce jour, ce modèle numérique prend en compte la diffusion des espèces chimiques et de leurs défauts, les lacunes étant considérées comme des espèces non conservatives, par le calcul explicite des flux de lacunes. Aux interfaces, plusieurs hypothèses peuvent être faites : d’une part un équilibre thermodynamique, d’autre part une cinétique de transfert. Enfin, concernant les lacunes, elles peuvent soit être éliminées à l’interface métal/oxyde, soit être injectées dans le substrat et être éliminées dans le volume du métal (par des montées de dislocations par exemple).

A ce stade de développement, la réaction simulée est la plus simple possible :



### 2.1 Présentation générale

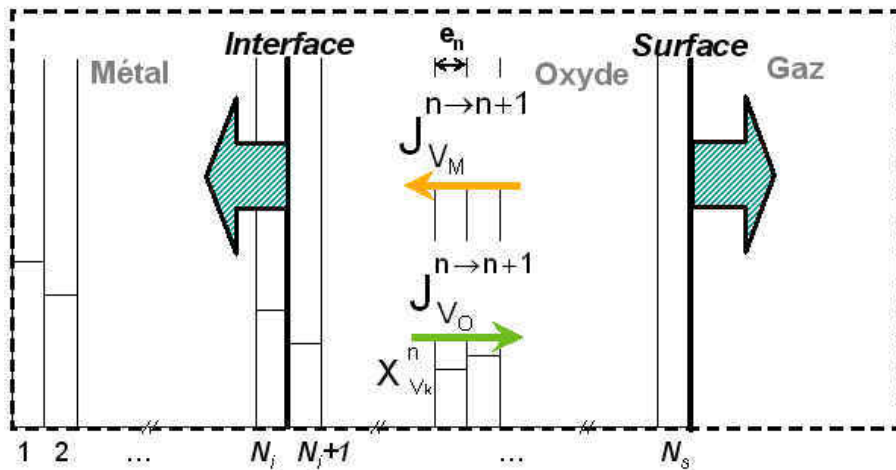


FIG. II.1 – Représentation schématique de la discrétisation du système pour la résolution numérique du système d’équations

Le modèle numérique EKINOX (Estimation KINetics OXidation) est un modèle à une dimension, qui utilise les différences finies explicites comme algorithme d’intégration. La boîte de simulation est discrétisée en  $N_s$  tranches d’égalles épaisseurs initiales. Une représentation schématique de la discrétisation utilisée est donnée sur la figure II.1. L’épaisseur de la tranche  $n$  est notée  $e^n$ . L’épaisseur des tranches ainsi que le nombre de tranches  $N_s$  sont variables

au cours du calcul, en raison de la nécessité d'agrandir la boîte de simulation lorsque l'oxyde croît. Dans l'ensemble du système, on considère deux sous-réseaux : le sous-réseau métallique et celui de l'oxygène (que l'on appellera respectivement cationique et anionique dans l'oxyde). Dans chaque sous-réseau, on considère d'une part les espèces chimiques (le métal M et l'oxygène O) et d'autre part leurs lacunes respectives ( $V_M$  et  $V_O$ ) ; les lacunes sont considérées comme des espèces non conservatives. La concentration, en fraction de site, de chacune de ces entités est uniforme dans chaque tranche, et recalculée à chaque itération. Dans chaque tranche, pour chaque sous-réseau, la somme des concentrations de l'espèce chimique et de ses lacunes est égale à 1 (l'ensemble des sites du réseau est occupé, soit par un atome, soit par une lacune). Le système est divisé en deux zones :

- Le métal s'étend des tranches 1 à  $N_i$ , dans lequel l'oxygène est considéré comme insoluble.
- Des tranches  $N_i + 1$  à  $N_s$  s'étend l'oxyde MO, formé par la réaction du métal pur M avec l'oxygène O. L'épaisseur initiale de la couche d'oxyde n'est pas nulle car le modèle EKINOX ne traite que la croissance d'une couche d'oxyde préexistante.

### Définition des variables

Dans le métal<sup>1</sup>, l'oxygène étant considéré comme insoluble, seules les concentrations en métal ( $X_M^n$ ) et en lacunes de métal ( $X_{V_M}^n$ ) seront calculées dans chaque tranche  $n$ . En revanche dans l'oxyde, quatre grandeurs seront recalculées à chaque itération et pour chaque tranche  $n$  :

$X_M^n$  la concentration en cations

$X_{V_M}^n$  la concentration en lacunes cationiques

$X_O^n$  la concentration en anions

$X_{V_O}^n$  la concentration en lacunes anioniques

Les concentrations sont ici exprimées en fraction de site. C'est à dire que la concentration  $X_k^n$  de l'espèce  $k$  dans la tranche  $n$  est égale au rapport du nombre de sites  $N_k^n$  occupés par l'espèce  $k$  dans la tranche  $n$  au nombre total de sites  $N_{sites}^n$  dans cette tranche :

$$X_k^n = \frac{N_k^n}{N_{sites}^n} \quad (\text{II.14})$$

Alors :

$$C_k^n = \frac{X_k^n}{\Omega^n} \quad (\text{II.15})$$

Où  $\Omega^n$  est le volume molaire de la tranche  $n$ , et  $C_k^n$  la concentration volumique de l'espèce  $k$  dans la tranche  $n$ .

---

1. Par souci de simplification, on note indifféremment  $X_{V_M}$  la concentration en lacunes de métal dans le substrat et en lacunes cationiques dans l'oxyde. Il faut cependant garder à l'esprit la nature différente de chaque type de lacune : dans l'oxyde il s'agit d'une lacune d'une espèce ionique chargée. De même, on note  $X_M$  la concentration en métal dans le substrat et en cations dans l'oxyde.

## 2. Présentation du modèle EKINOX

---

### Système d'équations à intégrer

Le transport des différentes espèces est déterminé en calculant de façon explicite les flux de lacunes<sup>2</sup>. Ainsi la densité de flux  $J_{V_k}^n$  de lacunes de l'espèce  $k$  passant de la tranche  $n$  à  $n + 1$  est donnée par l'équation II.16 :

$$J_{V_k}^n = - \frac{D_{V_k}^n}{\Omega^n} \frac{X_{V_k}^{n+1} - X_{V_k}^n}{e^n + e^{n+1}} \quad (\text{II.16})$$

Avec  $D_{V_k}^n$  le coefficient de diffusion des lacunes de l'espèce  $k$  si la tranche  $n$  est dans le métal ou le coefficient de diffusion chimique des lacunes de l'espèce  $k$  si la tranche  $n$  est dans l'oxyde<sup>2</sup>. Puis la variation de la concentration en lacunes de l'espèce  $k$  dans la tranche  $n$  par unité de temps  $dt$ , notée  $\dot{X}_{V_k}^n$ , due à la diffusion et en l'absence de source ou de puits pour les lacunes est égale à la divergence de la densité de flux. Dans notre discrétisation, ceci consiste à faire un bilan de matière dans la tranche  $n$  par différence entre la densité de flux entrant  $J_{V_k}^{n-1}$  et la densité de flux sortant  $J_{V_k}^n$  :

$$\dot{X}_{V_k}^n = \frac{dX_{V_k}^n}{dt} = - \Omega^n \frac{J_{V_k}^n - J_{V_k}^{n-1}}{e^n} \quad (\text{II.17})$$

Enfin, la concentration en lacunes de l'espèce  $k$  dans la tranche  $n$  à l'instant  $t + dt$  est obtenue par l'algorithme de différences finies explicites :

$$X_{V_k}^n(t + dt) = X_{V_k}^n(t) + \dot{X}_{V_k}^n \Delta t \quad (\text{II.18})$$

avec  $\Delta t$  le pas de temps d'intégration.

La concentration en espèce  $k$  est ensuite obtenue simplement comme le complément à 1 :

$$X_k^n = 1 - X_{V_k}^n \quad (\text{II.19})$$

### Conditions aux limites du système

On note les concentrations d'équilibre aux interfaces de l'oxyde de la façon suivante :

$X_{V_M i}^{eq}$  la concentration d'équilibre en lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde, donc dans la tranche  $Ni + 1$ .

$X_{V_M s}^{eq}$  la concentration d'équilibre en lacunes cationiques à la surface de l'oxyde (tranche  $Ns$ ).

$X_{V_O i}^{eq}$  la concentration d'équilibre en lacunes anioniques à l'interface métal/oxyde (tranche  $Ni + 1$ ).

$X_{V_O s}^{eq}$  la concentration d'équilibre en lacunes anioniques à la surface de l'oxyde (tranche  $Ns$ ).

La concentration d'équilibre en lacunes dans le substrat est notée :  $X_{V_M}^{eq}$ .

---

2. Dans le métal, le transport des espèces est dû à leur gradient de potentiel chimique. Ainsi les flux dans le substrat sont des flux de diffusion calculés selon la première loi de Fick, faisant apparaître les gradients de concentration. En revanche, dans l'oxyde, la force motrice du transport des espèces est leur gradient de potentiel électrochimique lié au gradient d'activité en oxygène à travers la couche. Il est possible de se ramener à l'expression d'un flux de la forme de celui de la première loi de Fick en faisant intervenir le coefficient de diffusion chimique, contenant de façon implicite une partie de la force motrice du transport des espèces.

Au cœur du métal :

En tranche 1, on applique une condition miroir : Ceci revient à créer un système symétrique, donc à simuler l'oxydation d'un échantillon de taille finie.

A l'interface métal/oxyde et à la surface de l'oxyde :

Les tranches  $Ni$ ,  $Ni + 1$  et  $Ns$  étant soumises à des conditions aux limites particulières, l'équation de conservation (équation II.17) pour ces tranches entraîne un changement de leur épaisseur. Nous procédons donc en deux étapes. Nous faisons d'abord un bilan de matière dans ces tranches. Pour les tranches  $Ni$  et  $Ns$ , les densités de flux sortant  $J_{V_k}^{Ni}$  et  $J_{V_k}^{Ns}$  sont prises nulles. Pour la tranche  $Ni + 1$ , c'est la densité de flux entrant ( $J_{V_k}^{Ni}$ ) qui est nulle. En effet, le transfert du métal du substrat vers l'oxyde est traité séparément.

Ensuite, la croissance de l'oxyde se fait par déplacement des interfaces (métal/oxyde et oxyde/gaz) selon la loi de Stefan [47]. A chaque itération, la nouvelle épaisseur des tranches  $Ni+1$  et  $Ns$  est calculée. La croissance à la surface due à la diffusion cationique s'écrit de la façon suivante :

$$\dot{e}^{Ns} = \Omega^{Ns} \frac{J_M^{Ns-1}}{X_{Ms}^{eq}} = -\Omega^{Ns} \frac{J_{V_M}^{Ns-1}}{1 - X_{V_{Ms}}^{eq}} \quad (\text{II.20})$$

De même, la croissance à l'interface métal/oxyde, due à la diffusion anionique, s'écrit :

$$\dot{e}^{Ni+1} = \Omega^{Ni+1} \frac{-J_O^{Ni+1}}{-X_{O_i}^{eq}} = \Omega^{Ni+1} \frac{J_{V_O}^{Ni+1}}{1 - X_{V_{O_i}}^{eq}} \quad (\text{II.21})$$

Cette croissance anionique de l'oxyde s'accompagne d'une récession du métal :

$$\dot{e}^{Ni} = -\frac{1}{PBR} \dot{e}^{Ni+1} \quad (\text{II.22})$$

Où PBR est le rapport de Pilling-Bedworth, c'est-à-dire le rapport des volumes molaires de l'oxyde et du métal, ramené à un atome de métal. Dans notre cas, il s'agit directement du rapport  $\frac{\Omega_{MO}}{\Omega_M}$ .

Ces variations des épaisseurs des tranches  $Ni$ ,  $Ni + 1$  et  $Ns$ , par unité de temps, sont intégrées dans le temps de la même façon que les variations de concentration des espèces selon l'équation II.18. Les interfaces peuvent se déplacer dans la totalité du système : quand les tranches  $Ni$ ,  $Ni + 1$  et  $Ns$  deviennent trop épaisses ou trop fines, les valeurs des variables  $Ni$  et  $Ns$  qui marquent la position des interfaces au sein de la boîte sont augmentées ou diminuées. Cet algorithme de déplacement des interfaces est décrit dans la thèse de Desgranges [48].

## 2. Présentation du modèle EKINOX

### 2.2 Hypothèses aux interfaces

A la surface, on fait l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que l'on considère que l'incorporation de l'oxygène adsorbé dans la couche d'oxyde se fait instantanément. En revanche, à l'interface métal/oxyde, on a le choix de considérer un équilibre thermodynamique ou une cinétique de transfert de l'espèce métallique, du substrat vers l'oxyde.

#### 2.2.1 Equilibre thermodynamique

Faire l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique à l'interface métal/oxyde revient, à chaque itération, après le calcul de la croissance anionique de l'oxyde lorsque celle-ci existe, à rétablir instantanément les concentrations d'équilibre en espèces cationiques (cations et lacunes cationiques) ainsi qu'en espèces anioniques, à l'interface métal/oxyde dans l'oxyde (donc dans la tranche  $Ni + 1$ ). Le flux de transfert de métal du substrat vers l'oxyde est alors infini, et la seule étape limitante du processus est la diffusion des espèces à travers la couche.

#### 2.2.2 Cinétique de transfert du métal

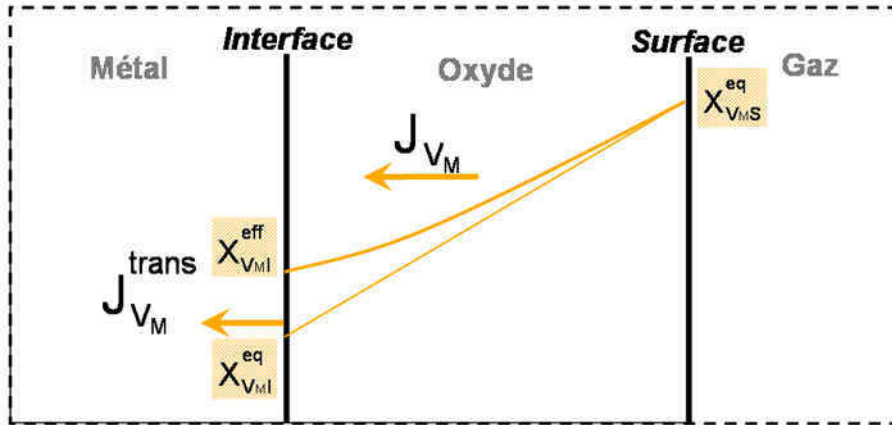


FIG. II.2 – Représentation schématique de la prise en compte de la cinétique de transfert de métal à l'interface métal/oxyde non infinie

A l'interface métal/oxyde, on peut aussi faire l'hypothèse d'un transfert de métal non instantané. Pour cela, on considère un flux fini de métal du substrat vers l'oxyde (figure II.2). Nous avons choisi une description similaire à celle proposée par Deal et Grove [13] et Gösele et Tu [24] : la densité de flux de transfert est proportionnelle à l'écart entre la concentration réelle de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde et la concentration d'équilibre. On appelle *coefficient de transfert* le coefficient de proportionnalité noté  $\alpha$  :

$$J_{VM}^{trans} = J_{VM}^{Ni} = -\frac{\alpha}{\Omega^{Ni+1}} (X_{VMi} - X_{VMi}^{eq}) \quad (\text{II.23})$$

Cette densité de flux est à considérer comme densité de flux entrant de lacunes cationiques pour la tranche  $Ni + 1$ . La loi de conservation de matière (équation II.17) pour la tranche  $Ni + 1$

d'oxyde voisine de l'interface métal/oxyde devient alors :

$$\dot{X}_{V_M}^{Ni+1} = \frac{dX_{V_M}^{Ni+1}}{dt} = -\Omega^{Ni+1} \frac{J_{V_M}^{trans} - J_{V_M}^{Ni+1}}{e^{Ni+1}} \quad (\text{II.24})$$

## 2.3 Différentes hypothèses sur le traitement des lacunes

### 2.3.1 A l'interface métal/oxyde

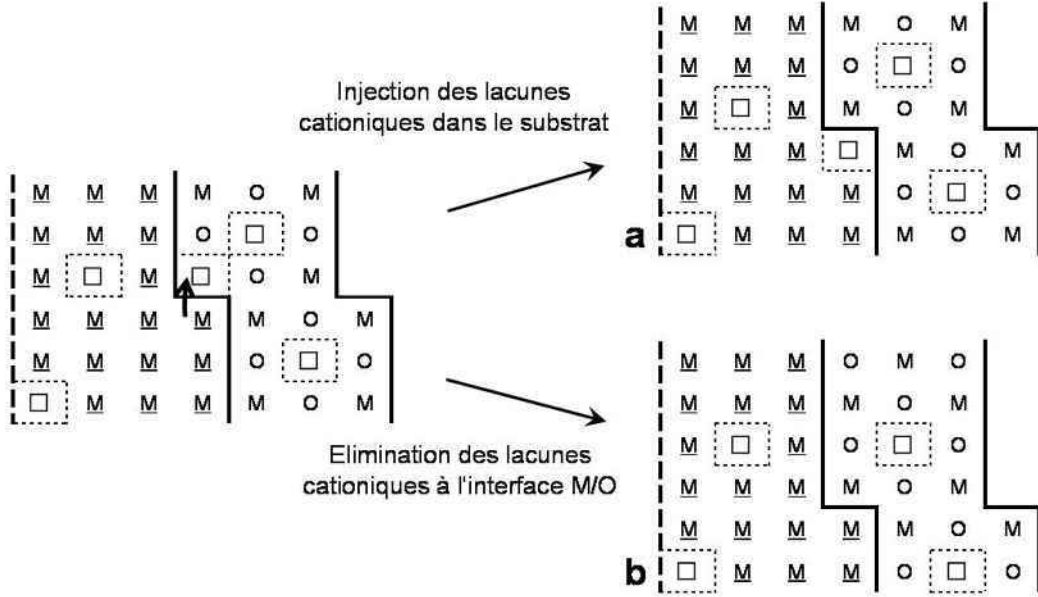


FIG. II.3 – Représentation schématique des deux hypothèses extrêmes concernant le traitement des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde : (a) injection des lacunes (conservation des sites) - (b) élimination des lacunes (récession du substrat)

La figure II.3 schématise deux hypothèses extrêmes qui peuvent être faites concernant le traitement des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde : (a) Cas de l'injection de ces lacunes dans le substrat sous l'effet du métal passé dans l'oxyde. Le nombre de sites dans le substrat est alors conservé, l'interface métal/oxyde ne bouge pas, la lacune créée dans le substrat pourra ensuite diffuser. (b) Cas où toutes les lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde sont éliminées ; l'interface métal/oxyde étant considérée comme un puits infini pour les lacunes. Le site anciennement occupé par le métal passé dans l'oxyde est éliminé, la couche d'oxyde, pour laquelle on suppose des propriétés mécaniques compatibles, reste adhérente au substrat en se déformant plastiquement pour suivre le déplacement de l'interface métal/oxyde. Outre ces deux cas extrêmes, on peut également faire l'hypothèse de l'injection dans le métal d'une proportion constante des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde, accompagnée nécessairement de l'élimination de la proportion complémentaire et donc d'une récession correspondante du substrat.

Enfin, nous avons également considéré le cas où la capacité d'élimination de lacunes par

## 2. Présentation du modèle EKINOX

l'interface métal/oxyde est reliée à une densité de dislocations interfaciale  $\rho_{int}$  constante. Ainsi la quantité de lacunes éliminées pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  est donnée par l'expression II.25 qui est l'adaptation des travaux de Martin et Desgranges [49] au cas d'une interface.

$$\frac{\rho_{int}}{\Omega_{m\acute{e}tal}} D_{V_M} (X_{V_M} - X_{V_M}^{eq}) X_M \Delta t \quad (\text{II.25})$$

Avec :

- $\rho_{int}$  la densité de dislocations interfaciale
- $\Omega_{m\acute{e}tal}$  le volume molaire du métal
- $D_{V_M}$  le coefficient de diffusion des lacunes métalliques

### 2.3.2 En volume dans le métal

Nous utilisons la même description que celle de Martin et Desgranges [49] qui ont déjà traité l'élimination des lacunes dans un système discrétisé en tranches. Dans ce cas, les équations de conservation sont :

$$\left( \dot{X}_{V_k}^n \right)_{puits} = - \frac{\rho_{vol}^n}{\Omega^n} D_{V_M} (X_{V_M}^n - X_{V_M}^{eq}) X_M^n \quad (\text{II.26})$$

$$\left( \dot{e}^n \right)_{puits} = - \frac{\rho_{vol}^n}{\Omega^n} D_{V_M} (X_{V_M}^n - X_{V_M}^{eq}) e^n \quad (\text{II.27})$$

La densité de dislocations  $\rho_{vol}$  peut, par exemple, décroître de l'interface métal/oxyde vers le cœur du métal pour rendre compte d'un phénomène d'écroutissage en surface.

L'ensemble des hypothèses utilisées sont représentées de façon schématique sur la figure II.4.

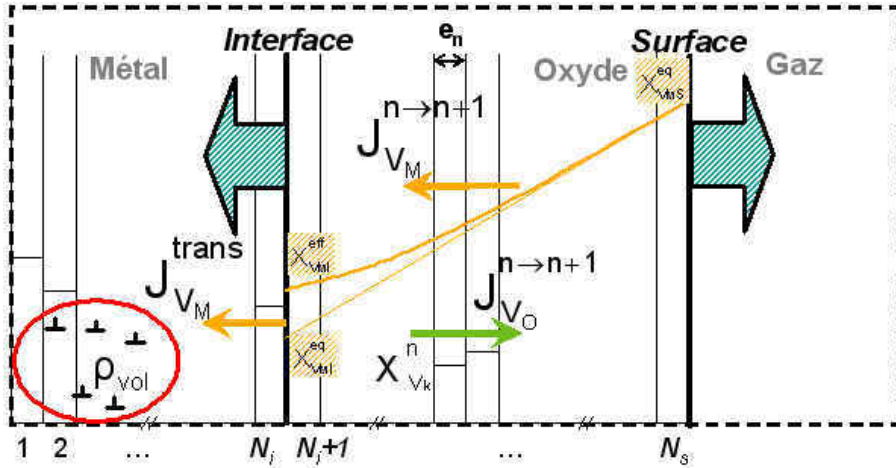


FIG. II.4 – Représentation schématique générale du système utilisé pour décrire la croissance d'une couche d'oxyde



### 3 Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

Nous présentons, dans ce paragraphe, quelques calculs caractéristiques qui peuvent être faits avec le code EKINOX en mettant en avant les différentes hypothèses pouvant être faites.

Toutes les simulations présentées ont été effectuées sur une station de calculs équipée de deux processeurs de 3 GHz chacun à partir d'un code programmé en FORTRAN.

Le pas de temps d'intégration  $\Delta t$ , choisi constant au cours de la simulation, est limité par le critère de convergence des différences finies explicites :

$$\frac{2D_{max} \Delta t}{(e^n)^2} \leq 1 \quad (\text{II.28})$$

$D_{max}$  étant la valeur la plus élevée prise par les coefficients de diffusion des différentes espèces mobiles du système.

#### 3.1 Choix du référentiel

Parce que le modèle EKINOX prend en compte le déplacement des interfaces et donc le déplacement du métal et de l'oxyde l'un par rapport à l'autre, il est indispensable de préciser les référentiels dans lesquels les résultats sont présentés. Nous considérons ici deux référentiels :

- Celui lié au réseau cristallin du métal, appelé **référentiel du métal**
- Celui lié au réseau cristallin de l'oxyde, appelé **référentiel de l'oxyde**

Afin d'uniformiser la présentation des résultats dans les paragraphes suivants, nous choisissons de prendre l'origine du repère au milieu du métal dans le référentiel du métal, et au milieu de la couche d'oxyde initialement présente dans le référentiel de l'oxyde.

La figure II.5 présente de façon schématique le déplacement des interfaces selon le référentiel choisi et le mode de croissance de la couche d'oxyde.

Dans le cas, par exemple, d'une croissance uniquement cationique de l'oxyde, dans le référentiel de l'oxyde, seule l'interface oxyde/gaz se déplace, avec une vitesse positive. Dans ce référentiel, l'interface métal/oxyde est fixe, quelque soit l'hypothèse faite sur le traitement des lacunes métalliques. En revanche, dans le référentiel du cœur du métal, si les lacunes métalliques créées à l'interface métal/oxyde y sont éliminées, ceci entraîne l'élimination d'autant de sites et donc la récession du métal. L'interface métal/oxyde se déplace alors avec une vitesse négative dans le référentiel du substrat. Il est important de noter que dans ce cas, l'ensemble de l'oxyde se déplace avec une vitesse négative dans le référentiel du substrat.

Étudions maintenant le cas d'une croissance anionique de l'oxyde. Dans ce cas, l'interface oxyde/gaz est immobile dans le référentiel de l'oxyde, et l'interface métal/oxyde y a une vitesse négative. Cependant, la vitesse de l'interface métal/oxyde n'est pas identique dans les deux référentiels considérés ici. En effet, un volume  $V$  de métal entraîne la formation d'un volume  $PBR * V$  d'oxyde, où  $PBR$  est le rapport de Pilling-Bedworth. Ceci conduit donc à un déplacement de l'interface métal/oxyde par rapport au substrat à une vitesse égale à  $-\frac{1}{PBR}$  fois la vitesse de



### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

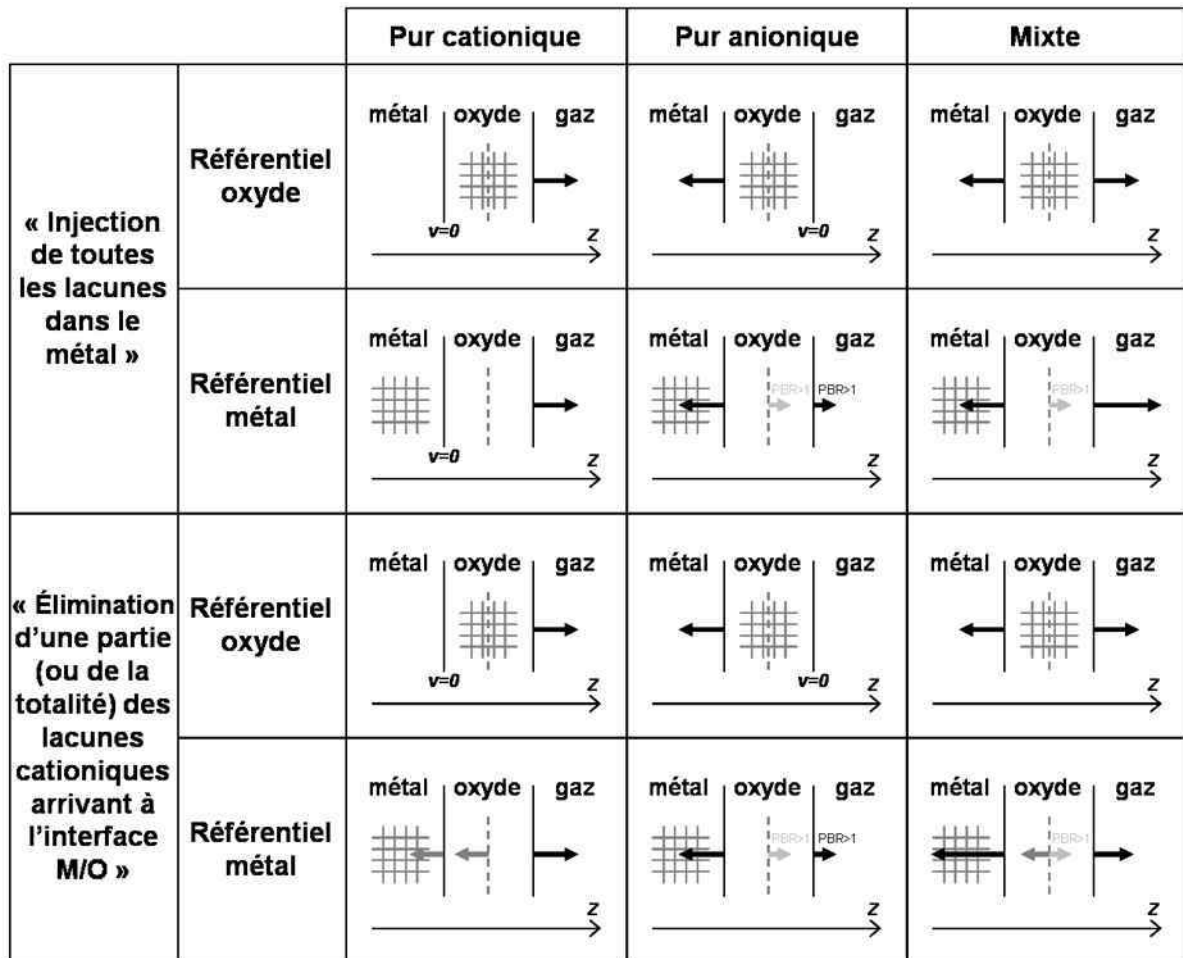


FIG. II.5 – Représentation schématique du déplacement de l'interface métal/oxyde et de la surface de l'oxyde suivant le référentiel choisi et le mode de croissance de la couche d'oxyde. " $v=0$ " indique une interface immobile dans le référentiel considéré et la flèche indique le sens de déplacement de l'interface ou du plan cristallin

croissance de l'oxyde, ou  $\frac{1}{PBR}$  fois la vitesse de déplacement de cette interface dans le référentiel de l'oxyde. Ainsi, dans ce cas également, l'oxyde se déplace par rapport au métal.

Dans les deux exemples présentés ici, la différence de volumes molaires entre le métal et l'oxyde joue un rôle important. En effet, dans le cas où le rapport de Pilling-Bedworth est supérieur à 1, la vitesse de déplacement de la surface est toujours positive dans le référentiel du métal.

Ainsi, pour les paragraphes 3.2, 3.3, et 3.4, où il s'agira essentiellement de cinétiques d'oxydation et de profils de concentration des espèces de l'oxyde, les profils de concentration seront présentés dans le **référentiel de l'oxyde**. En revanche, pour les résultats du paragraphe 3.5, les profils de concentration des lacunes métalliques seront présentés dans le **référentiel du métal**.

### 3.2 Validation du modèle, théorie de Wagner

Avant de complexifier notre modèle par la prise en compte de mécanismes mixtes pour la croissance de la couche d'oxyde, il est nécessaire dans un premier temps de valider le modèle numérique EKINOX sur un cas connu pour lequel on dispose d'une solution analytique : c'est le cas du modèle de Wagner. En effet, en faisant plusieurs hypothèses, Wagner a trouvé l'expression de la constante cinétique parabolique  $k_p$  pour la croissance d'une couche d'oxyde en fonction des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de l'oxyde (voir paragraphe 1.1.1).

Nous étudions donc tout d'abord la croissance d'une couche d'oxyde par diffusion cationique, où les défauts majoritaires sont les lacunes cationiques.

#### 3.2.1 Conditions du modèle de Wagner

- Afin de valider le modèle sur la théorie de Wagner, nous faisons les hypothèses suivantes :
- L'étape limitante du processus d'oxydation est la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche
  - La couche d'oxyde est compacte, plane et adhérente au substrat
  - L'équilibre thermodynamique est établi aux interfaces et localement en tout point de l'oxyde
  - Il n'y a pas de courant électrique net à travers la couche d'oxyde
  - L'oxygène est insoluble dans le métal

On reconnaît ici les hypothèses de Wagner, exceptée celle de la quasi-stationnarité. L'oxydation du nickel à haute température est un bon exemple de croissance de couche d'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques, ainsi nous avons choisi de paramétrer le modèle EKINOX sur l'oxydation du nickel à haute température. Les données concernant la concentration d'équilibre en lacunes métalliques dans le nickel ainsi que leur coefficient de diffusion ont été prises dans la thèse de Pérusin [50], celles concernant les concentrations d'équilibre en lacunes cationiques dans l'oxyde et leur coefficient de diffusion sont calculées d'après Mrowec [51]. La température choisie pour les simulations est 1000°C. L'épaisseur initiale d'oxyde est de 3  $\mu\text{m}$ , le substrat a une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . Les paramètres d'entrée du calcul sont données dans le tableau II.1. Le profil initial de concentration des lacunes cationiques utilisé est le profil linéaire entre les concentrations d'équilibre fixes aux interfaces. Ce profil correspond au profil quasi-stationnaire dans notre cas car le coefficient de diffusion chimique des lacunes cationiques est constant et uniforme dans la couche d'oxyde.

Métal		Oxyde		
$X_{VNi}^{eq}$	$D_{VNi}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$X_{VNiO}^{eq}$	$X_{VNiS}^{eq}$	$D_{VNi}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$

TAB. II.1 – Paramètres utilisés pour simuler l'oxydation du nickel à 1000°C avec le modèle EKINOX dans les conditions de la théorie de Wagner

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

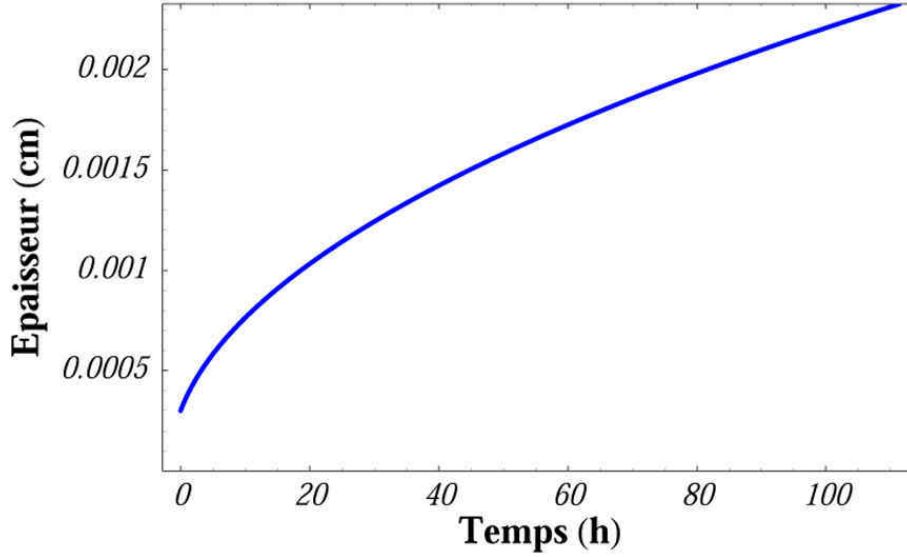


FIG. II.6 – Cinétique de croissance de l'oxyde de nickel à  $1000^{\circ}\text{C}$ , pendant 111 heures, simulée avec EKINOX dans les conditions de la théorie de Wagner. Chaque pas de temps vaut  $1,25.10^{-3}$  secondes

La courbe de croissance de l'oxyde obtenue dans ces conditions est présentée sur la figure II.6. Elle montre l'épaisseur d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation. Cette courbe est parabolique, il est donc possible de déterminer la constante cinétique parabolique ( $k_{p_{sim}}$ ) en ajustant une parabole sur la courbe calculée. La valeur ainsi obtenue est :

$$k_{p_{sim}} = 1,33.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Cette valeur peut être comparée à la valeur analytique du  $k_p$  déterminé par la théorie de Wagner en faisant l'hypothèse de stationnarité (équation II.4) :

$$k_{p_{stat}} = 1,30.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

La simulation entraîne ainsi un écart de 2,3% par rapport à la valeur analytique pour la constante cinétique parabolique dans ces conditions. Cet écart est obtenu avec un pas de discrétisation spatiale (épaisseur initiale des tranches de discrétisation) de  $0,25 \mu\text{m}$ . Nous avons vérifié qu'il diminue encore en choisissant un pas de discrétisation spatiale plus petit.

Le modèle EKINOX permet également de suivre le mouvement des interfaces au cours de la simulation, ainsi que les profils de concentration des espèces. On rappelle que les résultats de ce paragraphe sont présentés dans le **référentiel de l'oxyde**. La figure II.7 présente l'évolution de la position de l'interface métal/oxyde et de la surface en fonction du temps. On y remarque que l'interface métal/oxyde est fixe et que seule la surface se déplace. Ceci est cohérent avec la croissance purement cationique de l'oxyde. La figure II.8 représente le profil de concentration en lacunes cationiques dans l'oxyde pour différents temps de simulation. Initialement linéaire, le profil de lacunes cationiques reste linéaire au cours de la simulation. **Ceci correspond à**

l'état quasi-stationnaire, même s'il n'est pas imposé dans les hypothèses de calcul.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

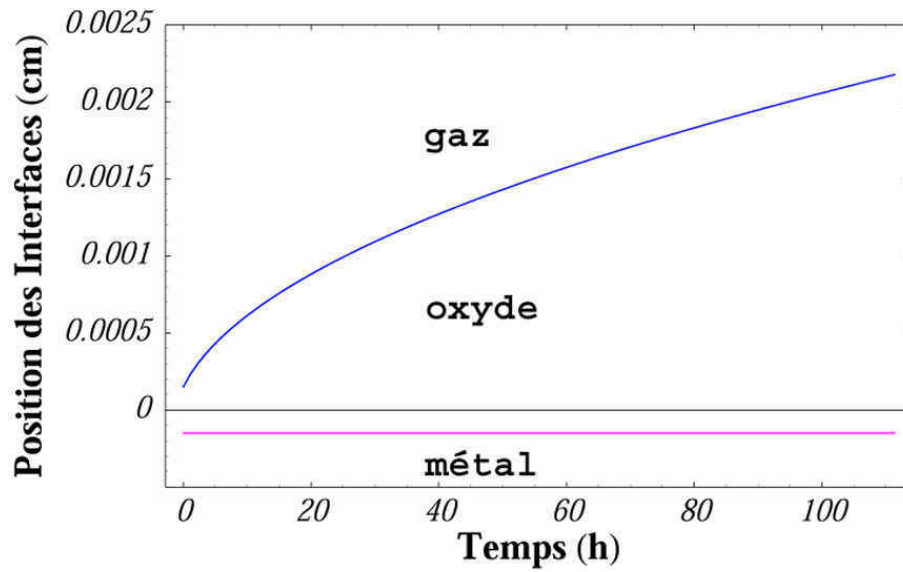


FIG. II.7 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1000° C

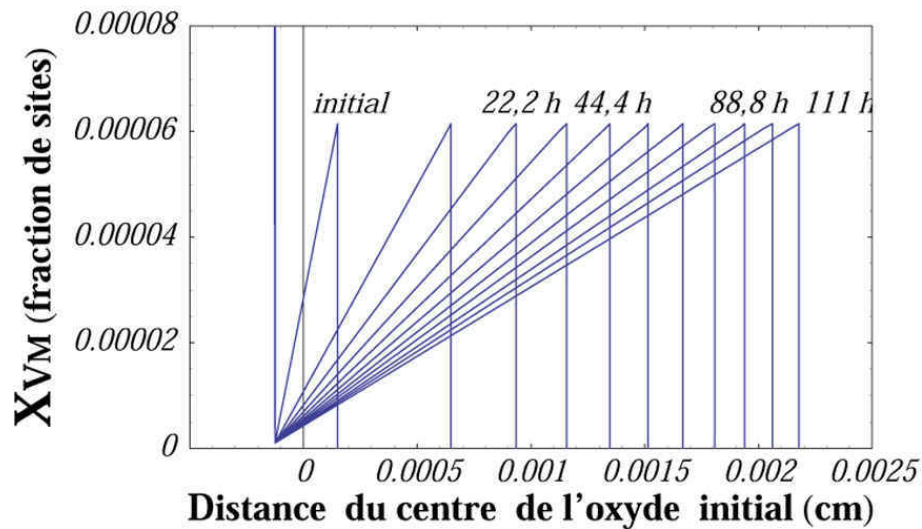


FIG. II.8 – Profil de concentration des lacunes cationiques dans de référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation du nickel à 1000° C; le profil initial est linéaire

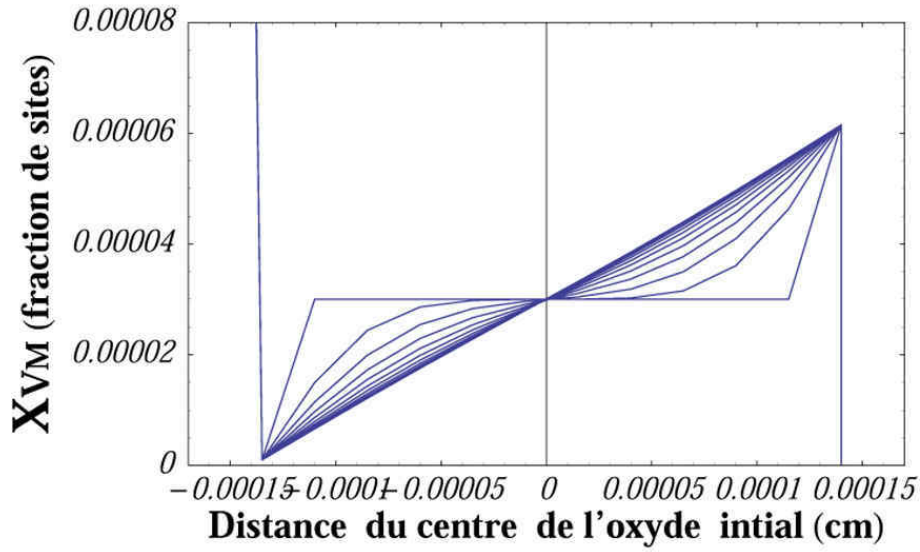


FIG. II.9 – Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour les 50 premières itérations de la simulation de l'oxydation du nickel à 1000° C ; le profil initial est plat

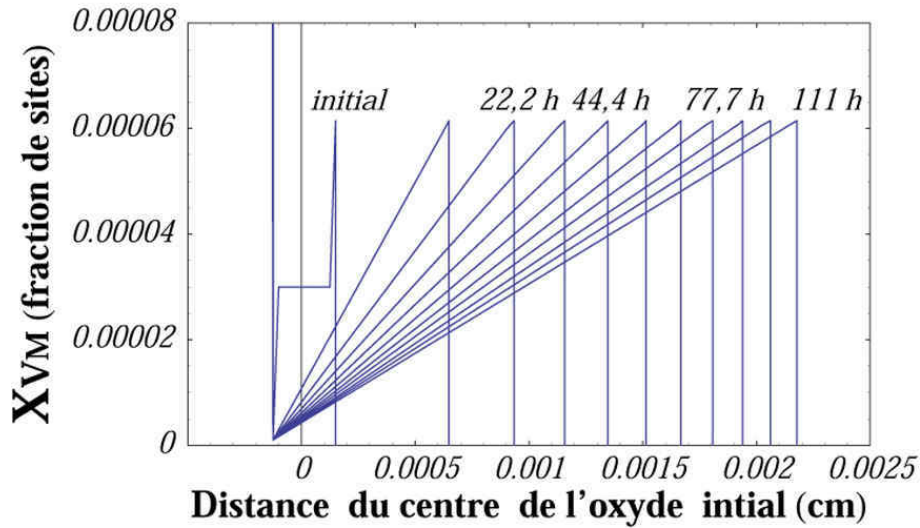


FIG. II.10 – Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation du nickel à 1000° C ; le profil initial est plat

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

---

#### 3.2.2 Influence des états transitoires

Nous venons de voir que si le profil initial de lacunes cationiques est linéaire, il le reste au cours de la simulation, ce qui correspond au régime quasi-stationnaire avec le coefficient de diffusion constant. Cependant, EKINOX ne fait pas l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, il est donc possible d'étudier l'influence d'états transitoires sur le profil de concentration de lacunes cationiques dans l'oxyde ainsi que sur la cinétique d'oxydation. Nous avons choisi pour cela de considérer un profil initial de lacunes cationiques plat, tout en imposant les concentrations d'équilibre à chaque interface. Il apparaît alors que le stade transitoire créé est très rapide, lorsque les paramètres du modèle sont ajustés sur une gamme d'ordre de grandeur réaliste. En effet, le profil linéaire est atteint en 40 itérations, c'est-à-dire en 0,05 secondes avec le jeu de paramètres donné dans le tableau II.1. Ceci est illustré sur la figure II.9 qui représente le profil de concentration de lacunes cationiques au cours des 50 premières itérations. De plus, la figure II.10 représente le profil de concentration des lacunes cationiques au cours de l'intégralité du calcul, et montre qu'une fois le stade transitoire passé, le profil de concentration des lacunes dans l'oxyde reste linéaire au cours de la simulation. Parce qu'il est très rapide, le stade transitoire n'influe pas sur l'allure globale de la cinétique d'oxydation. En effet, la valeur de constante cinétique parabolique calculée obtenue dans ce cas est la suivante :

$$k_{p_{sim}} = 1,33.10^{-11} \text{ cm}^2.s^{-1}$$

Cette valeur est la même que dans le cas où les conditions initiales du calcul correspondaient à un profil de concentration de lacunes cationiques linéaire entre les concentrations d'équilibre fixes aux interfaces. Ainsi, ces états transitoires n'ont pas d'influence significative sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Le modèle EKINOX permet d'étudier les états transitoires :

- Dans le cas présenté ici les états transitoires sont très rapides et sans influence sur la cinétique globale d'oxydation.
- Sans imposer un état stationnaire, la valeur de constante cinétique parabolique analytique de Wagner est obtenue.

Il s'agissait ici des cas les plus simples possibles : la croissance de l'oxyde n'était contrôlée que par la diffusion des lacunes cationiques. Nous allons présenter dans la suite les mécanismes mixtes qui peuvent être pris en compte pour les calculs des cinétiques d'oxydation et des profils de concentration grâce au modèle EKINOX.

### 3.3 Diffusion cationique et anionique

Le code EKINOX permet d'étudier des cas où la croissance de l'oxyde est contrôlée à la fois par diffusion cationique et anionique. En effet, il peut calculer les flux de lacunes cationiques et de lacunes anioniques. Afin d'illustrer ceci, prenons l'exemple du cas d'un oxyde MO où la diffusion anionique est tout à fait symétrique à la diffusion cationique : concentrations d'équilibre et coefficients de diffusion identiques et où les défauts cationiques sont en même quantité que dans NiO. Ces valeurs sont présentées dans le tableau II.2.

Lacunes cationiques		
$X_{V_M i}^{eq}$	$X_{V_M s}^{eq}$	$D_{V_M}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$6,15 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$
Lacunes anioniques		
$X_{V_O i}^{eq}$	$X_{V_O s}^{eq}$	$D_{V_O}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$

TAB. II.2 – Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation d'un métal M à 1000° C avec le modèle EKINOX en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques

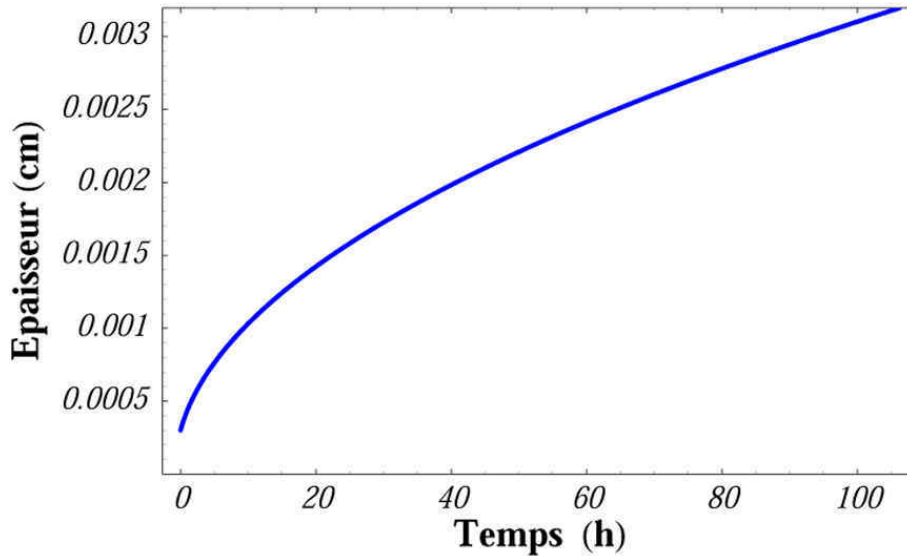


FIG. II.11 – Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000° C simulée en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques, c'est-à-dire même coefficient de diffusion et mêmes concentrations d'équilibre aux interfaces

La courbe de croissance de l'oxyde ainsi obtenue est présentée sur la figure II.11. Cette courbe est parabolique et le gain de masse est plus important dans ce cas que dans le cas où seule la diffusion des lacunes cationiques contrôlait la croissance de l'oxyde (figure II.6).



### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

L'ajustement d'une parabole sur cette courbe permet de déterminer la constante cinétique parabolique de la croissance de l'oxyde MO dans ces conditions :

$$k_{p_{sim}} = 2,64.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Cette valeur peut être comparée à la valeur analytique calculée en faisant les hypothèses de stationnarité et de non-interaction entre les espèces anioniques et cationiques (voir en annexe A.1.2). La valeur analytique obtenue est la suivante :

$$k_{p_{stat}} = 2,61.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

L'écart ainsi obtenu pour la constante cinétique parabolique entre la simulation et la valeur analytique est 1,1% dans ces conditions.

Les profils de concentration des lacunes cationiques et anioniques, dont les évolutions, dans le référentiel de l'oxyde, sont présentés sur les figures II.13 et II.14, sont linéaires au cours de la simulation. Ils correspondent donc aux profils stationnaires. De plus, l'évolution de la position des interfaces, dans le **référentiel de l'oxyde**, au cours de la simulations est illustré sur la figure II.12. On y remarque que leurs mouvements sont tout à fait symétriques par rapport au milieu de l'oxyde initial (ligne horizontale d'ordonnée 0). Ceci est cohérent avec les paramètres d'entrée choisis pour cette simulation : c'est-à-dire la diffusion symétrique des lacunes anioniques et cationiques grâce à des coefficients de diffusion égaux ainsi que des concentrations d'équilibre aux interfaces égales.

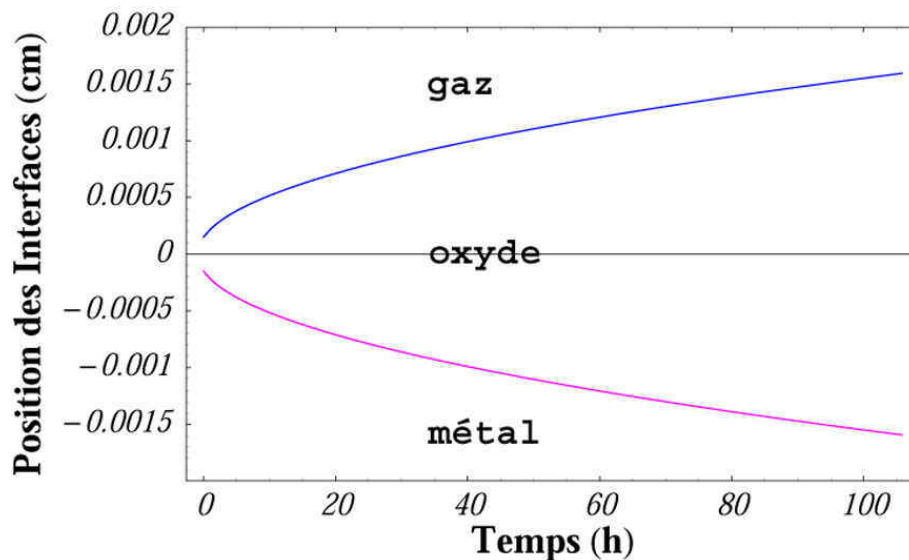


FIG. II.12 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation d'un métal M à 1000°C en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques

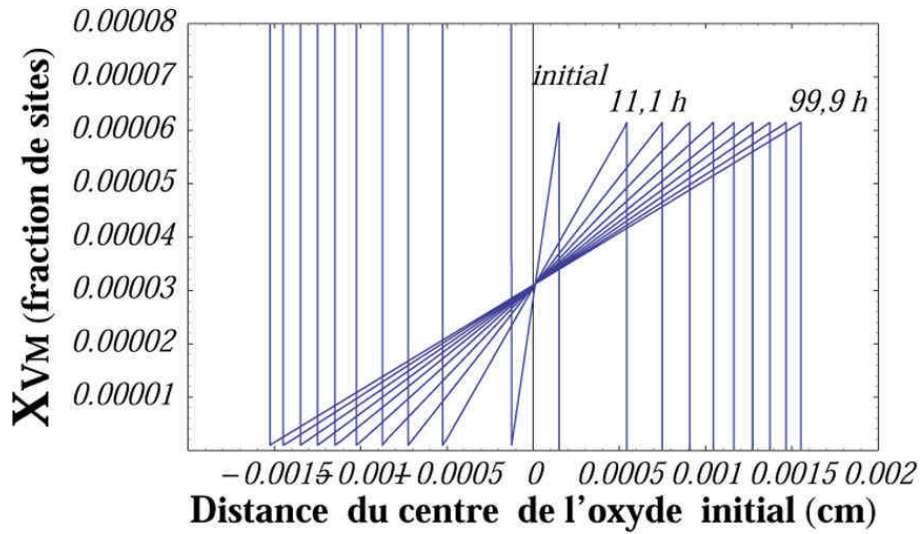


FIG. II.13 – Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ C$  en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques

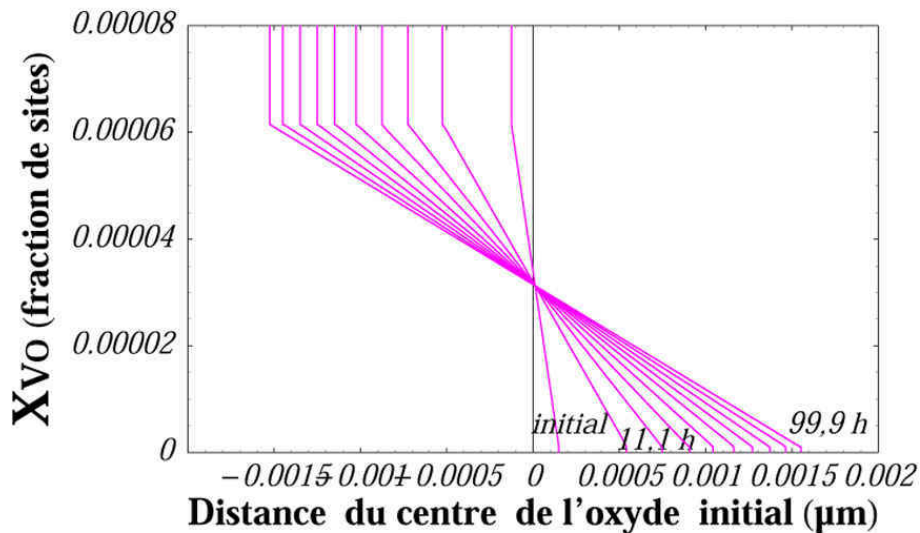


FIG. II.14 – Profil de concentration des lacunes anioniques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ C$  en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

Le modèle EKINOX permet de simuler l'oxydation de métaux dont la cinétique est contrôlée à la fois par la diffusion anionique et cationique, c'est-à-dire pour lesquels la croissance de la couche d'oxyde a lieu à la fois à la surface, et à l'interface métal/oxyde. Nous avons choisi des paramètres symétriques pour la diffusion des deux espèces ioniques, ce qui conduit à une croissance symétrique aux deux extrémités de l'oxyde. La valeur de constante cinétique obtenue par la simulation est égale à celle obtenue par l'équation analytique en supposant le régime quasi-stationnaire atteint. Il est également possible de considérer les diffusions anionique et cationique non symétriques. Ceci est l'objet du paragraphe suivant.

Dans l'oxyde MO, nous considérons que la diffusion de l'oxygène est  $10^5$  fois plus lente que celle des cations métalliques. Le modèle EKINOX traite la diffusion des espèces en volume par les lacunes du réseau. Dans l'expression du flux d'une espèce de l'oxyde, donc de son transport, deux termes apparaissent : le coefficient d'Onsager et la force motrice du transport qui est le gradient de potentiel électrochimique. Dans le modèle EKINOX l'expression de la densité de flux est ramenée au produit du coefficient de diffusion chimique par le gradient de concentration (équation II.16). Ainsi considérer la diffusion anionique  $10^5$  fois plus lente que la diffusion cationique est possible, avec le modèle EKINOX, par deux jeux de paramètres : le premier consiste à considérer des concentrations de lacunes anioniques identiques aux concentrations de lacunes cationiques et à leur attribuer un coefficient de diffusion chimique  $10^5$  fois plus faible (voir tableau II.3, jeu de paramètres 1) ; le second consiste au contraire à considérer le même coefficient de diffusion chimique pour les lacunes anioniques et cationiques, et à imposer des concentrations d'équilibre aux interfaces  $10^5$  fois plus faibles pour les lacunes anioniques que pour les lacunes cationiques (voir tableau II.3, jeu de paramètres 2).

Jeu de paramètres 1			Jeu de paramètres 2		
Lacunes cationiques			Lacunes cationiques		
$X_{V_M i}^{eq}$	$X_{V_M s}^{eq}$	$D_{V_M} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$X_{V_M i}^{eq}$	$X_{V_M s}^{eq}$	$D_{V_M} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
$6,15 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$
Lacunes anioniques			Lacunes anioniques		
$X_{V_O i}^{eq}$	$X_{V_O s}^{eq}$	$D_{V_O} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$X_{V_O i}^{eq}$	$X_{V_O s}^{eq}$	$D_{V_O} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
$10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-12}$	$10^{-11}$	$6,15 \cdot 10^{-10}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$

TAB. II.3 – Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation d'un métal M à  $1000^\circ \text{C}$  avec le modèle EKINOX où la diffusion des lacunes anioniques est  $10^5$  fois plus lente que la diffusion des lacunes cationiques en considérant le coefficient de diffusion  $10^5$  fois plus faible (jeu de paramètres 1) ou les concentrations d'équilibre  $10^5$  fois plus faible (jeu de paramètres 2)

Pour ces deux cas, la cinétique de croissance de l'oxyde MO est la même, et est présentée sur la figure II.15. La constante cinétique parabolique calculée à partir de la simulation est :

$$k_{psim} = 1,33 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

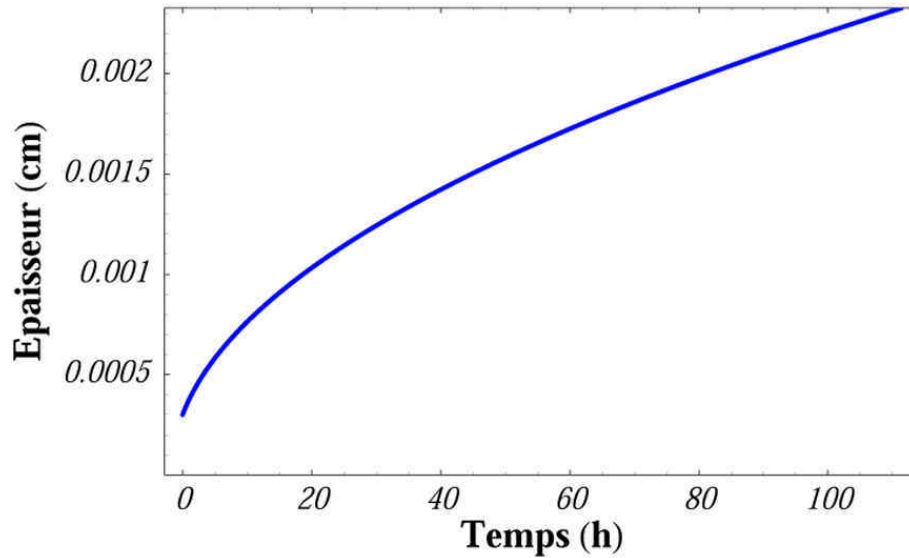


FIG. II.15 – Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000°C simulée en considérant la diffusion des lacunes anioniques  $10^5$  fois plus lente que la diffusion des lacunes cationiques

Ceci correspond à un écart de 2,3% par rapport à la valeur analytique. On retrouve ici les mêmes valeurs que dans le cas pur cationique : la diffusion anionique est très lente par rapport à la diffusion cationique et ne participe quasiment pas à la croissance de l'oxyde.

Cependant, les résultats de ces deux jeux de paramètres diffèrent notamment pour l'évolution du profil de concentration des lacunes anioniques.

La figure II.16 présente le profil de concentration des lacunes anioniques dans le référentiel de l'oxyde pour différents temps au cours de la simulation pour laquelle le coefficient de diffusion des lacunes anioniques est  $10^5$  fois plus faible que celui des lacunes cationiques (jeu de paramètres 1). Dans ce référentiel, l'interface métal/oxyde est fixe parce que le transport anionique n'est pas significatif par rapport au transport cationique. Le profil de concentration des lacunes anioniques se courbe au cours de la simulation. En effet, la diffusion cationique  $10^5$  fois plus rapide entraîne la croissance de l'oxyde à la surface. Cependant, le coefficient de diffusion des lacunes anioniques n'est alors pas suffisant pour permettre à ces lacunes de suivre la croissance. Ce choix de paramètres entraîne donc que le profil de concentration des lacunes anioniques dans l'oxyde diffère du profil stationnaire linéaire.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

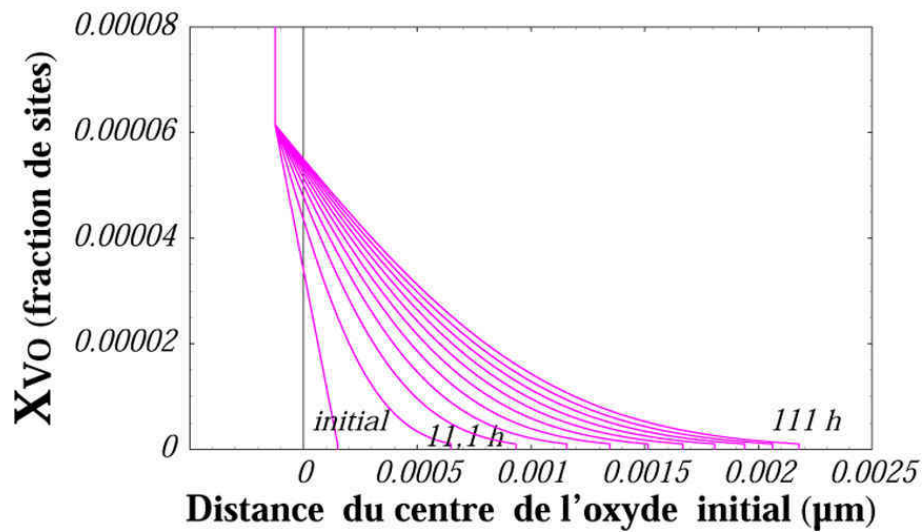


FIG. II.16 – Profil de concentration des lacunes anioniques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ\text{C}$  dans le cas où le coefficient de diffusion chimique des lacunes anioniques est  $10^5$  fois plus faible que celui des lacunes cationiques (jeu de paramètres 1)

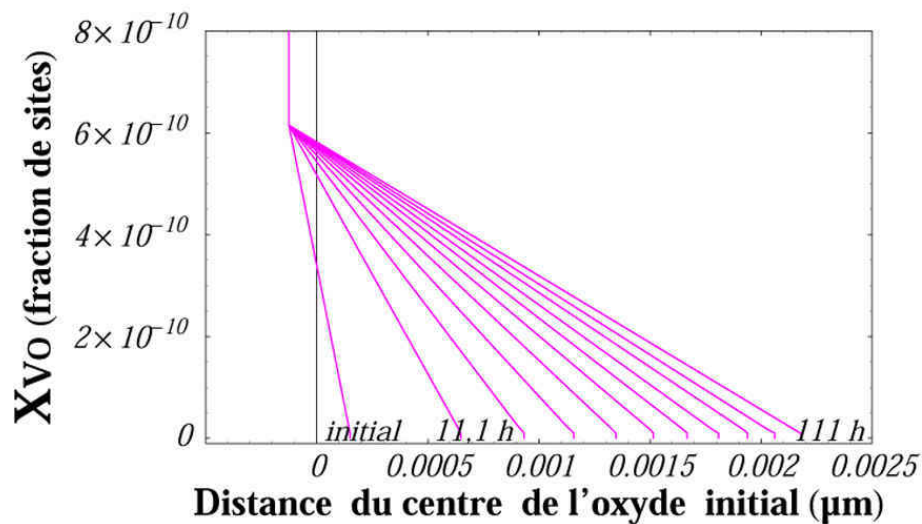


FIG. II.17 – Profil de concentration des lacunes anioniques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ\text{C}$  dans le cas où les concentrations d'équilibre des lacunes anioniques aux interfaces sont  $10^5$  fois plus faibles que celles des lacunes cationiques (jeu de paramètres 2)

Le profil de concentration des lacunes anioniques pour différents temps de simulation dans le cas où les concentrations d'équilibre des lacunes anioniques sont  $10^5$  fois plus faibles (jeu de paramètres 2) est présenté sur la figure II.17 dans le référentiel de l'oxyde. L'interface métal/oxyde est encore fixe, ce qui est cohérent avec les résultats précédents. En revanche, cette fois le coefficient de diffusion des lacunes anioniques est suffisant pour que ces lacunes suivent la croissance de l'oxyde qui a lieu à la surface grâce à la diffusion cationique. Dans ce cas, le profil de concentration des lacunes anioniques reste linéaire.

Nous avons vu au début du paragraphe que des paramètres symétriques pour la diffusion des lacunes cationiques et anioniques conduisent à une croissance de la couche d'oxyde symétrique à ses deux extrémités. La prise en compte de valeurs très différentes pour la diffusion des deux types d'ions est possible et ceci grâce à deux méthodes : l'exemple présenté ici est celui de la diffusion anionique  $10^5$  fois plus lente que la diffusion cationique, qui peut être simulée en considérant soit un coefficient de diffusion plus faible, soit des concentrations de défauts à l'équilibre plus faibles entraînant un gradient de concentration plus petit. Nous avons remarqué que le premier choix conduit à une courbure du profil de concentration de l'espèce la plus lente. Cette courbure ne peut-être mise en évidence que si l'état quasi-stationnaire n'est pas imposé, ce qui est le cas des calculs réalisés avec EKINOX.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

#### 3.4 Réaction de transfert à l'interface métal/oxyde de vitesse finie

Toutes les simulations présentées jusqu'ici conduisent à des lois cinétiques de croissance de la couche d'oxyde purement paraboliques car contrôlées uniquement par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde, qu'il s'agisse des espèces cationiques et/ou anioniques considérées indépendantes. Le modèle EKINOX peut prendre en compte la cinétique de transfert de métal à l'interface métal/oxyde en considérant un coefficient de transfert non infini. Ceci est illustré dans les paragraphes suivants.

##### 3.4.1 Diffusion cationique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde

Considérons le cas où la cinétique du processus global d'oxydation est contrôlée à la fois par la diffusion des lacunes cationiques et par le transfert de métal à l'interface métal/oxyde. Nous allons pour cela utiliser différentes valeurs pour le coefficient de transfert ( $\alpha$ ) du métal à l'interface métal/oxyde et étudier son influence sur la cinétique d'oxydation. Les valeurs du coefficient de diffusion des lacunes cationiques et leurs concentrations d'équilibre aux interfaces sont les mêmes que pour les cas précédents (c'est-à-dire des valeurs identiques au cas de l'oxydation du nickel à 1000°C). Ces valeurs sont rappelées dans le tableau II.4. Les cinq valeurs étudiées pour le coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde sont présentées dans le tableau II.5.

$X_{V_M i}^{eq}$	$X_{V_M s}^{eq}$	$D_{V_M}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
6,15.10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	1,08.10 <sup>-7</sup>

TAB. II.4 – Coefficient de diffusion et concentrations d'équilibre des lacunes cationiques pour simuler l'oxydation d'un métal  $M$  à 1000°C dont la cinétique est contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques et la réaction interfaciale

Cas n°	$k_{p_{stat}}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_{p_{sim}}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$k_{l_{stat}}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$k_{l_{sim}}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	écart sur le $k_l$
1	1,30.10 <sup>-11</sup>	1,33.10 <sup>-11</sup>				
2	1,30.10 <sup>-11</sup>	1,30.10 <sup>-11</sup>	5,39.10 <sup>-4</sup>	3,26.10 <sup>-8</sup>	3,84.10 <sup>-8</sup>	17,8 %
3	1,30.10 <sup>-11</sup>	1,30.10 <sup>-11</sup>	3,23.10 <sup>-4</sup>	1,96.10 <sup>-8</sup>	2,15.10 <sup>-8</sup>	9,7 %
4	1,30.10 <sup>-11</sup>	1,30.10 <sup>-11</sup>	2,15.10 <sup>-4</sup>	1,30.10 <sup>-8</sup>	1,39.10 <sup>-8</sup>	6,9 %
5	1,30.10 <sup>-11</sup>	1,30.10 <sup>-11</sup>	1,08.10 <sup>-4</sup>	6,52.10 <sup>-9</sup>	6,72.10 <sup>-9</sup>	3,1 %
6	1,30.10 <sup>-11</sup>	1,30.10 <sup>-11</sup>	4,31.10 <sup>-5</sup>	2,61.10 <sup>-9</sup>	2,64.10 <sup>-9</sup>	1,1 %

TAB. II.5 – Constantes cinétiques paraboliques et linéaires pour différentes valeurs de coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde pour un contrôle de la cinétique d'oxydation d'un métal  $M$  à 1000°C par la diffusion des lacunes cationiques et la réaction interfaciale



### Cinétiques d'oxydation

Les courbes cinétiques d'oxydation simulées pour les différents cas sont présentées sur la figure II.18 qui donne l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps. **Plus  $\alpha$  est petit, plus le frein à la croissance de l'oxyde est grand, et donc plus la cinétique d'oxydation est lente.** En faisant l'hypothèse quasi-stationnaire, la loi cinétique de croissance de l'oxyde est dans ces conditions de la forme d'une parabole complète :  $t = A + \frac{1}{k_{l_{stat}}} e + \frac{1}{k_{p_{stat}}} e^2$ , où  $k_{l_{stat}}$  et  $k_{p_{stat}}$  sont respectivement les constantes cinétiques linéaire et parabolique en régime stationnaire, fonctions des coefficients de transfert et de diffusion chimique et des concentrations d'équilibre aux interfaces des lacunes cationiques (voir en annexe A.2.1). Le tableau II.5 présente les résultats des différentes simulations effectuées en faisant varier le coefficient de transfert  $\alpha$ . Il compare les valeurs des constantes cinétiques  $k_p$  et  $k_l$  issues de l'ajustement d'une parabole complète sur chaque courbe simulée ( $k_{p_{sim}}$  et  $k_{l_{sim}}$ ) à celles issues de la résolution analytique dans le cas de l'hypothèse quasi-stationnaire ( $k_{l_{stat}}$  et  $k_{p_{stat}}$ ). Dans ce tableau on remarque que le cas n° 1 est le cas du paragraphe 3.2 où seule la diffusion cationique contrôle la cinétique d'oxydation, l'équilibre thermodynamique étant établi à l'interface métal/oxyde. Il correspond au cas limite  $\alpha \rightarrow \infty$ .

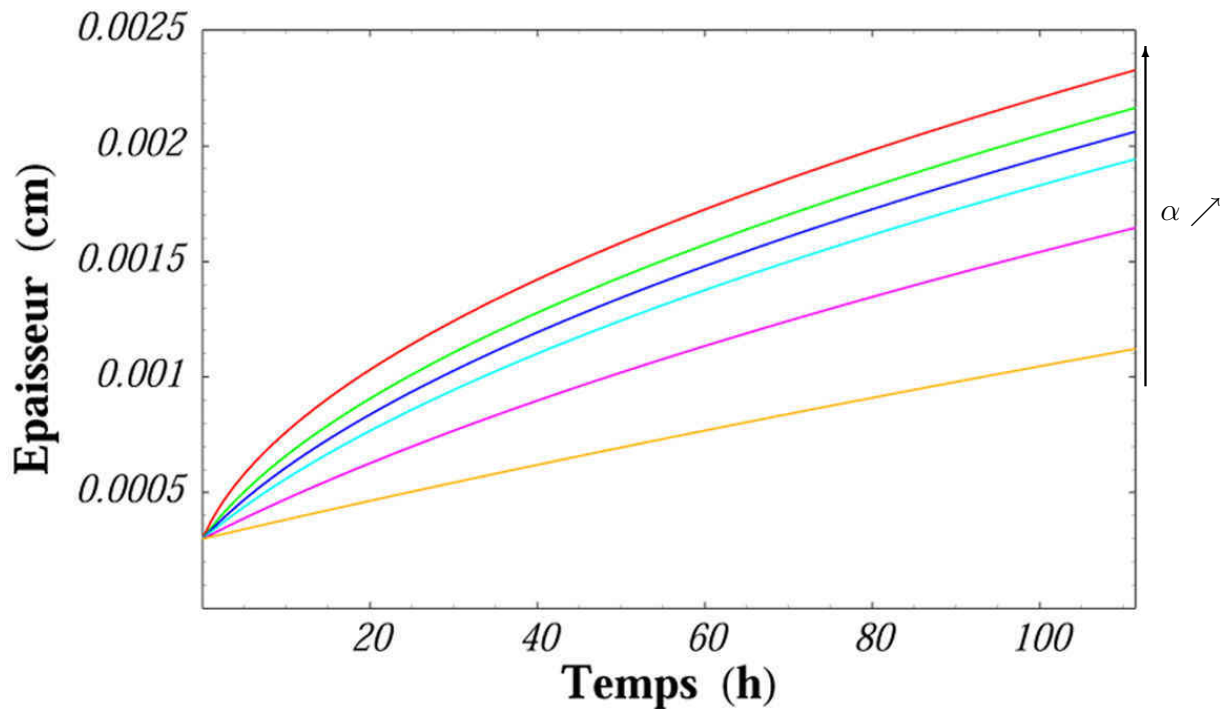


FIG. II.18 – Cinétiques de croissance de l'oxyde MO à 1000° C simulée en considérant différentes valeurs de coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde, les couleurs correspondent à celles du tableau II.5

On remarque dans le tableau II.5 que l'accord entre le  $k_p$  simulé et le  $k_p$  stationnaire est très bon pour l'ensemble des simulations. En revanche, cet accord est moins bon pour les  $k_l$ .



### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

---

L'écart entre la valeur de la constante cinétique linéaire simulée et la valeur stationnaire, pour chaque cas, est donné dans le tableau II.5. Cet écart diminue lorsque le coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde diminue, c'est-à-dire lorsque l'influence de la réaction interfaciale dans le processus global d'oxydation augmente. Une étude paramétrique a montré l'influence de la qualité de la discrétisation du système et du choix du pas de temps : plus les tranches de discrétisation sont petites en épaisseur, plus les valeurs calculées sont proches des valeurs stationnaires. Il en est de même pour le pas de temps. Cependant, ce sont des améliorations qui coûtent beaucoup en temps de calcul. Pour les cas présentés ici, la discrétisation du système est bien optimisée. En revanche, les écarts entre les constantes cinétiques linéaires des simulations et les valeurs stationnaires peuvent être réduits en diminuant le pas de temps. Par exemple, pour les cas n° 2 et 5, des tests ont été effectués avec un pas de temps égal à  $4,06 \cdot 10^{-4}$  secondes (au lieu de  $1,25 \cdot 10^{-3}$  secondes). On obtient alors un écart de 15,3 % pour le cas n° 2 ( $< 17,8$  %), et de 2,8 % pour le cas n° 5 ( $< 3,1$  %) pour les  $k_l$  par rapport aux valeurs stationnaires. La durée nécessaire aux calculs ne nous a pas permis de vérifier de façon plus poussée la convergence des résultats avec des valeurs décroissantes de pas de temps.

#### Evolution du profil de concentration des lacunes cationiques

Il est important de préciser que pour les six cas présentés dans ce paragraphe, la concentration initiale choisie en lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde est la concentration d'équilibre. Etudions l'évolution du profil de concentration de ces lacunes au cours de la simulation. Pour cela, nous nous intéressons par exemple au cas n° 4 ( $\alpha = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ ) pour lequel le rapport  $\frac{k_{p_{stat}}}{k_{l_{stat}}}$  vaut  $10^{-3} \text{ cm}$ . La figure II.19 présente le profil de concentration de lacunes cationiques pour les 10 puis 100 puis 1000 premières itérations de la simulation (10 itérations correspondent à  $1,25 \cdot 10^{-2}$  secondes) dans le référentiel de l'oxyde. On remarque que, partant d'un profil initial de lacunes cationiques linéaire avec à chaque interface la concentration d'équilibre, ce profil se courbe dans les premières itérations de la simulation, la concentration à l'interface métal/oxyde augmente à cause de l'obstacle que représente le coefficient de transfert. Puis entre les 600 et 700<sup>ème</sup> itérations, le profil apparaît de nouveau linéaire avec une concentration à l'interface métal/oxyde plus importante que la concentration d'équilibre et le reste sur la suite de la simulation. Ceci est illustré sur la figure II.20, sur laquelle on peut voir également que la concentration à l'interface métal/oxyde, notée  $X_{i_{eff}}$ , évolue avec le profil de concentration en diminuant régulièrement dans le temps. En annexe A.2.1, nous montrons que lorsque l'hypothèse de quasi-stationnarité est faite, il est possible de calculer la concentration stationnaire de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde  $X_{V_M i}^{stat}$  en fonction des coefficients de diffusion chimique des lacunes cationiques et de transfert à l'interface métal/oxyde et des concentrations d'équilibre de lacunes cationiques aux interfaces. On rappelle ici l'équation A.10 :

$$X_{V_M i}^{stat} = \frac{D_{V_M} X_{V_M s}^{eq} + \alpha e X_{V_M i}^{eq}}{D_{V_M} + \alpha e}$$

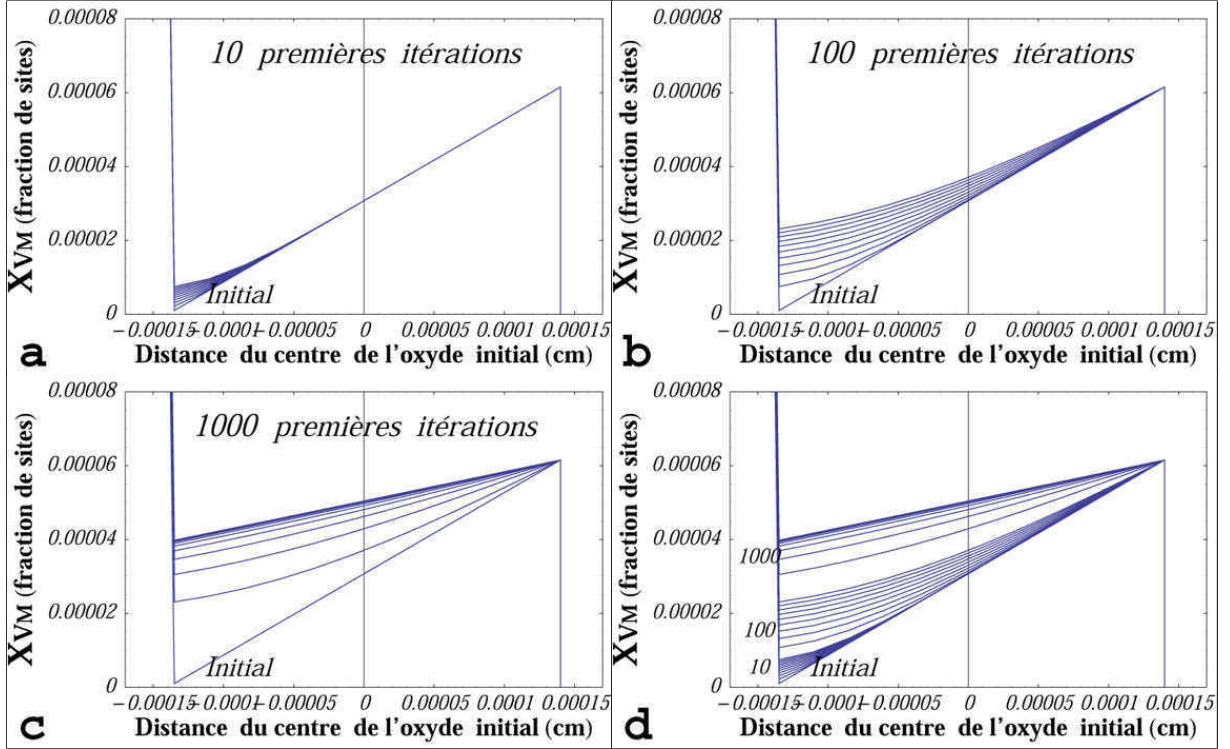


FIG. II.19 – Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour les premières itérations de la simulation de l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ C$  avec un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction de transfert à l'interface métal/oxyde :  $\frac{k_{pstat}}{k_{lstat}} = 10^{-3} \text{ cm}$ , (a) 10 premières itérations - (b) 100 premières itérations - (c) 1000 premières itérations - (d) 10, 100 et 1000 premières itérations

Où

- $X_{VMi}^{stat}$  est la fraction molaire stationnaire de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde
- $X_{VMi}^{eq}$  est la fraction molaire d'équilibre de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde
- $X_{VMs}^{eq}$  est la fraction molaire d'équilibre de lacunes cationiques à la surface de l'oxyde
- $e$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde
- $D_{VM}$  est le coefficient de diffusion chimique des lacunes cationiques dans l'oxyde
- $\alpha$  est le coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde

La figure II.21 compare la valeur de la concentration effective de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde  $X_{ieff}$  issue de la simulation à la valeur issue du calcul analytique dans le cas quasi-stationnaire  $X_{VMi}^{stat}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. On constate, pour la simulation, l'existence d'un stade transitoire correspondant aux 700 premières itérations (0,875 secondes) environ, puis la valeur rejoint celle de l'état quasi-stationnaire.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

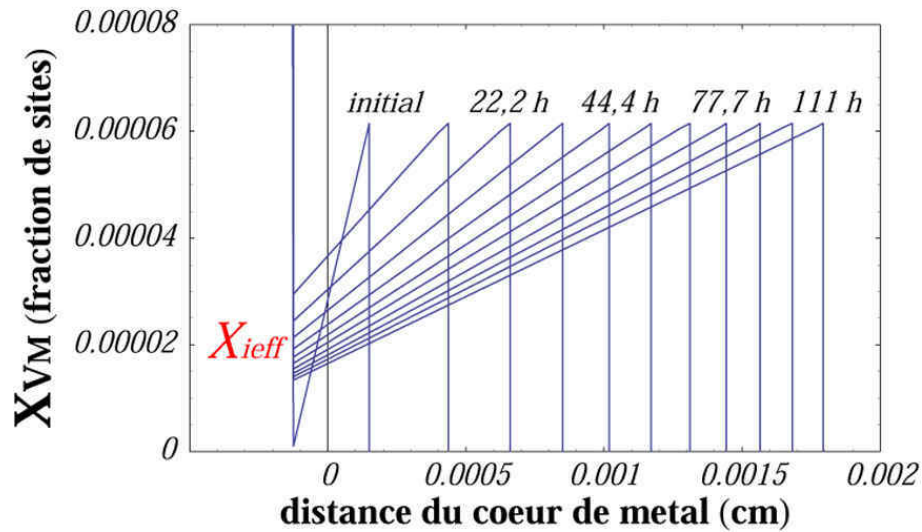


FIG. II.20 – Profil de concentration des lacunes cationiques dans le référentiel de l'oxyde pour différentes durées de simulation (10 fois au cours du calcul) pour l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ C$  avec un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction de transfert à l'interface métal/oxyde :  $\frac{k_{pstat}}{k_{lstat}} = 10^{-3} \text{ cm}$

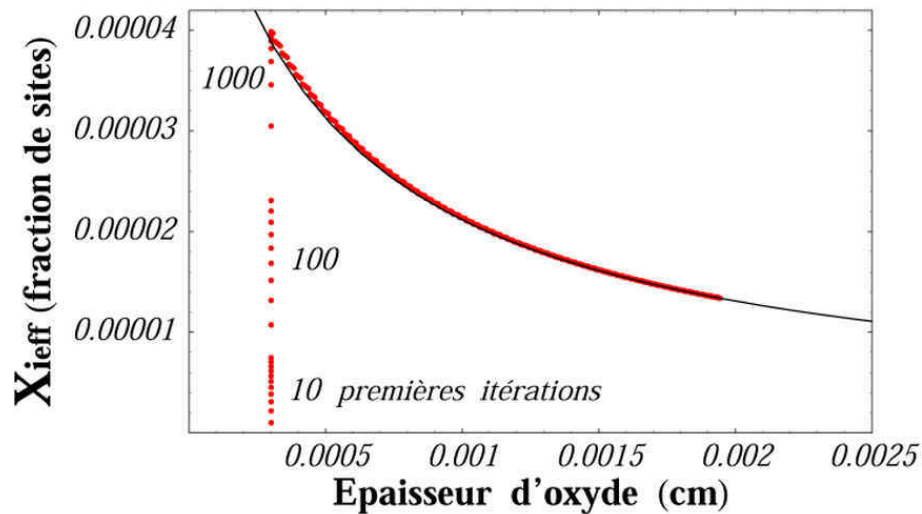


FIG. II.21 – Comparaison de la concentration effective de lacunes cationiques simulée à l'interface métal/oxyde (en rouge) avec celle calculée en faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (en noir)

Nous avons étudié la durée des états transitoires en fonction de la valeur du coefficient de transfert  $\alpha$ , ainsi que leur influence sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde (voir l'annexe B). Nous avons ainsi mis en évidence que :

- La durée du stade transitoire augmente lorsque le coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde diminue, c'est-à-dire lorsque le frein au transfert du métal est plus important ;
- Les états transitoires sont sans influence sur la cinétique globale d'oxydation ;
- Une erreur importante peut être faite sur l'évaluation de la constante cinétique parabolique à cause du faible gain en épaisseur d'oxyde et non pas à cause des états transitoires.

Le modèle EKINOX peut reproduire des cinétiques d'oxydation où plusieurs mécanismes contrôlent la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Nous avons illustré le cas de mécanismes mixtes :

- diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde
- transfert de métal à l'interface substrat/oxyde

Si le gain en épaisseur d'oxyde simulé n'est pas négligeable par rapport à l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde, les constantes cinétiques  $k_p$  et  $k_l$  simulées rejoignent les valeurs issues du calcul analytique dans le cas de l'hypothèse quasi-stationnaire. Cependant, le modèle EKINOX ne fait pas l'hypothèse de quasi-stationnarité, et permet ainsi d'étudier les états transitoires et d'évaluer leur influence sur la cinétique globale du processus d'oxydation. Pour tous les cas étudiés ici, le stade transitoire n'influe aucunement sur la cinétique d'oxydation globale.

En revanche, il est important de noter qu'une erreur importante peut-être faite sur les grandeurs caractéristiques d'une parabole complète  $k_p$  et  $k_l$ , qu'il s'agisse de simulations comme dans le cas présent ou de véritables expérimentations, lorsque que le gain en épaisseur d'oxyde, ou le gain de masse de l'échantillon dû à l'oxygène, est très faible (voir tableau B.2 et B.3 en annexe B) ; et ceci indépendamment de la durée de l'expérimentation, ou des états transitoires. Une attention importante doit ainsi être prêtée à l'évaluation des constantes cinétiques d'oxydation pour les faibles prises de masse.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

#### 3.4.2 Diffusions cationique et anionique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde

Etudions maintenant un cas plus complet, où la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est contrôlée à la fois par la diffusion des lacunes anioniques et cationiques à travers la couche ainsi que par le transfert de métal à l'interface métal/oxyde. Nous avons choisi pour ce calcul de considérer le même coefficient de diffusion pour les lacunes anioniques et cationiques et des concentrations d'équilibre aux interfaces identiques (comme dans le cas présenté au début du paragraphe 3.3). Le coefficient de transfert choisi est  $\alpha = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  (cas n° 4 du paragraphe précédent). Le tableau II.6 résume les paramètres d'entrée utilisés pour cette simulation.

Lacunes anioniques			Lacunes cationiques			
$D_{VO}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$X_{VOi}^{eq}$	$X_{VOs}^{eq}$	$D_{VM}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$X_{VMi}^{eq}$	$X_{VMs}^{eq}$	$\alpha$ ( $\text{cm.s}^{-1}$ )
$1,08 \cdot 10^{-7}$	$10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$

TAB. II.6 – Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ \text{C}$  avec le modèle EKINOX en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale

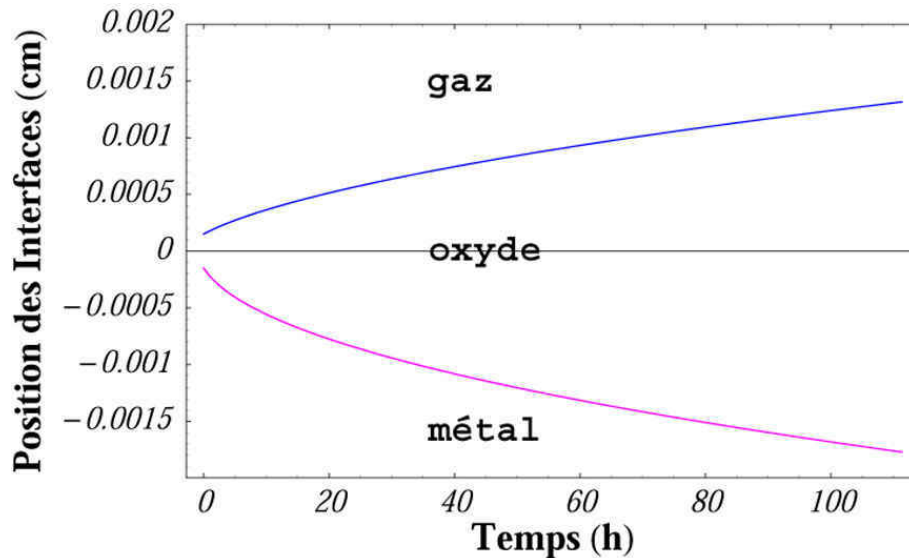


FIG. II.22 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ \text{C}$  en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale

Intéressons-nous en premier lieu au déplacement des interfaces. La figure II.22 représente l'évolution de la position des deux interfaces au cours du temps, dans le référentiel de l'oxyde. Comme attendu, les deux interfaces se déplacent, ce qui signifie que la croissance de l'oxyde a

lieu aux deux interfaces. Cependant, bien que la diffusion des lacunes cationiques et anioniques soient symétriques, le déplacement des interfaces n'est quant à lui pas symétrique, contrairement au même calcul avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique aux deux interfaces (figure II.12). Ceci est attribuable à la réaction de transfert à l'interface métal/oxyde qui diminue le flux de métal passant du substrat à l'oxyde et donc finalement la vitesse de croissance cationique de l'oxyde. Il s'ensuit alors une croissance anionique de l'oxyde (à l'interface métal/oxyde) plus rapide que la croissance cationique à la surface de la couche d'oxyde et donc un déplacement de l'interface métal/oxyde plus important que le déplacement de la surface.

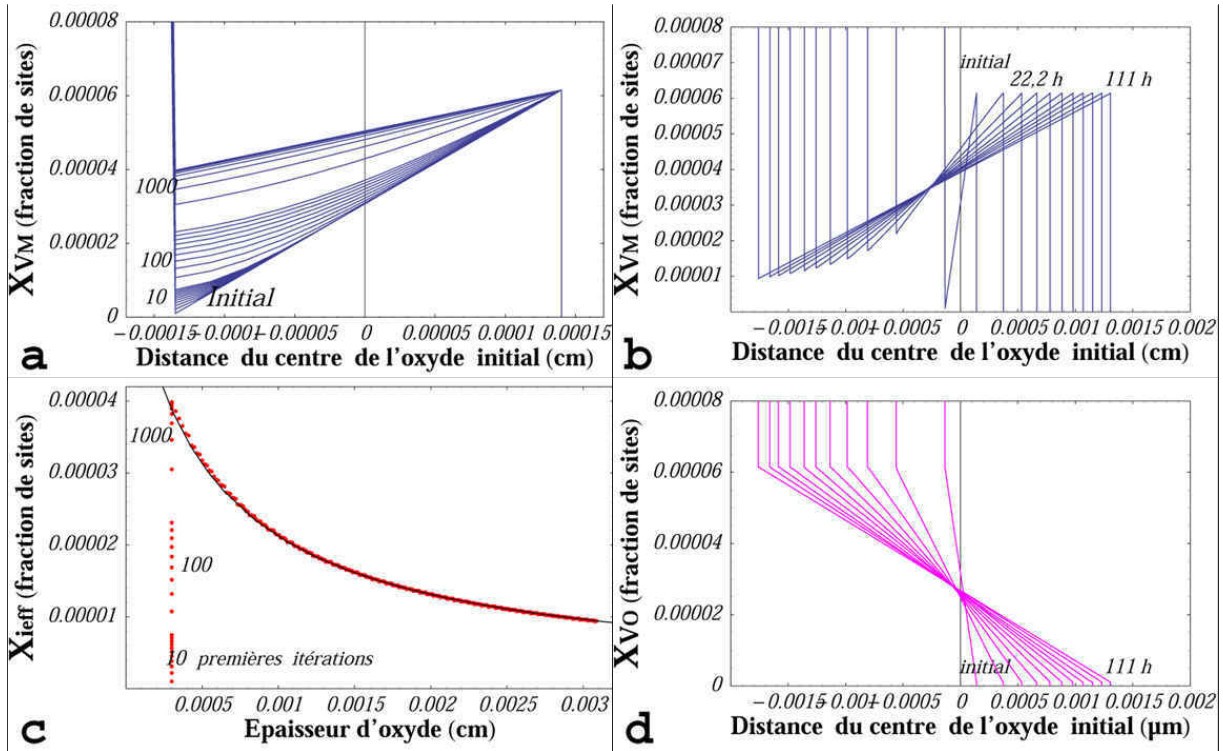


FIG. II.23 – Profil de concentration des lacunes dans le référentiel de l'oxyde pour la simulation de l'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^{\circ}\text{C}$  en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale, (a) Lacunes cationiques pour les 10, 100 et 1000 premières itérations - (b) Lacunes cationiques 10 fois au cours de la durée totale de la simulation - (c) Comparaison de la concentration effective de lacunes cationiques simulée à l'interface métal/oxyde (en rouge) avec celle calculée en faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (en noir) - (d) Lacunes anioniques 10 fois au cours de la durée totale de la simulation

L'évolution au cours de la simulation des profils de concentration des lacunes cationiques et anioniques est représentée sur la figure II.23. La figure II.23-a présente le profil de concentration des lacunes cationiques au début de la simulation, c'est-à-dire au cours des 1000 premières itérations (1,25 secondes). Ce profil est ensuite présenté sur la figure II.23-b pour dix temps régulièrement répartis au cours de la simulation. Comme dans le paragraphe précédent, on



### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

remarque que, partant d'un profil initial de lacunes cationiques linéaire avec à chaque interface la concentration d'équilibre, ce profil se courbe dans les premières itérations de la simulation et la concentration à l'interface métal/oxyde augmente. Puis le profil apparaît de nouveau linéaire avec une concentration de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde plus importante que la concentration d'équilibre. Une fois cette étape transitoire passée, le profil de lacunes cationiques reste linéaire au cours de la simulation et la concentration à l'interface métal/oxyde diminue. Cette concentration effective à l'interface métal/oxyde est égale à la valeur quasi-stationnaire calculée à partir des concentrations d'équilibre de lacunes cationiques aux deux interfaces et des coefficients de diffusion et de transfert. Ceci est illustré sur la figure II.23-c qui représente en rouge la concentration effective de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde et en noir la concentration attendue pour ces lacunes en faisant l'hypothèse de quasi-stationnarité (équation A.10). Le profil de concentration des lacunes anioniques reste lui aussi linéaire au cours de la simulation, les concentrations aux interfaces étant fixées à leurs valeurs d'équilibre par le calcul (figure II.23-d).

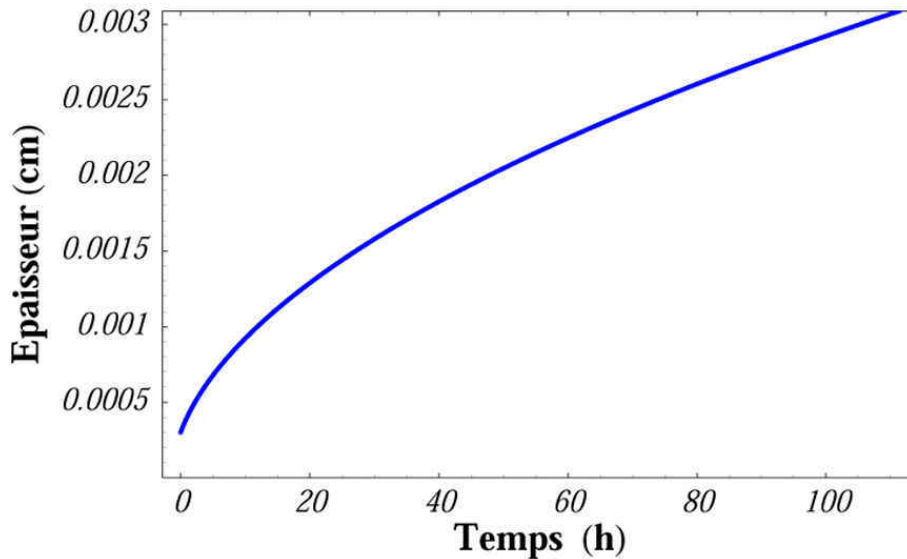


FIG. II.24 – Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000° C simulée en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale

La figure II.24 représente la cinétique de croissance de la couche d'oxyde dans les conditions de cette simulation. La solution analytique, dans le cas de l'hypothèse quasi-stationnaire, dans ces conditions de simulation est compliquée :

$$t = C e^2 + B e - A1 \ln(1 + A2 e) \quad (\text{II.29})$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde,  $t$  le temps et  $A1$ ,  $A2$ ,  $B$  et  $C$  sont des combinaisons de  $k_l$ ,  $k_{p_{cat}}$  et  $k_{p_{an}}$  [52] eux même dépendant des coefficients de diffusion chimiques des lacunes cationiques et anioniques et du coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde, ainsi que des concentrations d'équilibre des lacunes cationiques et anioniques aux interfaces (voir

annexe A.2.2). Nous pouvons donc calculer les valeurs des constantes  $A1$ ,  $A2$ ,  $B$  et  $C$  avec les paramètres de notre simulation. Nous trouvons :

$$A1 = 4794,89 \text{ s}$$

$$A2 = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 1,92.10^7 \text{ s.cm}^{-1} \longrightarrow \frac{1}{B} = 5,21.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$$

$$C = 3,84.10^{10} \text{ s.cm}^{-2} \longrightarrow \frac{1}{C} = 2,61.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Nous avons de plus vérifié l'importance du terme  $A1 \ln(1 + A2 e)$  par rapport à la somme du terme parabolique et du terme linéaire ( $C e^2 + B e$ ). L'évolution avec l'épaisseur de la couche d'oxyde du rapport de ces expressions est tracée sur la figure II.25. On remarque que ce rapport diminue lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente : il décroît de 0,41 pour l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde considérée ( $3 \mu\text{m}$ ), à 0,03 pour l'épaisseur de la couche d'oxyde atteinte à la fin de la simulation ( $30,9 \mu\text{m}$ ).

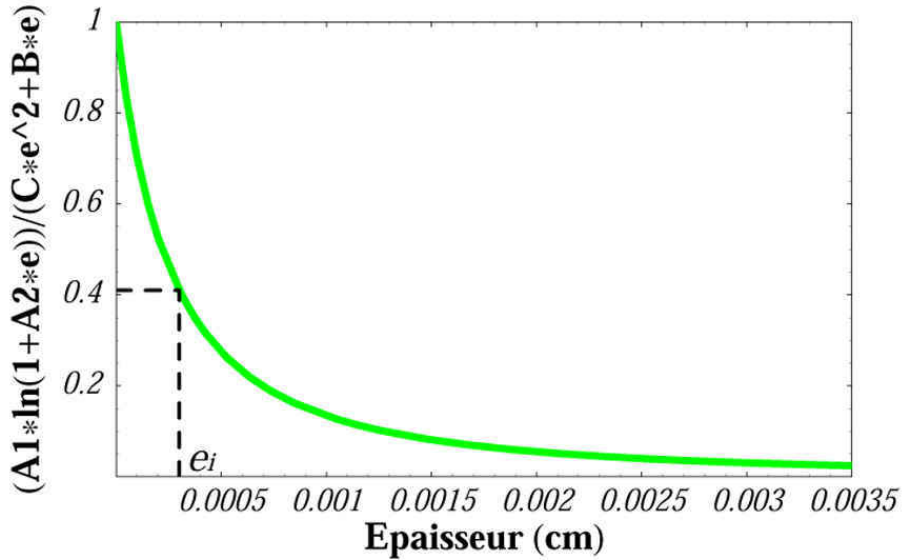


FIG. II.25 – Evolution du rapport des termes  $(A1 \ln(1 + A2 e))$  et  $(C e^2 + B e)$  de la solution analytique quasi-stationnaire [52] obtenue lorsque la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques et anioniques et le transfert de métal à l'interface métal/oxyde (équation II.29)

Pourtant, il semble que la courbe cinétique simulée soit d'allure parabolique. Nous avons donc essayé d'ajuster sur les points de la simulation deux types de loi analytique : une parabole simple ( $t = A + C e^2$ ) et une parabole complète ( $t = A + B e + C e^2$ ). La figure II.26 présente les résultats de ces deux essais. Il est évident que la parabole complète est l'expression analytique qui convient le mieux ici : D'une part parce que nous avons dans le cas simulé ici un contrôle partiel de la cinétique d'oxydation par la réaction interfaciale, il semble donc cohérent d'avoir un terme linéaire dans la loi cinétique, et d'autre part la figure II.26 montre que l'ajustement est alors meilleur aux temps courts. Nous ne prenons pourtant pas en compte



### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

le terme logarithmique dont l'importance n'est pas négligeable aux faibles épaisseurs d'oxyde. Les constantes cinétiques obtenues ainsi sont alors :

$$k_{p_{sim}} = \frac{1}{C} = 2,56.10^{-11} \text{ cm}^2.s^{-1}$$

$$k_{l_{sim}} = \frac{1}{B} = 8,47.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$$

Nous en concluons que le fait d'ajuster sur la cinétique d'oxydation une parabole complète dans le cas où la cinétique est contrôlée par la diffusion des anions et des cations et par des processus interfaciaux permet de déterminer correctement la valeur du  $k_p$ . En effet, l'écart obtenu entre la simulation et la valeur analytique quasi-stationnaire pour la constante cinétique parabolique est 1,9% dans ces conditions. L'évaluation du  $k_l$  paraît plus difficile.

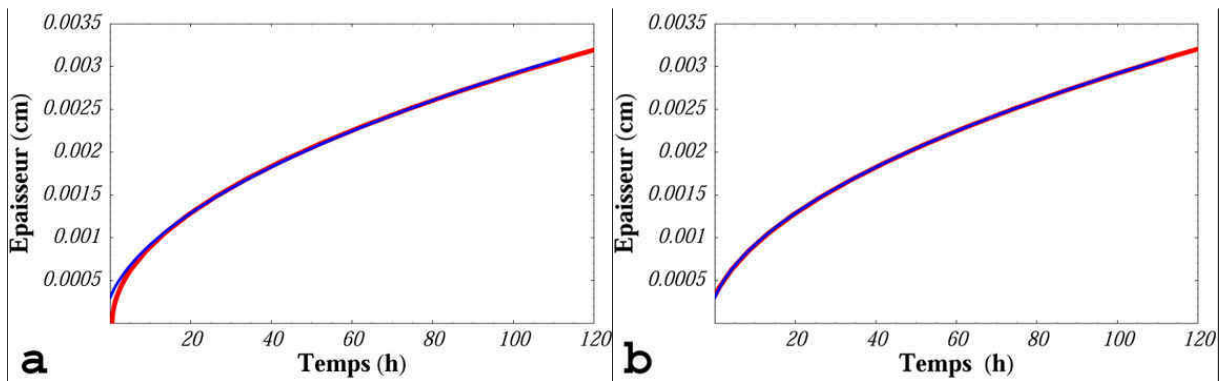


FIG. II.26 – Cinétique de croissance de l'oxyde MO à 1000°C simulée en considérant les diffusions des lacunes cationiques et anioniques symétriques ainsi qu'un contrôle partiel du processus d'oxydation par la réaction interfaciale (bleu) et comparaison avec les courbes ajustées sur les points simulés (rouge), (a) loi parabolique simple :  $t = A + C e^2$  - (b) loi parabolique complète :  $t = A + B e + C e^2$

Nous pouvons ainsi conclure que les lois analytiques déterminées en faisant l'hypothèse de quasi-stationnarité restent valables sur chaque sous-réseau indépendant. En effet, il nous est possible de déterminer la concentration quasi-stationnaire en lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde et de vérifier que la concentration effective lui est égale. En revanche, la loi analytique globale pour la croissance de la couche d'oxyde ne peut être déterminée simplement : les constantes cinétiques de croissance de l'oxyde ne sont plus des combinaisons simples des constantes cinétiques et thermodynamiques de l'oxyde, dans les cas où plusieurs mécanismes en série et en parallèle contrôlent la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Le modèle EKINOX permet de déterminer la cinétique de croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par des mécanismes variés, tels que la diffusion des lacunes anioniques et cationiques et le transfert de métal à l'interface substrat/oxyde. Il permet de plus d'évaluer les constantes cinétiques linéaires et paraboliques alors que les équations analytiques quasi-stationnaires sont complexes (voir en annexe A.2.3).

### 3.5 Traitement des lacunes dans le substrat

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que le modèle EKINOX peut calculer la cinétique de croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par plusieurs mécanismes simultanément, en parallèle (diffusion anionique et cationique) et en série (diffusion cationique et transfert de métal à l'interface substrat/oxyde). Les profils de concentration des différentes espèces ioniques dans l'oxyde peuvent également être suivis au cours des simulations et les états transitoires ainsi être étudiés. Nous allons maintenant nous intéresser au traitement des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde (cas de croissance cationique de l'oxyde) et illustrer les différentes hypothèses qui peuvent être faites sur leur devenir. En effet, elles peuvent être éliminées à l'interface métal/oxyde ou être injectées dans le substrat et y diffuser.

Afin d'illustrer le plus clairement possible les conséquences des différentes hypothèses pouvant être faites sur le traitement des lacunes, nous nous plaçons dans un cas où la cinétique d'oxydation n'est contrôlée que par la diffusion des lacunes cationiques dans l'oxyde. Nous nous intéressons à l'oxydation du nickel à haute température, la température choisie pour cet exemple est 1200°C. L'épaisseur initiale d'oxyde est de 3  $\mu\text{m}$  et le substrat a une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . Les paramètres d'entrée du calcul sont donnés dans le tableau II.7.

Métal		Oxyde		
$X_{V_{Ni}}^{eq}$	$D_{V_{Ni}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$X_{V_{Ni}}^{eq}$	$X_{V_{NiS}}^{eq}$	$D_{V_{Ni}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$3,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7,57 \cdot 10^{-7}$

TAB. II.7 – Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation du nickel à 1200°C avec le modèle EKINOX dans les conditions de la théorie de Wagner

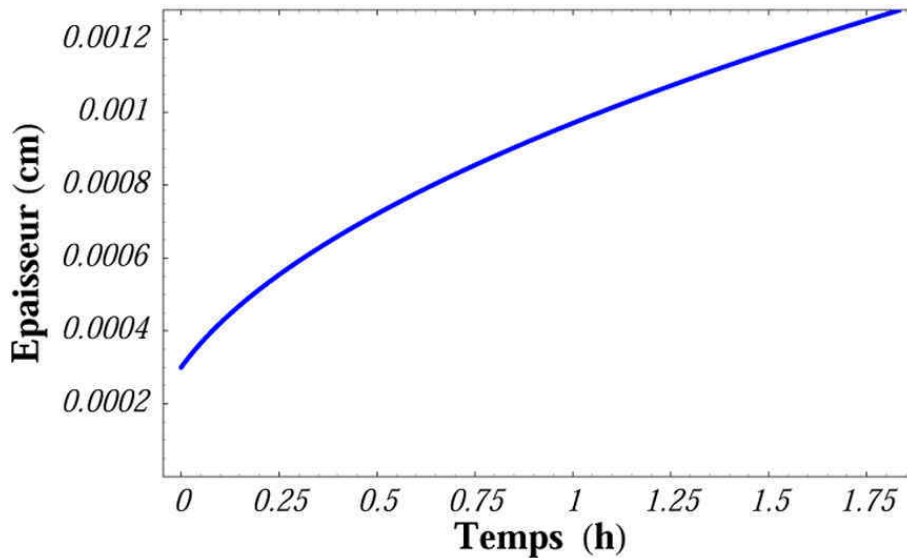


FIG. II.27 – Cinétique de croissance de l'oxyde de nickel à 1200°C simulée, contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

#### 3.5.1 Cinétique de croissance de la couche d'oxyde et déplacement des interfaces dans le référentiel de l'oxyde

Nous nous plaçons tout d'abord dans le **référentiel de l'oxyde** afin d'étudier la cinétique de croissance de la couche d'oxyde et le déplacement des interfaces dû à la croissance de l'oxyde.

La figure II.27 présente le gain en épaisseur d'oxyde en fonction du temps dans les conditions de cet exemple. Nous avons vérifié que cette cinétique d'oxydation simulée suit une loi parabolique simple ( $t = A + C e^2$ ). Le déplacement des interfaces au cours de la simulation est représenté sur la figure II.28. Elle montre que dans le référentiel de l'oxyde, seule la surface de l'oxyde se déplace. Ceci signifie que l'oxyde ne croît qu'à sa surface, comme attendu compte tenu des paramètres d'entrée utilisés pour la simulation : un contrôle de la cinétique d'oxydation uniquement par la diffusion des lacunes cationiques.

Ainsi, dans le référentiel lié au cœur du métal, si l'interface métal/oxyde se déplace, il ne s'agit en aucun cas d'une conséquence de la croissance de la couche d'oxyde, mais uniquement d'une conséquence du traitement des lacunes à l'interface métal/oxyde et dans le substrat.

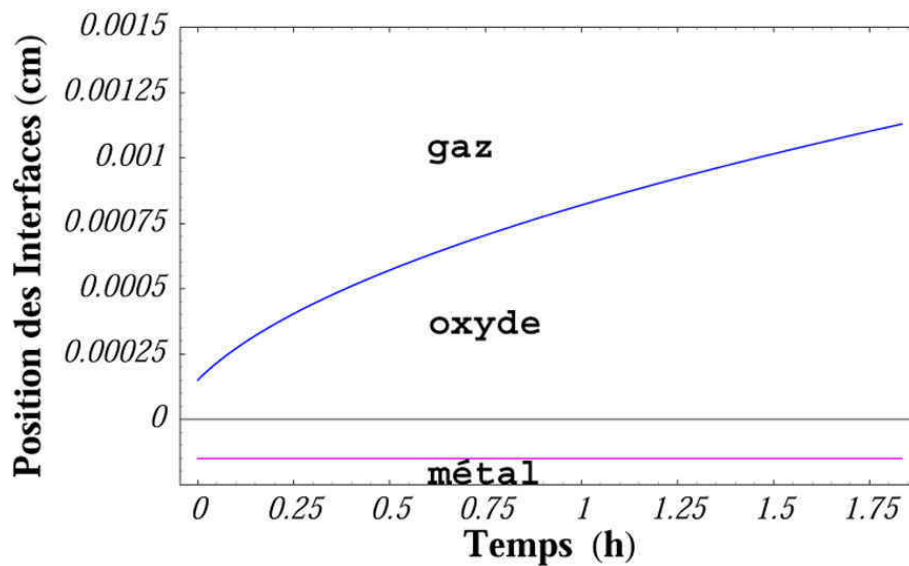


FIG. II.28 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel de l'oxyde, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde

Sur la base de cet exemple d'une croissance de la couche d'oxyde "purement cationique", nous étudions dans la suite les différentes hypothèses qui peuvent être faites sur le traitement des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde avec EKINOX :

- l'injection, dans le substrat, de la totalité des lacunes mises en jeu par la croissance de la couche d'oxyde par diffusion cationique

- l’injection d’une proportion constante de lacunes dans le substrat
- l’élimination des lacunes à l’interface métal/oxyde et dans le volume du substrat du fait de la présence d’une densité de dislocations pouvant constituer des puits de lacunes.

### 3.5.2 Injection de toutes les lacunes dans le substrat

La première hypothèse étudiée est l’injection dans le substrat de toutes les lacunes cationiques mises en jeu par la croissance cationique de la couche d’oxyde. Cette hypothèse signifie que toutes les lacunes créées par le départ d’un atome du métal vers l’oxyde sont conservées (figure II.3). La conservation de tous les sites du substrat et l’hypothèse d’un volume égal pour les lacunes métalliques et les atomes du substrat n’entraînent pas de récession du métal. Ainsi, dans le **référentiel du métal** également, l’interface métal/oxyde est fixe (figure II.29).

La figure II.30 présente le profil de concentration des lacunes dans le substrat pour différentes durées de simulation. Il apparaît clairement que la concentration des lacunes augmente de façon drastique dans le substrat. Les lacunes occupent plus de 20% des sites après 1,8 heures d’oxydation. Une telle concentration n’est pas réaliste et même impossible puisque la concentration d’équilibre de lacunes (en fraction molaire) dans le nickel au point de fusion est comprise entre  $0,2 \cdot 10^{-4}$  et  $190 \cdot 10^{-4}$  [50]. Cette première hypothèse faite sur le devenir des lacunes cationiques à l’interface métal/oxyde est donc très éloignée de la réalité.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

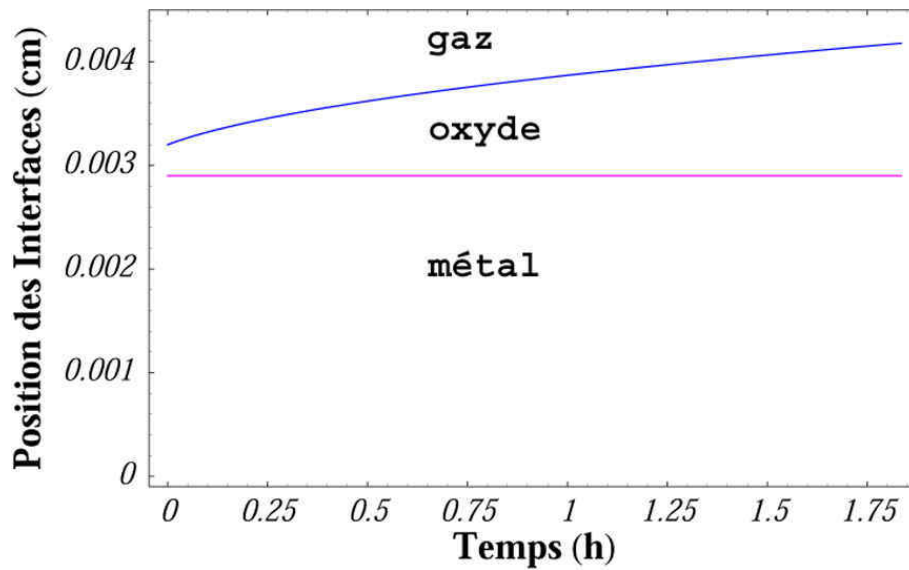


FIG. II.29 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200° C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat

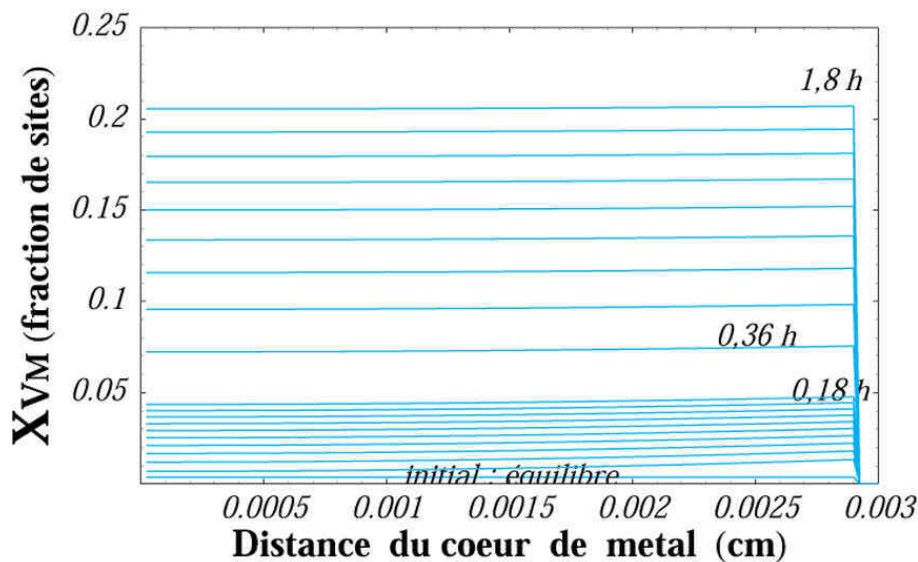


FIG. II.30 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200° C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat

### 3.5.3 Injection d'une proportion constante de lacunes dans le substrat

Une autre hypothèse testée quant au traitement des lacunes à l'interface métal/oxyde est l'injection d'une proportion constante du flux de lacunes qui arrive à l'interface métal/oxyde, dans le substrat. Dans l'exemple qui suit, la proportion de lacunes injectées choisie est 30%. Les autres lacunes sont éliminées sur l'interface métal/oxyde. Ceci entraîne donc une élimination de sites et la récession du substrat. La figure II.31 présente le déplacement, au cours du temps, des interfaces dans le référentiel du métal. Elle montre que, dans le référentiel du métal, l'interface métal/oxyde se déplace, entraînant avec elle le déplacement de la totalité de l'oxyde vers le cœur du métal. Ces mouvements d'interface sont comparés, sur la figure II.32, à ceux du cas précédent où la totalité des lacunes est injectée dans le substrat. Il est clair qu'à chaque instant, l'épaisseur d'oxyde est la même pour les deux hypothèses comparées : en effet, la force motrice pour la croissance de la couche d'oxyde ne change pas d'un cas à l'autre. Seule la position de la couche d'oxyde par rapport au cœur du métal varie.

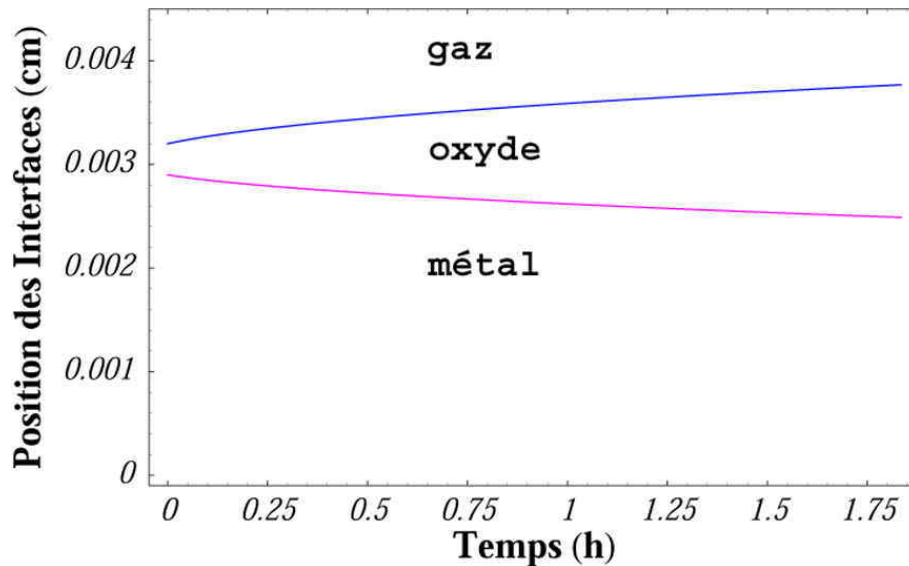


FIG. II.31 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection dans le substrat de 30% des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

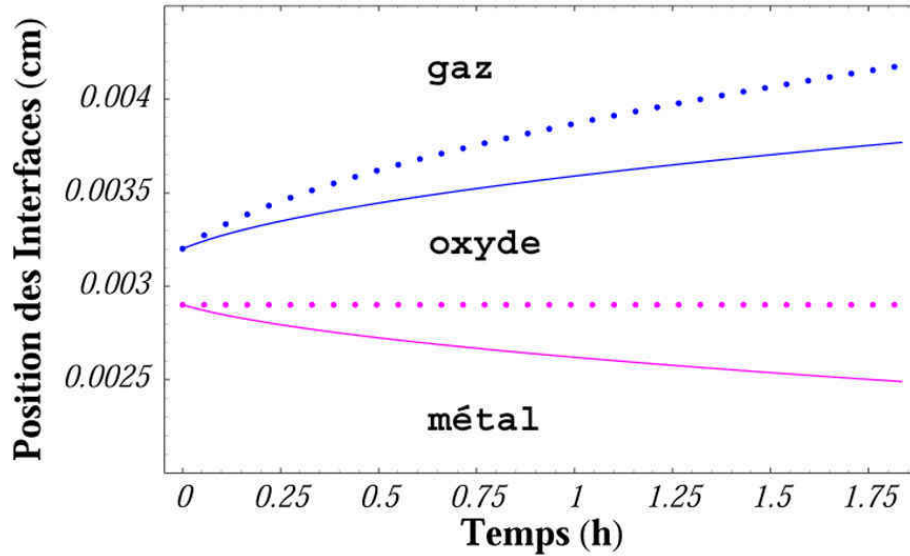


FIG. II.32 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200° C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection dans le substrat de 30% des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde (traits pleins) ou l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat (pointillés)

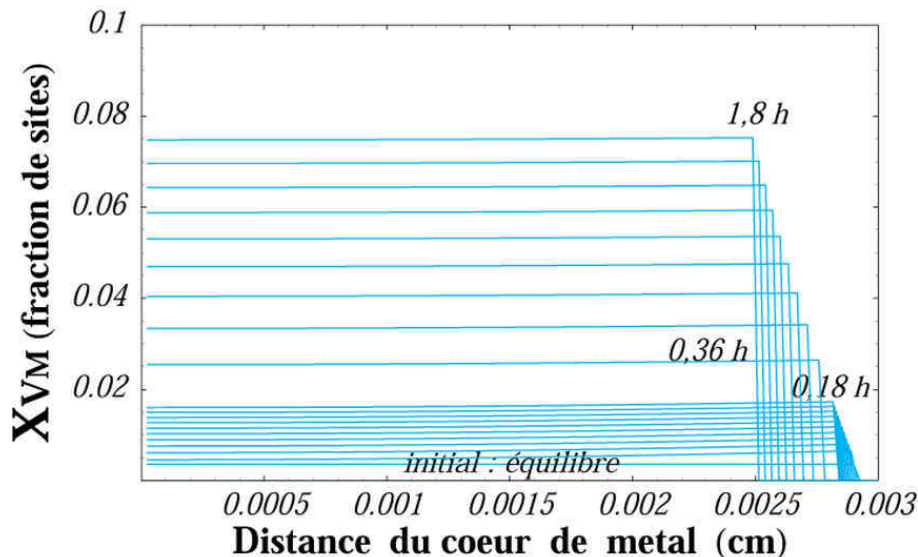


FIG. II.33 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200° C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'injection dans le substrat de 30% des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde



Le profil de concentration des lacunes métalliques au cours de la simulation est présenté sur la figure II.33. Son évolution est très semblable à celle du cas où toutes les lacunes sont injectées dans le substrat et il est possible de suivre la récession du métal par l'évolution de la position de l'interface métal/oxyde. La concentration de lacunes dans le substrat atteinte après 1,8 heures d'oxydation simulée est cette fois inférieure à 8%. Néanmoins, cette concentration est encore supérieure à la concentration de lacunes dans le nickel au point de fusion. Il est donc raisonnable de penser que si un tel taux de lacunes était injecté, un phénomène de coalescence des lacunes conduisant à la formation de cavités aurait lieu. Afin d'évoluer vers un traitement des lacunes plus réaliste nous avons modifié l'hypothèse sur le traitement des lacunes : au lieu de considérer une proportion constante de lacunes injectées et éliminées, nous abordons l'élimination des lacunes en considérant une densité de dislocations à l'interface métal/oxyde et dans le cœur du substrat.

### 3.5.4 Elimination des lacunes par un mécanisme faisant intervenir des dislocations

#### A l'interface métal/oxyde

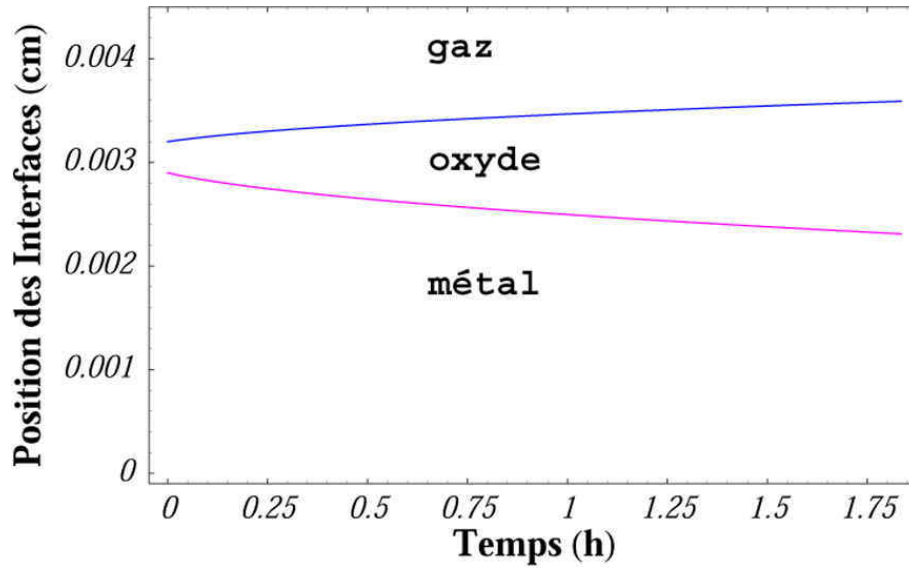


FIG. II.34 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200°C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Nous faisons en premier lieu l'hypothèse simple d'une densité de dislocations interfaciales  $\rho_{int}$ . Dans ce cas, la quantité de lacunes éliminées pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  est donnée par l'expression II.25 que nous rappelons ici :

$$\frac{\rho_{int}}{\Omega_{\text{métal}}} D_{V_M} (X_{V_M} - X_{V_M}^{eq}) X_M \Delta t$$



### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

---

Avec :

- $\rho_{int}$  la densité de dislocations interfaciales
- $\Omega_{m\acute{e}tal}$  le volume molaire du m\acute{e}tal
- $D_{V_M}$  le coefficient de diffusion des lacunes m\acute{e}talliques

Ainsi nous supposons, comme dans les cas pr\^ec\^edents, que le substrat ne pr\^esente aucun puits de lacunes en volume. La densit\^e de dislocations situ\^ees \^a l'interface m\acute{e}tal/oxyde choisie est une valeur \^elev\^ee :  $\rho_{int} = 10^{10} cm^{-2}$  [48], l'interface pouvant raisonnablement \^etre consid\^er\^ee comme un puits fort pour les lacunes compte tenu par exemple de la pr\^esence de dislocations de misfit entre le substrat et l'oxyde.

La figure II.34 pr\^esente le mouvement des deux interfaces, dans le r\^ef\^erentiel du m\acute{e}tal, au cours de la simulation dans ces conditions. Comme dans le cas pr\^ec\^edent, l'\^elimination d'une partie des lacunes cationiques arrivant \^a l'interface m\acute{e}tal/oxyde entra\^ene une r\^ecession de la surface de substrat, qui se traduit par un d\^eplacement de l'interface m\acute{e}tal/oxyde par rapport au c\^oeur du m\acute{e}tal, entra\^enant avec elle l'int\^egralit\^e de la couche d'oxyde.

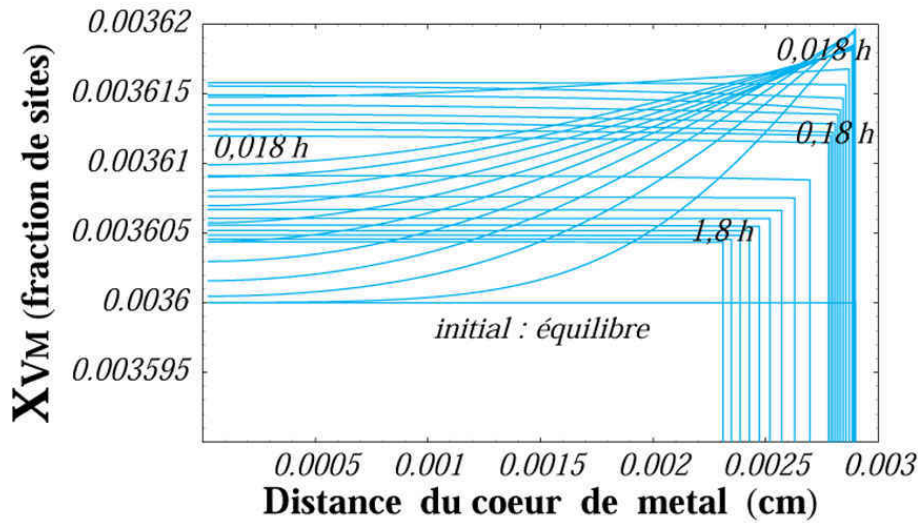


FIG. II.35 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à  $1200^{\circ}\text{C}$  en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

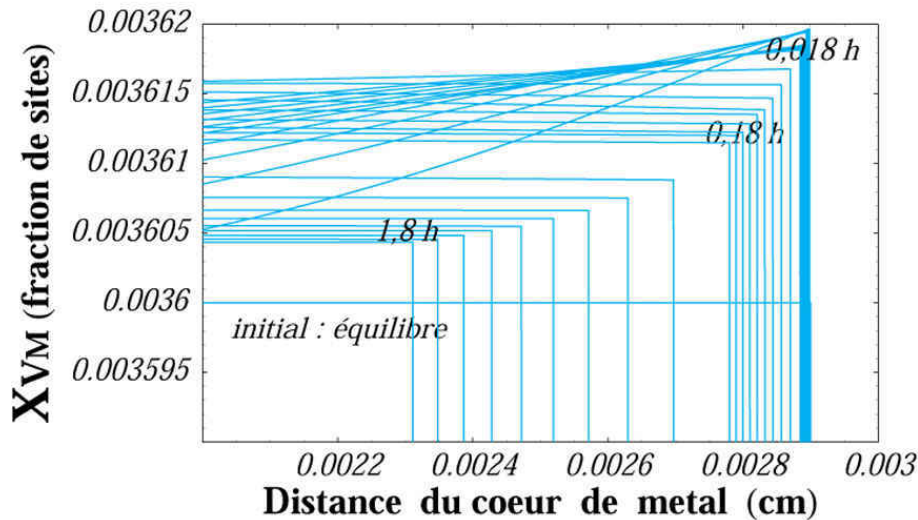


FIG. II.36 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, agrandi à proximité de l'interface métal/oxyde, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à  $1200^{\circ}\text{C}$  en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

Les figures II.35 et II.36 présentent le profil de concentration des lacunes métalliques, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation respectivement dans tout le substrat et autour de l'interface métal/oxyde. Dans ces conditions, l'évolution du profil de concentration des lacunes métalliques est plus complexe que dans les cas précédents. En effet, au début de la simulation, quand le flux de lacunes cationiques est le plus important, la densité de dislocations interfaciales n'est pas suffisante pour éliminer toutes les lacunes. Ainsi, des lacunes sont injectées dans le substrat, ceci se traduit par une augmentation de la concentration des lacunes métalliques dans le substrat, d'abord à l'interface métal/oxyde puis dans l'ensemble du métal car les lacunes diffusent sous l'effet de leur gradient de concentration. Ceci est illustré sur la figure II.37 qui présente le profil de concentration des lacunes métalliques pour le début de la simulation de croissance de la couche d'oxyde, c'est-à-dire pendant 0,018 heure d'oxydation (ou 65 secondes). Pour ces durées, la récession de la surface du métal n'est pas encore importante.

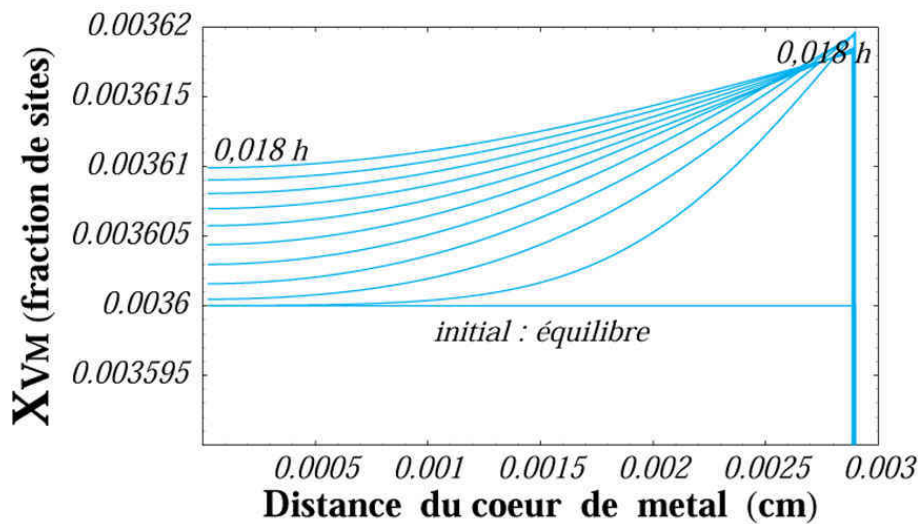


FIG. II.37 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour le début de l'oxydation (0,018 heures ou 65 secondes) du nickel à  $1200^{\circ}C$  en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Dans un second temps, la concentration à l'interface métal/oxyde diminue car le flux de diffusion des lacunes dans le métal est plus important que le flux d'arrivée des lacunes non éliminées sur l'interface par les dislocations. De plus, à cause de la croissance de la couche d'oxyde, le flux de lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde diminue. La densité de dislocations interfaciales devient alors suffisante pour éliminer ces lacunes. Ainsi, il y a moins de lacunes "entrantes" dans le substrat. Il s'en suit une inversion du gradient de concentration des lacunes dans le métal. En effet, les lacunes qui ont diffusé jusqu'au cœur du substrat, où la concentration devient supérieure à celle à proximité de l'interface métal/oxyde, reviennent vers

l'interface métal/oxyde pour y être éliminées. La figure II.38 présente ce changement d'allure du profil de concentration des lacunes métalliques entre 0,018 et 0,090 heures.

La diffusion des lacunes étant rapide et le flux de lacunes entrant dans le substrat devenu faible, le profil de concentration des lacunes dans le métal devient plat. La concentration des lacunes dans le substrat diminue ensuite uniformément au fur et à mesure de la croissance de la couche d'oxyde et s'accompagne d'une récession marquée du métal (figure II.35 et II.36).

Cette évolution complexe du profil de concentration des lacunes métalliques est due à l'absence de puits de lacunes dans le volume du substrat et à la présence d'un puits unique à l'interface métal/oxyde. Dans ce cas particulier, c'est la différence entre les valeurs de la densité de flux de lacunes entrant dans le substrat et de leur densité de flux de diffusion sous l'effet de leur gradient de concentration qui gouverne l'évolution du profil de concentration des lacunes dans le métal. Comme présenté au paragraphe 2.3, il est également possible dans le modèle EKINOX de considérer une densité de dislocations dans le volume du substrat. Ces dislocations sont des puits pour les lacunes. Dans le paragraphe suivant, nous illustrons le choix d'une densité de dislocations non uniforme dans le substrat.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

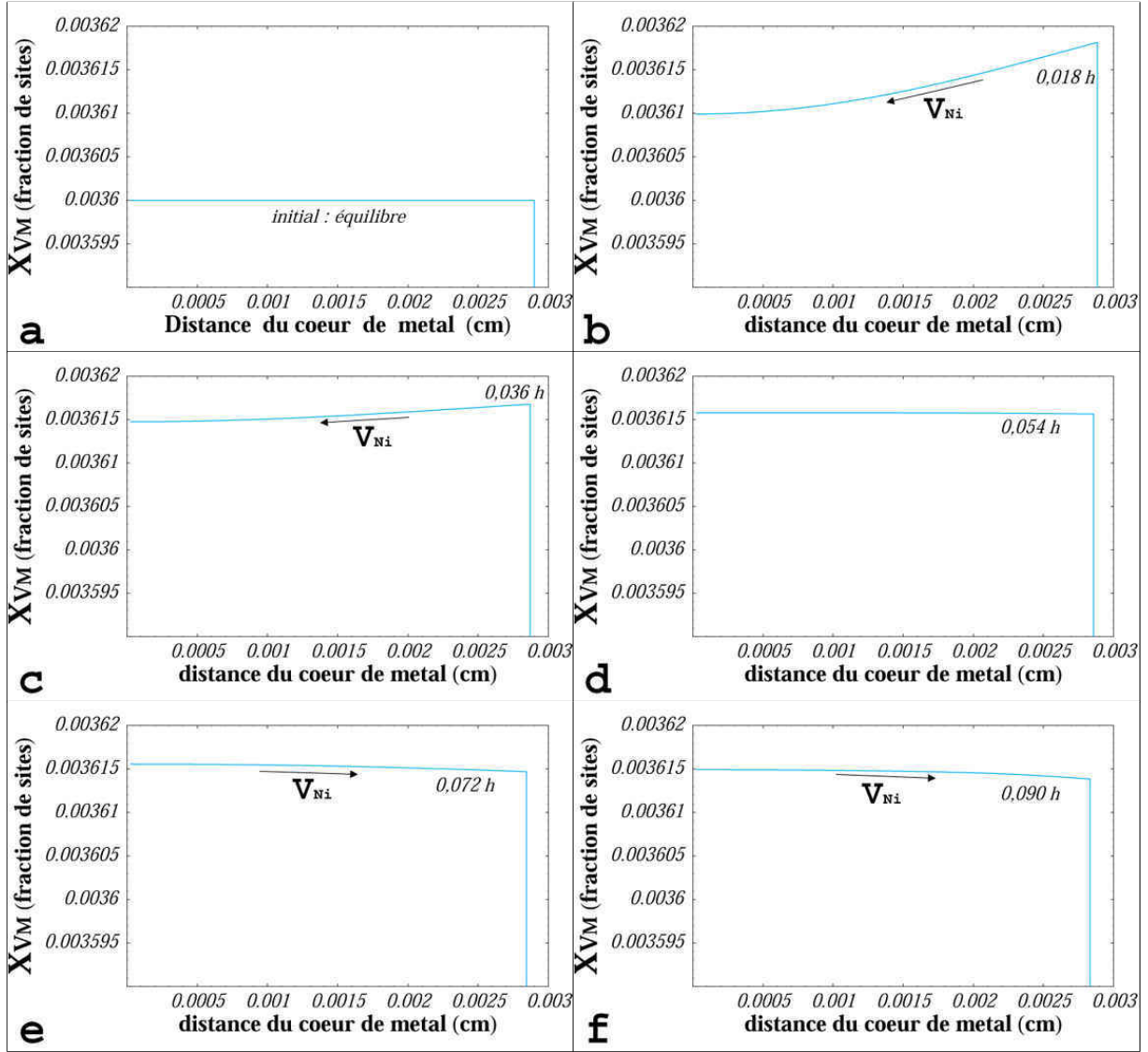


FIG. II.38 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour le début de l'oxydation (de 0,018 à 0,090 heures) du nickel à 1200° C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations interfaciales :  $\rho_{int} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

*A l'interface métal/oxyde et dans le volume du substrat*

Nous présentons maintenant un cas où non seulement les lacunes du substrat peuvent être éliminées à l'interface métal/oxyde par une densité de dislocations de misfit entre le substrat et la couche d'oxyde, mais également dans le volume du métal par des puits de lacunes représentés dans cet exemple par des dislocations. Nous traitons le cas d'une densité de dislocations volumique  $\rho_{vol}$  non uniforme dans le volume du métal : décroissante de la surface vers le cœur du substrat afin de rendre compte, par exemple, de l'effet de l'écroutissage du métal induit par le polissage mécanique lors de sa préparation. Un schéma de la distribution de la densité de dislocations dans le substrat est présenté sur la figure II.39. Nous avons choisi de considérer une densité de dislocations interfaciales identique au cas précédent, c'est-à-dire  $\rho_{int} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . La densité de dislocations volumique est égale à  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  en surface du substrat et à  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  au cœur. Elle décroît de  $10^8$  à  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  sur les cinq premiers micromètres du métal.

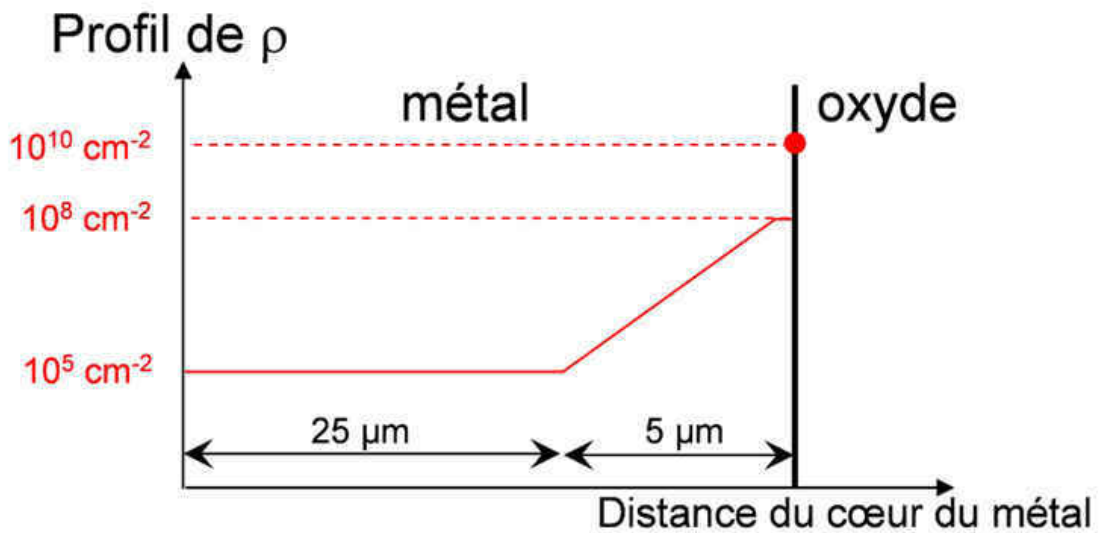


FIG. II.39 – Représentation schématique de la distribution de la densité de dislocations dans le volume du substrat

Le déplacement des interfaces dans ces conditions est présenté, dans le référentiel du métal, sur la figure II.40, en traits pleins, et comparé au cas où la totalité des lacunes est injectée dans le substrat. Cette fois encore, dans le référentiel du métal, l'interface métal/oxyde se déplace vers le cœur du substrat, entraînant avec elle l'intégralité de la couche d'oxyde, sous l'effet de l'élimination des lacunes à l'interface métal/oxyde et dans le volume du substrat.

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

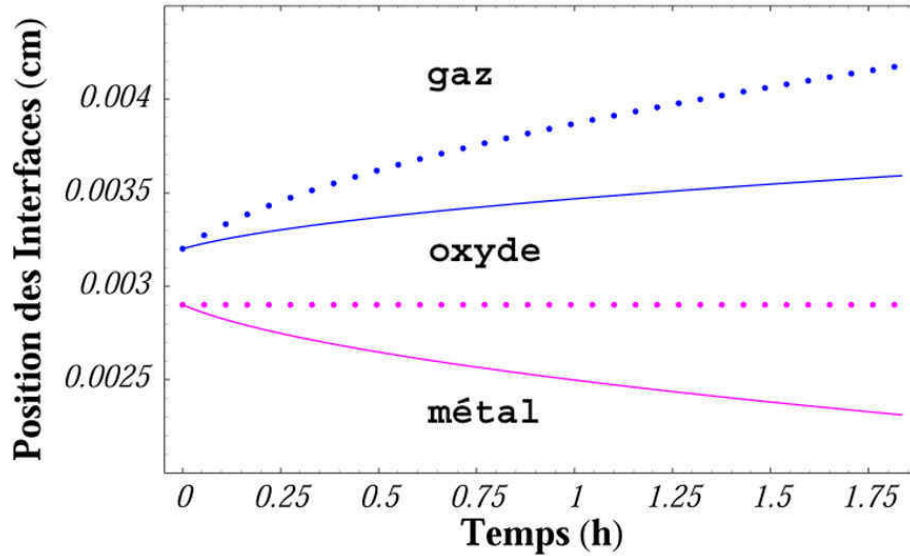


FIG. II.40 – Evolution de la position des interfaces métal/oxyde (rose) et oxyde/gaz (bleu), dans le référentiel du métal, en fonction du temps pour l'oxydation du nickel à 1200° C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes par un profil de densité de dislocations représenté sur la figure II.39 (traits pleins) ou l'injection de la totalité des lacunes dans le substrat (pointillés)

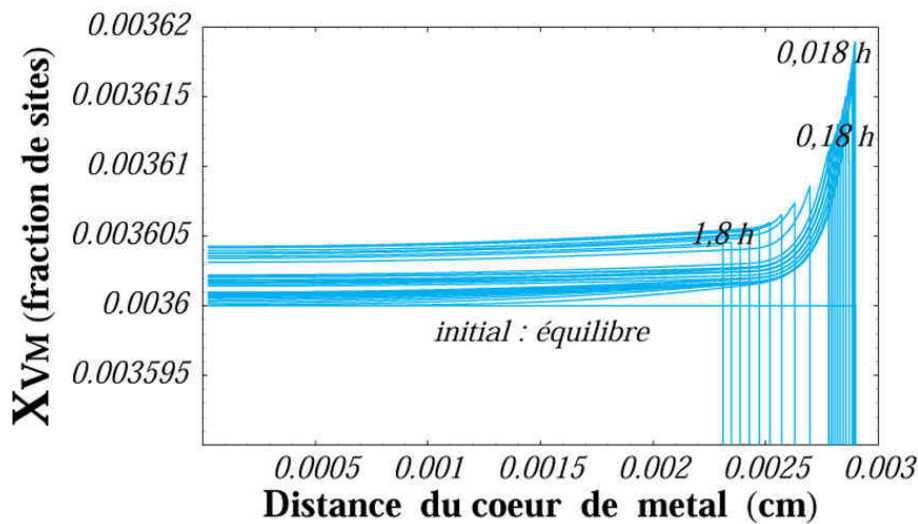


FIG. II.41 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à 1200° C en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes par un profil de densité de dislocations représenté sur la figure II.39



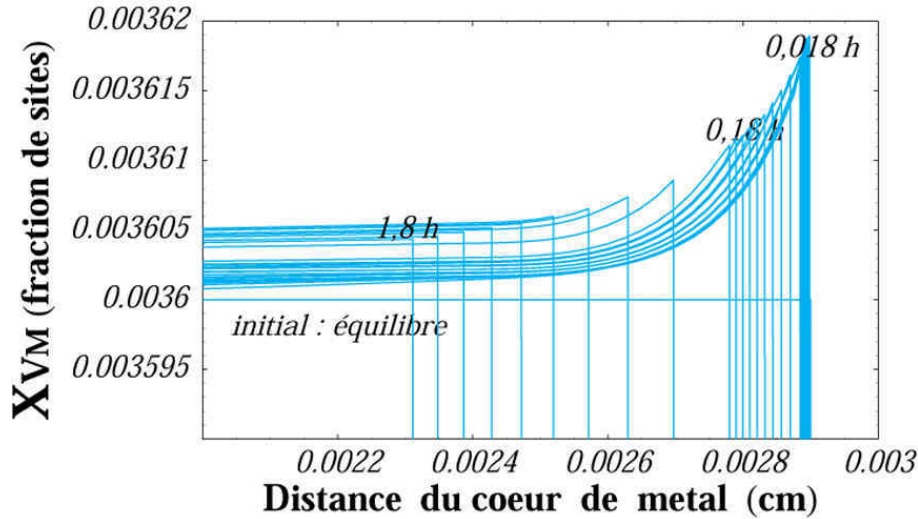


FIG. II.42 – Profil de concentration des lacunes métalliques dans le substrat, dans le référentiel du métal, agrandi à proximité de l'interface métal/oxyde, pour différentes durées de simulation pour l'oxydation du nickel à  $1200^{\circ}\text{C}$  en considérant la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde et l'élimination des lacunes par un profil de densité de dislocations représenté sur la figure II.39

Les figures II.41 et II.42 présentent le profil de concentration des lacunes métalliques, dans le référentiel du métal, pour différentes durées de simulation, obtenu avec la distribution de densité de dislocations présentée sur la figure II.39, respectivement dans tout le substrat et autour de l'interface métal/oxyde. Contrairement au cas d'un puits unique pour les lacunes à l'interface métal/oxyde, présenté au paragraphe précédent, la présence de puits pour les lacunes en volume dans le substrat empêche toute accumulation des lacunes au cœur du métal. Ainsi, on n'observe pas ici d'inversion du sens de diffusion des lacunes métalliques. En revanche, comme dans le cas précédent, il y a dans un premier temps augmentation de la concentration des lacunes métalliques à l'interface métal/oxyde, qui s'accompagne au fur et à mesure d'une augmentation de leur concentration dans le volume. Puis, sous l'effet de leur diffusion en volume et de leur élimination, la concentration de ces lacunes devient uniforme dans le métal, leur profil de concentration devient plat. Il s'en suit une diminution uniforme de la concentration des lacunes dans le substrat, sous l'effet des puits répartis en volume, au fur et à mesure de la croissance de la couche d'oxyde qui s'accompagne d'une récession marquée du métal.



### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

---

Le modèle EKINOX permet de faire différentes hypothèses sur le traitement des lacunes à l'interface métal/oxyde et dans le volume du substrat. Ces hypothèses sont :

- L'injection, dans le substrat, de la totalité des lacunes mises en jeu par la croissance de la couche d'oxyde par diffusion cationique
- L'injection d'une proportion constante des lacunes dans le substrat
- L'élimination des lacunes à l'interface métal/oxyde et dans le volume du substrat par une densité de dislocations.

Le caractère non-stationnaire d'EKINOX rend possible le suivi au cours du temps du profil de concentration des lacunes métalliques engendré par ces différentes hypothèses.

Les calculs montrent que les deux premières hypothèses sont drastiques et peu réalistes puisqu'elles entraînent une concentration de lacunes dans le substrat supérieure à la valeur au point de fusion du métal. On peut imaginer qu'une coalescence des lacunes en cavités aurait lieu avant d'atteindre ces teneurs irréalistes au cœur même du substrat. En revanche, la dernière hypothèse, que l'on considère une densité de dislocations interfaciales seule ou une densité de dislocations en volume, semble tout à fait raisonnable et rend compte de la croissance parabolique de la couche d'oxyde entraînant une diminution de la densité de flux de lacunes cationiques arrivant à l'interface métal/oxyde. Alors la concentration des lacunes dans le substrat n'augmente pas continûment et on observe une tendance au retour à la concentration d'équilibre. On imagine ainsi aisément que la légère surconcentration des lacunes par rapport à la valeur d'équilibre peut entraîner la coalescence de certaines lacunes et la formation de cavités dans le substrat dans le cas d'oxydation des deux faces d'un échantillon [50] facilitant ainsi le retour à la concentration d'équilibre.

Après cette revue des différents mécanismes que peut prendre en compte le modèle EKINOX pour la croissance d'une couche d'oxyde, nous allons le comparer à des résultats expérimentaux.

### 3.6 Comparaison des résultats numériques avec des résultats expérimentaux d'oxydation du nickel

Nous choisissons d'appliquer EKINOX au cas bien documenté de l'oxydation du nickel à haute température et de comparer les résultats des calculs aux résultats expérimentaux de Peraldi [53]. Le choix des températures élevées permet a priori de s'affranchir des effets de diffusion par les court-circuits : la température retenue est  $1200^{\circ}\text{C}$ . A cette température, la cinétique d'oxydation du nickel suit une loi parabolique due à un contrôle par la diffusion des cations à travers la couche. Nous nous plaçons donc dans ces conditions pour simuler la croissance de la couche de NiO. Les paramètres d'entrées utilisés pour les simulations, calculés à partir des données de Mrowec [51], sont présentés dans le tableau II.8.

1200°C		
$D_{V_{Ni}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$X_{V_{Ni}i}^{eq}$	$X_{V_{Ni}s}^{eq}$
$7,57 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$

TAB. II.8 – Paramètres d'entrée pour simuler l'oxydation du nickel à  $1200^{\circ}\text{C}$  sous oxygène avec le modèle EKINOX

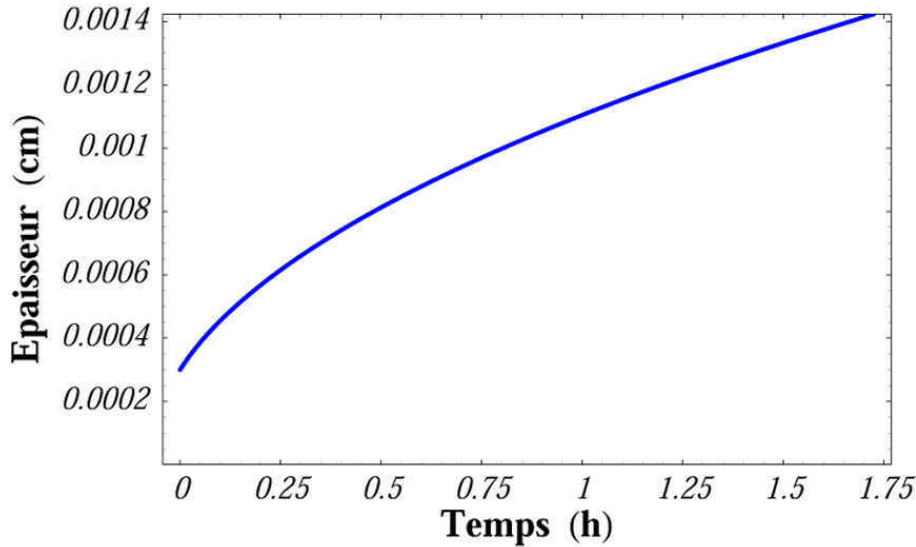


FIG. II.43 – Cinétique de croissance de l'oxyde de nickel, à  $1200^{\circ}\text{C}$  dans l'oxygène, simulée avec EKINOX, contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde

Compte tenu des paramètres retenus pour la simulation, la constante cinétique parabolique stationnaire calculée d'après la théorie de Wagner est :  $k_{p_{stat}} = 3,32 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

La courbe d'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde simulée est présentée sur la figure II.43.

La constante cinétique parabolique obtenue en ajustant une parabole sur la courbe simulée est :

$$k_{p_{sim}} = 3,11 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

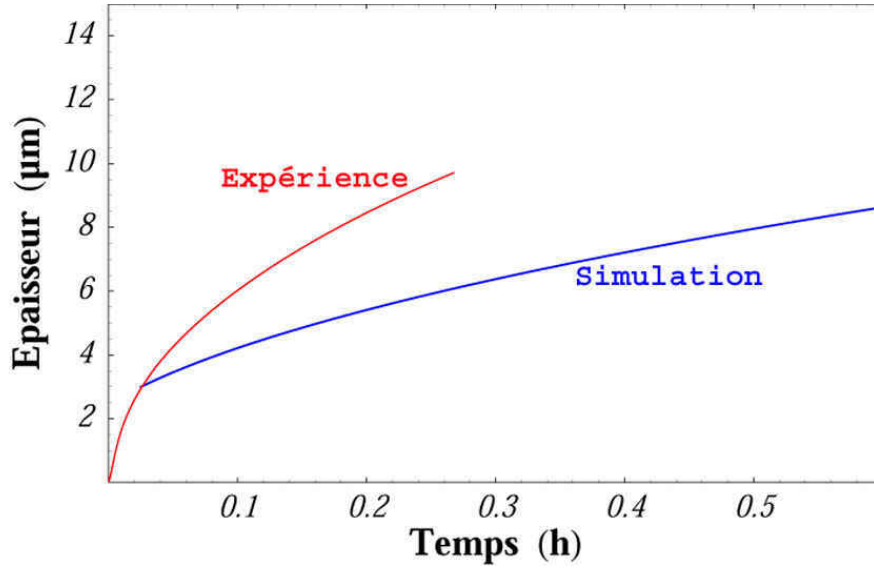


FIG. II.44 – Comparaison des cinétiques de croissance de l'oxyde de nickel, à 1200°C dans l'oxygène, simulée d'après les données de Mrowec [51] et expérimentale [53]

La comparaison du gain en épaisseur d'oxyde simulé et expérimental obtenu par Peraldi [53] est présentée sur la figure II.44. L'épaisseur initiale d'oxyde pour la simulation est 3 µm. Ainsi, nous avons réalisé un décalage dans le temps de la courbe simulée afin que la courbe expérimentale et la courbe simulée soient concordantes pour une épaisseur d'oxyde de 3 µm. Il apparaît clairement sur la figure II.44 que la cinétique expérimentale d'oxydation du nickel à 1200°C est plus rapide que la cinétique simulée. En effet, la constante cinétique mesurée par Peraldi pour l'oxydation du nickel dans ces conditions est :  $k_{pexp}^m = 2,04.10^{-3} mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$  soit  $k_{pexp} = 9,70.10^{-10} cm^2.s^{-1}$  La conversion des  $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$  en  $cm^2.s^{-1}$  est réalisée d'après les données de Peraldi :

$$0,145 mg.cm^{-2} \leftrightarrow 1 \mu m \text{ d'épaisseur moyenne de NiO} \quad (II.30)$$

La constante cinétique parabolique expérimentale est donc presque trois fois supérieure à la constante cinétique parabolique simulée et à celle issue de la loi analytique stationnaire pour les paramètres utilisés. Il semble donc que l'écart que nous observons entre les résultats simulés et expérimentaux soit dû au choix des paramètres d'entrée du modèle. Nous les modifions donc de la façon suivante :

D'après le modèle de Wagner, lorsque la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde, la constante cinétique parabolique s'exprime simplement en fonction du coefficient de diffusion chimique des lacunes et de la différence de leur concentration d'équilibre aux deux interfaces [10], nous rappelons ici l'équation II.4 :

$$k_p = 2 D_{V_{Ni}} \left( X_{V_{Ni}s}^{eq} - X_{V_{Ni}i}^{eq} \right)$$

où

- $D_{V_{Ni}}$  est le coefficient de diffusion chimique des lacunes cationiques dans NiO
- $X_{V_{Ni}s}^{eq}$  et  $X_{V_{Ni}i}^{eq}$  sont les concentrations en lacunes cationiques respectivement à la surface et à l'interface métal/oxyde

Ainsi, en considérant le  $k_p$  expérimental calculé par Peraldi et en gardant les concentrations d'équilibre calculées d'après Mrowec [51], nous pouvons déterminer le coefficient de diffusion chimique ajusté des lacunes cationiques dans NiO qui permettra de simuler la cinétique expérimentale d'oxydation du nickel à 1200°C. La valeur que nous avons ainsi obtenue et les paramètres d'entrée de la nouvelle simulation sont présentés dans le tableau II.9.

$k_{p_{exp}}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{V_{Ni}}^{ajusté}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$X_{V_{Ni}i}^{eq}$	$X_{V_{Ni}s}^{eq}$
9,70.10 <sup>-10</sup>	2,43.10 <sup>-6</sup>	2.10 <sup>-5</sup>	2,2.10 <sup>-4</sup>

TAB. II.9 – Paramètres d'entrée modifiés pour simuler l'oxydation du nickel à 1200°C sous oxygène avec le modèle EKINOX

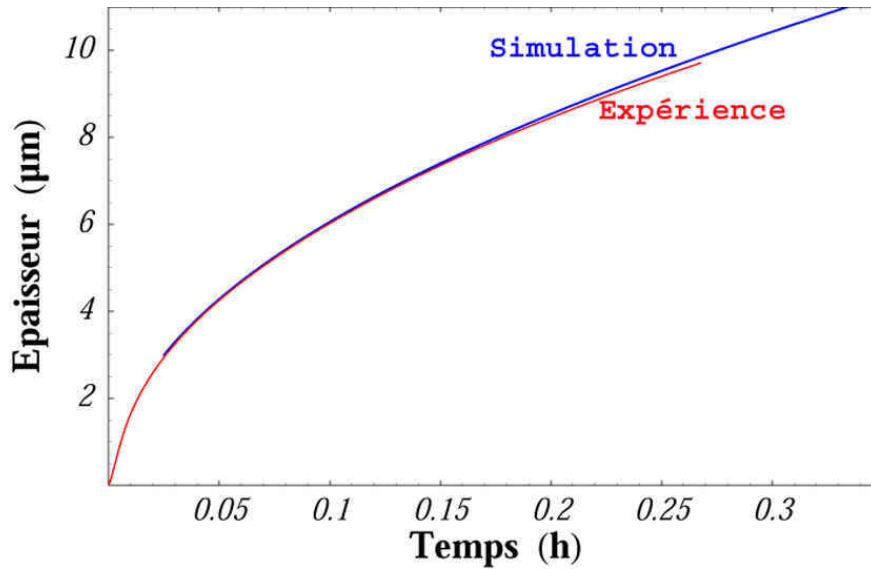


FIG. II.45 – Comparaison des cinétiques de croissance de l'oxyde de nickel, à 1200°C dans l'oxygène, simulée avec de nouveaux paramètres et expérimentale [53]

La comparaison des courbes cinétiques expérimentale et simulée dans ces conditions est présentée sur la figure II.45. Nous observons cette fois un très bon accord entre la cinétique d'oxydation du nickel à 1200°C expérimentale et la cinétique simulée.

A partir de cette comparaison, nous pouvons conclure que :

- Le modèle EKINOX reproduit parfaitement la cinétique d'oxydation du nickel à 1200°C, à condition de considérer des paramètres d'entrée le permettant (c'est-à-dire d'ajuster le coefficient de diffusion comme pour l'exemple ici).

### 3. Résultats des simulations numériques de croissance d'une couche d'oxyde

---

- Les résultats expérimentaux de Peraldi [53] et de Mrowec [51] ne sont pas en parfait accord à 1200°C. Tous deux ont pourtant étudié l'oxydation d'échantillons de nickel de très haute pureté, à haute température sous 1 bar d'oxygène. Les différences peuvent venir de la différence de protocole de préparation des échantillons : ceux de Peraldi ont subi un traitement de recuit avant d'être oxydés.

La comparaison des résultats expérimentaux et numériques d'oxydation du nickel à 1200°C montre que le modèle EKINOX peut très bien reproduire des cinétiques d'oxydation expérimentales. Dans les conditions choisies pour la comparaison, la diffusion par les court-circuits de l'oxyde influe peu, l'équilibre thermodynamique est établi aux deux interfaces et la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche d'oxyde. En effet, l'oxydation du nickel à haute température suit les conditions de la théorie de Wagner, conduisant à une croissance parabolique de la couche d'oxyde. Nous avons observé au paragraphe 3.2 que le modèle EKINOX est tout à fait valide sur le cas simple de la théorie de Wagner. Ainsi, dans le cadre de la comparaison des résultats expérimentaux et de simulation présentée ici il ne s'agit pas réellement d'une confrontation du modèle EKINOX aux résultats expérimentaux mais plus d'une comparaison des résultats publiés par Peraldi [53] et Mrowec [51]. En effet, nous avons observé qu'en calculant les paramètres d'entrée du modèle à partir des données de Mrowec [51], nous ne reproduisons pas la cinétique d'oxydation expérimentale de Peraldi [53], mais qu'en modifiant ces paramètres d'entrée, les résultats numériques et expérimentaux devenaient similaires. Si l'écart entre les résultats de Mrowec et ceux de Peraldi est dû à la différence de préparation des échantillons, on peut émettre l'hypothèse que la prise en compte de deux cinétiques de transfert à l'interface métal/oxyde différentes pour les deux types de préparation pourrait permettre de rendre les deux études concordantes.

## 4 Conclusion

Le modèle numérique EKINOX, développé au cours de ce travail de thèse, peut donc prendre en compte de nombreux mécanismes pour simuler la croissance d'une couche d'oxyde et traiter conjointement les évolutions de l'oxyde et du substrat. En effet, il permet de traiter les cas simples de la croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques ou anioniques à travers la couche d'oxyde, ainsi que les cas mixtes d'un contrôle par la diffusion des lacunes cationiques et anioniques, ou d'une croissance en partie contrôlée par la réaction de transfert du métal à l'interface métal/oxyde. Dans tous les cas, EKINOX permet de retrouver les lois analytiques simples lorsqu'elles existent pour les états stationnaires et a ainsi été validé. Par son approche numérique, ce modèle peut, de plus, calculer les cinétiques d'oxydation de métaux lorsque les lois analytiques n'existent pas ou sont complexes, comme pour le cas traité au paragraphe 3.4.2. Son caractère non stationnaire permet en outre d'étudier les régimes transitoires d'oxydation ainsi que l'évolution des profils de concentration des différentes espèces **dans l'oxyde** et **dans le substrat** au cours du temps. En effet, nous pouvons étudier les conséquences, sur la concentration en lacunes dans le métal, de différentes hypothèses possibles sur le traitement des lacunes à l'interface métal/oxyde et dans le substrat. De plus, ce caractère non stationnaire autorise la simulation de l'oxydation d'échantillons de taille finie, contrairement aux modèles existants souvent limités à l'étude de l'oxydation d'échantillons semi-infinis. De même, l'influence de l'évolution des conditions d'oxydation telles que la température ou la composition du milieu oxydant peut être étudiée grâce à la levée de l'hypothèse quasi-stationnaire. On espère ainsi une meilleure robustesse des extrapolations de très longues durées des résultats d'oxydation obtenus en laboratoire.

## 5 Limitations du modèle EKINOX

Le modèle numérique EKINOX, bien que déjà capable de prendre en compte des mécanismes mixtes de croissance d'une couche d'oxyde pour calculer les évolutions des profils de concentrations des espèces de l'oxyde et du substrat sous-jacent, et d'en déduire la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, est limité sur un certain nombre de points. Par exemple :

- La diffusion des espèces et des défauts par les court-circuits de l'oxyde n'est pas prise en compte. Elle permettrait d'étudier l'influence de l'évolution de la microstructure des couches d'oxyde sur leur cinétique d'oxydation ;
- EKINOX ne traite qu'un seul type de défauts ponctuels que sont les lacunes ;
- Seule l'oxydation d'un métal pur M peut être simulée actuellement ;
- Le transport des espèces dans l'oxyde est écrit de façon simplifiée, en faisant intervenir le coefficient de diffusion chimique des espèces et leur gradient de concentration à travers la couche ;

## 6. Perspectives

---

- L'oxyde dont on simule la croissance grâce au modèle EKINOX est le plus simple possible : il s'agit de l'oxyde MO ;
- La croissance de couches d'oxyde multiples n'est pas prise en compte à ce stade de développement ;
- Le modèle EKINOX ne traite que la croissance d'une couche d'oxyde initialement présente (d'épaisseur initiale  $e_i$ ), il ne traite pas le cas d'une surface métallique nue.

## 6 Perspectives

### 6.1 Diffusion par les court-circuits de l'oxyde

Afin de prendre en compte l'évolution de la microstructure au cours du temps, entraînant aux températures intermédiaires une diminution de la cinétique d'oxydation, la diffusion des espèces par les court-circuits de l'oxyde peut être rapidement prise en compte dans le modèle EKINOX.

Tout d'abord, les coefficients de diffusion des lacunes cationiques et anioniques seront réécrits sous la forme d'un coefficient de diffusion volumique homogène  $D_{eff}$  selon l'équation proposée par Hart [27] et déjà détaillée au paragraphe 1.1.3. Il s'agit d'une loi de mélange entre les coefficients de diffusion en volume  $D_{vol}$  et par les joints de grains  $D_{jdg}$  :

$$D_{eff} = f D_{jdg} + (1 - f) D_{vol}$$

L'évolution de la taille des grains, dans le temps, entrainera l'évolution de la densité de joints de grains. On s'appuiera pour cela sur le modèle proposé par Perrow *et al.* [29] qui ont considéré une croissance parabolique des grains (équations II.12 et II.13), ainsi que sur celui de Smeltzer *et al.* [28] qui considèrent une évolution exponentielle de la fraction  $f$  (équation II.11). L'utilisation de ces deux modèles et leur comparaison nous permettra de suivre les variations de la constante cinétique parabolique du processus d'oxydation en fonction de l'évolution de la microstructure de la couche d'oxyde.

Afin de compléter cette méthode de traitement du transport des espèces par les court-circuits de l'oxyde, nous pourrions également envisager de considérer un gradient de taille de grain dans l'oxyde. En effet, il semble cohérent que les grains les plus "anciens" soient plus gros. Dans ce cas, une densité de court-circuits plus importante serait imposée à proximité de la (ou des) interface(s) de croissance, soit en choisissant un gradient initial de taille de grain  $g(0)$ , soit en choisissant une constante cinétique de croissance des grains  $k$  fonction de la distance de l'interface de croissance de l'oxyde.

Cependant, si ces écritures simples d'un coefficient de diffusion volumique moyen permettent de rendre compte de l'influence globale des court-circuits sur la cinétique d'oxydation, elles ne

permettent pas de reproduire les profils de concentration issus de la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interface métal/oxyde via des court-circuits et qui donne lieu à la formation d'une couche d'oxyde duplex. En considérant simplement un coefficient de diffusion élevé pour l'oxygène on ne peut pas reproduire les profils de concentrations obtenus pour  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  lors de l'oxydation séquencée d'échantillons de fer pur à  $400^\circ\text{C}$  (voir figure III.34, chapitre III, paragraphe 5.2). Pour reproduire le profil de concentration du traceur de la deuxième séquence ( $^{18}\text{O}$  dans ce cas) il faudrait, par exemple, simuler l'entrée de l'oxygène quasi-instantanément à une certaine distance à l'intérieur de la couche d'oxyde.

### 6.2 Oxydation préférentielle d'un élément d'alliage

Des simulations de l'oxydation d'un alliage A-B formant préférentiellement une couche d'oxyde AO permettront de suivre l'évolution des profils de concentration des deux espèces métalliques dans le substrat. Le caractère non stationnaire d'EKINOX est ici indispensable.

En considérant également la dissolution d'oxygène dans le substrat, un couplage avec un logiciel de thermodynamique rendra possible la prévision de l'oxydation interne de l'élément le plus noble et des phénomènes de breakaway. Ce couplage permettra également de re-calculer à chaque pas de temps les concentrations d'équilibre aux interfaces et les coefficients de diffusion des différentes espèces.

### 6.3 Passage à deux dimensions

Simuler la croissance d'une couche sur deux dimensions permettra tout d'abord de rendre plus efficace la prise en compte du transport des espèces par les court-circuits de l'oxyde. Ceci permettra de plus d'étudier l'oxydation à proximité des bords des échantillons. Un couplage mécanique est également envisagé.



---

## Chapitre III

# Oxydation isotherme du fer à basse température

---



## 1. Revue des connaissances sur l'oxydation du fer dans la gamme de température 100-570°C

---

Nous étudions dans ce chapitre l'oxydation du fer, pris comme matériau modèle des aciers faiblement alliés envisagés pour la réalisation des conteneurs de déchets radioactifs. La littérature comporte peu de données sur l'oxydation du fer dans la gamme de température concernée par la phase de corrosion sèche des conteneurs en entreposage, c'est-à-dire de 100 à 400°C.

L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes d'oxydation du fer à basse température (< 570°C) afin de modéliser la croissance de la couche d'oxyde dans ces conditions. En effet, pour faire des prévisions à long terme du comportement du fer en oxydation, les données nécessaires pour paramétrer un modèle du type d'EKINOX concernent les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde, sa cinétique de croissance, sa microstructure, l'évolution de la taille des grains, ...

Dans ce chapitre, sont présentés, tout d'abord une revue bibliographique sur l'oxydation du fer pur à basse température (100-570°C), puis le matériau utilisé et les techniques expérimentales employées pour caractériser les couches d'oxyde (cinétiques de croissance et microstructures) sont décrits. Ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux sont exposés et discutés avant une proposition de mécanisme pour la croissance de la couche d'oxyde de fer pour des températures de 300 à 400°C.

### 1 Revue des connaissances sur l'oxydation du fer dans la gamme de température 100-570°C

Dans la gamme de températures considérée, c'est à dire inférieures à 570°C, deux des oxydes de fer sont stables à pression atmosphérique : la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). En effet, la wüstite ( $\text{FeO}$ ) n'est stable qu'aux températures plus élevées comme le montre le diagramme de phase des oxydes de fer représenté sur la figure III.1. Dans ce chapitre, les températures inférieures à 570°C seront appelées "basses températures" et on designera par "hautes températures" celles supérieures à 570°C.

La magnétite  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  présente une structure spinelle inverse dans laquelle les ions oxygène occupent les sites d'un réseau cubique faces centrées. 24 des 48 sites octaédriques et tétraédriques disponibles dans cette structure sont occupés lorsque  $\delta = 0$ . Le sous-réseau cationique est présenté sur la figure III.2 où ne sont représentés que les cations mobiles [55, 56]. Ce sous-réseau consiste en un arrangement en trois dimensions des cellules  $\alpha$  et  $\beta$  représentées sur la figure III.2 par des tétraèdres. Les cations en site tétraédriques sont positionnés sur les sommets des tétraèdres (non représentés sur la figure III.2). Dans la cellule  $\alpha$ , un cation tétraédrique occupe le centre du tétraèdre et aucun site octaédrique n'est occupé. Ces sites octaédriques sont représentés par les cratères au centre de chaque face du tétraèdre de la cellule  $\alpha$  (figure III.2). Dans la cellule complémentaire  $\beta$ , le centre du tétraèdre est inoccupé et les sites octaédriques sont occupés par des cations (figure III.2). Dans cette structure, la diffusion des cations est

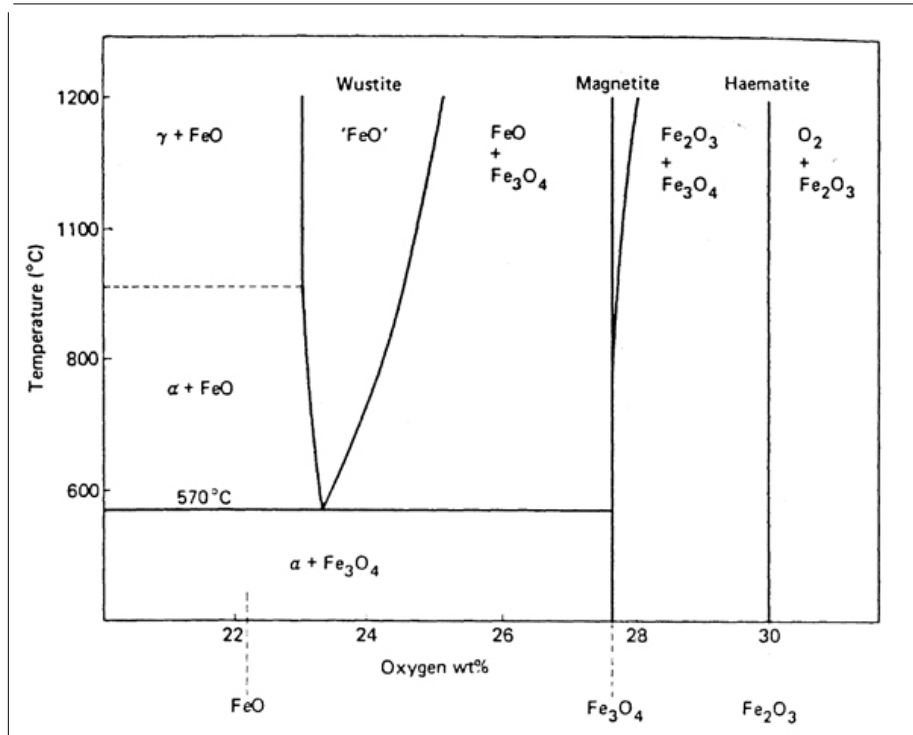


FIG. III.1 – Diagramme de phases des oxydes de fer, d'après Birks *et al.* [54]

entièrement due aux cations sur les sites octaédriques [55], ceci correspond à la situation à basse température [56]. En effet, Dieckmann *et al.* [57] ont mis en évidence que les cations tétraédriques sont immobiles aux températures inférieures à 700°C.

A haute température (900-1400°C), Dieckmann et Schmalzried [58, 59] ont montré qu'aux basses pressions partielles d'oxygène, le mécanisme de diffusion des cations est interstitiel ( $\delta < 0$ ) alors qu'aux hautes pressions partielles d'oxygène, il est lacunaire. Atkinson *et al.* [60] ont montré que ce modèle est encore valable à 500°C.

L'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) présente une structure rhomboédrique. Les ions oxygènes forment une structure hexagonale compacte, avec les ions ferriques en sites interstitiels. Etant donné le peu de défauts que présente cette structure, sa cinétique de croissance est très lente.

### 1.1 Microstructures des couches d'oxyde de fer formées à basse température

Hussey *et al.* [26] ont observé lors de l'oxydation du fer à 550°C sous 1 bar d'oxygène, la formation d'une fine couche d'hématite sur une couche duplex de magnétite. Des cavités sont présentes dans la moitié supérieure de la couche de magnétite. La partie interne de cette couche duplex est plus fine que la partie externe et présente des cavités colonnaires entre les grains et à l'interface entre les deux zones. Pour les deux parties les grains sont colonnaires de taille équivalente. La couche d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en surface est formée de grains équiaxes et a une épaisseur de quelques grains seulement. Elle ne présente pas de porosité. La magnétite formée sous flux de  $\text{CO}_2$  pur à la même température présente une microstructure similaire [26],

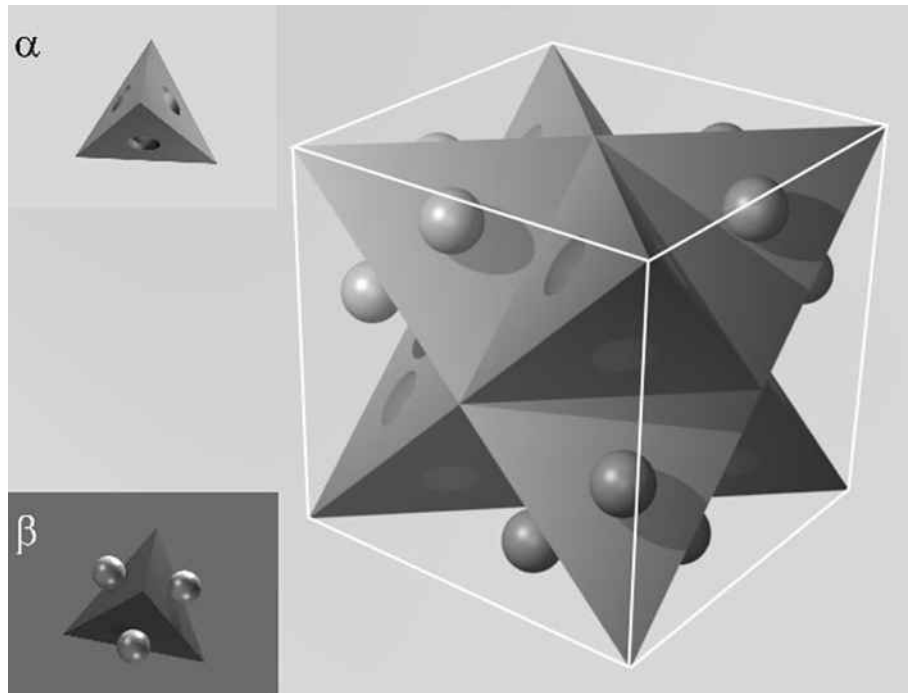


FIG. III.2 – Structure du sous-réseau cationique de la magnétite, d'après Bataillon *et al.* [55]

l'hématite ne se forme pas dans ces conditions. Sous  $O_2$ , le rapport entre l'épaisseur de la couche interne et celle de la couche externe de  $Fe_3O_4$  augmente légèrement avec la durée d'oxydation et est en moyenne égal à 24%. En revanche, le rapport (en épaisseur)  $\alpha-Fe_2O_3/Fe_3O_4$  augmente de façon plus marquée dans les premiers temps et atteint environ 5% à partir de 10 heures d'oxydation. La taille des grains des différentes couches augmente également avec la durée d'exposition, dans  $O_2$  et dans  $CO_2$ , bien que ce soit moins marqué pour les grains d'hématite.

La formation d'une couche duplex de magnétite a été observée sur le fer dans différentes conditions d'oxydation : dans  $H_2/H_2O$  ( $\sim 10^{-27} < p_{O_2} < \sim 10^{-16}$  bar), ou  $CO/CO_2$  ( $\sim 10^{-27} < p_{O_2} < \sim 10^{-21}$  bar) par Surman [61,62] qui trouve un rapport couche interne/couche externe différent dans les 2 cas :  $\frac{1}{1}$  dans  $H_2/H_2O$  et  $\frac{1}{4}$  dans  $CO/CO_2$ . Une couche duplex a également été rapportée par Antill *et al.* [63] dans des mélanges  $CO/CO_2/H_2O$  à  $\sim 20$  bar et par Brückman *et al.* [64] sous sulfuration ( $p_{S_2} \simeq 1$  bar), et même par Robertson [65] en corrosion aqueuse à haute température ( $> 200^\circ C$ ) en autoclave.

La littérature comporte moins d'informations concernant la microstructure de l'hématite. Différentes microstructures ont été rapportées : des grains d'hématite équiaxes par Hussey *et al.* [26] à  $550^\circ C$  et par Goursat et Smeltzer [66] à plus haute température ( $800-1000^\circ C$ ). Channing et Graham [67] ont observé des grains colonnaires d'hématite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) formés lors de l'oxydation totale du fer en magnétite d'abord puis en hématite, entre  $450$  et  $550^\circ C$ . Enfin, l'hématite a également été observée sous la forme d'aiguilles et de plaquettes par Goursat et Smeltzer [66], Voss *et al.* [68] et Caplan et Cohen [69].

#### Mécanisme de formation de la couche duplex

Hussey *et al.* [26] proposent pour la formation de la couche duplex de magnétite, qu'une couche de magnétite dense se développe tout d'abord à la surface du substrat grâce à la diffusion des cations par les chemins privilégiés que sont les joints de grains. Les dislocations d'écroutissage présentes à l'interface métal/oxyde permettent, selon ces auteurs, d'annihiler les lacunes cationiques arrivant à contre-courant à l'interface métal/oxyde, maintenant un bon contact entre le substrat et l'oxyde. Des cavités apparaissent ensuite à l'interface métal/oxyde, probablement parce que le déplacement de l'interface métal/oxyde est entravé empêchant les lacunes d'être éliminées. Alors, une couche interne de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut croître grâce au transfert d'oxygène moléculaire dans les cavités et par dissociation de l'oxyde. La diffusion de l'oxygène en volume dans la couche externe de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est trop lente pour rendre compte de la vitesse de croissance de la couche interne. Plusieurs auteurs ont rapporté ce mécanisme de dissociation de l'oxyde pour décrire la formation de la couche duplex [7, 26, 63, 70–74]. La dissociation se produit préférentiellement aux joints de grains, permettant ainsi aux cations de diffuser facilement jusqu'à la surface pour continuer de faire croître vers l'extérieur la couche de magnétite, et l'oxygène libéré diffuse par les joints de grains sous forme moléculaire  $\text{O}_2$  jusque dans les cavités où il peut réagir avec le substrat et former le nouvel oxyde dans l'espace laissé vide par le décollement de la couche d'oxyde. En général, les grains de la couche externe sont colonnaires, et la couche interne a des grains plus petits, équiaxes et est poreuse, comme l'illustre la figure III.3-(a), et l'interface entre les couches coïncide avec la surface initiale du substrat non oxydé. Comme le fait remarquer Atkinson [7], il est intéressant de noter que les couches duplex ne se développent que sur les métaux pour lesquels on attend une croissance cationique de l'oxyde, et lorsqu'elles croissent sur un métal pur, les deux parties ne diffèrent que par leur microstructure [7].

En revanche, d'autres auteurs ont mis en évidence le transport direct par les joints de grains de la molécule de gaz oxydant jusqu'à la partie interne de la couche duplex pour expliquer sa formation :  $\text{S}_2$  dans le cas de Brückman *et al.* [64],  $\text{CO}_2$  dans les cas de Pritchard *et al.* [75]. Atkinson et Taylor [74] constatent ceci également dans le cas de l'oxydation d'alliages Fe-Si où la partie interne est plus importante ( $\frac{1}{2}$  de l'épaisseur de magnétite) que dans le cas d'oxydation du fer pur. Selon eux, la croissance de la couche interne se fait au sein même de la couche interne, et pas uniquement à l'interface métal/oxyde. Robertson [65] décrit la formation de la couche duplex de magnétite dans le cas de la corrosion aqueuse à haute température par transport de l'eau par des micropores jusqu'à l'interface métal/oxyde où elle réagit avec le métal. Le métal n'ayant pas réagi diffuse alors sous forme de cation le long des joints de grains jusqu'à la surface. Le transport de l'oxygène vers l'interface métal/oxyde est facilité par la présence de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  car ils agissent comme transporteurs de gaz en formant  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [63].

#### Influence de l'écroutissage et des impuretés du substrat

Chen et Yuen [73] rapportent, dans leur revue bibliographique de l'oxydation du fer et des aciers, que la morphologie des couches d'oxyde formées est très différente selon l'écroutissage du

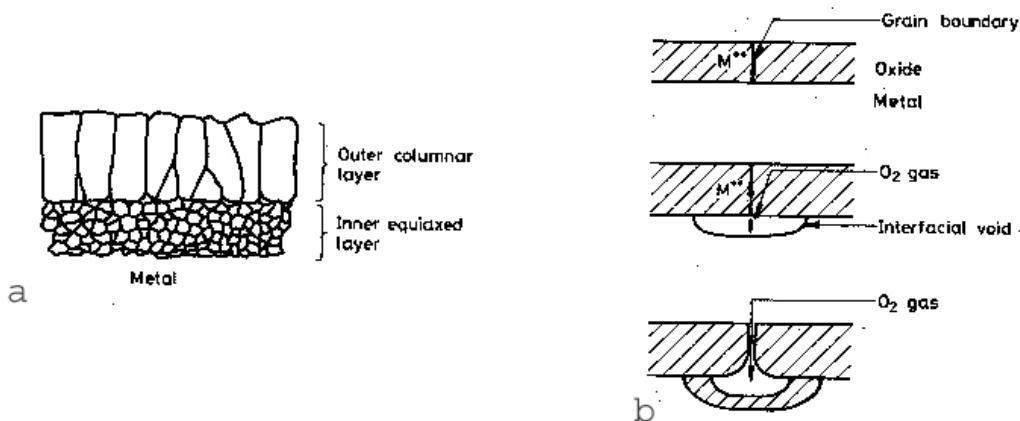


FIG. III.3 – (a) Microstructure des couches duplex généralement observée : couche externe à grains colonnaires formée par diffusion des cations, et couche interne à grains équiaxes plus fins dûs à la dissociation de l'oxyde pour combler les cavités apparues entre le métal et l'oxyde (b) Mécanisme de croissance des couches duplex par dissociation préférentielle de l'oxyde aux joints de grains - D'après Atkinson [7]

substrat. Plus l'écroûissage augmente, plus le rapport magnétite/hématite augmente : il peut varier de 10/1 à 20/1. De plus, les échantillons écrouis développent une couche de magnétite duplex suite à la formation de cavités à l'interface métal/oxyde. En revanche, les éprouvettes recuites développent une couche d'oxyde poreuse, non adhérente et non homogène en épaisseur : là où la couche est restée en contact avec le métal, elle est relativement épaisse alors que là où elle s'est décollée, elle est fine et parfois entièrement composée d'hématite (la magnétite est oxydée car il n'y a plus d'apport de fer) [76–78]. Cet effet de l'écroûissage est renforcé par la présence d'impuretés dans le substrat [67, 79]. En effet, des échantillons de fer impur recuits présentent des couches d'oxyde plus adhérentes et homogènes que des échantillons de fer pur recuits.

Aux températures suffisamment hautes pour former de la wüstite ( $>570^{\circ}\text{C}$ ), l'écroûissage est sans effet, probablement à cause de la plasticité de FeO qui "bouche" alors les pores en se déformant [77].

### Mécanisme de croissance des aiguilles et des plaquettes

Goursat et Smeltzer [66] expliquent la forme des aiguilles par la diffusion du fer le long d'une ligne de défauts centrale. Ainsi, les aiguilles et plaquettes croissent préférentiellement aux joints de grains de la magnétite sous-jacente, puis s'étalent pour former des îlots sur la surface. Le type et la distribution des lignes de défauts de la magnétite déterminent la structure de base de l'hématite. Voss *et al.* [68] se sont intéressés spécifiquement aux aiguilles et plaquettes d'hématite lors de l'oxydation du fer de 600 à 800°C sous 0,026 bar d'O<sub>2</sub>. Ils montrent l'existence d'un tunnel et d'une macule le long de l'axe des aiguilles et des plaquettes et que celles-ci croissent

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

par leur sommet. Leur vitesse de croissance diminue avec le temps. Le mécanisme dominant pour leur croissance est la diffusion surfacique du fer le long du tunnel central jusqu'au sommet. Les macles observées dans les plaquettes formées à des températures supérieures à 700°C améliorent la diffusion latérale et expliquent leur apparence plate. Aucune macle n'a été observée dans les aiguilles formées aux températures inférieures à 600°C. Ces macles résultent sûrement du changement de morphologie aiguille-plaquette. Raynaud et Rapp [80] ont, quant à eux, étudié la croissance des aiguilles et des plaquettes d'oxyde de nickel. Ils montrent également l'existence d'une dislocation vis au cœur des aiguilles et des plaquettes permettant la diffusion surfacique accélérée des cations jusqu'à la pointe, où a lieu la croissance. Aux températures plus élevées, les plaquettes sont plus larges et de forme pyramidale parce qu'alors la diffusion latérale est du même ordre de grandeur que la diffusion surfacique le long de la dislocation centrale. Ceci est illustré sur la figure III.4. Puis lorsque la dislocation vis devient inactive, la croissance de l'oxyde se poursuit en consommant les aiguilles et les plaquettes, alors la surface de l'oxyde s'aplanit, il n'y a plus d'aiguille ni de plaquette.

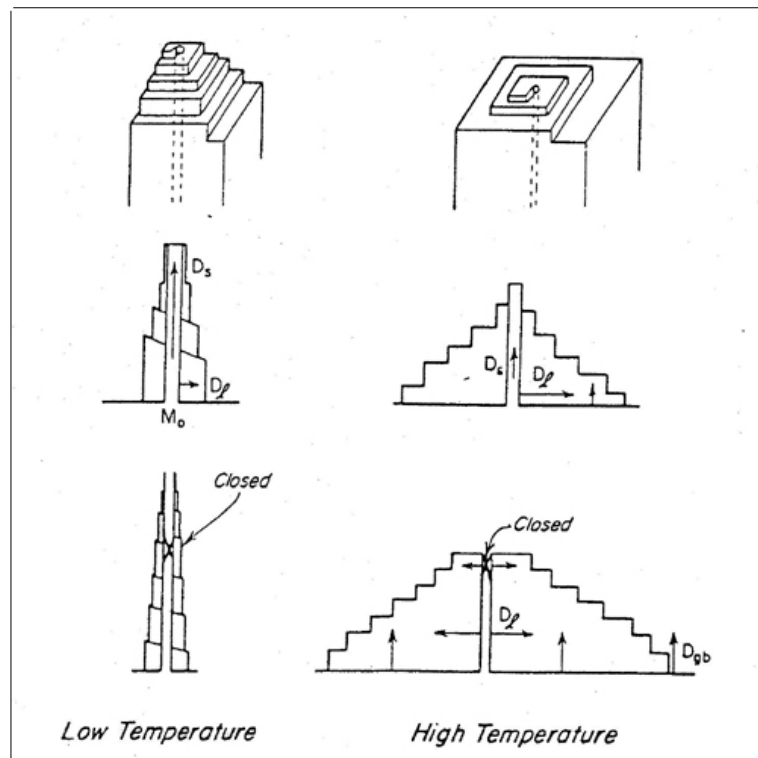


FIG. III.4 – Modèle schématique de croissance des aiguilles (basse température) et des plaquettes (haute température) - d'après Raynaud et Rapp [80]



## 1.2 Cinétiques d'oxydation du fer à basse température

A 550°C, Hussey *et al.* [26] rapportent une cinétique d'oxydation parabolique pour des durées d'expériences allant jusqu'à 120 h. Ils constatent que la constante cinétique parabolique ( $k_p$ ) instantanée diminue rapidement au début puis de moins en moins, ce qui est cohérent avec les résultats d'oxydation d'échantillons de fer écroui [77, 79] (voir "Influence de l'écrouissage et des impuretés du substrat" de ce paragraphe). Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la taille des grains de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui diminue la densité de joints de grains. Ils proposent un  $k_p$  égal à  $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 550°C, ce qui conduit à un coefficient de diffusion du fer dans la magnétite égal à  $1,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La cinétique d'oxydation du fer à 500°C mesurée par Caplan *et al.* [78], est plus lente et ils remarquent qu'elle est accompagnée d'un décollement de la couche plus important si l'oxygène arrive sur l'échantillon chaud que si l'échantillon est introduit dans l'oxygène chaud. Ceci est probablement dû à une vitesse d'oxydation plus grande au départ dans le premier cas, grâce à une surface de métal vierge d'oxyde. Le décollement de la couche d'oxyde entraîne un ralentissement de sa croissance.

A plus basse température, d'après Graham *et al.* [81] la cinétique d'oxydation suit une loi logarithmique directe à basse température (24 à 100°C) et à faible pression partielle d'oxygène ( $1,7 \cdot 10^{-5}$  bar). A 200°C, elle est d'abord logarithmique puis elle devient parabolique. Il est donc possible de déterminer une énergie d'activation pour la croissance parabolique de la magnétite (l'hématite n'est pas stable dans ces conditions) de 200 à 400°C aidé des résultats d'une étude antérieure de Graham et Cohen [82]. Ils trouvent 134 kJ/mol. Cette constatation de changement de loi cinétique entre les températures les plus basses et des températures plus hautes est en accord avec les résultats de Davies *et al.* [83] à 0,2 bar d'oxygène : De 175 à 300°C, la loi cinétique d'oxydation du fer est de type logarithmique ( $W = K'' \ln(Kt + K')$ ). Elle est parabolique ( $W^2 = Kt + K'$ ) à 325 et 350°C précédée d'états transitoires très rapides, probablement de type logarithmique. La différence de température de transition entre les deux régimes, de Graham et de Davies, peut être due à une différence de matériaux, de préparation ou de pression d'oxygène.

Une autre température "limite" marquant un changement de cinétique d'oxydation a été observée [82, 84, 85]. Cette température est comprise entre 375 et 400°C pour l'oxydation du fer à l'air. En dessous de cette température "limite" l'oxydation a lieu en deux étapes, et au dessus il n'y a qu'une étape. A basse température, il n'y a d'abord que de la magnétite donc la vitesse d'oxydation est grande puis l'apparition de l'hématite sous forme de couche continue entraîne une diminution de la vitesse d'oxydation, alors qu'à plus haute température, la croissance simultanée de la magnétite et de l'hématite commence dès le début. On ne peut donc pas faire de lien entre les  $k_p$  en dessous de 375°C et au dessus de 400°C. L'énergie d'activation de l'oxydation du fer est alors évaluée à  $149 \pm 17$  kJ/mol entre 250 et 375°C, et à  $176 \pm 7$  kJ/mol au dessus de 400°C [84]. Comme Sakai *et al.* [84] ont observé qu'à 300°C sous air ( $p_{\text{O}_2} = 0,2$  bar) la magnétite est recouverte d'une couche dense d'hématite et qu'ils supposent que la diffusion dans l'hématite contrôle la cinétique d'oxydation, l'énergie d'activation mesurée doit être celle de la diffusion du fer et/ou de l'oxygène dans l'hématite. Cependant les énergies d'activation

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

---

de diffusion en volume du fer et de l'oxygène dans l'hématite à haute température sont bien supérieures à l'énergie d'activation mesurée pour le processus d'oxydation. Ceci peut s'expliquer par une diffusion accélérée par les joints de grains significative à basse température.

En désaccord avec l'apparition tardive de l'hématite, Davies *et al.* [83] n'ont trouvé sur des échantillons de fer impur, réduits sous  $H_2$  puis oxydés à très basse température et sous oxygène à  $p_{O_2} = 0,2$  bar, que de l'hématite aux temps courts. La magnétite n'apparaît que plus tard, excepté au dessus de  $300^\circ C$  où elle est présente dès les premiers stades de l'oxydation, ainsi que pour les échantillons exposés à l'air froid avant oxydation, ou pour le fer pur. Jutte *et al.* [86] ont également observé, pour l'oxydation du fer à  $300$  et  $400^\circ C$  sous oxygène pur (1 bar), la formation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en premier et la germination de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à l'interface hématite/substrat.

Aucun effet de l'orientation du substrat n'a été observé pour l'oxydation du fer entre  $200$  et  $300^\circ C$  dans  $6,6 \cdot 10^{-6}$  bar d'oxygène [87,88]. Ce que les auteurs ont mis en évidence en revanche est l'influence du film pré-existant à la surface du substrat avant l'oxydation suivant qu'il a été formé lors de l'électropolissage ou par pré-oxydation après réduction du film d'électropolissage. En effet, les échantillons réduits et pré-oxydés présentent une plus forte vitesse d'oxydation initiale, attribuée à une taille de grains d'oxyde plus faible et donc à plus de court-circuits. Comme la vitesse est plus grande, il y a plus de lacunes qui arrivent à l'interface métal/oxyde et qui condensent. Ceci entraîne le décollement de la couche à l'interface métal/oxyde d'où une diminution de la vitesse vers une valeur faible (plus faible que pour les échantillons électropolis). Avec la température qui augmente, la formation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  devient significative et sa proportion est plus importante sur les échantillons réduits et pré-oxydés, notamment à cause du décollement de la couche d'oxyde qui diminue la quantité de cations transférés dans l'oxyde. Là où la magnétite est adhérente sur les échantillons électropolis, la cinétique d'oxydation est parabolique et l'énergie d'activation de  $134$  kJ/mol est en accord avec les données antérieures.

Caplan et Cohen [69] mettent en évidence que la constante cinétique parabolique mesurée à partir du gain de masse n'est qu'une constante apparente puisqu'elle fait intervenir deux oxydes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Une vraie constante cinétique parabolique serait obtenue en ne considérant que l'épaisseur de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et en supposant que le rapport d'épaisseur magnétite/hématite est constant dans le temps.

Atkinson *et al.* [60] ont mesuré le coefficient de diffusion des cations dans la magnétite, grâce des expérience de traceurs  $^{55}\text{Fe}$ , en fonction de la pression partielle d'oxygène lors de l'oxydation du fer à  $500^\circ C$  sous  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ( $10^{-29} < p_{O_2} < 7 \cdot 10^{-20}$  bar), puisqu'il est déjà admis que la croissance de la magnétite est contrôlée par la diffusion des cations. (La diffusion de l'oxygène a été observée sous certaines conditions mais se fait probablement par la phase gazeuse à travers les fissures de l'oxyde). En utilisant ces données de coefficient de diffusion dans le modèle de Wagner [7,9] pour calculer la constante cinétique parabolique de croissance de la

# 1. Revue des connaissances sur l'oxydation du fer dans la gamme de température 100-570°C

magnétite seule, ils trouvent un  $k_p$  calculé 250 fois plus faible que celui mesuré expérimentalement ( $5 \cdot 10^{-12} \gg 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). De plus, en comparant sur un diagramme d'Arrhenius, le  $k_p$  calculé avec les données de diffusion avec des valeurs de  $k_p$  expérimentales prises dans la littérature [26, 66, 77, 83, 85, 88–90], il apparaît que les valeurs mesurées sont supérieures aux valeurs prévues en dessous de 700°C. La diffusion des cations dans la magnétite le long des joints des grains paraît donc être le transport dominant lors de l'oxydation du fer à des températures inférieures à 570°C. Un diagramme d'Arrhenius construit à partir des valeurs de constantes cinétiques paraboliques ( $k_p$ ) de la littérature est présenté sur la figure III.5. On y retrouve que les  $k_p$  à basse température sont plus élevés que pourrait le prévoir l'extrapolation des températures les plus hautes, et ils sont également plus élevés pour des échantillons écrouis que pour des échantillons recuits.

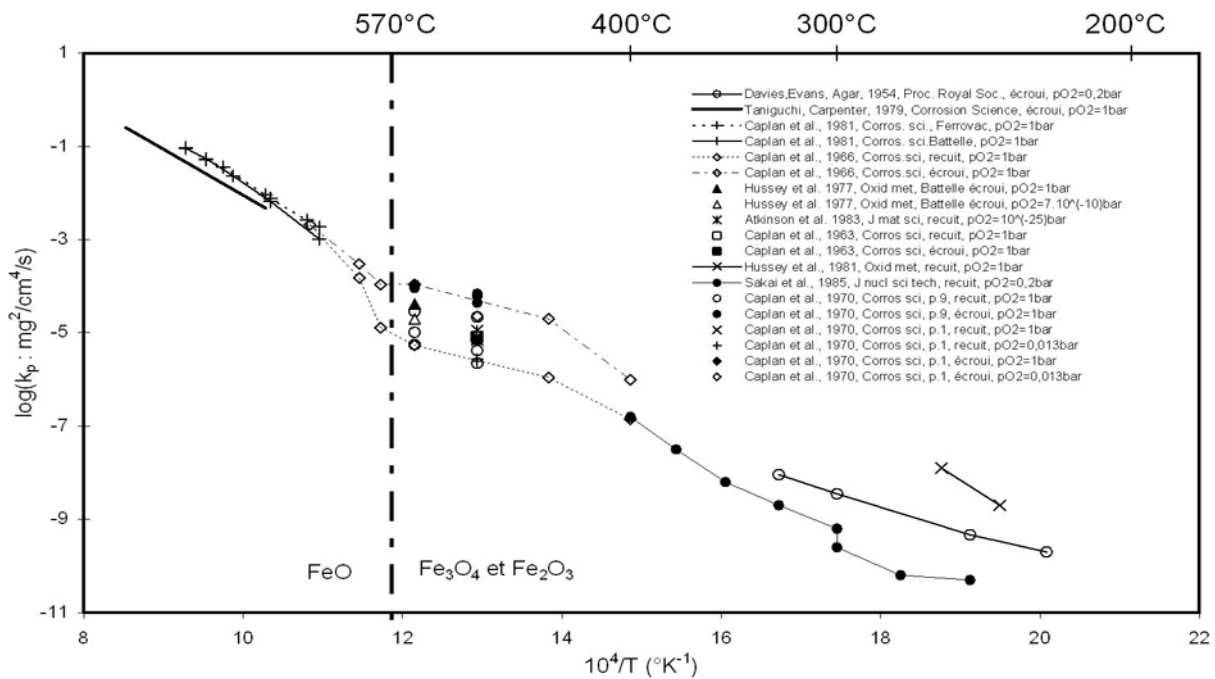


FIG. III.5 – Diagramme d'Arrhenius des constantes cinétiques paraboliques de la littérature pour l'oxydation de fer - d'après [26, 60, 69, 77–79, 83, 84, 88, 91, 92]

A haute température également la croissance de la couche d'oxyde de fer est parabolique contrôlée par la diffusion des cations. Taniguchi et Carpenter [91] ont constaté (entre 700 et 900°C) que la constante cinétique parabolique d'oxydation du fer est d'abord constante puis qu'elle diminue à cause de la présence de cavités. Cette diminution est plus faible lorsque la température est plus élevée, ce qu'ils expliquent par le fait que la couche peut se déformer plastiquement limitant l'effet des cavités. Robertson [65] rapporte aussi que la croissance parabolique de la couche duplex de magnétite formée en corrosion aqueuse à haute température (> 200°C) en autoclave, est limitée par la diffusion des cations jusqu'à la surface par les joints de grains.

#### Influence de l'écrouissage et des impuretés du substrat

D'après Caplan *et al.* [78], pour des durées d'expériences de 40 h, la vitesse d'oxydation du fer à basse température est plus grande si le substrat est écroui, car il permet une meilleure élimination des lacunes à l'interface métal/oxyde et ainsi un meilleur contact entre la couche d'oxyde et le métal. Dans ce cas, de 400 à 550°C, la constante cinétique parabolique est élevée au début de l'oxydation puis diminue dans le temps et atteint finalement une valeur constante [73, 77, 79]. Sur un échantillon recuit, l'oxydation est plus lente et la constante cinétique parabolique diminue dans le temps à cause de la perte de contact entre le métal et l'oxyde [69].

La présence d'impuretés dans le substrat renforce l'effet de l'écrouissage par augmentation de la quantité de dislocations à l'interface métal/oxyde et donc du nombre de puits de lacunes. Du fer impur recuit s'oxyde donc plus rapidement que du fer pur recuit [79]. Ainsi, trois constantes cinétiques paraboliques peuvent être déduites : la valeur la plus faible correspond au fer pur recuit à cause de la séparation à l'interface métal/oxyde due à la condensation des lacunes, puis vient la valeur intermédiaire correspondant au fer impur recuit pour lequel un bon contact est maintenu entre le substrat et l'oxyde, et enfin, la constante cinétique parabolique la plus élevée est obtenue pour l'oxydation du fer écroui.

#### Sens de croissance de la couche d'hématite

Le sens de croissance de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudié par plusieurs auteurs par différentes méthodes telles que l'oxydation totale d'échantillons de fer, des expériences d'oxydation séquencée en <sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O, et des expériences de marqueurs. Leurs conclusions ne sont pas toutes en accord.

Certains concluent à la croissance anionique de l'hématite [10, 69, 85, 89, 93, 94], il s'agit pour la plupart d'études à haute température où la wüstite est stable et est donc l'oxyde majoritairement formé. C'est le cas de Bogg *et al.* [85] et Davies *et al.* [93, 94] qui considèrent l'hématite comme un semi-conducteur de type n à lacunes anioniques. Himmel *et al.* [89] trouvent une énergie d'activation pour la diffusion du fer dans l'hématite en accord avec celle de Lindner [95] : 469 kJ/mol (de 1000 à 1217°C). Or, Davies *et al.* [93] ont rapporté 222 kJ/mol pour l'énergie d'activation de la croissance de l'hématite à 900°C. Ils proposent donc que les anions diffusent vers l'intérieur dans l'hématite. Enfin, Sarrazin, Galerie et Fouletier [10] considèrent que la magnétite et l'hématite croissent à la même interface.

D'autres envisagent au contraire la croissance cationique de l'hématite. Il s'agit de Francis et Lees [96] qui ont mené des expériences d'oxydation de traceur <sup>18</sup>O à 550°C et qui concluent à une croissance parabolique de l'hématite due à la diffusion des cations. Ils évoquent tout de même qu'un transport de l'oxygène à travers la couche par des microfissures est possible, mais qu'il n'est pas majoritaire. De même, Bruckman et Simkovich [97] font l'hypothèse de la croissance cationique de l'hématite pour expliquer que son épaisseur augmente dans le temps alors qu'elle est réduite en magnétite à l'interface magnétite/hématite. La position des marqueurs après leurs expérimentations confirment cette hypothèse. Ainsi, selon eux, il y a for-

## 1. Revue des connaissances sur l'oxydation du fer dans la gamme de température 100-570°C

---

mation de  $8/9^e$  de l'hématite à l'interface magnétite/hématite (oxydation de la magnétite) et de  $1/9^e$  à la surface. Enfin, Goursat et Smeltzer [66] expliquent le temps d'incubation parfois observé avant l'apparition de l'hématite par la compétition de deux réactions à l'interface magnétite/hématite : L'oxydation de la magnétite en hématite et la réduction de l'hématite en magnétite. Ils concluent cependant à sa croissance cationique par compatibilité avec la croissance des aiguilles et plaquettes d'hématite par diffusion accélérée des cations le long d'une ligne de défauts (voir "Mécanisme de croissance des aiguilles et des plaquettes" au paragraphe 1.1). Ainsi, selon eux, dans la gamme de température 800-1000°C, la croissance parabolique de l'hématite est contrôlée par la diffusion du fer par les joints de grains parce que l'énergie d'activation mesurée pour cette cinétique (167 kJ/mol) est très inférieure à celle de la diffusion du fer dans  $Fe_2O_3$  (418-469 kJ/mol).

Certains auteurs sont même sans avis. C'est le cas de Channing et Graham [67], Birks *et al.* [54] et Hussey *et al.* [26] qui proposent que la croissance de l'hématite est contrôlée par la diffusion des espèces mais ne peuvent dire laquelle. Channing et Graham [67] trouvent une énergie d'activation de cette croissance égale à 205 kJ/mol entre 450 et 550°C.

### 1.3 Influence de la pression partielle d'oxygène

Aux très faibles pressions partielles d'oxygène, seule la magnétite est présente. Hussey et Cohen [98], entre 450 et 550°C, de  $1,32 \cdot 10^{-9}$  à  $1,32 \cdot 10^{-7}$  bar d'oxygène, observent une cinétique linéaire contrôlée par les processus interfaciaux, dont la constante cinétique linéaire est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène. Aux temps plus longs, la vitesse diminue, ce qui correspond à une compétition entre un contrôle interfacial et diffusionnel. Sakai *et al.* [99] observent aussi à 300°C pour des pressions partielles d'oxygène de  $10^{-6}$  à  $3 \cdot 10^{-6}$  bar que seule la magnétite est présente même après 24 h et que la vitesse d'oxydation augmente avec la pression partielle d'oxygène. Graham et Cohen [82] constatent également une augmentation de la vitesse de croissance parabolique de la couche d'oxyde avec la pression partielle d'oxygène dans cette gamme de  $p_{O_2}$  où l'hématite n'est pas stable, mais l'expliquent par une augmentation du flux des cations dû à un gradient de lacunes cationiques plus important dans la couche quand la pression partielle extérieure d'oxygène augmente. Ils vérifient d'ailleurs que la vitesse "rapide" de formation de la magnétite est proportionnelle à  $p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ .

Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente, l'hématite apparaît. La présence de  $Fe_2O_3$  sur  $Fe_3O_4$  ralentit la cinétique d'oxydation en diminuant le gradient de lacunes cationiques dans la magnétite. Aux pressions partielles d'oxygène pour lesquelles l'hématite est stable mais ne forme pas une couche continue, plus la  $p_{O_2}$  augmente, plus la vitesse d'oxydation diminue [76, 85, 98]. D'ailleurs,  $p_{O_2}$  influe également sur la vitesse de germination de l'hématite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) : quand  $p_{O_2}$  augmente, la force motrice pour la germination est plus élevée et sa cinétique est donc plus rapide [82, 85]. Sakai *et al.* [99] expliquent qu'à 300°C pour des pressions partielles d'oxygène de  $10^{-5}$  à  $3 \cdot 10^{-5}$  bar la vitesse d'oxydation du fer reste relativement élevée, malgré la présence d'hématite en surface de la magnétite, du fait d'une forte proportion de joints de

grains.

Enfin, aux pressions partielles d'oxygène où l'hématite est stable et forme une couche continue, on ne doit pas voir d'effet de  $p_{O_2}$  sur la croissance de la couche d'oxyde [100], puisque même lorsqu'elle est présente, l'hématite ne représente qu'une faible proportion de la couche. C'est donc la croissance de la magnétite qui gouverne la croissance de l'oxyde. La cinétique est ainsi indépendante de  $p_{O_2}$  car la pression partielle d'oxygène aux interfaces qui fixe les concentrations de lacunes cationiques, est imposée par les équilibres Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sakai *et al.* [99] observent ce phénomène à 300°C pour des pressions partielles d'oxygène de 10<sup>-4</sup> à 0,2 bar.

Pour une pression partielle d'oxygène égale à 1 bar, Sakai et al [99] expliquent qu'à 300°C, la forte augmentation de la constante cinétique parabolique (par rapport aux pressions partielles d'oxygène plus faibles) est due à la croissance simultanée de l'hématite et de la magnétite.

Certains auteurs constatent que la vitesse d'oxydation augmente lorsque la pression augmente : ils supposent que l'augmentation de pression force la déformation plastique de l'oxyde pour suivre la récession du métal et rester adhérent au substrat. De plus, l'augmentation de la pression augmente la perméation de O<sub>2</sub> à travers les microfissures de l'oxyde [78, 101]. Un meilleur contact est ainsi assuré entre l'oxyde et le métal aux plus fortes pressions.

L'oxydation du fer à basse  $p_{O_2}$  en présence de CO<sub>2</sub> ou de mélange CO/CO<sub>2</sub> ne permet pas d'étudier directement l'effet de  $p_{O_2}$  sur la cinétique d'oxydation : les auteurs qui ont étudié l'oxydation du fer en présence de CO<sub>2</sub> et de mélange CO/CO<sub>2</sub> ont mis en évidence des phénomènes de breakaway pouvant être expliqué par des réactions "parasites", telles que la réaction de Boudouard<sup>1</sup>, entraînant un dépôt de carbone à l'interface métal/oxyde. La cinétique, d'abord parabolique, devient alors linéaire [62, 63, 71]. D'autres auteurs suggèrent que même si le dépôt de carbone est la raison majeure du breakaway, l'initiation de ce breakaway est due à l'eau contenue dans CO<sub>2</sub>, probablement par la formation de bulles d'hydrogène à l'interface métal/oxyde [75]. Graham [12] propose au contraire que la cinétique d'oxydation du fer à 400 et 500°C sous 0,13 bar de CO<sub>2</sub> est d'abord linéaire, contrôlée par l'incorporation dans la couche de l'oxygène adsorbé, puis devient parabolique, due au contrôle de l'oxydation par la diffusion des espèces à travers la couche.

#### 1.4 Influence de la vapeur d'eau dans le gaz oxydant

Pour le cas du fer à 500°C, Surnam [61] a montré qu'en présence de vapeur d'eau dans le gaz oxydant, notamment dans le mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, un modèle de transport chimique (c'est-à-dire de transport en phase vapeur de l'espèce Fe(OH)<sub>2</sub> à travers la couche d'oxyde de l'interface métal/oxyde jusqu'à la surface) reproduit mieux ses résultats expérimentaux que le modèle

---

1. Réaction de Boudouard :  $2CO \rightarrow CO_2 + C$

## 1. Revue des connaissances sur l'oxydation du fer dans la gamme de température 100-570°C

---

classique de diffusion à l'état solide. Le volume créé par la volatilisation du fer (formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) est comblé par la croissance interne de germes d'oxyde qui forment la partie interne poreuse de la couche duplex. Antill *et al.* [63] avaient montré que la partie interne de la couche duplex était plus épaisse quand le mélange oxydant  $\text{CO}/\text{CO}_2$  contenait de la vapeur d'eau à 500°C. Le transport de l'oxygène vers l'interface métal/oxyde (cas des couches duplex) est facilité par la présence de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  car ils agissent comme transporteurs de gaz en formant  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [63].

Il n'y a, à notre connaissance, aucune étude réalisée sur l'oxydation du fer aux températures inférieures à 570°C sous air ou sous  $\text{O}_2$  à pression atmosphérique contenant quelques pourcents de vapeur d'eau. C'est pourquoi nous avons choisi d'étendre l'étude bibliographique sur l'effet de la vapeur d'eau à d'autres métaux.

En 2001, Galerie *et al.* [102] dressent un bilan de l'effet de la vapeur d'eau sur le comportement en oxydation des matériaux métalliques. L'espèce hydroxyle  $\text{OH}^-$  est plus petite et moins chargée que l'ion  $\text{O}^{2-}$ , sa diffusion a donc probablement une énergie d'activation plus faible. Le mode de transport de ces deux espèces est par ailleurs le même. Ainsi, les oxydes dont la croissance est contrôlée par la diffusion des ions oxyde vers l'intérieur voient leur vitesse d'oxydation augmenter en présence de vapeur d'eau. Ceci est le cas par exemple du titane dans la gamme de température comprise entre 650 et 850°C. Ceci n'est en revanche pas observé pour les oxydes de type p non stoechiométriques, tels que  $\text{NiO}$  et  $\text{CoO}$  qui s'oxydent au contraire très lentement dans la vapeur d'eau. En effet, pour ces oxydes, la diffusion des cations via le réseau est beaucoup plus rapide que celle des anions aux joints de grains, rendant insignifiante la taille plus petite de  $\text{OH}^-$ . La situation est différente pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  généralement considéré de type p mais qui en réalité est très proche de l'isolant. Dans cet oxyde, la vitesse de diffusion de  $\text{Cr}$  dans le réseau est du même ordre de grandeur que celle du transport de l'oxygène par les joints de grains. Ainsi, à 900°C, il forme une couche unique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sous oxygène, alors qu'une couche duplex est observée sous vapeur d'eau avec une vitesse de croissance supérieure. La sous-couche interne est le résultat du transport vers l'intérieur des ions hydroxydes, probablement par les mêmes voies (joints de grains) que les ions oxydes.

L'hydrogène, libéré à l'interface métal/oxyde lors de la réaction de formation de l'oxyde, peut soit diffuser à travers l'oxyde jusqu'à l'atmosphère oxydante soit être dissout dans le substrat métallique.

Dans le cas où l'oxyde formé ne permet pas le transport plus rapide de l'espèce hydroxyle, la cinétique d'oxydation est alors dépendante de la capacité de la surface de l'oxyde à dissocier l'espèce hydroxyle adsorbée à sa surface (afin de fournir l'oxygène nécessaire à la croissance de l'oxyde contrôlée par la diffusion des cations). Les auteurs évoquent ainsi l'acidité de la surface de l'oxyde, c'est-à-dire sa capacité à polariser la liaison O-H pour qu'elle se rompe plus facilement. Des oxydes non acides tels que  $\text{NiO}$  et  $\text{CoO}$  s'oxydent beaucoup moins vite sous

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

H<sub>2</sub>O que sous O<sub>2</sub>, alors que l'oxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) est très acide et permet une vitesse de décomposition de l'espèce OH adsorbée assez grande pour apporter les ions oxydes aussi rapidement qu'ils sont consommés.

Raynaud et Rapp [80] ont montré, pour l'oxydation du nickel, que la présence de vapeur d'eau dans le gaz oxydant renforce la croissance des aiguilles et des plaquettes. Dans le cas de l'oxydation du nickel, les aiguilles de NiO qui croissent dans l'oxygène contenant de la vapeur d'eau sont extrêmement longues et fines. Ceci est dû à la dissociation plus rapide de la molécule d'H<sub>2</sub>O, comparativement aux autres molécules d'oxydant. En effet, la croissance des aiguilles et des plaquettes est contrôlée par la dissociation de la molécule d'oxydant à proximité de sa pointe. Il ne semble pas y avoir d'effet de la présence d'H<sub>2</sub>O dans le gaz oxydant sur la croissance de la couche dense de NiO.

En ce qui concerne le chrome à haute température (1000°C), l'ajout de vapeur d'eau ne modifie pas son comportement en oxydation dans le cas d'une forte p<sub>O<sub>2</sub></sub>. En revanche, à basse p<sub>O<sub>2</sub></sub>, l'ajout d'H<sub>2</sub>O a une influence : la vitesse d'oxydation augmente lorsque la rapport p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> augmente, lorsque p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> augmente avec le rapport p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> maintenu constant, et lorsque p<sub>H<sub>2</sub></sub> augmente avec p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> fixée [103]. Des aiguilles sont observés dans le mélange H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, mais pas dans le mélange O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Un modèle dans lequel la croissance de l'oxyde est due à la diffusion de lacunes de Cr et à l'adsorption de H<sub>2</sub>O à la surface de l'oxyde entraînant la formation de l'espèce hydroxyle OH<sup>-</sup> explique l'effet complexe du gaz sur la croissance de l'oxyde et la formation des plaquettes et des aiguilles. Pour expliquer l'augmentation de la vitesse quand p<sub>H<sub>2</sub></sub> augmente à p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> fixée, il faut considérer une contribution de la diffusion du Cr interstitiel et la pénétration dans la couche de H<sub>2</sub>O et de H<sub>2</sub> qui peuvent former de l'hydrogène interstitiel chargé négativement : H<sub>i</sub>' . Cette coexistence de différents types de défauts est cohérente avec l'équilibre des défauts intrinsèques des Frenkel :  $Cr_{Cr}^{\times} = Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Cr}'''$  et la dissolution de l'hydrogène :  $O_O^{\times} + H_2(g) = OH_i^{\bullet} + H_i'$ . La croissance des aiguilles n'est possible qu'à faible p<sub>O<sub>2</sub></sub>. En effet, s'il y a beaucoup d'oxygène, celui-ci s'adsorbe préférentiellement sur toute la surface de l'oxyde empêchant toute variation locale due à la dissociation plus rapide de la molécule H<sub>2</sub>O. D'où l'absence d'aiguille dans l'atmosphère contenant beaucoup de O<sub>2</sub>.

Concernant l'alliage Zr-1% Nb à 450 et 500°C, la vapeur d'eau sous pression (≈ 200 bar) est beaucoup plus agressive que l'air [104]. Lors de changement d'atmosphère, si l'oxydation est menée en premier lieu sous vapeur d'eau puis sous air, on observe un temps d'incubation pendant lequel la masse de l'échantillon reste constante avant qu'elle n'augmente de nouveau. Cette période d'incubation dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée dans la vapeur. Ceci suggère que l'oxydation sous air se fait par diffusion d'oxygène ; en revanche, si l'oxydation est d'abord menée sous air, puis sous vapeur d'eau, la vitesse d'oxydation augmente immédiatement. Ainsi, le film formé sous air n'est pas du tout protecteur vis à vis de la vapeur d'eau.



## 1. Revue des connaissances sur l'oxydation du fer dans la gamme de température 100-570°C

---

Ces résultats suggèrent que des défauts différents sont créés dans l'oxyde dans l'air et dans la vapeur d'eau, d'où l'importance de la présence du groupement hydroxyle ou de l'hydrogène dans les couches d'oxyde formées sous vapeur d'eau.

La comparaison du comportement en oxydation du magnésium sous oxygène sec et humide ( $3,8 \cdot 10^{-5}$ , 0,31, 1,78 et 3,20% massique d' $H_2O$ ) entre 350 et 600°C montre que la présence d'humidité diminue la durée de la période d'incubation (formation d'une couche continue d'oxyde par croissance latérale) et augmente remarquablement la vitesse d'oxydation linéaire [105].

Ainsi, la présence de vapeur d'eau dans le gaz oxydant modifie le comportement des matériaux métalliques en oxydation. Ces modifications sont attribuées :

- à l'accélération des réactions d'interface à l'interface oxyde/gaz,
- au transport d'oxygène jusqu'à l'interface métal/oxyde,
- au changement de type et de concentration des défauts dans la couche, ce qui change ses propriétés de transport.

### 1.5 Influence de la présence de silicium

L'effet bénéfique de la présence de silicium dans les alliages ferreux pour leur tenue en oxydation a été décrit par plusieurs auteurs. La formation de silice par oxydation préférentielle du silicium des alliages Fe-Si [106] ou le dépôt de silice à la surface d'un alliage ferreux [107] entraînent une diminution de la vitesse d'oxydation du fer, car les ions ferriques et ferreux diffusent lentement dans la silice (le coefficient de diffusion de l'ion ferrique ( $Fe^{3+}$ ) dans la silice est  $10^5$  fois plus faible que le coefficient de diffusion des ions ferriques et ferreux dans la magnétite à 1000°C [107]). Ainsi, à 500°C, la plus fine couche continue de  $SiO_2$  empêche l'oxydation du fer. Ainsi, mis à part les risques de rupture ou d'attaque chimique (les ions  $Fe^{2+}$  peuvent l'attaquer pour former la fayalite  $Fe_2SiO_4$ ), la silice a un effet bénéfique pour réduire l'oxydation des alliages ferreux. Atkinson et Taylor [74] ont d'ailleurs observé l'effet bénéfique du silicium jusqu'à des teneurs aussi faibles que Fe-0,1 wt%Si. Ce silicium modifie également la microstructure et les propriétés de transport de la magnétite [74].

Cette étude bibliographique montre que la majorité des études réalisées sur l'oxydation du fer à basse température concernent :

- Soit des études des premiers stades de l'oxydation, réalisées à très basse température et à faible pression partielle d'oxygène. Il s'agit généralement d'essais de courtes durées.
- Soit au contraire, les expériences sont réalisées à des températures supérieures à 500°C.

Peu d'études concernent l'oxydation du fer dans la gamme de température qui nous intéresse, c'est à dire de 100 à 400°C sous air ( $p_{O_2} = 0,2$  bar) ou sous oxygène ( $p_{O_2} = 1$  bar).

## 2 Matériau et méthodes

### 2.1 Matériau

L'ensemble des éprouvettes utilisées pour cette étude provient d'une même plaque de fer pur ARMCO. La composition de ce matériau, indiquée sur le certificat d'analyse du fournisseur, est donnée dans le tableau III.1. Les échantillons sont parallélépipédiques, de dimensions  $30 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ , percés d'un trou de suspension de 3 mm de diamètre. Certains essais requièrent des éprouvettes de dimensions particulières, elles seront précisées lors de la présentation de ces expérimentations.

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Sn	Al	N	Fe
0,001	0,05	0,01	0,003	0,004	0,019	0,017	0,001	0,006	0,002	0,001	0,003	Bal.

TAB. III.1 – Composition du fer pur Armco (% massique)

Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'au papier SiC 1200, puis ils sont nettoyés dans un bac à ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol, et séchés. Ils sont ensuite mesurés au pied à coulisse à  $\pm 0,02 \text{ mm}$  et passivés environ 3 jours à l'air ambiant afin de reproduire le même état de surface sur tous les échantillons. Enfin, ils sont pesés à  $\pm 0,01 \text{ mg}$ .

Une attaque métallographique a été réalisée sur un échantillon préparé comme décrit précédemment. La taille des grains du substrat est de l'ordre de  $30 \mu\text{m}$ . Il a de plus été vérifié que cette microstructure évolue peu au cours des traitements d'oxydation, comme le montre la figure III.6.

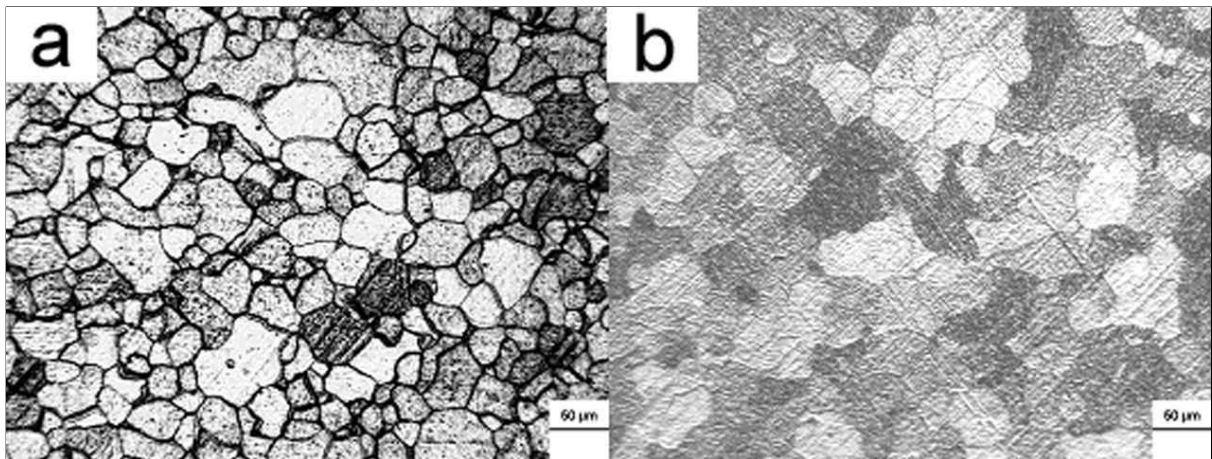


FIG. III.6 – Microstructure du substrat révélée par attaque métallographique (a) sur un échantillon de fer non traité thermiquement - (b) sur un échantillon de fer oxydé 329h à  $400^\circ \text{C}$  puis poli afin d'examiner le substrat

## 2. Matériau et méthodes

---

### 2.2 Méthodes expérimentales mises en oeuvre

#### 2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est la technique la mieux adaptée pour la détermination des cinétiques d'oxydation. En effet, elle permet de suivre en continu la variation de masse d'un échantillon soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée. La thermobalance utilisée est de type SETARAM TAG24 (figure III.7-a). Elle possède deux fours symétriques : d'un côté on place l'échantillon dont on souhaite connaître la cinétique d'oxydation, de l'autre une référence inerte, en platine dans notre cas, ayant les mêmes dimensions que notre échantillon, afin de limiter les variations de masse apparentes dues à la poussée d'Archimède. Ce système de fours symétriques permet d'atteindre des sensibilités de l'ordre du  $\mu\text{g}$ . La température des fours est régulée grâce à un thermocouple de type S (Pt/Pt-Rh) avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Le signal est recueilli via une interface informatique de type CS32 mesurant au cours du temps la température des fours et la variation de masse de l'échantillon.

Les expériences d'analyse thermogravimétrique ont été réalisées dans la thermobalance du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse (LECNA) du CEA-Saclay, dont les chemins de circulation des gaz ont été modifiés de façon à pouvoir travailler en atmosphères humides (voire même très corrosives). En effet, dans notre cas, les gaz n'entrent pas dans les fours par le haut (comme indiqué sur la figure III.7-a) mais par le bas. Une circulation d'hélium à faible débit (0,5 l/h) dans la tête de la thermobalance, empêchant les gaz corrosifs de remonter, permet de protéger la cellule de pesée. La thermobalance est placée dans une salle climatisée ce qui permet d'obtenir des cinétiques d'oxydation même à basse température (au moins jusqu'à  $260^\circ\text{C}$  pour l'oxydation du fer pur dans nos conditions).

Deux atmosphères oxydantes sont utilisées pour cette étude : de l'air synthétique<sup>2</sup>, dit "air sec" et de l'air synthétique contenant 2% volumique de vapeur d'eau, dit "air humide". Le débit des gaz oxydants est maintenu à 2,3 l/h (débit total pour les deux fours), ce qui correspond à une vitesse du gaz de  $10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  au niveau de l'échantillon. Plusieurs systèmes d'humidification ont été utilisés et comparés, tous visant le même taux d'humidité.

- Soit l'air circule dans un flacon contenant de l'eau permutée, plongé dans un bain thermostaté à  $18,4^\circ\text{C}$ . Ce système peut être mis en oeuvre par un simple passage dans le flacon, dit "simple bullage", ou par passage dans deux flacons successifs, dit "double bullage".
- Soit l'air circule dans un système d'humidification appelé Wetsys, vendu par SETARAM. A l'entrée du Wetsys, le gaz est séparé en deux voies : une voie sèche et une voie humide. Grâce à des sondes de température et d'humidité relative, et à des débitmètres massiques sur chaque voie, on a en sortie du Wetsys, un gaz à la teneur en humidité souhaitée et au débit voulu. Le couple température-humidité relative que nous avons retenu est  $40^\circ\text{C}$ -28,7%HR afin d'obtenir 2% volumique de vapeur d'eau dans le gaz oxydant.

Une fois l'échantillon à oxyder suspendu dans la thermobalance, les fours sont purgés grâce à un

---

2. Composition de l'air synthétique utilisé : 21%  $\text{O}_2$  + 79%  $\text{N}_2$

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

vide primaire et remplis d'hélium<sup>3</sup>. La montée en température s'effectue ainsi à 10°C/min sous atmosphère non réductrice pour la couche passive formée à l'air ambiant sur nos échantillons. Une fois la température du palier atteinte (260-400°C), on maintient les fours sous hélium pendant encore 20 minutes afin de stabiliser parfaitement la température. On envoie alors le gaz oxydant dans les fours. Dans le cas d'air humide, on aura pris soin de faire circuler le gaz dans le système d'humidification choisi pendant la montée en température afin que l'équilibre s'installe. Lorsque l'expérimentation est terminée, l'arrivée du gaz oxydant est fermée, le retour à température ambiante se fait sous balayage d'hélium.

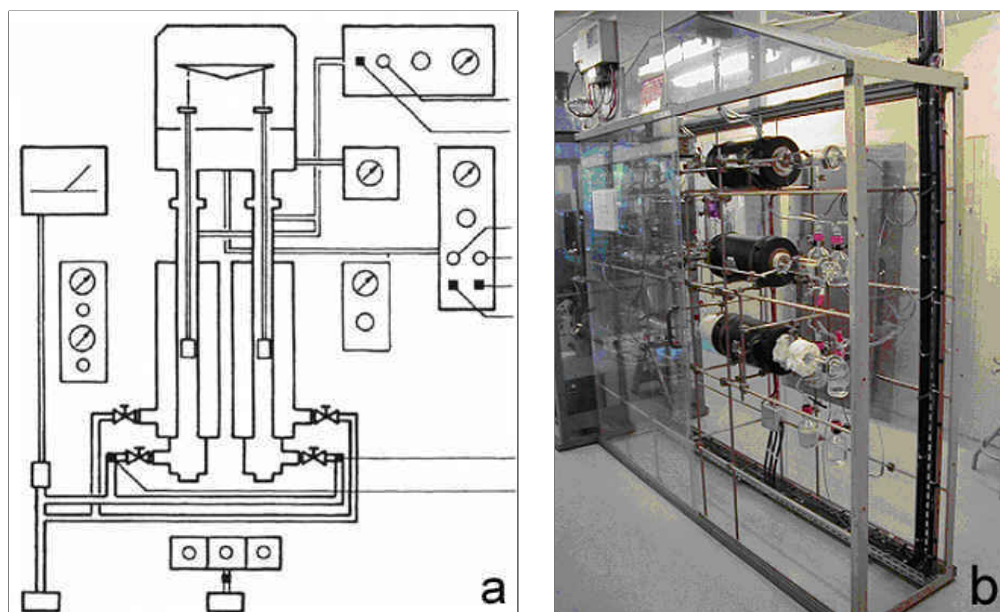


FIG. III.7 – Installations d'oxydation : (a) Schéma d'une thermobalance à deux fours symétriques de type SETARAM TAG24 - (b) Photographie de l'installation CORALLINE

#### 2.2.2 Oxydation en four

L'installation du LECNA appelée CORALLINE, permet d'exposer à une atmosphère contrôlée plusieurs échantillons simultanément. Des réacteurs en quartz sont insérés dans des fours et balayés par un gaz oxydant dont le débit est contrôlé en permanence. La figure III.7-b montre trois réacteurs en quartz insérés chacun dans un four en alumine. Les échantillons sont suspendus à des nacelles en quartz par du fil de platine et placés à l'intérieur des réacteurs. La température est mesurée au niveau des échantillons pour chaque four grâce à des thermocouples de type K glissés dans des doigts de gant en quartz. Les échantillons sont pesés avant et après le traitement d'oxydation. La composition des gaz oxydants est la même que précédemment : air sec ou air + 2% volumique d'H<sub>2</sub>O, obtenu ici par passage de l'air synthétique dans deux flacons bulleurs successifs contenant de l'eau permutée et plongés dans un bain thermostaté à 18,4°C.

3. L'hélium utilisé est pur à 99,9995%.

## 2. Matériau et méthodes

---

L'influence du débit du gaz oxydant a été étudiée en choisissant deux débits différents :

- 8 l/h d'une part, afin d'avoir la même vitesse du gaz au niveau des échantillons qu'en ATG :  $10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ .
- 15 l/h d'autre part, soit une vitesse du gaz de  $1,8.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  au niveau des échantillons.

Contrairement au cas de la thermobalance, les échantillons ne sont pas introduits dans les fours froids : Les fours sont mis en chauffe vides, balayés par l'atmosphère oxydante souhaitée. Une fois la température du palier atteinte, les échantillons sont introduits dans les fours chauds, poussés jusqu'à la zone isotherme. Le retrait des éprouvettes se fait de façon similaire : la nacelle sur laquelle sont suspendues les éprouvettes est tirée progressivement jusqu'en bout de réacteur, lentement afin de limiter les chocs thermiques.

Pour tous les échantillons oxydés, en thermobalance ou en four, on relie leur gain de masse à une épaisseur moyenne d'oxyde formée par l'équation III.1. Cette relation suppose la formation d'une couche dense composée uniquement de magnétite.

$$0,15 \text{ mg/cm}^2 \leftrightarrow 1 \mu\text{m de magnétite} \quad (\text{III.1})$$

### 2.2.3 Microscopie optique (MO)

La microscopie optique permet de réaliser de l'imagerie à faible grandissement. Elle a été utilisée pour observer la surface des éprouvettes après la réalisation des attaques métallographiques. Le microscope optique du laboratoire est un OLYMPUS GX51.

### 2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations ont été réalisées sur deux types de microscopes : Les observations de surface sont réalisées par Sophie BOSONNET sur le microscope électronique à balayage à pression variable du laboratoire (LEO 1450 VP), et les fractures de couches d'oxyde sont observées par Patrick BONNAILLIE sur le microscope électronique à balayage du Service de Recherches en Métallurgie Physique (SRMP) du CEA-Saclay, équipé d'un canon à émission de champ (dit MEB FEG) de type LEO 1525. Le microscope à canon à émission de champ a une meilleure résolution et permet de travailler à des grandissements supérieurs. Nous pouvons ainsi observer très nettement la microstructure interne des couches d'oxyde. De plus, ce microscope est équipé d'un détecteur placé dans la lentille (in lens) qui permet d'obtenir une meilleure résolution à fort grandissement.

La fracture des éprouvettes est réalisée peu de temps avant l'observation, de la façon suivante : On pratique dans l'échantillon une entaille d'environ 2 mm de large grâce à une scie d'horloger, en préservant le côté qui sera observé. L'éprouvette entaillée est ensuite plongée dans l'azote liquide pendant 20-30 minutes. Puis elle est reprise et rapidement pliée jusqu'à la rupture de la couche d'oxyde dans le sens de la traction, tel que ceci est représenté sur la figure III.8-a. Les deux moitiés de l'échantillon sont alors fixées dans un support de type étau et conservées sous vide jusqu'à leur observation.



#### 2.2.5 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'observation des détails très petits, allant jusqu'à l'échelle atomique. On peut donc grâce à cette technique observer la microstructure de couches d'oxyde très fines. De plus, grâce à la diffraction électronique locale, on peut déterminer la nature des phases formées et les orientations cristallographiques des grains. Cependant, cette technique ne permet d'observer que des régions limitées et la préparation des lames minces en section transverse est délicate. Elle consiste à coller oxyde contre oxyde deux morceaux d'échantillon à l'aide d'une colle époxy, ensuite ce "sandwich" est introduit dans un tube de laiton creux de 3 mm de diamètre externe, rempli de la même colle. Puis des tranches de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont découpées à la scie à fil et polies mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 120  $\mu\text{m}$ . Elles sont ensuite cuvetées en leur centre de façon à réduire l'épaisseur jusqu'à environ 50  $\mu\text{m}$ , enfin elles sont exposées à un bombardement ionique (PIPS Gatan) jusqu'au perçage. Ce protocole est illustré sur la figure III.8-b.

L'ensemble des préparations, observations et diffractions électroniques présentées ici ont été réalisées par Marie-Christine LAFONT, du CIRIMAT de Toulouse, sur un microscope JEOL JEM 2010 équipé d'un système de nanoanalyse par rayons X.

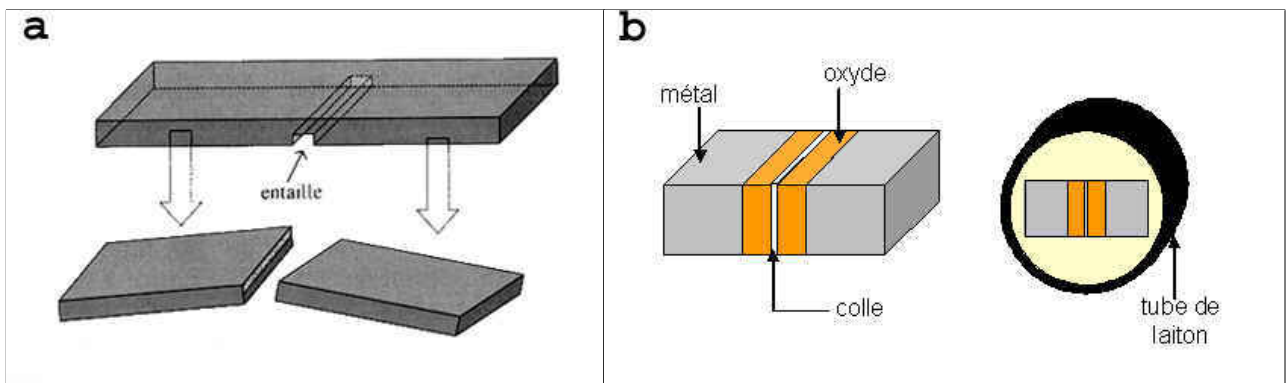


FIG. III.8 – (a) Protocole de fracture des éprouvettes oxydées pour observation au MEB FEG - (b) Protocole de préparation de lames minces en section transverse pour observation au MET

#### 2.2.6 Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD (Electron BackScattering Diffraction) est une technique qui donne accès à des informations locales (submicroniques) sur la phase et l'orientation des grains cristallins qui composent un matériau. L'interaction du faisceau électronique (produit par un microscope électronique à balayage) et d'un grain cristallin génère un diagramme de diffraction appelé EBSP (Electron Backscatter Pattern) qui est numérisé et interprété. Le pilotage du faisceau du microscope (et/ou de sa platine) permet de réaliser des images de phases et d'orientations. Les données obtenues à partir d'un ensemble de grains peuvent également être représentées sous forme de figures de pôles ou de fonctions de distribution d'orientation.

## 2. Matériau et méthodes

---

Contrairement à d'autres techniques, l'EBSD nécessite souvent une préparation délicate et présente également des limitations rédhibitoires. Compte tenu de la forte inclinaison de l'objet dans la chambre du microscope (environ  $70^\circ$ ) qui a pour effet d'augmenter le rendement de rétrodiffusion, l'EBSD exige d'avoir un échantillon plan. D'autre part, pour être analysé, un diagramme de diffraction doit être suffisamment net et contrasté, ce qui nécessite que :

1. le matériau soit cristallin : les électrons doivent être diffractés par les plans réticulaires du cristal.
2. le grain ait un diamètre suffisant : le volume analysé doit appartenir à un même grain cristallin (la superposition de plusieurs clichés rend très délicate ou impossible l'analyse du diagramme), la résolution spatiale de l'EBSD est estimée entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$  selon le matériau et les conditions opératoires du microscope (principalement la tension d'accélération et le diamètre du faisceau électronique).
3. le réseau cristallin soit peu déformé dans le volume en question : en particulier, un échantillon poli mécaniquement présente une couche écrouie qui doit être éliminée.

L'analyse EBSD en coupe des couches d'oxyde nécessite que l'échantillon soit coupé puis enrobé dans une résine conductrice. Cette coupe est alors polie, d'abord au papier SiC, puis à la silice colloïdale de façon à éliminer la zone écrouie par le polissage mécanique. La zone analysée s'étend sur 40  $\mu\text{m}$ , avec un pas de 30 nm. L'analyse EBSD de la couche d'oxyde a été réalisée par Rikke OLLEMANN de HKL Technology, grâce à la participation de Daniel GALY de Synergie4.

### 2.2.7 Expériences de marqueur

Les expériences de marqueur consistent à marquer la surface initiale du substrat avant oxydation. La localisation des marqueurs après oxydation permet de déterminer le sens de croissance de la couche d'oxyde. En effet, si après oxydation, on retrouve les marqueurs à l'interface métal/oxyde, ceci signifie que la croissance de l'oxyde se fait par diffusion cationique. Si au contraire, les marqueurs se situent en surface de l'oxyde, on a alors une croissance anionique de cet oxyde. Et dans le cas où les marqueurs se situeraient au sein de la couche d'oxyde, nous pourrions conclure à une croissance mixte (anionique et cationique). La position du plan des marqueurs est déterminée, avant et après oxydation, par analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Ces expériences ont été réalisées dans le cadre d'un stage de fin d'études d'ingénieur d'une étudiante de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC) : Aurélie BLAISE.

#### *Implantation de Xe dans les échantillons de fer*

L'implantation est l'étape qui consiste à marquer la surface initiale du substrat avant oxydation. On choisit le xénon comme marqueur pour deux raisons principales :

- Les ions xénon sont des ions inertes et n'influencent donc pas la croissance de la couche

d'oxyde.

- La masse de cet atome est importante (132 a.m.u.) : le pic caractéristique de la présence du xénon en analyse RBS est donc bien détaché par rapport au front d'apparition des autres éléments (fer et/ou oxygène dans notre cas), ce qui facilite considérablement le traitement des spectres RBS.

L'implantation de xénon en surface de nos éprouvettes de fer a été réalisée au SRMP (CEA-Saclay). L'implanteur utilisé est un petit accélérateur linéaire. Sa tension d'accélération vaut 150 kV. La profondeur de pénétration du xénon au sein de nos échantillons est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. En annexe C se trouve une présentation détaillée de l'implanteur utilisé ainsi que le protocole mis en oeuvre pour l'implantation du xénon dans nos échantillons de fer. L'implanteur, ainsi que l'analyse RBS requièrent des échantillons de taille particulière. Ainsi, pour les expériences de marqueurs, les éprouvettes sont de taille plus petite par rapport aux autres éprouvettes de cette étude : 15x10x2 mm<sup>3</sup>, percées d'un trou de suspension de 3 mm de diamètre. L'implantation du xénon dans les éprouvettes de fer a été réalisée avec l'aide de Olivier LESEIGNEUR au SRMP.

Des simulations grâce au logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) ont permis d'évaluer la dose optimale à implanter pour permettre les analyses RBS. La dose choisie était 10% atomique dans un premier temps puis réévaluée à 20% atomique.

#### Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

L'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une analyse non destructive de surface (la profondeur analysée est d'environ 500 nm) permettant d'obtenir la composition de la zone analysée en fonction de la profondeur. Pour cela, l'échantillon est bombardé d'ions He<sup>+</sup> de 1 MeV en incidence normale. Ceux-ci proviennent de l'accélérateur Van de Graaf du SRMP. L'énergie des ions He<sup>+</sup> rétrodiffusés est mesurée à un angle de 165°. L'énergie perdue par ces ions permet de déterminer quel élément a été rencontré et à quelle profondeur grâce à un étalonnage avec des échantillons témoins d'aluminium et d'or.

Les profils de concentration des espèces peuvent ensuite être déduits des spectres RBS par une technique de traitement "rétrograde" [108]. Elle consiste à ajuster sur le spectre expérimental, par itérations successives, un spectre correspondant à la description hypothétique des profils de concentration. Cette méthode permet d'atteindre la meilleure résolution possible avec les données expérimentales, sans forcer les profils de concentration à obéir à aucune forme prédéfinie. La méthode "rétrograde" permet ainsi d'obtenir les profils de concentration des espèces sans hypothèse initiale restrictive et avec un maximum de précision [109]. Nous pouvons donc déterminer la position du plan des marqueurs à  $\pm 20-30$  nm (cette limitation est due à la largeur du pic de Xe dans les échantillons).

Chaque échantillon implanté est analysé par RBS avant et après oxydation. Ces analyses sont réalisées avec l'aide de Yves SERRUYS du SRMP.



## 2. Matériau et méthodes

### 2.2.8 Expériences d'oxydation séquencées $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

Basu et Halloran [110] ont montré que le mécanisme de croissance d'une couche d'oxyde peut être déduit du profil de distribution de  $^{18}\text{O}$  lors d'expériences d'oxydation séquencées en  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ . Les bilans de matière permettent de distinguer les croissances interne et externe et de déterminer la contribution de chaque mécanisme si les deux interviennent. La forme du profil d'oxygène  $^{18}\text{O}$  dépend de la diffusivité des espèces en volume et par les joints de grains, de la taille des grains et de la cinétique de croissance. Ils ont construit un modèle permettant de tenir compte de l'échange isotopique et donc de prévoir la distribution de  $^{18}\text{O}$  dans l'oxyde formé d'abord en  $^{16}\text{O}$ . La figure III.9 montre les profils schématiques de concentration en  $^{18}\text{O}$  pour différents mécanismes de transport.

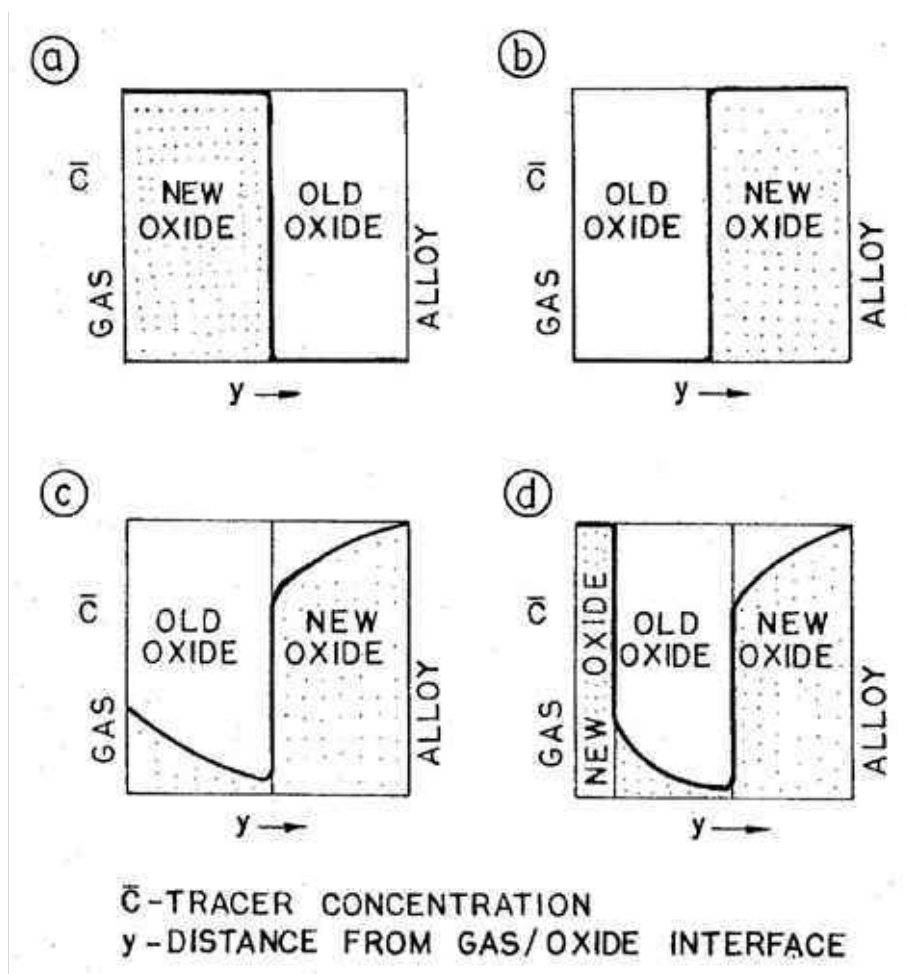


FIG. III.9 – Profils de concentration schématiques du traceur pour différents mécanismes de transport. (a) transport du métal vers l'extérieur, (b) transport d'oxygène vers l'intérieur par court-circuits sans échange isotopique, (c) transport d'oxygène vers l'intérieur par court-circuits avec échange isotopique, (d) combinaison du transport de métal et d'oxygène - d'après Basu et al. [110]

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

---

#### *Protocole expérimental pour marquer les interfaces de croissance*

Nous avons choisi de réaliser la première séquence en  $^{16}\text{O}$  puis de marquer la ou les interface(s) de croissance par  $^{18}\text{O}$  en établissant un vide secondaire dans le réacteur entre les deux séquences. Une première série d'expérimentations a été réalisée au SRMP, avec l'aide de Fabrice LEGENDRE et de Sébastien CABESSUT. Chaque expérience a été réalisée avec deux échantillons afin de vérifier gravimétriquement qu'il n'y a pas eu d'anomalie. Les dimensions des éprouvettes sont  $15 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ , elles sont percées d'un trou de suspension de 3 mm de diamètre.

Une deuxième série d'expérimentations complémentaires a été réalisée au laboratoire Roberval de l'UTC de Compiègne, par Jérôme FAVERGEON. Dans ce cas également, chaque expérience a été réalisée avec deux échantillons. Les dimensions des éprouvettes sont ici plus petites que pour la première série d'expérimentations :  $12 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ , percées d'un trou de suspension de 1,2 mm de diamètre.

Le protocole de la première série d'expériences d'oxydation séquencées est le suivant :

- Introduction des échantillons dans le tube en quartz, sur une nacelle en alumine, à froid.
- Etablissement d'un vide secondaire dans le tube (env.  $3\text{-}4 \cdot 10^{-7}$  mbar).
- Entrée d'un peu de  $^{16}\text{O}$  dans le tube.
- Montée en température à  $400^\circ\text{C}$  (à  $1000^\circ\text{C}/\text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  puis à  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  jusqu'à  $425^\circ\text{C}$ , température de régulation du four).
- Ajustement de la pression dans le tube à la valeur souhaitée (1,2 bar).
- Maintien sous  $^{16}\text{O}$  à 1,2 bar pendant la durée du 1<sup>er</sup> palier souhaitée.
- Etablissement d'un vide secondaire dans le tube (env.  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mbar) toujours à  $400^\circ\text{C}$ , et purge des tuyaux.
- Entrée de  $^{18}\text{O}$ , ajustement de la pression souhaitée (1,2 bar).
- Maintien sous  $^{18}\text{O}$  à 1,2 bar pendant la durée du 2<sup>ème</sup> palier souhaitée.
- Arrêt et retrait du four.
- A température ambiante, mise à l'air et sortie des éprouvettes.

Le protocole de la deuxième série d'expériences est très similaire. Les différences sont la qualité du vide secondaire avant la première séquence (env.  $8\text{-}9 \cdot 10^{-6}$  mbar) et entre les deux séquences (env.  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mbar), la pression partielle d'oxygène pendant les deux séquences ( $35 \text{ mbar} < 1,2 \text{ bar}$ ) et enfin l'atmosphère de la première séquence n'est pas  $^{16}\text{O}$  pur mais de l'air synthétique. De plus, l'installation de l'UTC permet de récupérer  $^{18}\text{O}$  résiduel sur des zéolithes immédiatement après l'arrêt du four afin de réduire le coût des expérimentations en réutilisant l'oxygène non consommé pour l'expérience suivante.

#### *Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)*

La spectrométrie de masse des ions secondaires est la technique classiquement employée pour analyser des expériences séquencées en  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  car elle permet de séparer ces deux isotopes. Il s'agit d'une analyse par spectrométrie de masse des ions émis par l'échantillon lors de sa

## 2. Matériau et méthodes

---

pulvérisation par un faisceau d'ions source. On peut ainsi obtenir des profils de concentration qualitatifs en chacun de ces deux éléments ( $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ ) et un rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  quantitatif, en fonction de la profondeur (mode d'analyse dynamique). Les analyses ont été réalisées à l'INSA de Toulouse par Monsieur ARMAND, sur un appareil CAMECA IMS 4F6<sup>4</sup>.

Nous avons choisi de travailler avec une source d'ions  $\text{Cs}^+$  qui permet un taux de pulvérisation élevé. De plus, l'électropositivité des ions  $\text{Cs}^+$  favorise l'émission des ions oxygène qui ont un fort caractère électronégatif.

Pour permettre une analyse par SIMS de nos éprouvettes ayant subies des oxydations séquentielles, il a fallu les recouper à des dimensions plus petites :  $3 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  et les métalliser à l'or pour favoriser l'élimination des charges créées (la métallisation est réalisée avant la découpe). Puis les éprouvettes sont nettoyées aux ultrasons dans l'éthanol.

---

4. [www.insa-toulouse.fr/~sims/](http://www.insa-toulouse.fr/~sims/)

### 3 Cinétique d'oxydation du fer à basse température

Cette partie présente les résultats cinétiques d'oxydation du fer à basse température. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'influence de la température sur les cinétiques d'oxydation puis à l'effet de la présence d'humidité dans le gaz oxydant.

#### 3.1 Influence de la température

Des expériences d'oxydation isotherme ont été réalisées par analyse thermogravimétrique (ATG) à 260, 300 et 400°C sous air sec et sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau. Les courbes de prise de masse sont présentées sur les figures III.10 et III.11 pour une expérience à 300°C sous air humide et deux expériences à 400°C, l'une sous air sec et la deuxième sous air humide. Pour ces deux figures, l'axe des ordonnées à gauche est gradué en gain de masse par unité de surface (en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et l'axe à droite est gradué en épaisseur d'oxyde correspondante (en  $\mu\text{m}$ ) estimée grâce à l'équation III.1.

Comme le montre les figures III.10 et III.11, les courbes de prise de masse des échantillons de fer oxydés dans cette gamme de température sont paraboliques, après une étape transitoire. Il est donc possible de déterminer une constante cinétique parabolique ( $k_p$ ) pour chaque expérience. Les  $k_p$  sont calculés à partir d'une loi parabolique complète :  $t = A + B \Delta m + C \Delta m^2$ . Dans ce cas,  $k_p = \frac{1}{C}$ . Cette loi parabolique peut-être ajustée sur l'ensemble des points expérimentaux, permettant ainsi de calculer un  $k_p$  global. Elle peut également être ajustée sur une fenêtre réduite à la partie finale de la courbe expérimentale qui est linéaire dans un graphique présentant le gain de masse en fonction de la racine carrée du temps (cas des figures III.10 et III.11), nous déterminons ainsi un  $k_p$  final. L'ensemble des  $k_p$  finaux obtenus pour nos expérimentations est reporté dans un diagramme d'Arrhenius et comparé aux valeurs de la littérature (figure III.13). Nos résultats, quoique dispersés à 400°C, sont en bon accord avec ceux de la littérature, notamment ceux de Caplan *et al.* [77] pour les échantillons polis, et ceux de Davies *et al.* [83] à 260°C. Les écarts observés sont probablement à attribuer aux différences de préparation (les échantillons recuits, par exemple, s'oxydent plus lentement [77]) ou aux différentes durées d'oxydation. En effet, il est possible de traiter les données expérimentales d'analyse thermogravimétrique par la méthode proposée par Monceau *et al.* [14] : elle consiste à ajuster une parabole sur une fenêtre réduite de la courbe de gain de masse, cette fenêtre se déplaçant le long de la courbe expérimentale. On obtient ainsi un  $k_p$  local correspondant à chaque gain de masse (gain de masse au centre de l'intervalle d'ajustement). Ceci est illustré sur la figure III.12 qui présente l'évolution du  $k_p$  local pour une expérience d'oxydation de longue durée (800 h) à 300°C sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau. Elle montre que le  $k_p$  local n'est pas constant, il oscille d'abord autour de la valeur du  $k_p$  global puis diminue de façon brutale. On s'aperçoit clairement ici que suivant la durée d'oxydation, on n'obtient pas la même valeur pour la constante cinétique parabolique.

L'énergie d'activation du processus d'oxydation peut être déterminée à partir de nos ré-

### 3. Cinétique d'oxydation du fer à basse température

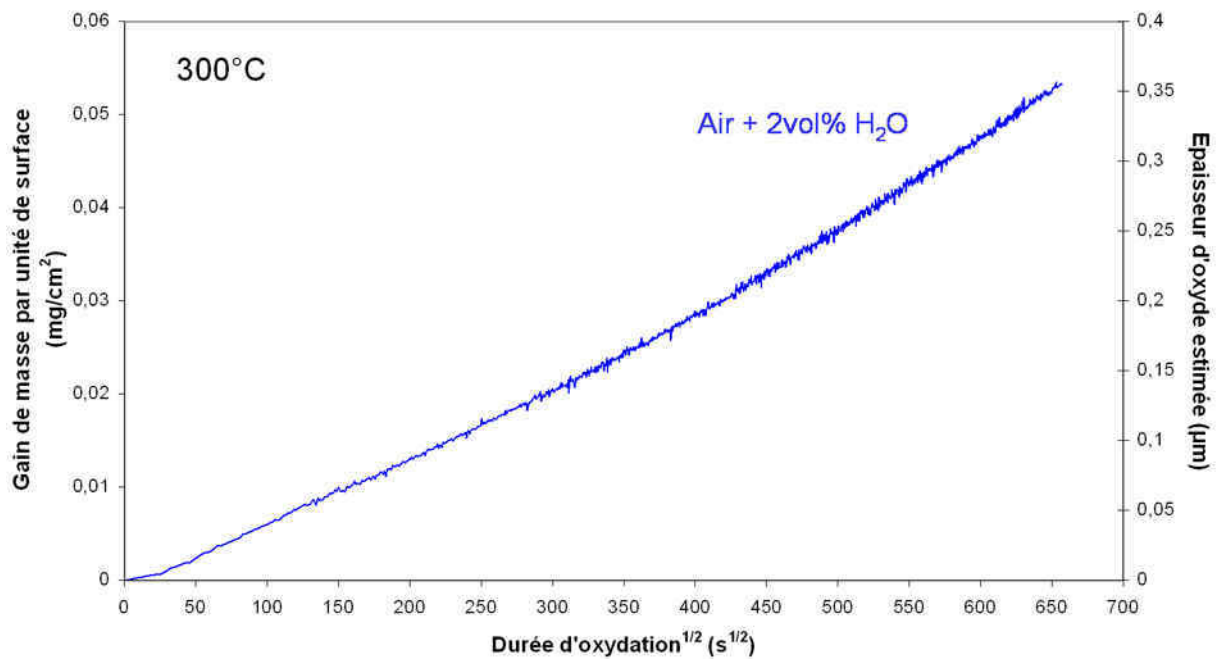


FIG. III.10 – Courbe de prise de masse par unité de surface d'un échantillon de fer pur ARMCO oxydé en ATG à 300°C sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau

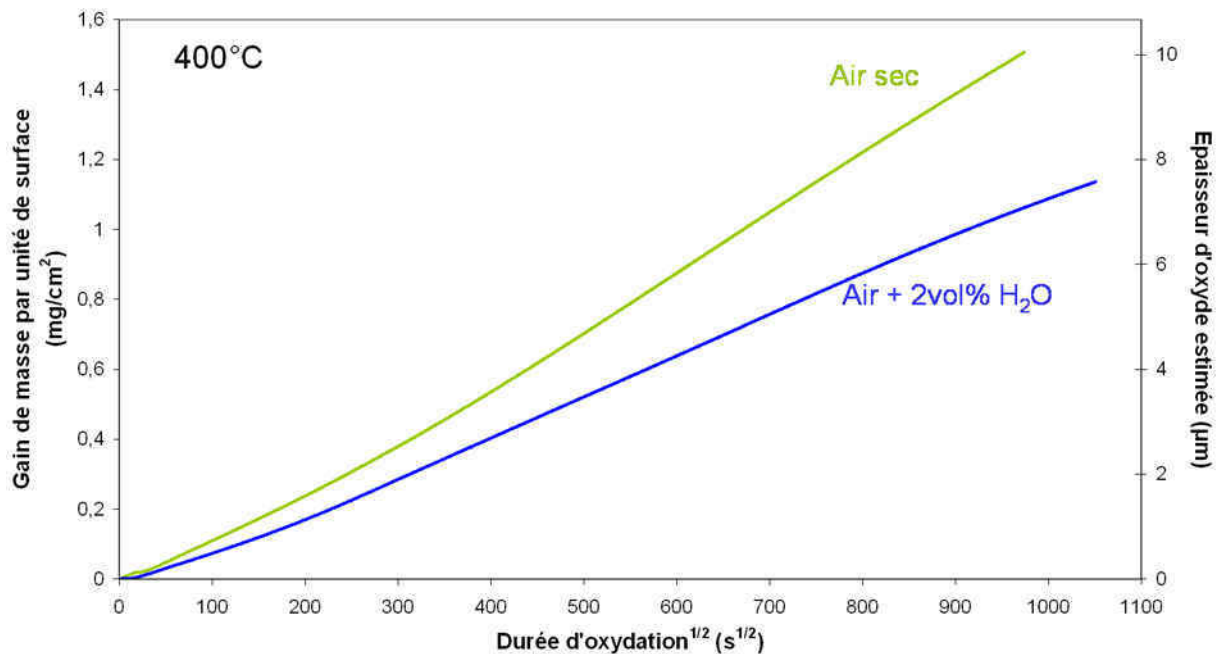


FIG. III.11 – Courbe de prise de masse par unité de surface de deux échantillons de fer pur ARMCO oxydés en ATG à 400°C sous air sec (en vert) et sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau (en bleu)

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

sultats expérimentaux. Nous trouvons  $151 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , cette grande incertitude est due à la dispersion de nos résultats à  $400^\circ\text{C}$ . Cette valeur est en accord avec les résultats de Graham [81] et de Sakai [84] qui trouvent  $134 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $149 \pm 17 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivement.

Comme ceci est illustré sur la figure III.11, l'oxydation du fer est plus rapide sous air sec que sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau. De plus, sur le diagramme d'Arrhenius, les constantes cinétiques paraboliques finales calculées pour les échantillons oxydés en air sec à  $400^\circ\text{C}$  sont globalement plus élevées que les constantes cinétiques paraboliques calculées pour les échantillons oxydés sous air humide. Afin de déterminer l'influence de l'humidité de l'air sur la cinétique d'oxydation du fer à basse température, des essais sont réalisés à  $400^\circ\text{C}$  sous air sec et avec différents systèmes d'humidification pour des échantillons préparés ensemble. Cette étude est l'objet du paragraphe suivant.

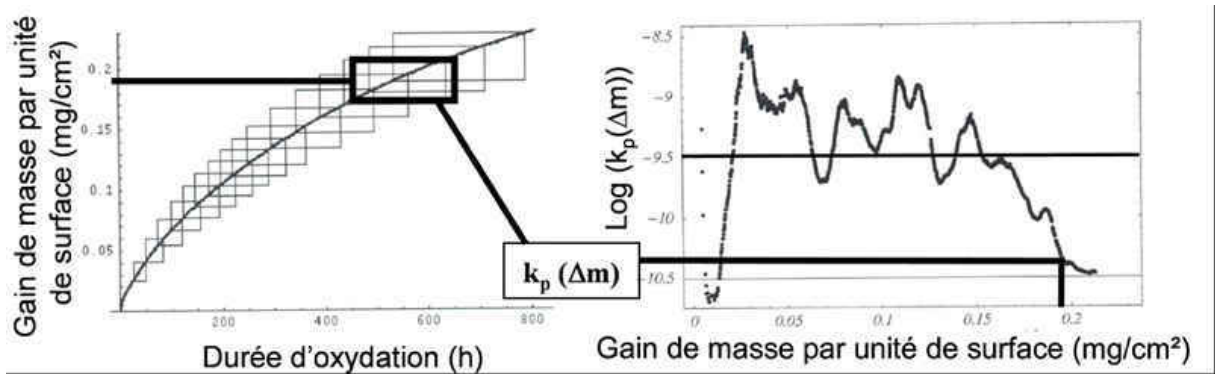


FIG. III.12 – A gauche : courbe de gain de masse d'un échantillon oxydé à  $300^\circ\text{C}$  pendant 800 h sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau - A droite : Evolution du  $k_p$  local en fonction du gain de masse

### 3. Cinétique d'oxydation du fer à basse température

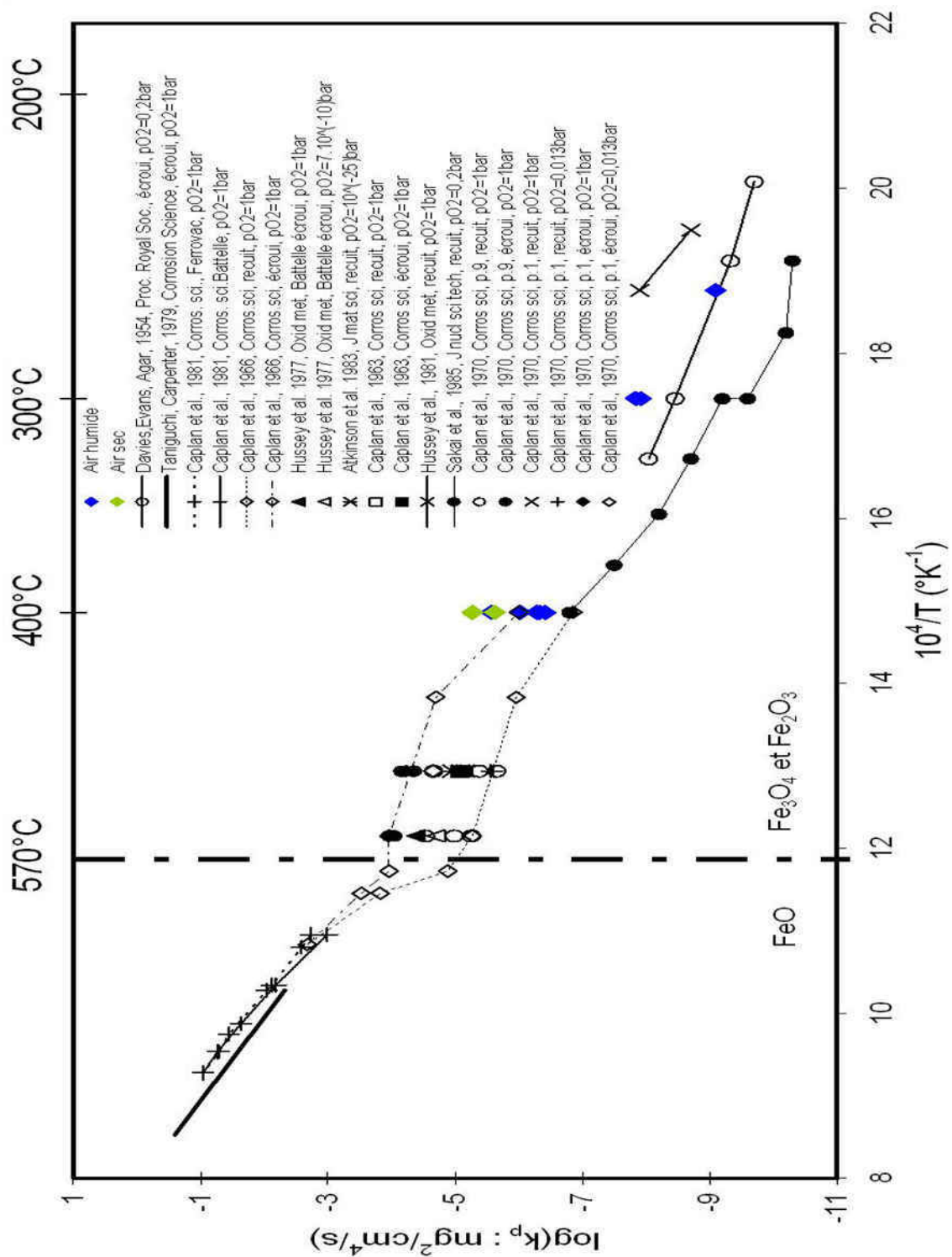


FIG. III.13 – Constantes cinétiques paraboliques ( $k_p$ ) finales obtenues pour nos expérimentations à 260, 300 et 400°C et comparées aux valeurs de la littérature (voir figure III.5) sur un diagramme d'Arrhenius (logarithme du  $k_p$  en fonction de l'inverse de la température)



3.2 Influence de l'humidité : Comparaison des cinétiques en air sec et humide

L'influence de l'humidité contenue dans le gaz oxydant (ici l'air) a été étudiée à 400°C. Pour cela, des échantillons d'une même série de préparation (afin de s'affranchir des effets de surface) ont été oxydés en thermobalance, en air sec et en air humide (air + 2% volumique de vapeur d'eau) avec les différents systèmes d'humidification présentés au paragraphe 2.2.1. Le tableau III.2 donne la durée de chaque expérimentation et l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue, estimée à partir de l'équation III.1. Les courbes d'analyse thermogravimétrique obtenues

	durée d'oxydation	épaisseur estimée ( $\mu\text{m}$ )
air sec	232 h	9,25
simple bullage	303 h	6,22
double bullage	256 h	5,58
Wetsys	305 h	5,33

TAB. III.2 – Présentation des durées d'oxydation et des épaisseurs d'oxyde obtenues pour les essais d'analyse thermogravimétrique à 400°C en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau avec différents systèmes d'humidification

sont présentées sur la figure III.14, l'axe des ordonnées de gauche est gradué en gain de masse par unité de surface ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), et celui de droite en épaisseur d'oxyde estimée ( $\mu\text{m}$ ).

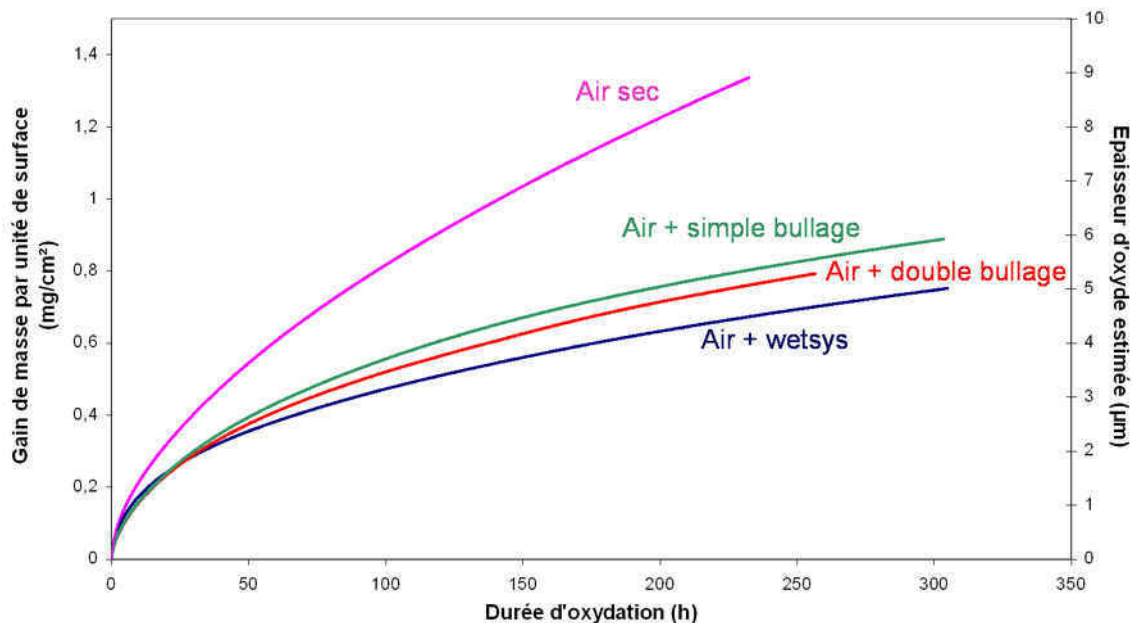


FIG. III.14 – Comparaison des courbes d'analyse thermogravimétrique à 400°C obtenues en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau par différents systèmes d'humidification

La figure III.14 montre que l'oxydation est plus rapide en air sec qu'en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau. Elle montre également que les trois systèmes d'humidification utilisés



### 3. Cinétique d'oxydation du fer à basse température

conduisent à des cinétiques d'oxydation similaires : les trois courbes obtenues évoluent de la même façon après environ 150 heures d'oxydation. De plus, bien qu'avec les trois systèmes d'humidification le même taux d'humidité était visé, l'air est probablement de plus en plus humide dans le sens "simple bullage" puis "double bullage" et enfin Wetsys. Ceci est cohérent avec le sens d'évolution des gains de masse : plus l'air contient de vapeur d'eau, plus la cinétique est lente. Les écarts pour les trois systèmes d'humidification sont faibles parce que les taux d'humidité sont très proches, en revanche la cinétique d'oxydation est beaucoup plus rapide en air sec (un ordre de grandeur sur le  $k_p$ ).

	$k_p$ global ( $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ )	$k_p$ final ( $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ )
air sec	$2,74.10^{-6}$	$3,15.10^{-6}$
simple bullage	$6,26.10^{-7}$	$3,0.10^{-7}$
double bullage	$6,09.10^{-7}$	$3,43.10^{-7}$
Wetsys	$4,13.10^{-7}$	$2,73.10^{-7}$

TAB. III.3 – Comparaison des  $k_p$  globaux et finaux pour les essais d'analyse thermogravimétrique à  $400^\circ\text{C}$  en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau avec différents systèmes d'humidification

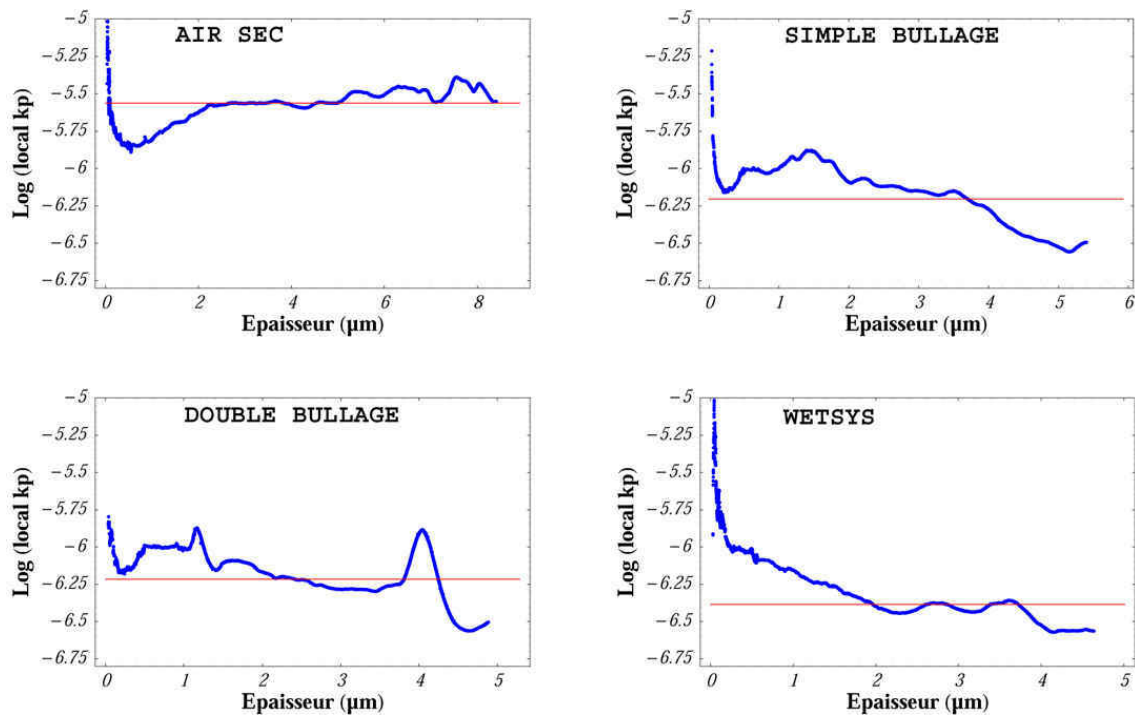


FIG. III.15 – Comparaison des  $k_p$  globaux (en rouge) et locaux en fonction de l'épaisseur d'oxyde (en bleu) pour les essais d'analyse thermogravimétrique à  $400^\circ\text{C}$  en air sec et en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau avec différents systèmes d'humidification

Les  $k_p$  globaux et finaux de ces quatre expériences sont donnés dans le tableau III.3. Le  $k_p$  global et le  $k_p$  final obtenus lors de l'oxydation du fer à 400°C en air sec sont supérieurs aux  $k_p$  globaux et finaux obtenus en air humide quelque soit le système d'humidification. Ceci est cohérent avec les courbes d'évolution du gain de masse dans le temps. Les  $k_p$  globaux et finaux obtenus par simple et double passage de l'air sec dans les flacons thermostatés sont tout à fait similaires, en revanche ceux obtenus par humidification avec le Wetsys sont plus faibles, mais néanmoins du même ordre de grandeur. Une autre différence entre air sec et air humide est à remarquer dans ce tableau : pour les essais en air humide, les  $k_p$  finaux sont plus faibles que les  $k_p$  globaux, ainsi en fin d'expérimentation en air humide, les vitesses d'oxydation sont plus faibles que les vitesses moyennes sur l'ensemble des expériences. Ceci n'est pas le cas en air sec, la tendance est même inversée : la vitesse d'oxydation en fin d'essai semble plus grande que la vitesse moyenne pendant la durée de l'expérience. Ceci est également illustré sur la figure III.15 qui donne une comparaison des  $k_p$  globaux (en rouge) et locaux en fonction de l'épaisseur d'oxyde (en bleu) pour ces quatre expériences [14]. On retrouve sur cette figure que le  $k_p$  final en air sec est légèrement supérieur au  $k_p$  global, et que cette tendance est inversée pour les essais sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau. De plus, pour les trois essais en air humide, il semble y avoir un stade où le  $k_p$  local est relativement constant avant une nette diminution. Dans les trois cas, ce décrochement a lieu pour une épaisseur d'oxyde d'environ 4  $\mu\text{m}$ .

Il semble donc que **l'oxydation du fer à basse température est sensible à l'humidité de l'atmosphère oxydante, et que plus celle-ci est élevée, plus la vitesse d'oxydation est faible**. Ceci pourrait s'expliquer, selon la proposition de Galerie *et al.* [102], par une faible capacité de l'hématite à dissocier l'espèce hydroxyle  $\text{OH}^-$ , à condition que l'hématite croisse par diffusion cationique. Ainsi, la surface de l'oxyde est recouverte de cette espèce sans pouvoir facilement fournir l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  nécessaire à la croissance de l'oxyde. L'observation de la microstructure des couches obtenues ici nous donnera des informations supplémentaires sur ce sujet (voir paragraphe 4.3 de ce chapitre). De plus, la vitesse d'oxydation en air humide semble diminuer encore après que l'épaisseur d'oxyde ait atteint 4  $\mu\text{m}$ .

### 3. Cinétique d'oxydation du fer à basse température

#### 3.3 Comparaison des gains de masse obtenus en ATG et en four classique

Des essais d'oxydation ont été réalisés en fours afin de comparer les résultats obtenus en thermobalance et dans les fours de l'installation CORALLINE, et d'étudier l'effet du débit du gaz oxydant sur la prise de masse des échantillons. La figure III.16 donne les résultats d'oxydation à 400°C d'échantillons oxydés en thermobalance et dans les fours classiques (pour lesquels la durée d'exposition est 185 h). Les courbes d'analyses thermogravimétriques sont celles présentées précédemment obtenues en air sec et avec différents systèmes d'humidification. Comme ces courbes de prises de masse sont mesurées à 400°C, les gains de masse de ces échantillons mesurés à température ambiante ont également été placés sur le graphique. Les gains de masse des échantillons oxydés en four en air sec sont cohérents avec celui de l'échantillon oxydé en air sec en thermobalance pour la même durée, et il ne semble pas y avoir d'effet du débit. En effet, l'échantillon oxydé sous un débit de 15 l/h d'air ( $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ) présente une prise de masse plus faible que celui oxydé sous un débit de 8 l/h ( $10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ). Cet écart ne peut donc pas être attribué au débit du gaz oxydant.

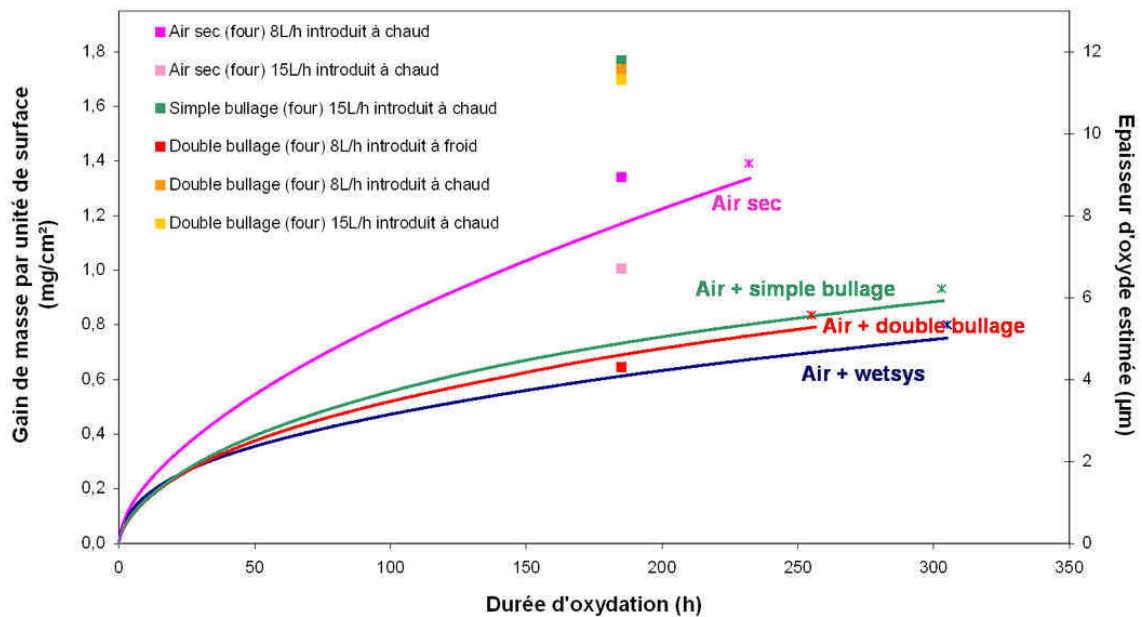


FIG. III.16 – Comparaison des gains de masse d'échantillons oxydés en thermobalance et en four classique à 400°C. Les étoiles représentent les prises de masses des éprouvettes oxydées en thermobalance mesurées à température ambiante, sur la même balance que les échantillons oxydés en four

Concernant les échantillons oxydés sous air humide (2% volumique de vapeur d'eau), deux méthodes d'humidification ont été mises en œuvre, par simple ou double passage de l'air sec dans un flacon thermostaté contenant de l'eau déminéralisée. Ainsi, trois essais d'oxydation en four ont été réalisés en air humide : deux essais en "double bullage" à 8 et 15 l/h ( $10^{-3}$  et  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  respectivement) et un essai en "simple bullage" à 15 l/h. Comme en analyse

thermogravimétrique, on ne remarque pas d'effet majeur du système d'humidification. D'autre part, la comparaison des gains de masse des échantillons oxydés sous 8 et 15 l/h en double bullage nous permet, comme en air sec, de conclure à aucun effet du débit. Ce qu'on remarque, en revanche, c'est l'écart important qu'il y a en air humide entre les prises de masse des échantillons oxydés en four classique et en thermobalance. Cet écart ne peut pas être attribué à la différence des débits puisqu'à 8 l/h en four la vitesse du gaz est la même qu'en thermobalance. Il trouve probablement son origine dans la différence de protocole expérimental pour l'introduction des échantillons en thermobalance et dans les fours. En effet, comme ceci a été décrit lors de la présentation de l'installation CORALLINE, pour les expériences d'oxydation en four, les échantillons sont introduits dans les fours déjà chauds (ici à 400°C) balayés par le gaz oxydant (air sec ou humide), alors qu'en thermobalance, les fours sont purgés par un vide primaire et la montée en température s'effectue sous hélium. Il semble que cette différence n'ait pas d'influence en air sec. Ainsi, un essai supplémentaire a été réalisé avec un débit de 8 l/h ( $10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ) d'air humidifié par "double bullage". Il s'agit du point "Double bullage (four) 8 l/h introduit à froid" sur la figure III.16. Pour cet essai, le réacteur a été purgé par un vide primaire et la montée en température a été effectuée sous argon<sup>5</sup>. L'échantillon de cet essai présente un gain de masse similaire à ceux obtenus en analyse thermogravimétrique avec les différents systèmes d'humidification pour la même durée (185 h).

	$k_p$ global ( $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ )	$k_p$ final ( $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ )
simple bullage	$6,26.10^{-7}$	$3,0.10^{-7}$
double bullage	$6,09.10^{-7}$	$3,43.10^{-7}$
Wetsys	$4,13.10^{-7}$	$2,73.10^{-7}$
Wetsys augmentation d'humidité	$1,22.10^{-6}$	$4,48.10^{-7}$

TAB. III.4 – Comparaison des  $k_p$  globaux et finaux pour les essais d'analyse thermogravimétrique à 400°C avec différents protocoles de montée en température

Il semble donc y avoir un fort effet, en air humide, de la méthode d'introduction des échantillons dans les fours et de la montée en température. Nous avons effectué un essai d'analyse thermogravimétrique supplémentaire afin de vérifier cette hypothèse : Une expérience est réalisée pour laquelle la montée en température ne se fait pas sous hélium mais sous air avec une augmentation du taux d'humidité pendant la montée en température, de façon à être à 2% volumique d'H<sub>2</sub>O à 400°C (figure III.17). Il était impossible de se placer à 2% volumique d'H<sub>2</sub>O dès le début de l'expérimentation, car il y a des risques de condensation dans les fours à basse température. La durée de cet essai est 285 h et l'épaisseur d'oxyde obtenue est estimée à 8,40  $\mu\text{m}$ . On constate effectivement que dans ce cas, la prise de masse de l'échantillon est plus rapide dans les premiers stades d'oxydation comparativement aux

<sup>5</sup>. L'argon utilisé est pur à 99,9999%.

### 3. Cinétique d'oxydation du fer à basse température

courbes obtenues avec montée en température sous hélium (figure III.17). Puis aux temps plus longs, toutes les courbes obtenues en air humide évoluent de la même façon. Ceci est illustré très clairement par la comparaison des constantes cinétiques paraboliques globales et finales (tableau III.4). En effet, le  $k_p$  global de cette dernière expérimentation est bien supérieur à ceux des expérimentations en air humide avec montée en température sous hélium, alors que les  $k_p$  finaux sont similaires. On remarque d'autre part que même si le gain de masse de ce dernier échantillon est supérieur à ceux où la montée en température se fait sous gaz inerte, il est encore bien inférieur à ceux des échantillons introduits dans les fours chauds de l'installation CORALLINE. Ceci est dû au fait que même si on a essayé de se rapprocher pour cet essai en thermobalance du protocole expérimental utilisé pour les fours de l'installation CORALLINE, il est impossible d'introduire l'échantillon dans le four déjà chaud de la thermobalance et donc de le reproduire à l'identique.

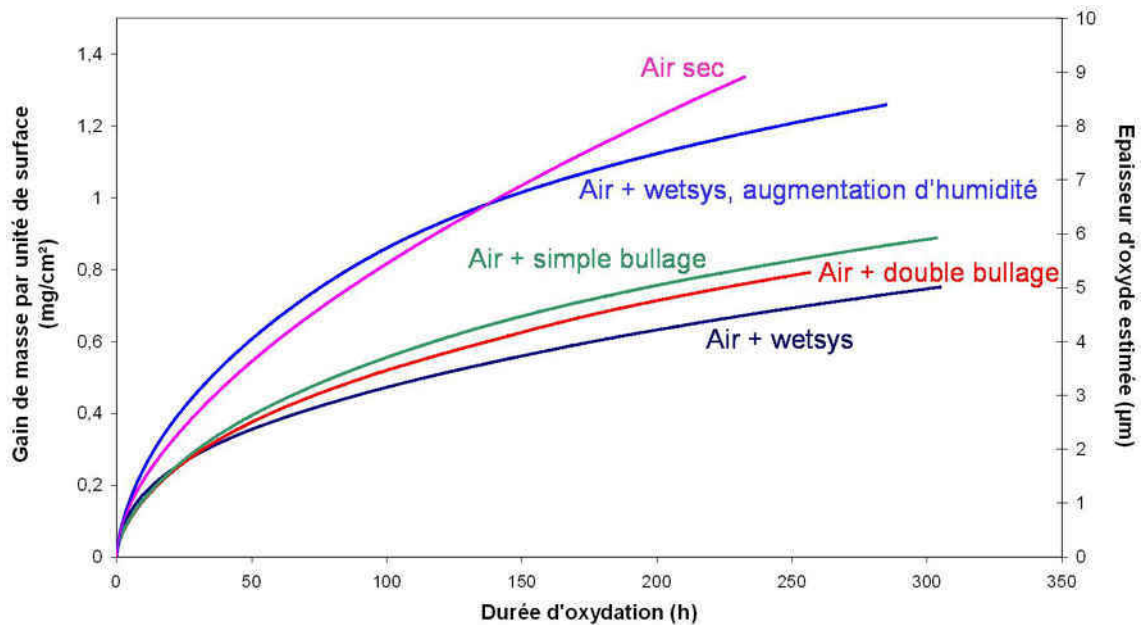


FIG. III.17 – Comparaison des courbes d'analyses thermogravimétriques à 400°C avec différents protocoles de montée en température

Nous venons de décrire l'ensemble des essais réalisés en analyse thermogravimétrique et en four classique. Nous avons mis en évidence que l'oxydation du fer à basse température est plus rapide sous air sec que sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau, et qu'il n'y a pas d'effet de la vitesse du gaz oxydant sur la cinétique d'oxydation dans l'intervalle de  $10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> à  $1,8 \cdot 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup>. De plus, les résultats des expériences menées en air sec en fours classiques et en thermobalance sont en bon accord malgré la différence de protocole expérimental d'introduction des échantillons dans les fours. En air humide, on retrouve également un bon accord entre les prises de masse mesurées pour les échantillons oxydés en four classique et en thermobalance à condition de respecter le même protocole d'introduction des échantillons et de chauffe des fours dans les deux installations (introduction des éprouvettes à froid et montée en température sous hélium ou argon). Il y a donc, en air humide, une grande influence du protocole de montée en température des échantillons.

Nous pouvons maintenant comparer ces résultats à ceux de la littérature. Caplan, Graham et Cohen [78] ont également remarqué une oxydation plus lente du fer à 500°C quand l'oxygène arrive sur l'échantillon chaud que lorsque l'échantillon est introduit dans l'oxygène chaud, pour des essais d'oxydation de 42 h. Ils attribuent cette vitesse plus lente à un flux de lacunes plus important initialement, car la surface du fer est alors sans oxyde, et donc à la formation rapide de cavités par condensation des lacunes, suivie du décollement de la couche d'oxyde du substrat. Graham et Hussey et Hussey, Caplan et Graham [87,88] ont également mis en évidence l'influence d'un film d'oxyde pré-existant à la surface du substrat entre 200 et 300°C, pour des durées d'oxydation d'environ 2 h : un film d'oxyde formé par pré-oxydation des échantillons conduit à une vitesse d'oxydation initiale plus importante grâce à une plus grande quantité de court-circuits puis à une diminution de cette vitesse attribuée à un décollement de la couche d'oxyde.

Dans notre cas, comme nous le verrons par la suite, nous n'observons pas de décollement de la couche d'oxyde ni pour les montées en température sous gaz inerte ni pour les introductions des échantillons dans les fours chauds. La vitesse d'oxydation plus importante en atmosphère humide, dans le cas d'échantillons introduits dans les fours chauds semble être effective dans les premiers stades des expérimentations comme le montre l'essai réalisé de façon similaire en analyse thermogravimétrique. Ceci pourrait être dû à une vitesse de germination très grande dans ce cas, aidé par la vitesse rapide de dissociation de la molécule d'H<sub>2</sub>O. Il en découlerait alors une grande quantité de grains d'oxyde très petits et ainsi une très grande quantité de joints de grains, permettant une diffusion accélérée des espèces. Ceci pourrait donc expliquer la vitesse d'oxydation plus rapide au début lorsque l'échantillon froid est introduit dans l'atmosphère oxydante chaude. Ensuite, ces grains grossissant, un régime d'oxydation "normal" serait atteint (la vitesse d'oxydation diminue, le  $k_p$  devient du même ordre de grandeur que pour les essais réalisés en air humide avec montée en température sous gaz inerte).

## 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

### 4 Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

#### 4.1 Influence de la température et de l'épaisseur des couches

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons dans un premier temps à la microstructure des couches d'oxyde de fer formées de 260°C à 500°C en fonction de la température et de l'épaisseur totale des couches, puis nous identifions les phases présentes.

##### 4.1.1 Présentation de la microstructure des couches

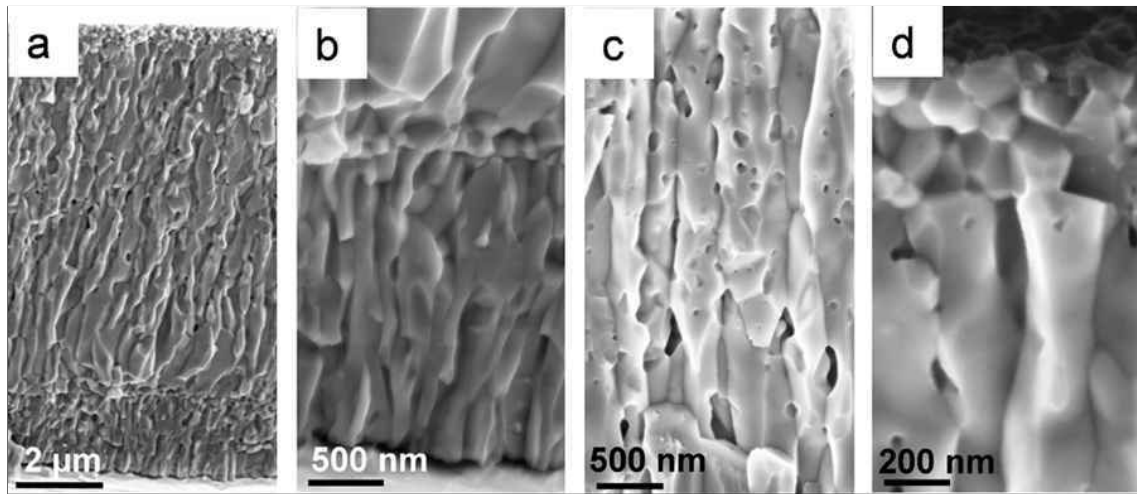


FIG. III.18 – Fractures de couches d'oxyde de fer formées à 400°C pendant 260 h en thermobalance observées au MEB-FEG. (a) Vue d'ensemble, air+2vol% H<sub>2</sub>O - (b) Couche interne, air+2vol% H<sub>2</sub>O - (c) Couche intermédiaire, air sec - (d) Couche externe, air sec

La figure III.18 présente la morphologie des couches d'oxyde obtenues à 400°C pendant 260 h en air sec et/ou humide. Ces couches sont composées de trois sous-couches de microstructures différentes (voir la représentation schématique sur la figure III.19). D'abord, à l'interface métal/oxyde, se trouve une couche fine de petits grains colonnaires, puis une couche de grains colonnaires plus gros occupe la majorité de l'épaisseur de l'oxyde. Enfin, en surface, repose une couche très fine de grains équiaxes très petits. Cet ensemble de trois sous-couches de microstructures distinctes a été systématiquement observé dans le cadre de cette étude pour des températures allant de 260 à 500°C et des durées d'oxydation de 28 à 300 h, sous air sec et humide. De plus, une couche duplex de grains colonnaires sous une couche de grains équiaxes a déjà été rapportée par Hussey *et al.* [26] pour l'oxydation du fer à 550°C sous 1 atm de O<sub>2</sub>, l'épaisseur des couches qu'ils ont observé varie de 2 à 38 μm selon la durée d'exposition (de 0,1 à 120 h).

Afin de déterminer la microstructure des couches d'oxyde de fer plus fines, des éprouvettes ont été oxydées à 400°C pendant des durées courtes ainsi qu'à températures plus basses (260



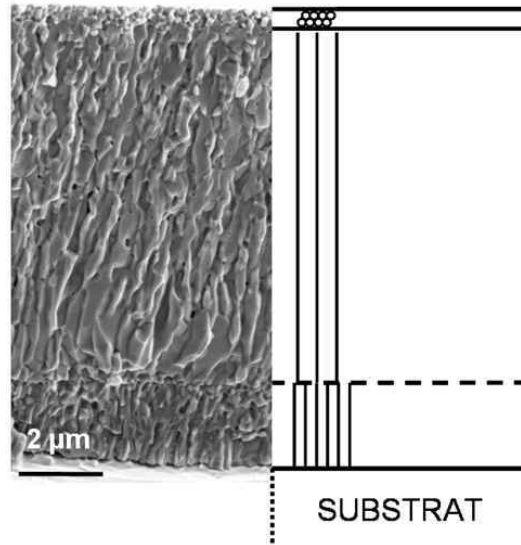


FIG. III.19 – Représentation schématique de la morphologie des couches d'oxyde de fer formées à basse température, ici à 400°C, mettant en évidence les trois sous-couches de microstructures différentes. On retrouve la fractographie présentée sur la figure III.18-a

et 300°C) . Des lames minces en coupe transverse ont ensuite été réalisées afin d'observer les couches d'oxyde au MET. Les microstructures des couches obtenues à 400°C pendant 42 minutes et 7 heures, et à 260°C pendant 96 heures sont présentées sur les figures III.20, III.21 et III.22. **Même les couches les plus fines, de l'ordre de 200 nm, font apparaître trois zones distinctes.** Cependant, ces zones sont trop fines pour déterminer si les grains sont colonnaires ou équiaxes. La sous-couche externe de l'oxyde formé à 260°C présente des grains trop fins pour être résolus et semble amorphe (figure III.22-b).

Ainsi, dans la gamme de températures étudiée (de 260°C à 500°C), quelques soient la durée d'oxydation et l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer formée, la couche présente trois microstructures distinctes. Lorsque l'épaisseur est suffisante pour identifier ces microstructures, on constate une fine couche de grains colonnaires à l'interface métal/oxyde, puis une couche plus épaisse de grains colonnaires plus gros et enfin, à l'interface oxyde/gaz, une couche très fine de grains équiaxes très fins.



#### 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

---

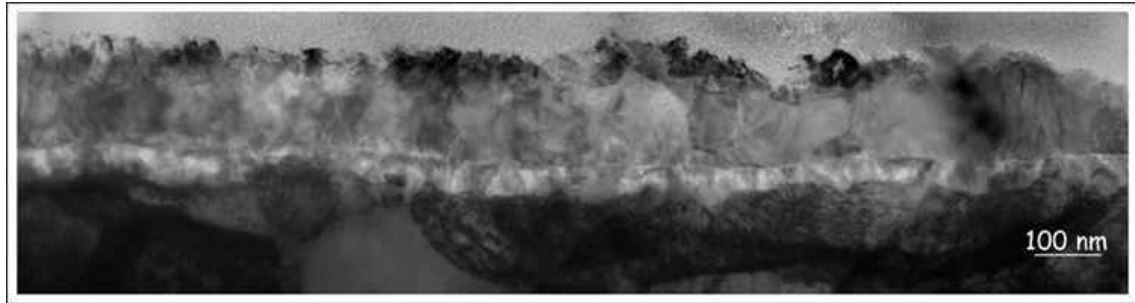


FIG. III.20 – *Microstructure d'une couche d'oxyde de fer formée sous air sec à 400° C pendant 42 min en thermobalance, observée au MET. L'épaisseur est d'environ 200 nm*

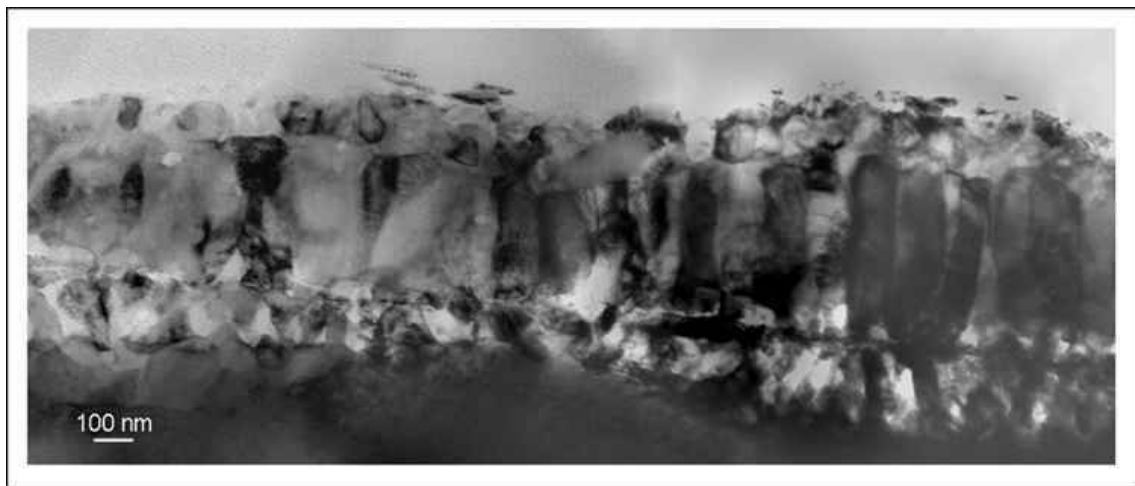


FIG. III.21 – *Microstructure d'une couche d'oxyde de fer formée sous air+2vol% H<sub>2</sub>O à 400° C pendant 7 h en four, observée au MET. L'épaisseur est d'environ 800 nm*

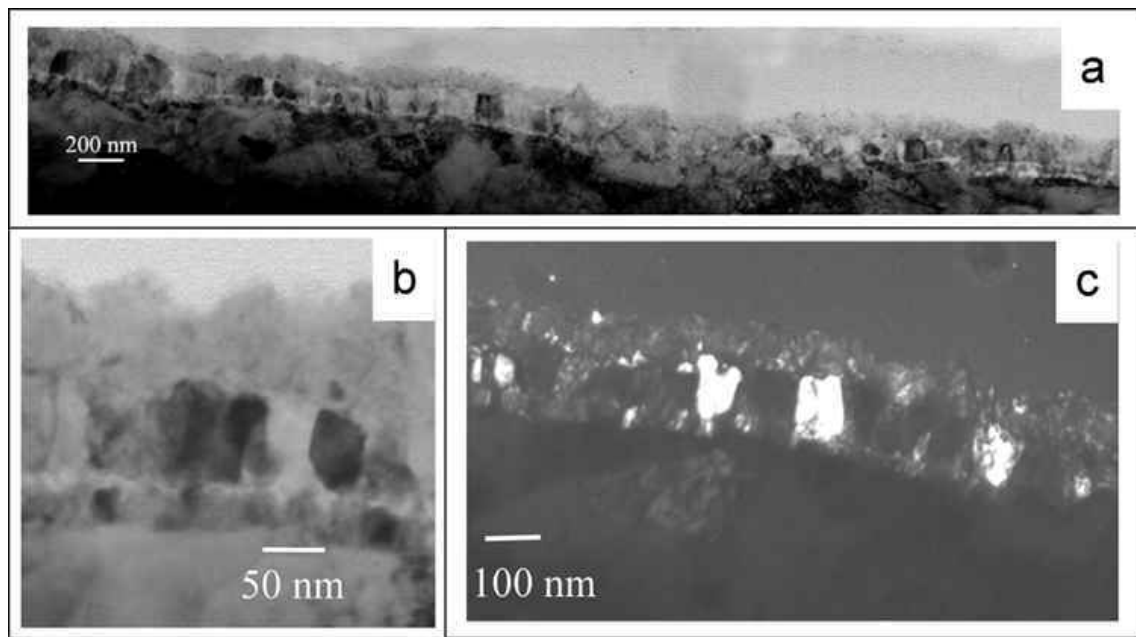


FIG. III.22 – Microstructure d'une couche d'oxyde de fer formée sous air+2vol%  $H_2O$  à  $260^\circ C$  pendant 96 h en thermobalance, observée au MET. L'épaisseur est de 140 à 200 nm.  
(a) Montage d'images permettant de vérifier l'homogénéité de la couche d'oxyde sur quelques microns - (b) Les grains de la couche intermédiaire sont colonnaires alors que la couche externe semble amorphe - (c) Les trois zones de microstructures distinctes sont mises en évidence en champ sombre

## 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

---

### 4.1.2 Identification des phases présentes

Il a été vu au paragraphe précédent qu'à toutes les températures étudiées et même pour les durées les plus courtes, que les couches d'oxyde sont composées de trois sous-couches de microstructures différentes. Deux couches de grains colonnaires se trouvent du côté de l'interface métal/oxyde, la couche interne présentant des grains plus fins, sous une couche plus fine formée de grains très fins équiaxes. Dans notre gamme de températures, deux oxydes de fer sont stables : la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), l'hématite se trouvant à la surface. La littérature rapporte une couche duplex de magnétite, où les deux sous-couches sont formées de grains colonnaires de tailles semblables, sous une couche d'hématite de quelques grains équiaxes d'épaisseur [26]. Cependant, aucune étude n'a été réalisée afin d'identifier réellement quelle phase correspond à quelle microstructure. Afin de valider les hypothèses faites par ces auteurs, nous avons étudié la nature des phases grâce à deux techniques de diffraction d'électrons. D'abord de la diffraction électronique locale au MET puis de la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) au MEB.

#### *Diffraction électronique au MET*

Afin de pouvoir, grâce au diaphragme de sélection d'aire, faire de la diffraction sur des grains isolés, il est nécessaire de travailler sur une couche d'oxyde présentant des grains suffisamment gros. Ainsi, une couche d'oxyde d'environ  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur a été préparée dans ce but, en thermobalance, sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau, à  $400^\circ\text{C}$  pendant 145 h. Une lame mince en coupe transverse a ensuite été réalisée à partir de cet échantillon. Une micrographie obtenue au MET de cette lame mince ainsi que quelques clichés de diffraction d'électrons réalisés sont présentés sur la figure III.23. Cette figure montre la couche d'oxyde transparente sur les  $5 \mu\text{m}$  de son épaisseur, les deux couches de grains colonnaires se sont séparées et la colle utilisée pour la réalisation des lames minces est venue remplir le vide, d'où la présence de la zone amorphe entre les deux couches de grains colonnaires. Les clichés de diffraction obtenus sur les couches de grains colonnaires correspondent à ceux de la magnétite, ceux obtenus sur la zone de petits grains équiaxes correspondent aux clichés de l'hématite.

Cette analyse confirme donc l'existence d'une couche duplex de magnétite dans les oxydes de fer formés à basse température où les deux sous-couches sont formées de grains colonnaires. La sous-couche externe est plus épaisse et présente des grains plus gros. La couche externe formée de grains équiaxes est constituée d'hématite.

#### *Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)*

L'analyse EBSD nous permet non seulement d'étudier la nature des phases présentes, mais également de déterminer s'il existe une texture dans la couche d'oxyde formée et une influence de l'orientation du substrat sur la couche d'oxyde. Elle a été réalisée, avec un pas de 30 nm, sur une couche d'oxyde formée à  $400^\circ\text{C}$ , en four classique, sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau pendant 120 h. La couche d'oxyde ainsi formée présente une épaisseur d'environ  $10 \mu\text{m}$ .

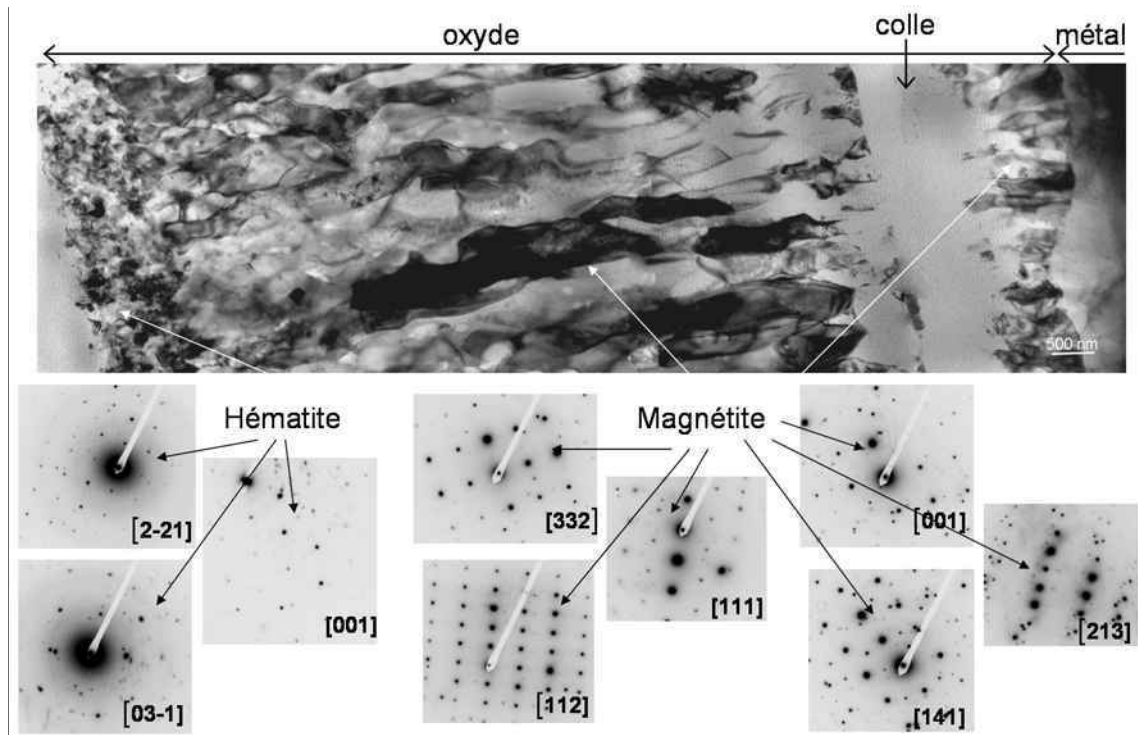


FIG. III.23 – Diffraction électronique locale au MET sur une couche d'oxyde formée à 400° C pendant 145 h en thermobalance sous air humide, l'épaisseur d'oxyde est d'environ 5  $\mu\text{m}$ , les deux couches de grains colonnaires forment une couche duplex de magnétite, les grains équiaxes sont de l'hématite

La figure III.24 présente les résultats de cette analyse, concernant la couche d'oxyde et le fer à proximité de l'interface métal/oxyde. Les grains équiaxes sont trop petits pour être analysés. La présence de la couche duplex de magnétite est confirmée. Celle-ci ne semble pas présenter de texture. Il n'y a pas non plus de relation épitaxiale entre le substrat et l'oxyde. Concernant le substrat, on remarque une forte désorientation à proximité de l'interface métal/oxyde. En effet, comme il a été vu lors de la présentation du matériau, les grains du substrat font environ 30  $\mu\text{m}$  de diamètre (voir la figure III.6). Ainsi, sur la figure III.24 présentée ici, il n'y a dans le substrat qu'un joint de grains, qui délimite la zone à dominante rouge de celle à dominante bleue. Tous les sous-grains de taille inférieure au micromètre délimités par des changements de couleur représentent des désorientations locales dues à la préparation de l'échantillon ou à l'oxydation.

#### 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

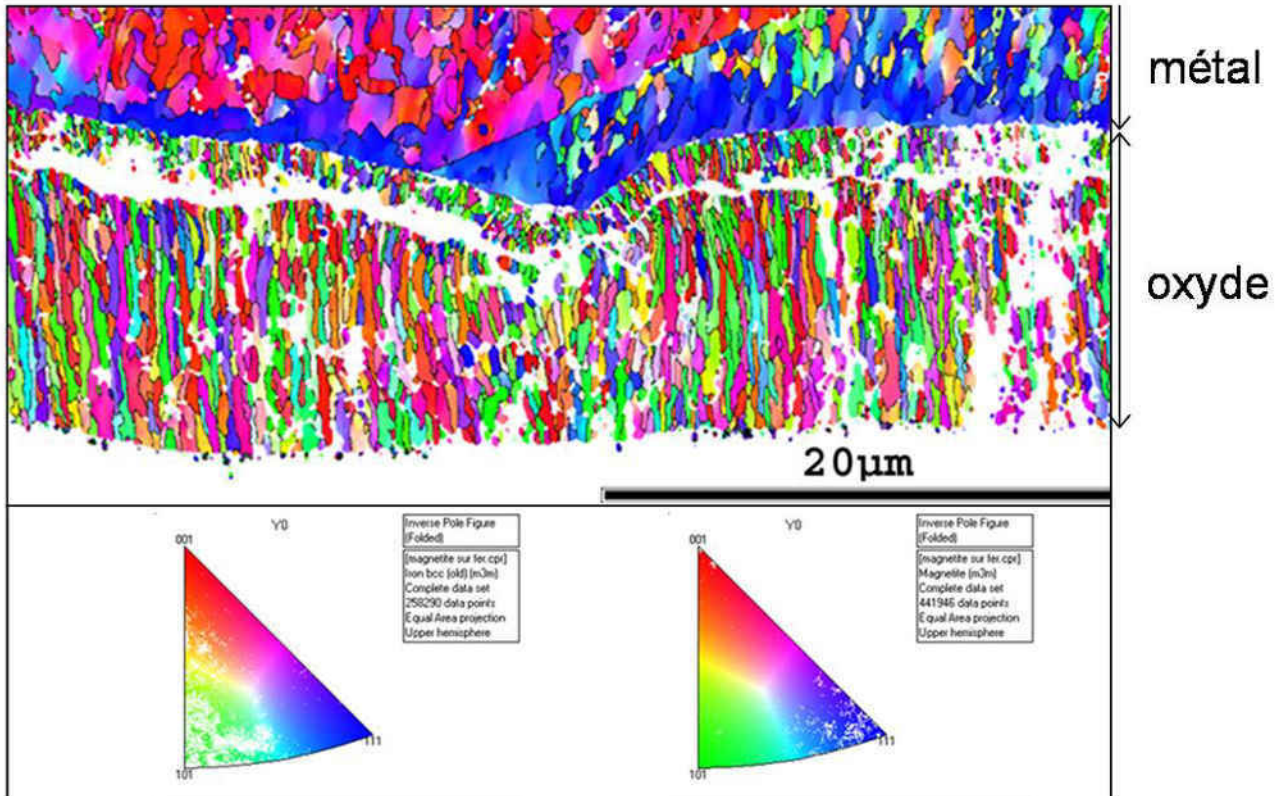


FIG. III.24 – Analyse EBSD effectuée sur une couche d'oxyde formée en four à 400° C pendant 120 h sous air humide, et sur le substrat à proximité de l'interface métal/oxyde, l'épaisseur d'oxyde est d'environ 10 μm. Chaque couleur correspond à une orientation différente des grains, la légende pour le métal est donnée en bas à gauche, celle pour la magnétite en bas à droite

Les deux techniques mises en œuvre ici afin d'identifier la nature des phases ont permis de conclure à la présence d'une couche duplex de magnétite sous une couche d'hématite composée de petits grains équiaxes, dans les couches d'oxyde de fer formées à basse température. La couche interne de la magnétite duplex est plus fine et présente des grains colonnaires plus fins que la couche externe. D'autre part, cette couche duplex de magnétite n'est pas texturée et on n'observe pas de relation d'orientation entre le substrat et la couche d'oxyde. Le substrat est quant à lui fortement perturbé et présente de fortes désorientations locales à proximité de l'interface métal/oxyde.

#### 4.2 Evolution des épaisseurs des différentes sous-couches à 400°C

Afin de déterminer l'évolution des épaisseurs des différentes sous-couches dans le temps, des expériences d'oxydation de différentes durées ont été réalisées à 400°C en four sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau obtenus par "double bullage". Le tableau III.5 présente la durée de chaque expérimentation et l'épaisseur d'oxyde estimée par pesée pour chaque échantillon. Chaque expérience a été réalisée avec deux échantillons afin de vérifier gravimétriquement qu'il n'y a pas eu d'anomalie. Tous ces échantillons n'ont pas été préparés ensemble, ceci peut expliquer que les échantillons oxydés 210 h présentent des couches d'oxyde plus épaisses que ceux oxydés 310 h. Un échantillon de chaque essai a ensuite été fracturé afin d'être observé au MEB-FEG pour mesurer l'épaisseur de chaque sous-couche de façon statistique : sur chaque échantillon, l'épaisseur de chaque sous-couche est mesurée dix fois sur quatre zones différentes (40 mesures au total). Les moyennes et les écarts types des épaisseurs de chaque sous-couche pour les échantillons observés sont donnés dans le tableau III.6. Cependant, ces mesures n'ont pu être réalisées que sur les échantillons des trois essais les plus longs<sup>6</sup>. On remarque, en comparant les valeurs des tableaux III.5 et III.6, qu'on a un bon accord entre les valeurs d'épaisseur de couche d'oxyde estimées par pesée en utilisant l'équation III.1 et les valeurs mesurées au microscope. La valeur estimée est de plus inférieure à la valeur mesurée pour chaque échantillon, ce qui est cohérent avec la présence de porosité dans la couche d'oxyde.

Durée d'oxydation (h)	7	70	120	210	310
Epaisseur d'oxyde de l'échantillon 1 ( $\mu\text{m}$ )	1,8	7,8	10,3	14,1	13,1
Epaisseur d'oxyde de l'échantillon 2 ( $\mu\text{m}$ )	1,8	7,5	10,7	13,8	13,9

TAB. III.5 – Durées des expérimentations et épaisseurs des couches d'oxyde formées afin de déterminer l'évolution de l'épaisseur des différentes sous-couches

A partir de ces mesures d'épaisseur, il est possible de calculer la proportion de chacune des sous-couches (magnétite interne, magnétite externe et hématite) et d'en déterminer l'évolution dans le temps. Ceci a été effectué et est illustré sur la figure III.25. Celle-ci présente la proportion de chacune des sous-couches sur les échantillons oxydés à 400°C pendant 120 h, 210 h et 310 h ainsi que les régressions linéaires sur ces points. Cependant, la pente des droites est voisine de zéro pour les trois sous-couches. Ceci signifie que l'évolution, dans le temps et avec l'épaisseur totale d'oxyde, des proportions de magnétite interne, de magnétite externe et d'hématite n'est pas significative. La moyenne des points nous donne la valeur de ces proportions : la couche

6. Les échantillons des essais de 7 et 70 h ne présentaient pas de zone où la couche d'oxyde était entière : lors de la fracture, il arrive que la couche d'oxyde se sépare au niveau de l'interface de la couche duplex de magnétite. La couche de grains colonnaires fins (magnétite interne) est très adhérente au substrat et il est alors difficile de trouver une zone observable où la couche d'oxyde est entière. (L'essai de 7 h a même été réalisé une deuxième fois afin d'obtenir des informations pour une durée courte, mais le résultat a été le même).



#### 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

Durée d'oxydation (h)		120	210	310
Couche entière	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	13,48	15,67	14,44
	Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,46	1,10	1,31
Magnetite interne	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	1,97	2,37	2,28
	Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,21	0,32	0,24
Magnetite externe	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	11,09	12,64	11,43
	Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,33	0,94	1,35
Hématite	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	0,41	0,51	0,69
	Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,12	0,13	0,19

TAB. III.6 – Moyenne et écart type (en  $\mu\text{m}$ ) des épaisseurs mesurées pour les deux couches de magnétite et pour l'hématite formées à  $400^\circ\text{C}$  sous air humide pendant 120, 210 et 310 h

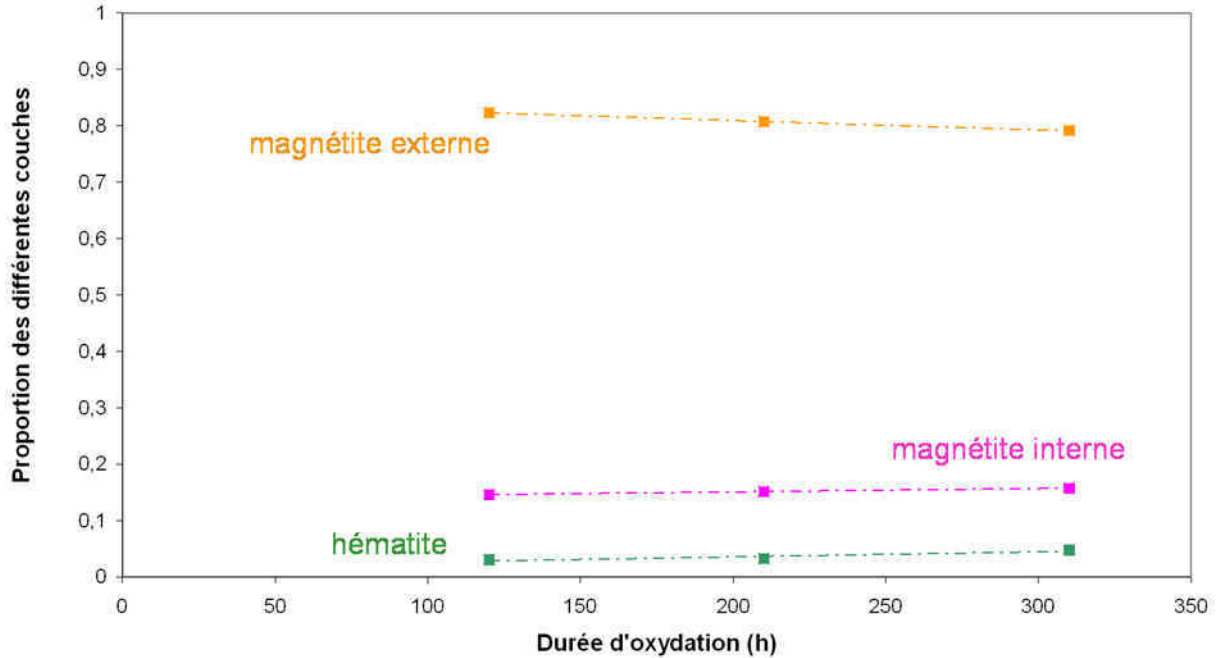


FIG. III.25 – Evolution de la proportion de chacune des couches de magnétite et d'hématite formées à  $400^\circ\text{C}$  sous air humide pendant 120, 210 et 310 h

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

---

interne de magnétite représente 15% de l'épaisseur totale d'oxyde, la couche externe de la couche duplex de magnétite en représente 81% et enfin l'hématite occupe 4% de l'épaisseur totale d'oxyde dans ces conditions.

Les proportions de chacune des trois sous-couches de microstructure distincte présentes dans les couches d'oxyde les plus fines observées au MET, n'ont pas été mesurées et exploitées dans ce paragraphe. En effet, le MET permet de faire des observations de la microstructure des couches d'oxyde sur des zones trop restreintes pour faire des mesures statistiques et déterminer une évolution dans le temps de la proportion de chacune de ces trois sous-couche.

Toutes les couches d'oxyde de fer observées dans ce travail de thèse, même les plus fines (de l'ordre de 150 nm), présentent trois sous-couches de microstructures différentes : une couche duplex de magnétite, composées de deux sous-couches de grains colonnaires, plus fins dans la partie interne que dans la partie externe, sous une fine couche d'hématite formée de petits grains equiaxes. La proportion de chacune de ces sous-couches est constante dans le temps et avec l'épaisseur totale d'oxyde (au moins à partir de 120 heures et/ou une épaisseur totale d'oxyde égale à 13  $\mu\text{m}$ ). De plus, les proportions de ces trois sous-couches sont du même ordre de grandeur. Nous pouvons donc déduire de cette étude que lors de l'oxydation du fer dans ces conditions (à 400°C, sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau) les vitesses de croissance de l'hématite et des deux parties de la couche duplex de magnétite sont probablement liées.



## 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

### 4.3 Influence de l'humidité sur la microstructure des couches

#### 4.3.1 Surface des couches d'oxyde

La surface de l'échantillon oxydé en air sec pendant 232 h à 400°C présenté au paragraphe 3.2 de ce chapitre a été observée au MEB-FEG (figure III.26). Cette surface présente des petits cristallites arrondis et beaucoup de porosité ouverte, mise en évidence sur la figure III.26. On remarque l'absence totale d'aiguille ou de plaquette sur la surface des échantillons oxydés en air sec. En revanche, la surface des échantillons oxydés en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau est recouverte d'aiguilles ou plaquettes (leur forme dépend de la température). La figure III.27 présente l'évolution, en fonction de la température et de la durée, de la microstructure de la surface d'échantillons oxydés en air humide et observés au MEB. La diffraction électronique au MET réalisée sur une aiguille formée à 300°C pendant 260 h a montré qu'il s'agit d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [111]. Il existe des zones à 400°C où la densité de plaquettes est plus faible. A 300°C, les aiguilles sont plus longues et plus fines qu'à 400°C. A 500°C, la surface de l'oxyde formé en air humide pendant 28 h présente deux morphologies : on trouve des zones recouvertes de plaquettes de taille similaire à celles qui recouvrent la surface des échantillons oxydés à 400°C, et des zones sans plaquette ni aiguille, présentant des cristallites arrondis. Une morphologie similaire, présentant également ces deux zones, est retrouvée sur l'échantillon oxydé à 300°C pendant 1000 h en air humide.

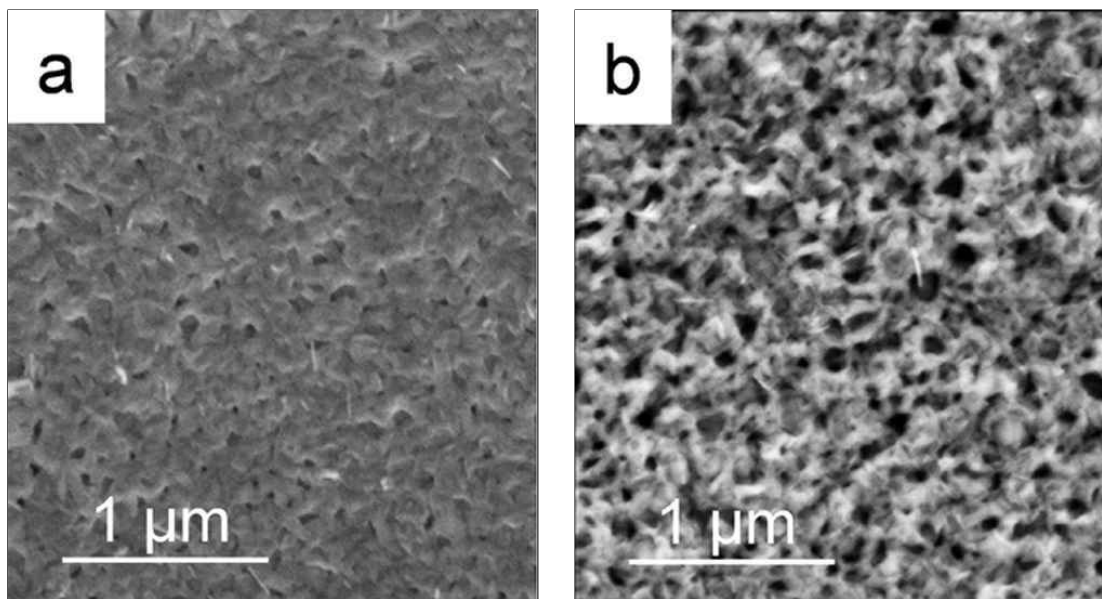


FIG. III.26 – Surface d'un échantillon oxydé 232 h à 400°C en air sec, observée au MEB-FEG. (a) Micrographie prise avec le détecteur "in lens" - (b) Micrographie prise avec le détecteur d'électrons secondaires classique

Les aiguilles et les plaquettes d'hématite ne sont présentes que lorsque l'atmosphère oxydante contient de la vapeur d'eau. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1, Voss *et al.* [68] se sont intéressés aux aiguilles et aux plaquettes d'hématite à plus haute température (600-800°C) et

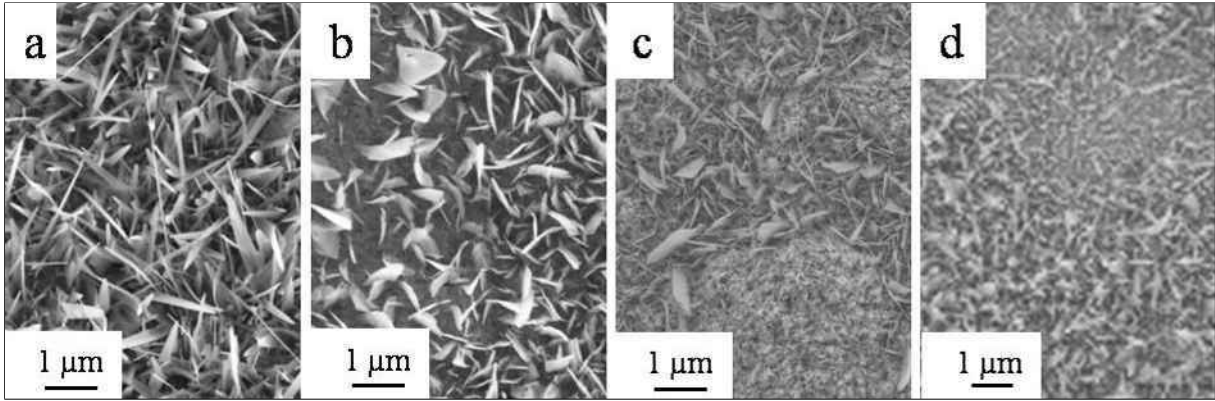


FIG. III.27 – Evolution de la morphologie de surface des oxydes de fer formés dans l'air contenant 2% volumique de vapeur d'eau à différentes températures : (a) 300°C, 260 h - (b) 400°C, 260 h - (c) 500°C, 28 h - (d) 300°C, 1000 h

à basse pression partielle d'oxygène, et ont montré l'existence d'un tunnel le long de l'axe de ces aiguilles et plaquettes, permettant la diffusion surfacique accélérée des cations le long de ce tunnel pour une croissance à leur pointe [68]. Aux températures les plus hautes, ils constatent également la présence de macles aidant la diffusion latérale et expliquant l'aspect aplati des plaquettes. Le mécanisme qu'ils proposent permet d'expliquer la différence de forme des aiguilles et des plaquettes à 300 et 400°C, dans notre cas, en considérant une compétition entre leur germination et leur croissance. En effet, à 300°C, il semble que la germination prédomine et donne lieu à de nombreuses aiguilles très longues, avec un effet exacerbé de la diffusion des cations vers le haut, alors qu'à 400 et 500°C, la diffusion latérale devient non négligeable assistée éventuellement par la présence de macles. Raynaud et Rapp [80] ont, de plus, mis en évidence que les aiguilles et les plaquettes, dans le cas de NiO, sont plus longs en présence de vapeur d'eau, parce la molécule d'H<sub>2</sub>O se dissocie plus rapidement que la molécule d'O<sub>2</sub>. En effet, l'étape limitante de la croissance des aiguilles et des plaquettes est la dissociation de la molécule de gaz oxydant puisque la dislocation vis centrale autorise une diffusion très rapide des cations jusqu'à la pointe. Dans notre cas, les aiguilles et les plaquettes ne sont pas du tout présentes en l'absence d'humidité. Ce phénomène rappelle les résultats de Hänsel *et al.* [103] pour l'oxydation du chrome à haute température en présence de vapeur d'eau. S'il y a beaucoup d'oxygène présent dans l'atmosphère oxydante, il s'adsorbe préférentiellement et recouvre la surface empêchant toute variation locale due à la dissociation de la molécule d'eau. Ceci explique dans notre cas l'absence d'aiguille et de plaquette en air sec, et leur présence en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau où le rapport H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> est suffisant pour que la dissociation plus rapide de H<sub>2</sub>O permette leur croissance.

D'autre part, la comparaison de la morphologie de la surface de l'oxyde formé en air humide à 300°C après 260 h et 1000 h montre qu'il y a une évolution. En effet, il semble que sur certaines zones après 1000 h à 300°C tout comme après 28 h à 500°C, il n'y ait plus d'aiguille et ni de plaquette, comme si elles avaient été intégrées à la couche d'hématite dense. Raynaud

#### 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

---

et Rapp [80] ont également observé la disparition des aiguilles et des plaquettes de NiO formées sous oxygène avec et sans vapeur d'eau. Ils proposent, pour expliquer ce phénomène, qu'après un certain temps, la dislocation vis devient inactive et le tunnel se bouche. Alors la diffusion rapide des cations vers le haut n'est plus possible, seule la diffusion latérale reste active et la couche d'oxyde devient plane. Ce mécanisme peut expliquer dans notre cas la "disparition" des plaquettes à 500°C ou des aiguilles aux temps plus longs à 300°C : Elles seraient incorporées à la couche "dense" d'hématite formée de grains équiaxes.

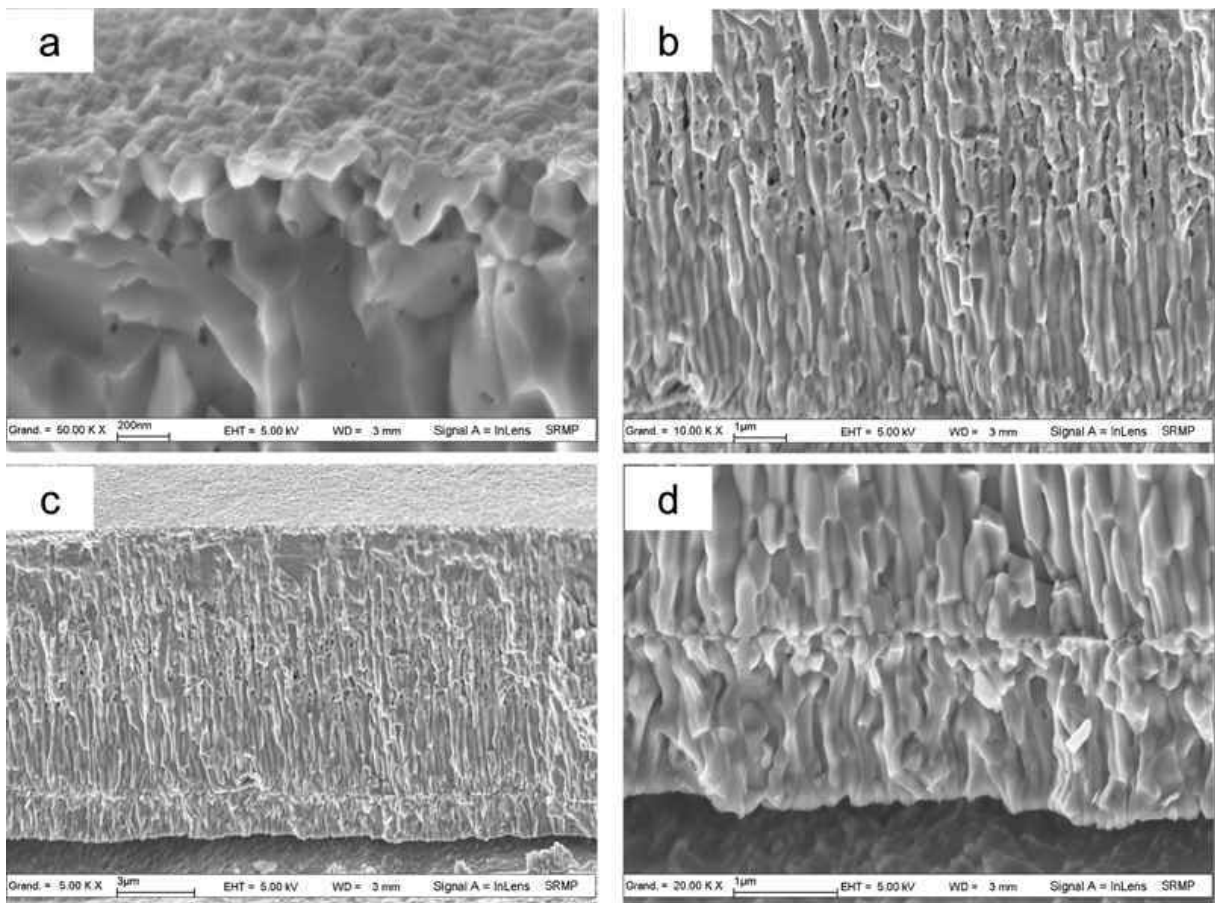


FIG. III.28 – Observation au MEB-FEG de la fracture d'une couche d'oxyde de fer formée en 232 h à 400°C sous air sec, l'épaisseur d'oxyde estimée par pesée est 9,25 μm. (a) Couche externe de grains équiaxes très fins - (b) Couche intermédiaire représentant la majorité de l'épaisseur totale de l'oxyde composée de grains colonnaires - (c) Vue globale de la couche d'oxyde - (d) Couche interne formée de petits grains colonnaires

#### 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

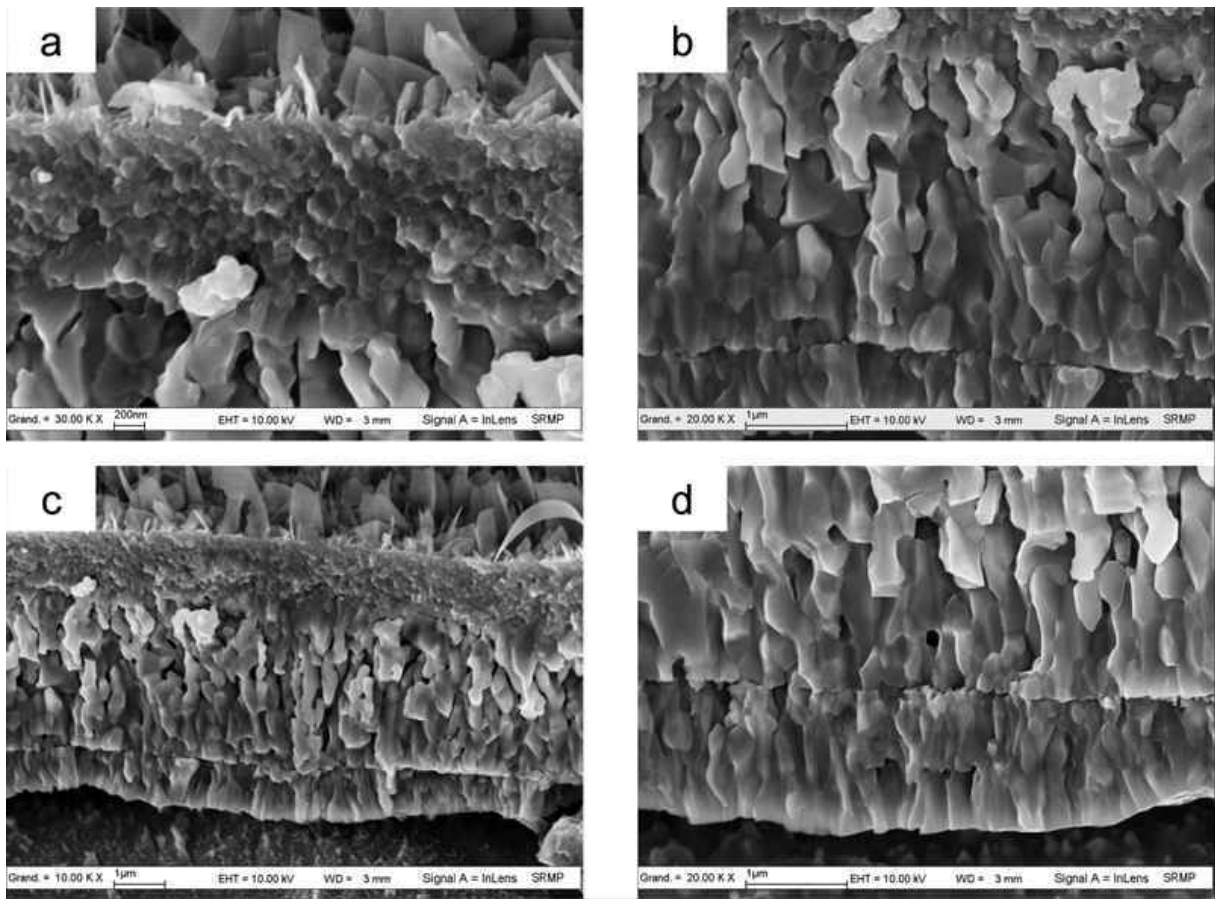


FIG. III.29 – Observation au MEB-FEG de la fracture d'une couche d'oxyde de fer formée en 256 h à 400° C sous air+2vol% H<sub>2</sub>O obtenu par double bullage, l'épaisseur d'oxyde estimée par pesée est 5,58 µm. (a) Couche externe de grains équiaxes très fins - (b) Couche intermédiaire représentant la majorité de l'épaisseur totale de l'oxyde composée de grains colonnaires - (c) Vue globale de la couche d'oxyde - (d) Couche interne formée de petits grains colonnaires

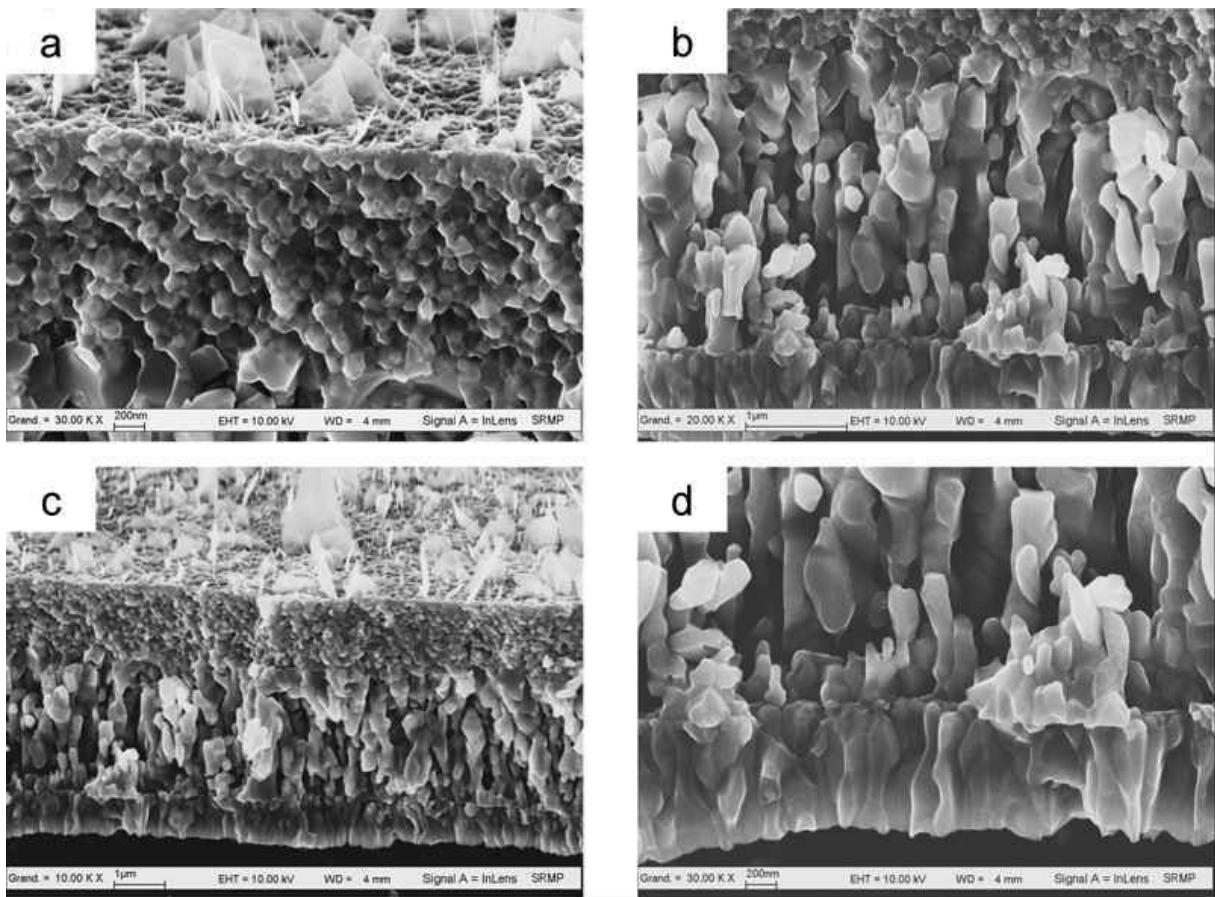


FIG. III.30 – Observation au MEB-FEG de la fracture d'une couche d'oxyde de fer formée en 305 h à 400°C sous air+2vol% H<sub>2</sub>O obtenu avec le Wetsys, l'épaisseur d'oxyde estimée par pesée est 5,33 μm. (a) Couche externe de grains équiaxes très fins - (b) Couche intermédiaire représentant la majorité de l'épaisseur totale de l'oxyde composée de grains colonnaires - (c) Vue globale de la couche d'oxyde - (d) Couche interne formée de petits grains colonnaires

## 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

### 4.3.2 Fracture des couches d'oxyde (400°C)

Afin d'étudier l'influence de l'humidité sur la morphologie des couches d'oxyde de fer formées à basse température, les échantillons dont les cinétiques d'oxydation ont été présentées au paragraphe 3.2 ont été fracturés. Des fractographies des couches d'oxyde ont ensuite été réalisées au MEB-FEG. Les figures III.28, III.29 et III.30 présentent les microstructures des couches d'oxyde formées à 400°C respectivement sous air sec et sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau obtenus par "double bullage" et avec le Wetsys. Sur chaque échantillon, on retrouve les trois sous-couches de microstructures différentes (vues au paragraphe 4). Les épaisseurs des couches et sous-couches ont été mesurées sur les micrographies pour chaque échantillon et sont données dans le tableau III.7.

Les deux couches d'oxyde qui ont cru sous air humide sont tout à fait semblables. En revanche, elles diffèrent beaucoup de la couche formée à 400°C en air sec.

Tout d'abord la couche d'oxyde obtenue par oxydation en air sec est plus épaisse (épaisseur double malgré une durée d'exposition inférieure), et ceci est cohérent avec la comparaison des cinétiques d'oxydation en air sec et en air humide (voir le paragraphe 3.2). De plus, cette couche semble plus compacte et moins de grains de la couche intermédiaire ont été arrachés lors de la fracture.

Cependant, il n'y a pas de différence frappante pour la partie interne de la couche duplex de magnétite sur ces différents échantillons. Les épaisseurs des couches internes de magnétite sont similaires et leur proportion également (de 12 à 24 % de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde).

Une différence importante existe entre la couche d'oxyde formée en air sec et celles formées sous air humide : il s'agit de l'épaisseur de la couche d'hématite et de sa proportion par rapport à l'épaisseur totale d'oxyde. En effet, en air sec, elle ne représente que 3% de l'épaisseur totale d'oxyde alors qu'en air humide elle correspond à 21 et 26% de la couche d'oxyde respectivement en "double bullage" et avec le Wetsys.

	durée d'oxydation	épaisseur totale	épaisseur de la magnétite interne	épaisseur de la magnétite externe	épaisseur de l'hématite
air sec	232 h	11,9 $\mu\text{m}$	1,5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	350 nm
double bullage	256 h	5,3 $\mu\text{m}$	1,3 $\mu\text{m}$	2,9 $\mu\text{m}$	1,1 $\mu\text{m}$
Wetsys	305 h	4,9 $\mu\text{m}$	860 nm	2,8 $\mu\text{m}$	1,2 $\mu\text{m}$

TAB. III.7 – Comparaison des épaisseurs totales et des sous-couches des couches d'oxyde de fer formées à 400°C sous air sec et sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau obtenus avec différents systèmes d'humidification



Finalement, la présence de 2% volumique de vapeur d'eau dans l'air entraîne la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur plus faible qu'en air sec, présentant plus de porosités dans la couche intermédiaire et une couche externe d'hématite sept à huit fois plus importante. La présence d'humidité est sans effet sur l'épaisseur de la couche interne de magnétite.

#### 4.4 Relation entre cinétique d'oxydation et microstructure des couches d'oxyde formées sur le fer pur à basse température

En comparant l'influence de l'humidité sur les cinétiques et microstructures des couches d'oxyde de fer à 400°C, il apparaît que **la présence d'humidité entraîne une cinétique d'oxydation plus lente, ce qui est cohérent avec une épaisseur totale d'oxyde, observée au MEB, deux fois plus faible en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau qu'en air sec pour des durées d'exposition similaires.** Peut-on relier cette cinétique d'oxydation plus lente sous air humide à l'épaisseur d'hématite plus importante, ainsi qu'à la présence de porosité plus importante dans la couche intermédiaire de magnétite dans ce cas ?

Faisons tout d'abord l'hypothèse que l'épaisseur d'hématite plus importante en est la cause. En effet, en supposant la croissance anionique de la couche d'hématite, comme le proposent certains auteurs [10, 69, 85, 89, 93, 94], son épaisseur plus grande s'explique par la diffusion plus aisée de l'espèce hydroxyle  $\text{OH}^-$  que de l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  [102]. De plus, lors de la formation de l'oxyde, le relachement de l'hydrogène pourrait expliquer l'importante porosité présente dans ce cas dans la couche externe de magnétite. L'hématite serait alors une barrière plus importante à la diffusion des espèces, ce qui expliquerait le  $k_p$  plus faible en air humide qu'en air sec. Cependant, la magnétite croît par diffusion des lacunes cationiques dans nos conditions expérimentales [58–60]. Et le gradient de lacunes cationiques à travers la couche est imposé par les  $p_{\text{O}_2}$  aux interfaces, elles-même dépendant des équilibres  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ainsi, l'épaisseur d'hématite ne peut pas influencer directement sur la croissance de la magnétite. En revanche, les porosités, qui peuvent être la conséquence de la croissance de l'hématite par diffusion de  $\text{OH}^-$ , peuvent ralentir la diffusion des cations dans la magnétite et expliquer la vitesse d'oxydation plus faible sous air humide. **Donc, l'épaisseur plus importante d'hématite en air humide ne peut pas expliquer la cinétique d'oxydation plus lente, mais la diffusion de l'espèce hydroxyle le peut.**

Supposons maintenant que les porosités présentes dans la couche externe de magnétite (quelle que soit leur origine) soient la cause de la cinétique d'oxydation plus lente et de l'épaisseur d'hématite plus grande en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau. La présence de ces porosités rendrait plus difficile la diffusion des lacunes cationiques à travers la magnétite et ralentirait alors l'arrivée des cations à l'interface magnétite/hématite. La magnétite serait alors oxydée en hématite, comme ceci a été observé dans le cas où la couche d'oxyde se décolle du substrat [73, 76–78]. Ceci pourrait expliquer les couches plus fines de magnétite et plus



#### 4. Microstructure des couches d'oxyde de fer à basse température

---

épaisses d'hématite dans les cas d'oxydation sous air humide par rapport au cas de l'air sec. **La vitesse d'oxydation plus faible serait donc due à la diminution de l'apport des cations à l'interface externe de la magnétite à cause des porosités.** Nous n'avons fait ici aucune hypothèse quant au transport des espèces dans l'hématite, cependant, il nous reste à élucider la présence des porosités. Faisons une hypothèse supplémentaire : la partie interne de la couche duplex de magnétite croît par transport des molécules de gaz oxydant jusqu'à l'interface fer/magnétite, ce qui est en désaccord avec la littérature pour l'oxydation du fer pur sous oxygène. Nous verrons au paragraphe 5 si cette hypothèse supplémentaire est réaliste dans nos conditions. Dans le cas d'oxydation sous air humide, les molécules de gaz oxydant sont a priori  $O_2$  et  $H_2O$ . Dans le cas où il s'agit de la molécule  $H_2O$ , la croissance de l'oxyde est accompagnée de relachement d'hydrogène qui peut expliquer les porosités dans la couche externe de magnétite.

Cependant, si ces porosités sont un obstacle à la diffusion des cations, elles sont aussi des court-circuits pour le transport du gaz oxydant à l'intérieur de la couche d'oxyde, ou de l'oxygène libéré lors de la dissociation de l'oxyde. Or on n'observe pas de différence d'épaisseur de la couche interne de magnétite entre les couches d'oxyde formées sous air humide et celle formée sous air sec. Ainsi, **il apparaît que la couche interne ne croît pas par dissociation de la couche externe de la magnétite.**

**Pour les deux mécanismes exposés ici, la cinétique d'oxydation du fer à basse température plus lente sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau que sous air sec, est due aux porosités dans la magnétite plus nombreuses en air humide qu'en air sec.** Deux origines sont proposées pour la présence de ces porosités, chacune reposant sur une hypothèse forte :

- Dans un cas nous avons supposé la croissance de l'hématite par diffusion anionique
- Dans le second cas, nous avons supposé la croissance de la partie interne de la couche duplex de magnétite par transport des molécules de gaz oxydant jusqu'à l'interface métal/oxyde

Compte tenu des résultats expérimentaux exposés jusqu'ici et de la littérature, il nous est impossible de privilégier l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, ces deux phénomènes peuvent même exister simultanément. De plus, la constante cinétique parabolique d'oxydation du fer à  $400^\circ C$  sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau diminue lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. Si ceci est lié aux porosités, elles même liées au relachement d'hydrogène, il doit y avoir augmentation du relachement d'hydrogène au cours de l'oxydation. Des expérimentations complémentaires ont été réalisées visant à déterminer le sens de croissance et les interfaces de croissance de nos couches d'oxyde. Elles sont présentées dans le paragraphe suivant.

## 5 Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température

Nous avons pu constater au paragraphe 4 que quelles que soient la température et la durée d'oxydation, la microstructure de la couche est composée de trois sous-couches : deux sous-couches dont les grains sont colonnaires (lorsque la couche est suffisamment épaisse pour les observer) formant une couche duplex de magnétite et une sous-couche externe d'hématite où les grains sont plus fins et équiaxes. Une microstructure similaire a été rapportée par Hussey *et al.* [26], et la partie interne de la couche duplex expliquée par la dissociation de la partie externe de l'oxyde afin de remplir le vide formé à l'interface métal/oxyde suite au décollement de la couche par accumulation des lacunes. Cependant, il est généralement écrit que, par ce mécanisme, la couche interne est composée de petits grains équiaxes [7], et la couche externe de grains colonnaires dus à une croissance cationique. Ceci ne s'applique donc pas dans notre cas, puisque la partie interne, tout comme la partie externe de la couche duplex est composée de grains colonnaires.

Afin d'expliquer la présence de la couche duplex de magnétite et de comprendre le mécanisme de croissance des couches d'oxyde que nous avons observées, nous avons mis en place deux types d'expérimentations :

- Des expériences de marqueurs, au xénon, permettant de marquer la position initiale de la surface du substrat et de déterminer si l'oxyde croît au dessus ou en dessous de cette surface
- Des expériences d'oxydation séquencées en  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  permettant de déterminer la ou les interface(s) de croissance de l'oxyde grâce au profil de concentration du traceur de la deuxième séquence

En outre, ces expérimentations devraient permettre de déterminer, dans le cas d'une croissance interne de la couche d'oxyde, le chemin privilégié de transport de l'oxygène à travers la couche [110].

Ces deux types d'expériences permettront de déterminer si l'interface présente au sein de la couche duplex de magnétite correspond à la surface initiale du substrat, ce qui signifierait qu'on a un apport d'oxygène sous le premier plan d'oxyde formé, et de connaître la provenance de cet oxygène.

### 5.1 Expériences de marqueurs

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un stage de fin d'études d'ingénieur [112] encadré partiellement dans cette thèse. L'implantation des ions  $\text{Xe}^+$  a été réalisée au moyen de l'accélérateur linéaire du SRMP. Le flux étant évalué à environ  $1,3 \cdot 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>, les implantations ont duré environ 30 minutes ou 1 heure (voir annexe C) selon la dose visée (10 ou 20%). La figure III.31 présente les profils de concentration en xénon pour des échantillons implantés

## 5. Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température

à 10 et 20% atomique. Ces profils de concentration sont obtenus par traitement des spectres RBS par la méthode "rétrograde" [108] décrite au paragraphe 2.2.7. Le profil d'implantation présente dans les deux cas la forme d'une gaussienne tronquée en surface due à l'abrasion de l'échantillon lors de l'implantation. Ceci est plus marqué pour la dose la plus forte car la durée d'implantation est alors plus longue. Ainsi, le maximum d'implantation se situe en surface pour la dose de 20% atomique et à environ 20 nm sous la surface pour la dose la plus faible. Finalement, la dose réellement implantée représente 15 à 40% de la dose souhaitée. Cet écart est probablement dû à des variations de l'intensité du faisceau d'ions (donc du flux) au cours des implantations. De plus, les concentrations en Xe sont similaires pour les deux doses visées bien que dans un cas nous en attendions le double. Ceci est attribué à l'érosion du substrat au cours de l'implantation.

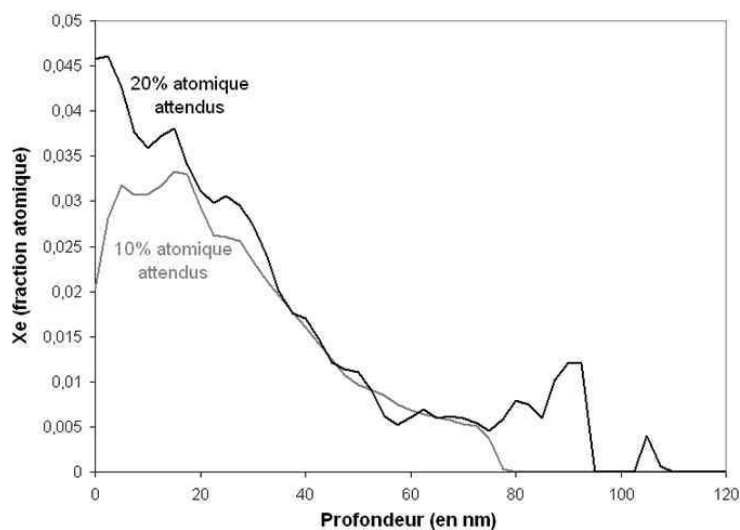


FIG. III.31 – Profils de concentration de xénon obtenus par analyse RBS pour deux implantations où les doses visées étaient 10 (en gris) et 20% (en noir)

Les échantillons implantés de Xe sur une face ont ensuite été oxydés en thermobalance de façon à pouvoir arrêter les essais lorsque les épaisseurs d'oxyde souhaitées étaient atteintes. Ces épaisseurs sont comprises entre 130 et 300 nm de façon à pouvoir être analysées par RBS. Les oxydations sont réalisées sous air sec. Quatre expériences ont été menées à 300°C et trois autres à 400°C. Le tableau III.8 présente la durée des essais et les épaisseurs obtenues estimées par pesée.

Température	300°C				400°C		
Durée	19h	48 h	103 h	142 h	42 min	58 min	78 min
Épaisseur estimée (nm)	150	140	260	300	300	250	120

TAB. III.8 – Présentation des températures, durées et épaisseurs d'oxyde estimées par pesée pour les expériences d'oxydation avec marqueurs Xe

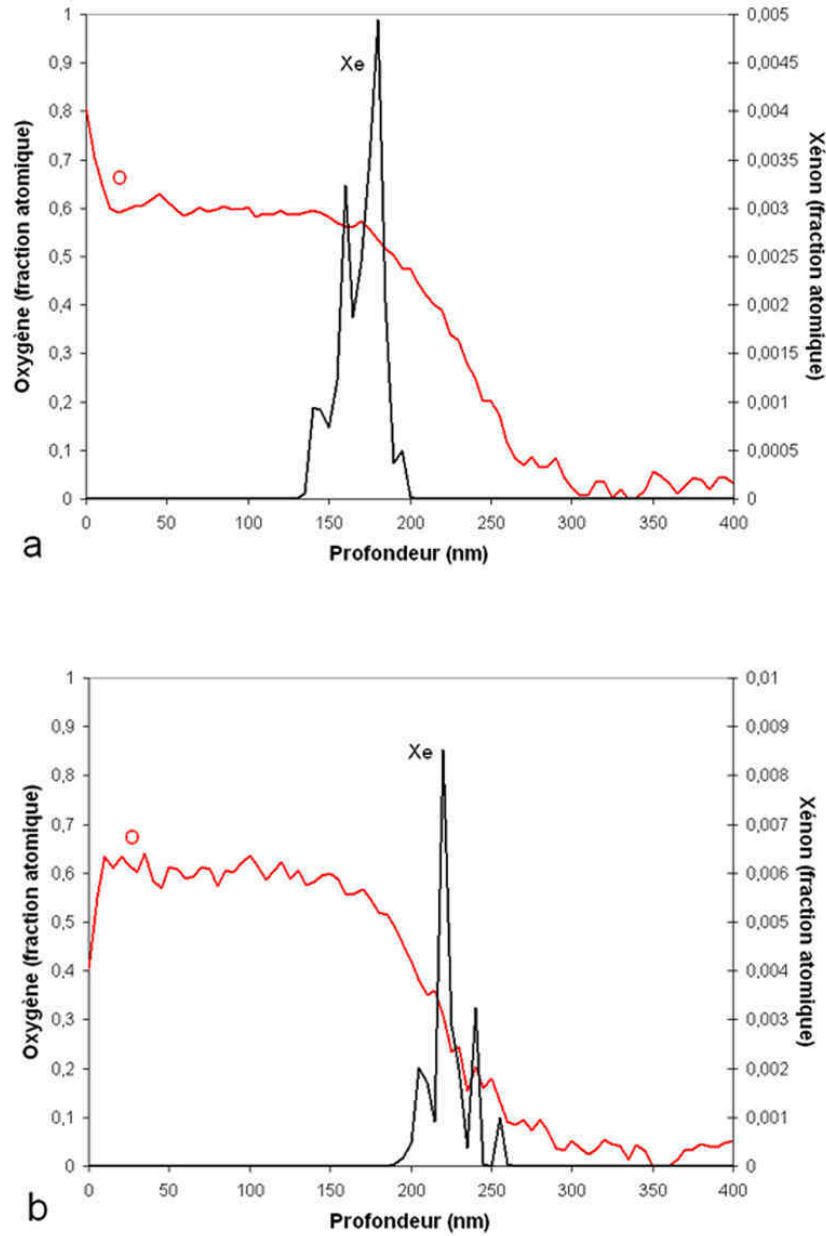


FIG. III.32 – Profils de concentration de l’oxygène (rouge) et du xénon (noir) obtenus après traitement des spectres RBS pour deux essais d’oxydation : (a) 103 h à 300° C - (b) 42 min à 400° C

## 5. Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température

Après leur oxydation, les échantillons sont de nouveau analysés par RBS afin de localiser le pic de xénon sur l'échantillon et ainsi de connaître le sens de croissance des couches d'oxyde. On rappelle que si le pic de xénon se trouve après oxydation à l'interface métal/oxyde, ceci signifie que les espèces mobiles sont les cations, au contraire si les marqueurs se situent en surface, les espèces mobiles sont les anions. La contribution des deux ions est possible, et la position des marqueurs dans la couche d'oxyde dépend du rapport des mobilités des deux espèces. La figure III.32 présente les profils de concentration obtenus après oxydation pour deux essais, l'un à 300°C pendant 103 heures, l'autre à 400°C pendant 42 minutes, pour lesquels les épaisseurs des couches d'oxyde sont similaires (250 et 220 nm évalués par RBS).

L'interface métal/oxyde étant située a priori au point d'inflexion du profil décroissant de l'oxygène, le xénon apparaît clairement au cœur de la couche d'oxyde pour l'échantillon oxydé à 300°C alors qu'il semble être situé à l'interface métal/oxyde pour l'échantillon oxydé à 400°C. L'épaisseur d'oxyde formée entre le pic de xénon, qui marque la surface initiale du substrat, et l'interface métal/oxyde peut être attribuée à l'apport d'oxygène sous la surface initiale du substrat (on l'appellera part "anionique"). A l'opposé, l'épaisseur d'oxyde située entre le pic de xénon et la surface peut être attribuée au transport du métal jusqu'à la surface où il fait croître l'oxyde en réagissant avec l'oxygène (cette épaisseur sera appelée part "cationique"). En se fondant sur ce raisonnement, les tableaux III.9 et III.10 présentent pour l'ensemble des essais présentés dans le tableau III.8, les épaisseurs de couche mesurées par analyses RBS ainsi que les épaisseurs attribuées à chaque mode de croissance, anionique ou cationique, suivant la position des pics de xénon. Pour tous les essais réalisés à 400°C aucune part anionique ne semble exister. En revanche à 300°C, on mesure clairement une épaisseur non négligeable d'oxyde ayant cru sous la première couche d'oxyde formée. Les épaisseurs des parts anionique et cationique progressent de façon similaire en suivant approximativement une évolution parabolique, avec une cinétique plus rapide pour la part cationique (figure III.33).

Durée d'oxydation (h)	Epaisseur totale (nm)	Part cationique (nm)	Part anionique (nm)
19	130	100	30
48	180	110	70
103	250	165	85
142	330	270	60

TAB. III.9 – *Epaisseur totale d'oxyde et des parts anionique et cationique à 300°C évaluées à partir des profils de concentration obtenus par RBS*

Ces résultats montrent donc qu'à 300°C une part de la couche d'oxyde croît sous le premier plan d'oxyde formé et qui marque la surface initiale du substrat. A 400°C, en revanche, le mécanisme de croissance apparaît purement cationique. Notons, toutefois que la forme du pic d'implantation du xénon limite la détection de la part anionique à des couches d'épaisseur supérieure à 20-30 nm.

### III. Oxydation isotherme du fer à basse température

Durée d'oxydation (min)	Épaisseur totale (nm)	Part cationique (nm)	Part anionique (nm)
58	750	750	0
78	160	160	0
42	220	220	0

TAB. III.10 – Épaisseur totale d'oxyde et des parts anionique et cationique à 400°C évaluées à partir des profils de concentration obtenus par RBS

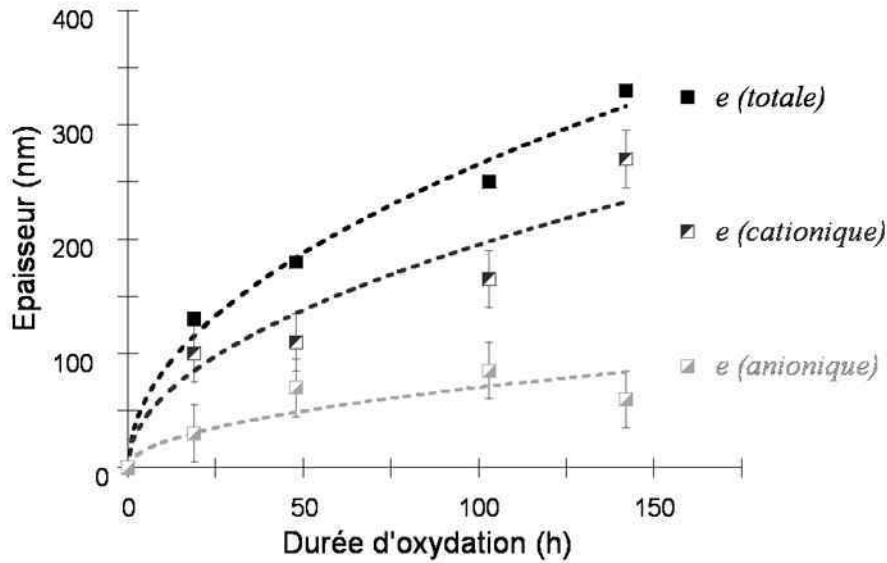


FIG. III.33 – Evolution de l'épaisseur des parts anionique et cationique des couches d'oxyde formées à 300°C sous air sec

Pour relier ces résultats à la microstructure des couches d'oxyde formées et déterminer si la part "anionique" de croissance des couches d'oxyde peut être liée à la partie interne de la couche duplex de magnétite de petits grains colonnaires, des observations au MET sont effectuées. En effet, une lame mince en section transverse a été réalisée et observée pour l'échantillon oxydé à 400°C dont les profils de concentration en oxygène et xénon sont présentés sur la figure III.32-b. La micrographie obtenue a été présentée au paragraphe 4.1.1, il s'agit de la figure III.20. Elle montre une couche duplex de magnétite. Cependant, l'épaisseur de la partie interne de cette couche duplex est de l'ordre de 30 nm, on se trouve donc à la limite de détection de la part anionique en RBS. Ceci peut expliquer l'apparence du pic de xénon à l'interface métal/oxyde pour les échantillons oxydés à 400°C.

Aucun échantillon implanté et oxydé à 300°C n'a été observé au MET. Cependant, des observations ont été réalisées sur un échantillon oxydé à 260°C (figure III.22 du paragraphe 4.1.1). On constate en comparant les figures III.20 et III.22 que pour une même épaisseur d'oxyde totale (ici 200 nm) la proportion de la partie interne de la couche duplex de magnétite semble plus importante à plus basse température. On peut donc raisonnablement penser que l'épaisseur de

## 5. Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température

la couche interne de magnétite est plus importante sur les échantillons oxydés à 300°C que sur ceux oxydés à 400°C.

Les résultats obtenus grâce aux expériences de marqueurs montrent que l'interface présente au sein de la couche duplex de magnétite pourrait correspondre à la position de la surface initiale du substrat mais ne nous permettent pas de conclure fermement à un lien entre la partie interne de la couche duplex et une part de croissance anionique de l'oxyde. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser des expériences en oxydation séquencées  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ . Elles nous permettent de compléter les résultats acquis par la technique des marqueurs et de déterminer le mode de transport de l'oxygène pour la part de croissance interne : dissociation de la partie externe de l'oxyde, diffusion anionique en volume, diffusion par les joints de grains... Ces expériences et leurs résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

## 5.2 Expérimentations séquencées $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

### 5.2.1 Présentation des expériences réalisées

Deux séries d'oxydation séquencées décrites au paragraphe 2.2.8 ont été menées. La durée des différentes séquences pour chaque expérience est donnée dans le tableau III.11. Chaque expérience a été réalisée avec deux échantillons afin de vérifier gravimétriquement qu'il n'y a pas eu d'anomalie. La température retenue pour ces expérimentations est  $400^\circ\text{C}$ , afin d'obtenir "rapidement" des couches d'oxyde d'épaisseurs analysables en SIMS pour suivre les profils de concentrations dans les couches.

SERIE 1 - SRMP			SERIE 2 - UTC		
n° de l'essai	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	n° de l'essai	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
1	4h	4h	4	4h	4h
2	1h40	6h20	5	6h30	1h30
3	50min	7h10	6	7h30	30min

TAB. III.11 – *Présentation des deux séries d'essais d'oxydation séquencée réalisées*

Les durées totales de tous les essais sont identiques (8 h). Les durées de la première série ont été choisies en supposant la diffusion de l'oxygène dans la magnétite lente. En effet, les valeurs rapportées dans la littérature pour le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la magnétite sont très faibles : de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $400^\circ\text{C}$  [113, 114]. Ainsi, pour les trois essais, une durée courte pour la première séquence a été retenue. Une expérience supplémentaire a été réalisée en  $^{16}\text{O}$  seulement pendant 5h suivies d'un vide secondaire, afin de vérifier d'une part que l'établissement d'un vide secondaire entre les deux séquences ne perturbe pas l'oxydation et d'autre part de déterminer le rapport isotopique  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  naturel obtenu dans la couche d'oxyde.

Les durées des séquences de la deuxième série d'expérimentations ont été choisies après avoir eu les résultats des analyses SIMS de la première série. Une expérience dont les durées sont identiques à un des premiers essais a été réalisée afin de vérifier qu'on obtient les mêmes résultats pour les profils de concentration des différents éléments ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , Fe et Si) dans les deux installations, car il y a une différence importante de pression partielle en oxygène dans le réacteur entre les deux séries d'essais.

### 5.2.2 Analyses des expériences de la première série d'essais

La première série d'essais a été réalisée au CEA-SRMP, avec une pression partielle d'oxygène de 1,2 bar pour les deux séquences. La température au niveau des échantillons dans le réacteur est mesurée grâce à un thermocouple glissé dans un passage étanche et est comprise entre  $415$  et  $420^\circ\text{C}$ . Les épaisseurs des couches formées lors de ces essais estimées par pesée (grâce à l'équation III.1) sont cohérentes avec les résultats du paragraphe 3. Elles sont données dans le tableau III.12.



## 5. Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température

n° de l'essai	échantillon 1	échantillon 2
1	1,95	1,65
2	2,14	1,86
3	2,04	1,78

TAB. III.12 – *Épaisseurs (en  $\mu\text{m}$ ) des couches formées en oxydation séquentées (série 1) estimées par pesée*

La source d'ions utilisée pour les analyses SIMS est le  $\text{Cs}^+$ . Les profils de concentration obtenus en analyse des ions positifs pour l'échantillon oxydé 4 h en  $^{16}\text{O}$  puis 4 h en  $^{18}\text{O}$  dont l'épaisseur de l'oxyde est estimée à  $1,65 \mu\text{m}$  sont présentés sur la figure III.34. On remarque sur cette figure qu'on a une majorité de noyaux  $^{18}\text{O}$  en surface, que le profil décroît au fur et à mesure qu'on s'enfonce dans la couche puis que sa concentration réaugmente à l'interface métal/oxyde. Celle-ci est placée au point d'inflexion du profil du fer. On remarque aussi que l'intégralité du pic du noyau  $^{16}\text{O}$  est situé à l'intérieur de la couche et donc que la totalité de la couche d'oxyde formée lors de la première séquence est maintenant au cœur de la couche finale.

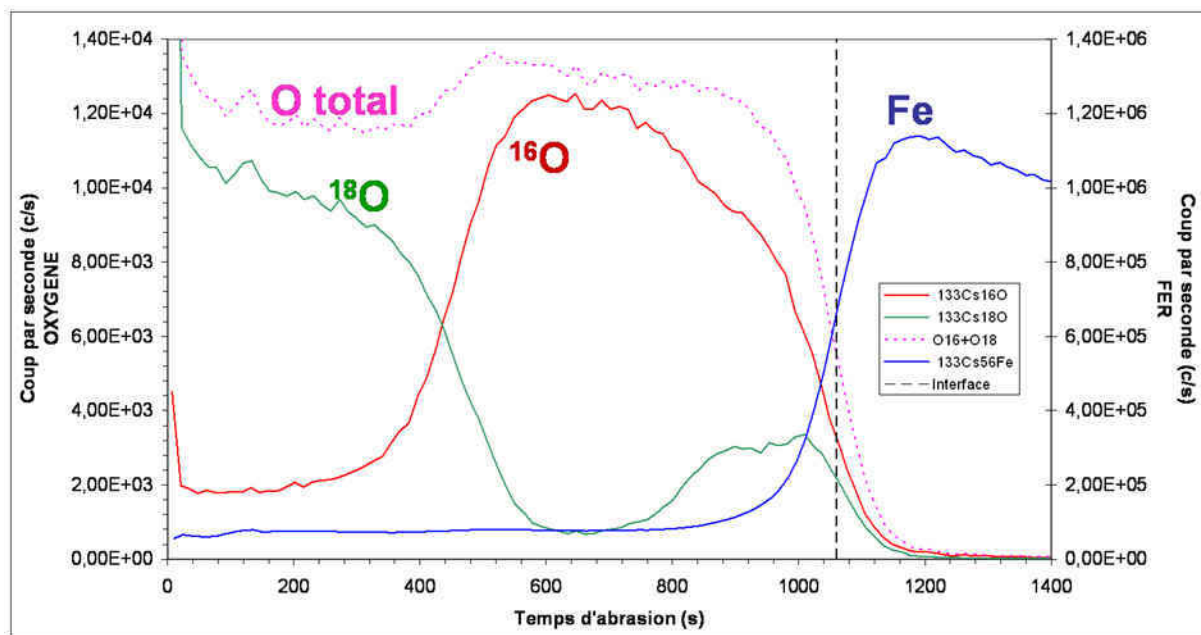


FIG. III.34 – *Évolution des profils de concentration (en coups par seconde) en  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  et Fe en fonction de la profondeur (en temps d'abrasion) pour un échantillon de la première série oxydé 4h en  $^{16}\text{O}$  puis 4h en  $^{18}\text{O}$  à  $400^\circ\text{C}$ , l'épaisseur de l'oxyde est estimée à  $1,65 \mu\text{m}$*

La présence de la majorité de noyaux  $^{18}\text{O}$  en surface est typique d'une croissance cationique de l'oxyde, avec diffusion des cations du substrat vers la surface. Cependant, la bosse de  $^{18}\text{O}$  à l'interface métal/oxyde nous montre qu'on a également une part de croissance de l'oxyde à cette interface interne, grâce à un transport d'oxygène de la surface jusqu'à l'interface métal/oxyde. De plus, la forme du profil, c'est-à-dire cette bosse à l'interface, témoin d'un transport d'oxygène

sans accumulation au sein de la couche indique que le transport de l'oxygène se fait par les courts-circuits de l'oxyde (joints de grains, porosités,...) sous forme moléculaire  $O_2$  ou ionisé  $O^{2-}$ .

Des expériences d'oxydation séquencées sur du fer pur ont déjà été réalisées par Atkinson et Taylor [74] (en  $CO_2$  naturel/ $C^{18}O_2$ ). Ces auteurs n'ont conclu à aucun transport d'oxygène à travers la couche. Cependant, leur profil de  $^{18}O$  n'est pas nul à l'intérieur de la couche et même si elle n'est pas très prononcée, il semble y avoir une bosse de  $^{18}O$  à proximité de l'interface métal/oxyde. Finalement, même si les conclusions de Atkinson et Taylor [74] ne correspondent pas aux nôtres, les profils de distribution des noyaux  $^{18}O$  coïncident.

**Une partie de la couche d'oxyde de fer formée à 400°C croît à l'interface métal/oxyde par transport de l'oxygène du gaz oxydant jusqu'à l'interface métal/oxyde par des court-circuits de diffusion dans l'oxyde.**

Parce que l'oxygène diffuse par les courts-circuits, il est plus rapide que ce que nous attendions d'après la littérature. Ainsi, pour les expériences où les deuxièmes séquences sont plus longues (essais n° 2 et 3),  $^{18}O$  est présent dans toute la couche et la bosse à l'interface métal/oxyde n'est pas séparée de celle de la surface. Ainsi, pour la deuxième série d'essais, nous avons choisi d'augmenter les durées des premières séquences sous  $^{16}O$  et de diminuer les durées des deuxièmes séquence sous  $^{18}O$ .

#### 5.2.3 Analyses des expériences de la deuxième série d'essais

La deuxième série d'essais a été réalisée à l'UTC, avec une pression partielle d'oxygène de 35 mbar pour les deux séquences. La température au niveau des échantillons dans le réacteur est de l'ordre de 400°C. Les épaisseurs des couches formées lors de ces essais estimées par pesée (grâce à l'équation III.1) sont beaucoup plus faibles que celle de la première série. Elles sont données dans le tableau III.13.

Les états de surface des éprouvettes des essais n° 5 et 6 après oxydation sont très mauvais. Les couches d'oxyde sont cloquées et s'écaillent. On constate au SIMS un pic de Si à l'interface oxyde/or pour l'échantillon de l'essai n° 5 (figure III.35-a, le profil de  $^{18}O$  a été enlevé puisqu'il est dans le bruit de fond) et pour l'échantillon de l'essai n° 6. On peut donc penser qu'on a eu pour ces échantillons une pollution au silicium. Cette pollution expliquerait également l'épaisseur de couche d'oxyde plus faible puisque la présence de silicium est inhibitrice de croissance de couche d'oxyde par la formation de silice  $SiO_2$  [74, 106, 107].

n° de l'essai	échantillon 1	échantillon 2
4	0,60	0,70
5	0,26	0,20
6	0,23	0,35

TAB. III.13 – *Épaisseurs (en  $\mu m$ ) des couches formées en oxydation séquencées (série 2) estimées par pesée*

## 5. Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température

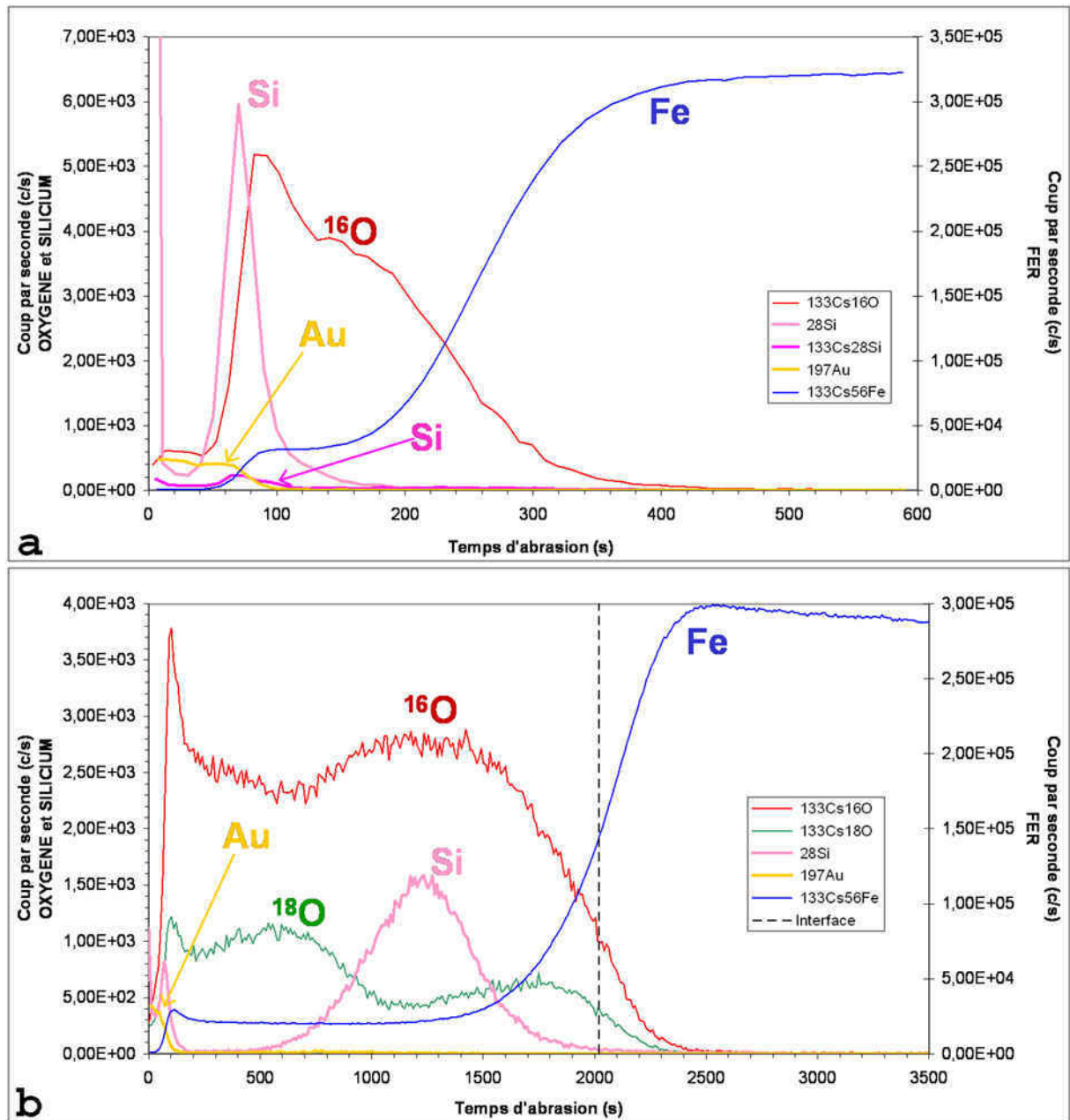


FIG. III.35 – Evolution des profils de concentration (en coups par seconde) en  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , Si, Au et Fe en fonction de la profondeur (en temps d'abrasion) pour (a) un échantillon de la deuxième série oxydé 6h30 en  $^{16}\text{O}$  puis 1h30 en  $^{18}\text{O}$  à  $400^\circ\text{C}$ , l'épaisseur de l'oxyde est estimée à  $0,26\ \mu\text{m}$  - (b) un échantillon de la deuxième série oxydé 4h en  $^{16}\text{O}$  puis 4h en  $^{18}\text{O}$  à  $400^\circ\text{C}$ , l'épaisseur de l'oxyde est estimée à  $0,70\ \mu\text{m}$ . L'échelle de concentration est à droite pour le fer, à gauche pour les autres éléments.

L'analyse SIMS de l'éprouvette de l'essai n° 4 qui a  $0,70 \mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde estimée par pesée révèle les mêmes profils de concentrations que pour l'expérience équivalente de la première série. La différence se trouve dans la présence d'un pic de silicium au sein de la couche (figure III.35-b) qui était absent lors de la première série d'oxydation séquencée. On ne peut donc pas conclure quant à l'origine de l'épaisseur d'oxyde plus faible pour l'essai n° 4 : elle peut être due à la pression partielle d'oxygène plus faible ou au silicium.

#### 5.2.4 Conclusions

A partir des résultats d'oxydation séquencée, plusieurs conclusions s'imposent :

**L'oxygène nécessaire à la croissance de la partie interne de la couche duplex de magnétite provient du gaz oxydant** et non de la dissociation de la partie externe de la couche duplex. Il **diffuse jusqu'à l'interface métal/oxyde par les court-circuits présents dans la couche d'oxyde**, tels que les joints de grains.

D'autre part, les ions oxyde nécessaires à la croissance externe de la magnétite proviennent de l'hématite, ceci se déduit de la présence d'un pic unique du noyau  $^{16}\text{O}$  au sein de la couche (essai n° 1). Il n'y a pas d'apport de molécules de gaz oxydant pour la croissance cationique de la magnétite. **La magnétite croît par réduction de l'hématite.**

De plus, on obtient également ici des informations sur le mode de croissance de l'hématite : on ne retrouve pas  $^{16}\text{O}$  en surface ce qui signifie que la totalité de la couche d'hématite formée en  $^{16}\text{O}$  a été réduite en magnétite et se situe maintenant à l'intérieur de la couche d'oxyde. Ainsi la couche d'hématite croît au moins en partie à la surface par diffusion des cations, cette proportion de croissance cationique doit être suffisante pour expliquer la croissance de l'hématite dans le temps malgré sa réduction en magnétite. Il est de plus difficile d'envisager que des ions oxydes arrivent à l'interface magnétite/hématite par diffusion anionique dans cette dernière et qu'ils ne servent qu'à la croissance de l'hématite. Par ailleurs, ces ions, derniers arrivés, sont du noyau  $^{18}\text{O}$  lorsqu'on est dans la deuxième séquence. Comme la magnétite réduit l'hématite, on devrait retrouver un mélange  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  dans la magnétite. Or ce n'est pas le cas. **Il semble donc que l'hématite ne croît pas par diffusion anionique, et qu'elle ne croît qu'à la surface par diffusion des cations.** Ceci est de plus cohérent avec le mécanisme de croissance des aiguilles et des plaquettes dans le cas de l'air humide.

A partir des expériences de marqueurs xénon et d'oxydation séquencée  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  réalisées, nous pouvons conclure que :

- Une partie de la couche d'oxyde de fer formée à basse température (300 et 400°C) croît sous la première couche d'oxyde formée par transport de l'oxygène du gaz oxydant jusqu'à l'interface métal/oxyde par des court-circuits de l'oxyde
- La partie externe de la couche duplex de magnétite croît à l'interface magnétite/hématite par réduction de l'hématite
- L'hématite semble croître à la surface de la couche d'oxyde par diffusion des cations

### 5.3 Proposition d'un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde

A la vue des résultats expérimentaux exposés dans ce chapitre, il est possible de proposer un mécanisme de croissance pour les couches d'oxydes de fer formées à basse température (de 260°C à 400°C) sous air sec ou contenant 2% volumique de vapeur d'eau. En effet, nous savons désormais que **la partie externe de la couche duplex de magnétite et probablement l'hématite croissent par diffusion cationique et que la partie externe de la couche duplex de magnétite croît par réduction de l'hématite**. Le mode de transport des cations dans la magnétite dans nos conditions expérimentales est la diffusion des lacunes cationiques. Il n'est pas déterminé dans l'hématite, cependant la diffusion des cations interstitiels est en accord avec la semi-conduction de type n. De plus, **une partie au moins de la couche interne de magnétite croît grâce au transport des molécules de gaz oxydant jusqu'à l'interface Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par les court-circuits de l'oxyde**, à l'inverse du mécanisme de formation des couches duplex proposé par Mrowec [70]. **Les vitesses de croissance de ces trois sous-couches sont liées**, ce qui explique les proportions constantes de chacune des sous-couches dans le temps. **La diffusion des cations dans la magnétite est probablement l'étape limitante de l'intégralité du processus d'oxydation du fer dans ces conditions**. La partie interne de la couche duplex croît alors dans l'espace laissé libre par le départ des cations suite à la non-élimination de toutes les lacunes à l'interface métal/oxyde.

D'autre part, **nous pouvons expliquer la vitesse d'oxydation du fer plus faible sous air humide que sous air sec**. Elle est certainement due à la **présence des porosités dans la couche externe de magnétite**, dont l'origine est liée au transport des molécules de gaz oxydant jusqu'à l'interface métal/oxyde. Dans le cas de l'air humide, le transport de H<sub>2</sub>O entraîne le relachement d'hydrogène gazeux dans la couche d'oxyde. **Ces porosités ralentissent probablement la diffusion des cations à travers la magnétite, donc la cinétique d'oxydation est plus lente et l'hématite est moins réduite en magnétite, l'hématite apparait donc plus épaisse dans ce cas**.

Le mécanisme global d'oxydation du fer dans la gamme de température étudiée (260-400°C) sous air sec ou contenant 2% volumique de vapeur d'eau proposé ici est résumé de façon schématique sur la figure III.36. Les aiguilles et plaquettes d'hématite n'y sont pas représentées. Elles croissent en air humide par diffusion surfacique rapide des cations le long d'une dislocation centrale jusqu'à leur pointe. L'étape limitante de leur croissance est la dissociation de la molécule de gaz oxydant. Pour les températures les plus hautes de cette étude, elles ont une forme moins allongée, ceci peut s'expliquer par la diffusion latérale non négligeable des cations dans ces conditions. Pour les durées d'oxydation très longues, les aiguilles et les plaquettes semblent être incorporées à la couche d'oxyde et disparaissent.

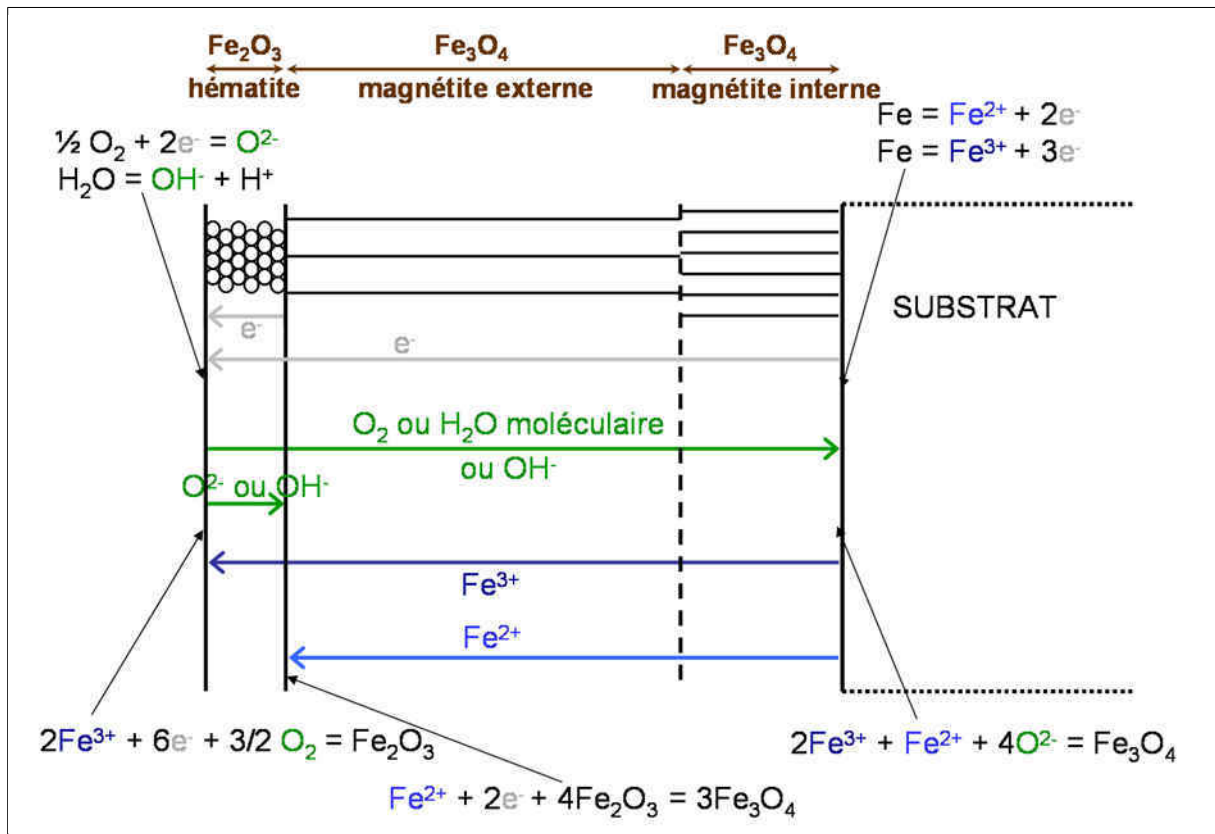


FIG. III.36 – Représentation schématique des mécanismes d'oxydation du fer à basse température (260-400° C) sous air sec ou contenant 2% volumique de vapeur d'eau déduits de ces travaux de thèse. L'échelle de chacune des couches n'est pas respectée, à 400° C, la couche d'hématite représente 4% de l'épaisseur totale de la couche, la couche de magnétite externe 81% et la couche de magnétite interne 15%

# Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude était double :

- D'une part, déterminer les mécanismes de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température afin de pouvoir choisir les mécanismes élémentaires à prendre en compte dans un modèle numérique mécaniste pour la prévision de l'oxydation à long terme.
- D'autre part, développer le modèle numérique EKINOX de croissance d'une couche d'oxyde, capable de prendre en compte des mécanismes mixtes pour le contrôle de la cinétique d'oxydation.

Des expériences d'oxydation isotherme d'échantillons de fer pur ont été réalisées sous air synthétique, sec et contenant 2% volumique de vapeur d'eau, dans la gamme de températures concernée par l'entreposage des déchets radioactifs de haute activité : de 260 à 400°C.

L'analyse des cinétiques d'oxydation a montré que celles-ci sont paraboliques et donc que la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée, au moins en partie, par la diffusion des cations à travers la couche, et que l'oxydation du fer est plus rapide en air sec qu'en air humide. Les constantes cinétiques paraboliques déterminées expérimentalement sont en bon accord avec celles de la littérature.

Les fractographies des couches d'oxyde formées ont montré la présence de trois sous-couches de microstructures différentes : d'abord, à l'interface métal/oxyde, une fine couche de grains colonnaires, puis une couche plus importante de grains colonnaires plus gros. Ces deux couches de grains colonnaires forment une couche duplexe de magnétite. Et enfin à la surface, une fine couche de grains équiaxes est composée d'hématite. De plus, dans le cas d'oxydation sous air humide, l'ensemble de ces couches est recouvert d'aiguilles (ou de plaquettes à 400°C) d'hématite. Cette morphologie complexe des couches d'oxyde de fer a été observée même pour les couches les plus fines, c'est-à-dire jusqu'à 140 nm d'épaisseur.

En outre, les proportions des trois sous-couches sont du même ordre de grandeur et sont constantes dans le temps et avec l'épaisseur totale de la couche d'oxyde (au moins à partir de 120 heures d'oxydation et/ou une épaisseur totale d'oxyde de 13  $\mu\text{m}$ ). On peut penser que les vitesses de croissance des trois sous-couches sont liées.

Par ailleurs, pour des durées d'oxydation similaires, les couches d'oxyde formées sous air contenant 2% volumique de vapeur d'eau sont globalement moins épaisses que celles formées sous air sec. De plus, les couches intermédiaires de grains colonnaires plus gros sont alors plus poreuses et les couches externes d'hématite plus épaisses.



Afin de déterminer l'origine de la couche duplexe de magnétite, des expériences de marqueurs ( $\text{Xe}^+$ ) et de traceurs ( $^{18}\text{O}$ ) ont été réalisées. Les conclusions des expériences de marqueurs sont les suivantes : Pour tous les essais réalisés à  $300^\circ\text{C}$ , on mesure clairement une épaisseur d'oxyde non négligeable ayant cru sous le premier plan d'oxyde formé. En revanche, à  $400^\circ\text{C}$ , l'épaisseur d'oxyde formée sous le premier plan d'oxyde, si elle existe, est inférieure à la limite de détection de la technique d'analyse compte tenu de la forme du pic d'implantation de xénon. Les épaisseurs des parts anionique et cationique à  $300^\circ\text{C}$  progressent de façon similaire en suivant approximativement une loi parabolique, avec une évolution plus rapide pour la part cationique. Les expériences d'oxydation séquencées réalisées en  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  à  $400^\circ\text{C}$  ont montré qu'une partie de la croissance de la couche d'oxyde s'effectue à l'interface métal/oxyde par transport de l'oxygène par des court-circuits de diffusion dans l'oxyde.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux nous a permis de déterminer les mécanismes de croissance des couches d'oxyde de fer à basse température.

Des analyses supplémentaires visant à identifier l'origine des désorientations dans le substrat mises en évidence par l'analyse EBSD vont être effectuées, afin de déterminer si ces désorientations sont dues à la préparation de l'échantillon ou à l'oxydation. De plus, la réalisation d'expériences de marqueurs de platine plutôt que de xénon permettra de lier facilement la position des marqueurs dans la couche d'oxyde à la microstructure de celle-ci par observation directe au MEB. En outre, les épaisseurs des couches d'oxyde analysées ne seront plus limitées par l'analyse RBS. Ainsi, des couches d'oxyde d'épaisseurs plus importantes pourront être formées et les résultats obtenus avec le xénon à  $400^\circ\text{C}$  pourront alors être vérifiés pour des durées d'oxydation plus longues. Par ailleurs, afin de déterminer si la germination de l'oxyde est plus rapide, en air contenant 2% volumique de vapeur d'eau, lorsque les échantillons sont introduits froids dans l'atmosphère oxydante chaude que lorsqu'ils sont introduits dans les fours froids et que la montée en température est effectuée sous hélium ou argon, il serait intéressant de réaliser des expérimentations à  $400^\circ\text{C}$  de très courtes durées, avec les deux protocoles d'introduction des échantillons dans les fours. La comparaison au MET du nombre et de la taille des germes d'oxyde nous indiquerait s'ils sont plus nombreux et plus petits dans le cas de l'introduction des échantillons dans l'air humide chaud. Des expérimentations de durées plus importantes nous permettraient de comparer la microstructure des couches d'oxyde dans les deux cas et de vérifier si le nombre de court-circuits de diffusion est plus important dans le cas de l'introduction des échantillons dans l'air humide chaud. Ceci nous permettrait de comprendre la prise de masse des échantillons plus importante dans ce cas.

Un modèle simple qui consiste à extrapoler directement sur les durées souhaitées les résultats expérimentaux permet de faire une première estimation de l'épaisseur de métal corrodée au bout de 300 ans. En supposant que la température de la paroi externe des colis de déchets restera à  $300^\circ\text{C}$  pendant toute la durée de l'entreposage, l'extrapolation à 300 ans des résultats obtenus au laboratoire à  $300^\circ\text{C}$  prévoit la formation d'une couche d'oxyde de  $80\ \mu\text{m}$  sur du fer pur. Cette valeur est à comparer aux 45 mm d'épaisseur de la paroi des conteneurs (en



aciers faiblement alliés), soit 0,2%. Cependant, une telle extrapolation ne tient pas compte des évolutions de la microstructure, de la température ou même de l'atmosphère, et suppose qu'un mécanisme unique (c'est-à-dire la diffusion des cations à travers la couche de magnétite) contrôlera la cinétique de croissance de la couche d'oxyde pendant toute cette période. C'est avec l'objectif de disposer d'un outil de modélisation plus robuste que nous avons développé le modèle numérique EKINOX (Estimation KINetics OXidation).

Le modèle numérique EKINOX qui a été développé dans ce travail, permet de simuler la croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par des mécanismes mixtes tels que la diffusion des lacunes anioniques et cationiques à travers la couche et le transfert de métal à l'interface métal/oxyde. Il est fondé sur le calcul de l'évolution des profils de concentration des espèces chimiques et des défauts dans l'oxyde et dans le substrat.

Le modèle EKINOX ne fait pas l'hypothèse classique de quasi-stationnarité. Ceci permet d'étudier l'influence des états transitoires sur les cinétiques d'oxydation obtenues, ainsi que l'évolution du profil de concentration des lacunes dans le substrat métallique selon l'hypothèse faite sur le traitement des lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde. En effet, elles peuvent être éliminées ou injectées dans le substrat et y être éliminées en volume en considérant des densités de dislocations représentatives d'un état d'écrouissage.

Le modèle EKINOX a été confronté à des résultats expérimentaux d'oxydation du nickel à haute température mais reste encore limité à des cas simples (oxydation d'un métal pur donnant lieu à la formation d'une seule couche d'oxyde...) Il ne peut pas à ce jour représenter le cas de l'oxydation du fer à basse température dans les conditions d'entreposage des déchets radioactifs, qui, nous l'avons vu, est complexe. Afin d'étendre son champ d'application, des modifications sont nécessaires, telles que, compte tenu de la microstructure des couches d'oxyde de fer formées à basse température, l'ajout d'une, voire de deux interfaces pour rendre compte de la formation des deux oxydes, l'hématite et la magnétite, et de la couche duplexe de magnétite. De plus, la diffusion des cations par les joints de grains de l'oxyde ainsi que le transport d'oxygène moléculaire par des courts-circuits, directement introduit au niveau de la partie interne de la couche duplexe de magnétite devront être pris en compte.

D'ailleurs, la densité de court-circuits dans l'oxyde peut être déterminée à partir d'analyse EBSD de la couche d'oxyde : A partir des données d'analyse EBSD, parce que chaque grain est délimité selon son orientation, il est possible de ne tracer que les contours des grains. Ainsi, les données d'analyse EBSD de la couche d'oxyde de fer formée à 400°C sous air contenant 2% volumique d'eau pendant 120 heures ont été exploitées pour obtenir la trame des joints de grains de la magnétite représentée sur la figure III.37. Cette figure peut maintenant être traitée dans un logiciel d'analyse d'image, afin de déterminer la densité de joints de grains de la magnétite, qui permettra de calculer un coefficient de diffusion effectif utilisable dans notre modèle à une dimension.

Dans une version en deux dimensions du modèle EKINOX, une telle image pourra même

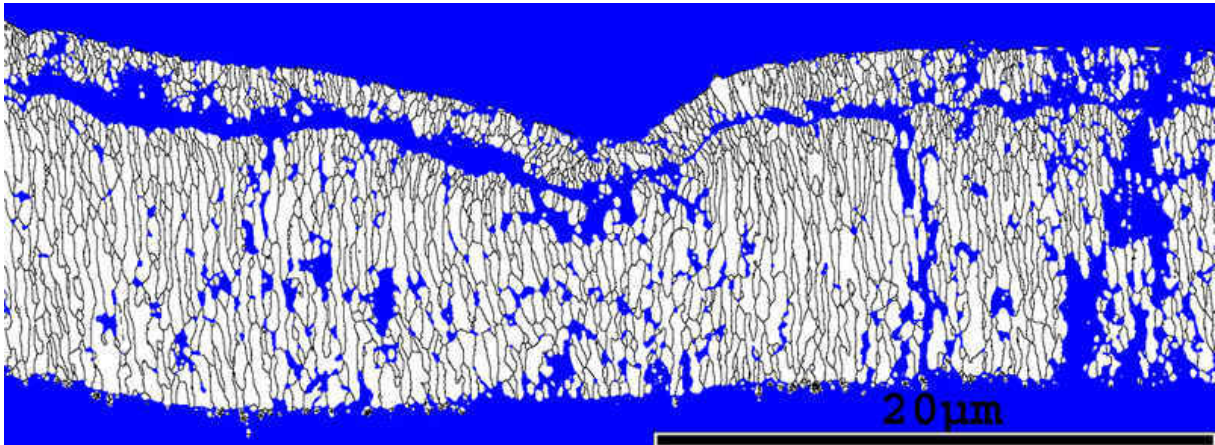


FIG. III.37 – *Jointes de grains dans la magnétite de la couche d'oxyde de fer formée à 400° C pendant 120h sous air+2vol% H<sub>2</sub>O*

être utilisée directement pour simuler la diffusion en volume par les joints de grains en donnant des caractères différents aux pixels selon qu'ils sont dans les grains ou sur les joints de grains.

Outre ces modifications du modèle EKINOX qui lui permettraient de simuler la croissance des couches d'oxyde de fer à basse température, les développements à venir concernent le traitement de l'oxydation d'un alliage binaire, et le passage à un modèle à deux dimensions.

---

## Annexe A

# Equations analytiques obtenues en régime stationnaire

---



## 1. Contrôle diffusionnel de la croissance de la couche d'oxyde

---

L'ensemble des équations données dans ce chapitre sont valables pour la croissance d'un oxyde  $MO_\gamma$ .

### 1 Contrôle diffusionnel de la croissance de la couche d'oxyde

Le contrôle de la croissance de la couche d'oxyde est purement diffusionnel si la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde est l'étape limitante du processus d'oxydation. Ceci signifie que les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz sont à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que les réactions à ces interfaces sont rapides et donc que les concentrations des espèces sont à chaque instant à leur valeur d'équilibre. Une telle hypothèse conduit à une croissance parabolique de la couche d'oxyde.

#### 1.1 Diffusion cationique ou anionique

En régime quasi-stationnaire :  $\frac{dC}{dt} \approx 0$  où  $C$  est la concentration de façon générale et  $t$  le temps, la densité locale de flux  $J_{V_M}^{diff}$  à l'interface où a lieu la croissance de l'oxyde est égale à la densité globale de flux dans la couche d'oxyde. Considérons le cas de la diffusion cationique dans la couche d'oxyde où les défauts majoritaires sont les lacunes cationiques, dans ce cas la croissance de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/gaz sous l'effet de la densité de flux  $J_{V_M}^{diff}$ .

$$J_{V_M}^{diff} = - \frac{\tilde{D}_{V_M}}{\Omega_{oxyde}} \frac{X_{V_M i}^{eq} - X_{V_M s}^{eq}}{e} \quad (\text{A.1})$$

La densité de flux s'exprime en  $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

- $t$  est le temps (s)
- $\tilde{D}_{V_M}$  est le coefficient de diffusion chimique des lacunes cationiques dans l'oxyde ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $e$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde (cm)
- $\Omega_{oxyde}$  est le volume molaire de l'oxyde  $MO_\gamma$  ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )
- $X_{V_M i}^{eq}$  et  $X_{V_M s}^{eq}$  sont les fractions molaires de lacunes cationiques à l'équilibre dans l'oxyde respectivement à l'interface métal/oxyde et à la surface (sans unité)

La vitesse de croissance de l'oxyde ( $MO_\gamma$ ), exprimée en  $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ , est donnée par l'équation A.2. En effet, pour chaque lacune cationique créée, il se forme une molécule d'oxyde  $MO_\gamma$ .

$$\frac{de}{dt} = \Omega_{oxyde} J_{V_M}^{diff} \quad (\text{A.2})$$

En posant [9] :

$$k_p = 2 \tilde{D}_{V_M} (X_{V_M s}^{eq} - X_{V_M i}^{eq}) \quad (\text{A.3})$$

(avec  $k_p$  la constante cinétique parabolique exprimée en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), on obtient l'équation différentielle A.4 :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{2e} \quad (\text{A.4})$$

dont la solution analytique est une parabole donnée par l'équation A.5 :

$$t = A + C e^2 \quad (\text{A.5})$$

où

- $A = -\frac{e_i^2}{k_p}$ , avec  $e_i$  l'épaisseur initiale d'oxyde à l'instant  $t = 0$
- $C = \frac{1}{k_p}$

dans le cas où l'oxyde initialement présent ( $e_i$ ) est aussi protecteur que l'oxyde qui se forme à  $t > 0$  [14].

## 1.2 Diffusion cationique et anionique

Si les deux espèces anionique et cationique diffusent par un mécanisme lacunaire, sans interagir l'une avec l'autre, la vitesse de croissance de l'oxyde ( $\text{MO}_\gamma$ ) est égale à la somme des contributions de croissance issues des flux de chacune des deux espèces ioniques :

$$\frac{de}{dt} = -\tilde{D}_{V_M} \frac{X_{V_M i}^{eq} - X_{V_M s}^{eq}}{e} - \frac{\tilde{D}_{V_O}}{\gamma} \frac{X_{V_O s}^{eq} - X_{V_O i}^{eq}}{e} \quad (\text{A.6})$$

Avec

- $\tilde{D}_{V_M}$  le coefficient de diffusion chimique des lacunes cationiques dans l'oxyde ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $\tilde{D}_{V_O}$  le coefficient de diffusion chimique des lacunes anioniques dans l'oxyde ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $X_{V_M i}^{eq}$  et  $X_{V_M s}^{eq}$  les fractions molaires d'équilibre des lacunes cationiques respectivement à l'interface métal/oxyde et à la surface (sans unité)
- $X_{V_O i}^{eq}$  et  $X_{V_O s}^{eq}$  les fractions molaires d'équilibre des lacunes anioniques respectivement à l'interface métal/oxyde et à la surface (sans unité)

On retrouve alors l'équation différentielle A.4, en posant cette fois :

$$k_p = 2 \tilde{D}_{V_M} (X_{V_M s}^{eq} - X_{V_M i}^{eq}) + \frac{2 \tilde{D}_{V_O}}{\gamma} (X_{V_O i}^{eq} - X_{V_O s}^{eq}) \quad (\text{A.7})$$

On remarque que l'équation A.7 correspond à une somme de  $k_p$  que l'on pourrait noter  $k_p = k_{p\text{cationique}} + k_{p\text{anionique}}$ .

## 2 Contrôle du processus d'oxydation par la diffusion des espèces à travers la couche et les réactions interfaciales

Si les réactions de transfert aux interfaces participent au contrôle de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, les interfaces ne sont plus à l'équilibre thermodynamique.

### 2.1 Diffusion cationique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde

Dans le cas où les défauts majoritaires dans la couche d'oxyde sont les lacunes cationiques, un transfert de métal à l'interface métal/oxyde non instantané entraîne une concentration en lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde différente de la concentration d'équilibre. On

## 2. Contrôle du processus d'oxydation par la diffusion des espèces à travers la couche et les réactions interfaciales

---

notera la concentration effective à l'interface métal/oxyde  $X_{V_M i}^{eff}$ . Ainsi, l'équation A.1 devient :

$$J_{V_M}^{diff} = - \frac{\tilde{D}_{V_M}}{\Omega_{oxyde}} \frac{X_{V_M i}^{eff} - X_{V_M s}^{eq}}{e} \quad (\text{A.8})$$

La densité de flux de transfert de métal à l'interface métal/oxyde, selon Deal et Grove [13] et Gösele et Tu [24], est donnée par l'équation :

$$J_{V_M}^{trans} = - \frac{\alpha}{\Omega_{oxyde}} (X_{V_M i}^{eq} - X_{V_M i}^{eff}) \quad (\text{A.9})$$

où  $\alpha$  est le coefficient de transfert, exprimé en  $cm.s^{-1}$ . En effet, la densité de flux de transfert de métal à l'interface métal/oxyde, exprimée en fonction des concentrations de lacunes, est proportionnelle à l'écart entre les concentrations cationiques effective et d'équilibre à l'interface métal/oxyde. Plus le coefficient de transfert  $\alpha$  diminue, plus l'étape de transfert est un frein à la cinétique globale d'oxydation.

En régime pseudo-stationnaire, il n'y a pas d'accumulation de matière. On a donc nécessairement  $J_{V_M}^{diff} = J_{V_M}^{trans}$ . Cette égalité des densités de flux permet de calculer l'expression de la concentration stationnaire  $X_{V_M i}^{stat}$  à l'interface métal/oxyde :

$$X_{V_M i}^{stat} = \frac{\tilde{D}_{V_M} X_{V_M s}^{eq} + \alpha e X_{V_M i}^{eq}}{\tilde{D}_{V_M} + \alpha e} \quad (\text{A.10})$$

- $X_{V_M i}^{stat}$  est la fraction molaire stationnaire de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde (sans unité)
- $X_{V_M i}^{eq}$  est la fraction molaire d'équilibre de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde (sans unité)
- $X_{V_M s}^{eq}$  est la fraction molaire d'équilibre de lacunes cationiques à la surface de l'oxyde (sans unité)
- $\alpha$  est le coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde ( $cm.s^{-1}$ )

On remarque que cette concentration dépend de l'épaisseur de l'oxyde. On a donc ici une concentration pseudo-stationnaire qui évolue dans le temps jusqu'à valoir  $X_{V_M i}^{eq}$  quand  $e \rightarrow \infty$ .

En réinjectant l'expression de  $X_{V_M i}^{stat}$  dans les équations A.8 et A.9 à la place de  $X_{V_M i}^{eff}$ , on obtient l'équation différentielle suivante pour la croissance de la couche d'oxyde  $MO_\gamma$  :

$$\frac{de}{dt} = \frac{X_{V_M s}^{eq} - X_{V_M i}^{eq}}{\frac{1}{\alpha} + \frac{e}{\tilde{D}_{V_M}}} \quad (\text{A.11})$$

soit :

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{2e}{k_p}} \quad (\text{A.12})$$

où  $k_p$  est la constante cinétique parabolique donnée par l'équation A.3, et :

$$k_l = \alpha (X_{V_M s}^{eq} - X_{V_M i}^{eq}) \quad (\text{A.13})$$

$k_l$ , appelée constante cinétique linéaire, s'exprime en  $cm.s^{-1}$ .

La solution de l'équation différentielle A.12 est encore une parabole :

$$t = A + B e + C e^2 \quad (\text{A.14})$$

où

$$\begin{aligned} - A &= -\frac{e_i}{k_l} - \frac{e_i^2}{k_p}, \text{ avec } e_i \text{ l'épaisseur initiale d'oxyde à l'instant } t = 0 \\ - B &= \frac{1}{k_l} \\ - C &= \frac{1}{k_p} \end{aligned}$$

dans le cas où l'oxyde initialement présent ( $e_i$ ) est aussi protecteur que l'oxyde qui se forme à  $t > 0$  [14].

En posant :

$$e^* = \frac{\tilde{D}_{V_M}}{\alpha} \quad (\text{A.15})$$

Gösele et Tu [24] ont montré que deux cas limites sont à distinguer :

- Si  $e \ll e^*$  alors  $e(t)$  est une fonction linéaire ( $e = k_1 t$ )
- Si  $e \gg e^*$  alors  $e(t)$  est une fonction parabolique ( $e = k_2 t^{1/2}$ )

Ceci illustre un résultat connu : une cinétique de croissance contrôlée par la (ou les) interface(s) évoluera toujours vers une cinétique de croissance contrôlée par la diffusion des espèces lorsque la couche formée sera suffisamment épaisse.

## 2.2 Diffusion cationique et anionique et transfert de métal à l'interface métal/oxyde

Nous nous plaçons toujours dans le cas où le transport des espèces anioniques et cationiques de l'oxyde s'effectue par les lacunes de réseau, c'est-à-dire par les lacunes anioniques et cationiques. La pseudo-stationnarité à l'interface métal/oxyde permet de calculer la concentration stationnaire en lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde, donnée par l'équation A.10. La densité de flux de lacunes cationiques est donc égale à :

$$J_{V_M} = \frac{1}{\Omega_{oxyde}} \frac{X_{V_Ms}^{eq} - X_{V_Mi}^{eq}}{\frac{1}{\alpha} + \frac{e}{\tilde{D}_{V_M}}} \quad (\text{A.16})$$

Si la densité de flux de lacunes anioniques est uniquement contrôlée par la diffusion (la surface de l'oxyde est à l'équilibre thermodynamique), elle est égale à :

$$J_{V_O} = \frac{\tilde{D}_{V_O}}{\Omega_{oxyde}} \frac{(X_{V_Os}^{eq} - X_{V_Oi}^{eq})}{e} \quad (\text{A.17})$$

S'il n'y a pas d'interaction entre les espèces anioniques et cationiques, la vitesse de croissance de l'oxyde ( $MO_\gamma$ ) est égale à la somme des densités de flux anionique et cationique, et l'équation différentielle obtenue dans ce cas est la suivante :

$$\frac{de}{dt} = \frac{X_{V_Ms}^{eq} - X_{V_Mi}^{eq}}{\frac{1}{\alpha} + \frac{e}{\tilde{D}_{V_M}}} + \frac{\tilde{D}_{V_O}}{\gamma} \frac{X_{V_Oi}^{eq} - X_{V_Os}^{eq}}{e} \quad (\text{A.18})$$

En posant

$$k_{l_{int}} = \alpha (X_{V_Ms}^{eq} - X_{V_Mi}^{eq})$$

$$k_{p_{cat}} = 2 \tilde{D}_{V_M} (X_{V_Ms}^{eq} - X_{V_Mi}^{eq})$$



## 2. Contrôle du processus d'oxydation par la diffusion des espèces à travers la couche et les réactions interfaciales

---

$$k_{pan} = \frac{2 \tilde{D}_{Vo}}{\gamma} (X_{Voi}^{eq} - X_{Vos}^{eq})$$

par analogie aux cas précédents, on obtient l'équation différentielle A.19.

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{lint}} + \frac{2e}{k_{pcat}}} + \frac{1}{\frac{2e}{k_{pan}}} \quad (\text{A.19})$$

La solution de cette équation différentielle est un cas particulier ( $k_{lsurf} \rightarrow \infty$ ) de la solution de l'équation différentielle A.23 (voir paragraphe suivant).

### 2.3 Diffusion cationique et anionique et transfert des espèces aux deux interfaces

La densité de flux de lacunes cationiques est ici la même que pour les deux cas présentés précédemment :

$$J_{VM} = \frac{1}{\Omega_{oxyde}} \frac{X_{VMs}^{eq} - X_{VMi}^{eq}}{\frac{1}{\alpha_{int}} + \frac{e}{\tilde{D}_{VM}}} \quad (\text{A.20})$$

Par analogie, la densité de flux de lacunes anioniques est donnée par l'équation A.21 :

$$J_{Vo} = \frac{1}{\Omega_{oxyde}} \frac{X_{Voi}^{eq} - X_{Vos}^{eq}}{\frac{1}{\alpha_{surf}} + \frac{e}{\tilde{D}_{Vo}}} \quad (\text{A.21})$$

où

- $\alpha_{int}$  est le coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde ( $\text{cm.s}^{-1}$ )
- $\alpha_{surf}$  est le coefficient de transfert d'oxygène à la surface de l'oxyde ( $\text{cm.s}^{-1}$ )

Dans la mesure où le transport des espèces anioniques et cationiques s'effectue par un mécanisme lacunaire, la vitesse de croissance de l'oxyde ( $\text{MO}_\gamma$ ) est donc donnée par l'équation différentielle suivante (en accord avec Pieraggi [20] et Dybkov [52]) :

$$\frac{de}{dt} = \frac{X_{VMs}^{eq} - X_{VMi}^{eq}}{\frac{1}{\alpha_{int}} + \frac{e}{\tilde{D}_{VM}}} + \frac{X_{Voi}^{eq} - X_{Vos}^{eq}}{\gamma \left( \frac{1}{\alpha_{surf}} + \frac{e}{\tilde{D}_{Vo}} \right)} \quad (\text{A.22})$$

ou encore :

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{lint}} + \frac{2e}{k_{pcat}}} + \frac{1}{\frac{1}{k_{lsurf}} + \frac{2e}{k_{pan}}} \quad (\text{A.23})$$

Avec

- $k_{lint}$  la constante cinétique linéaire associée au transfert du métal à l'interface métal/oxyde

$$k_{lint} = \alpha_{int} (X_{VMs}^{eq} - X_{VMi}^{eq})$$

- $k_{lsurf}$  la constante cinétique linéaire associée au transfert d'oxygène à la surface de l'oxyde

$$k_{lsurf} = \frac{\alpha_{surf}}{\gamma} (X_{Voi}^{eq} - X_{Vos}^{eq})$$

- $k_{pcat}$  la constante cinétique parabolique associée à la diffusion des lacunes cationiques à

## A. Equations analytiques obtenues en régime stationnaire

---

travers la couche d'oxyde

$$k_{p_{cat}} = 2 \tilde{D}_{V_M} (X_{V_M s}^{eq} - X_{V_M i}^{eq})$$

–  $k_{p_{an}}$  la constante cinétique parabolique associée à la diffusion des lacunes anioniques à travers la couche d'oxyde

$$k_{p_{an}} = \frac{2 \tilde{D}_{V_O}}{\gamma} (X_{V_O i}^{eq} - X_{V_O s}^{eq})$$

Les termes "constante cinétique linéaire" et "constante cinétique parabolique" sont choisis par analogie aux cas précédents, cependant, la solution de l'équation différentielle [A.23](#) est de la forme :

$$t = C e^2 + B e - A1 \ln(1 + A2 e) \quad (\text{A.24})$$

Où  $A1$ ,  $A2$ ,  $B$  et  $C$  sont des combinaisons de  $k_{l_{int}}$ ,  $k_{l_{surf}}$ ,  $k_{p_{cat}}$  et  $k_{p_{an}}$  [52] :

$$A1 = \frac{k_{p_{an}} k_{p_{cat}} (k_{l_{int}} k_{p_{an}} - k_{l_{surf}} k_{p_{cat}})^2}{2 k_{l_{int}}^2 k_{l_{surf}}^2 (k_{p_{an}} + k_{p_{cat}})^3}$$

$$A2 = \frac{2 k_{l_{int}} k_{l_{surf}} (k_{p_{an}} + k_{p_{cat}})}{(k_{l_{int}} + k_{l_{surf}}) k_{p_{an}} k_{p_{cat}}}$$

$$B = \frac{k_{l_{int}} k_{p_{an}}^2 + k_{l_{surf}} k_{p_{cat}}^2}{k_{l_{int}} k_{l_{surf}} (k_{p_{an}} + k_{p_{cat}})^2}$$

$$C = \frac{1}{k_{p_{an}} + k_{p_{cat}}}$$

---

## Annexe B

Calcul de la durée et influence sur la cinétique d'oxydation des états transitoires dans la cas d'un contrôle partiel de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde par le transfert de métal à l'interface métal/oxyde

---

**B. Calcul de la durée et influence sur la cinétique d'oxydation des états transitoires dans la cas d'un contrôle partiel de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde par le transfert de métal à l'interface métal/oxyde**

---

## 1. Calcul de la durée des états transitoires

Au chapitre II, paragraphe 3.4.1, nous avons étudié l'influence du coefficient de transfert  $\alpha$  sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde dans le cas d'un contrôle mixte par la diffusion cationique à travers la couche d'oxyde et le transfert de métal à l'interface métal/oxyde. Nous avons montré que plus  $\alpha$  est petit, plus le frein à la croissance de l'oxyde est grand, et donc plus la cinétique d'oxydation est lente. De plus, nous avons mis en évidence l'existence d'un stade transitoire dans la cas où la concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde choisie est la concentration d'équilibre.

L'objet de ce chapitre est de calculer la durée de ces états transitoires et d'en étudier l'influence sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

### 1 Calcul de la durée des états transitoires

La loi analytique liant la concentration stationnaire de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde à l'épaisseur de la couche d'oxyde (voir en annexe A.2.1, équation A.10) nous permet de calculer pour chaque cas présenté dans le tableau II.5 et sur la figure II.18 (chapitre II, paragraphe 3.4.1) la concentration stationnaire correspondant à l'épaisseur d'oxyde au début de nos simulations ( $3 \mu\text{m}$ ). Nous pouvons ainsi déterminer pour chaque cas, la durée des états transitoires. Cette durée est indiquée dans le tableau B.1, sous le nom de  $d_{trans}$  (exprimée en secondes). Ce tableau reprend le tableau II.5 du paragraphe II.3.4.1 auquel nous avons ajouté une colonne qui présente la durée des états transitoires pour l'ensemble des simulations effectuées en faisant varier le coefficient de transfert  $\alpha$ . Comme attendu, **la durée du stade transitoire augmente lorsque le coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde diminue, c'est-à-dire lorsque le frein au transfert du métal est plus important.**

Cas n°	$k_{pstat}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$k_{psim}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$k_{lstat}$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$k_{lsim}$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	écart sur le $k_l$	$d_{trans}$ (sec)
1	$1,30.10^{-11}$	$1,33.10^{-11}$					
2	$1,30.10^{-11}$	$1,30.10^{-11}$	$5,39.10^{-4}$	$3,26.10^{-8}$	$3,84.10^{-8}$	17,8 %	0,469
3	$1,30.10^{-11}$	$1,30.10^{-11}$	$3,23.10^{-4}$	$1,96.10^{-8}$	$2,15.10^{-8}$	9,7 %	0,599
4	$1,30.10^{-11}$	$1,30.10^{-11}$	$2,15.10^{-4}$	$1,30.10^{-8}$	$1,39.10^{-8}$	6,9 %	0,724
5	$1,30.10^{-11}$	$1,30.10^{-11}$	$1,08.10^{-4}$	$6,52.10^{-9}$	$6,72.10^{-9}$	3,1 %	0,965
6	$1,30.10^{-11}$	$1,30.10^{-11}$	$4,31.10^{-5}$	$2,61.10^{-9}$	$2,64.10^{-9}$	1,1 %	1,298

TAB. B.1 – Constantes cinétiques paraboliques et linéaires et durées des états transitoires pour différentes valeurs de coefficient de transfert de métal à l'interface métal/oxyde pour un contrôle de la cinétique d'oxydation d'un métal  $M$  à  $1000^\circ\text{C}$  par la diffusion des lacunes cationiques et la réaction interfaciale

**B. Calcul de la durée et influence sur la cinétique d'oxydation des états transitoires dans la cas d'un contrôle partiel de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde par le transfert de métal à l'interface métal/oxyde**

Épaisseur initiale d'oxyde = 1,5 $\mu\text{m}$						
Cas n°		$k_{p_{sim}}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	écart $k_p$ (%)	$k_{l_{sim}}$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	écart $k_l$ (%)	$e_{finale}$ (cm)
2	équilibre	$1,31.10^{-11}$	0,65	$3,82.10^{-8}$	17,17	$2,19.10^{-4}$
	stationnaire	$1,31.10^{-11}$	0,65	$3,82.10^{-8}$	17,17	$2,19.10^{-4}$
3	équilibre	$1,26.10^{-11}$	3,02	$2,19.10^{-8}$	12,05	$2,01.10^{-4}$
	stationnaire	$1,26.10^{-11}$	3,01	$2,19.10^{-8}$	12,05	$2,01.10^{-4}$
4	équilibre	$1,34.10^{-11}$	2,80	$1,38.10^{-8}$	5,49	$1,88.10^{-4}$
	stationnaire	$1,34.10^{-11}$	2,80	$1,38.10^{-8}$	5,49	$1,88.10^{-4}$
5	équilibre	$8,51.10^{-12}$	34,72	$7,38.10^{-9}$	13,20	$1,72.10^{-4}$
	stationnaire	$8,52.10^{-12}$	34,67	$7,38.10^{-9}$	13,17	$1,72.10^{-4}$
6	équilibre	$2,53.10^{-11}$	94,23	$2,56.10^{-9}$	1,66	$1,59.10^{-4}$
	stationnaire	$2,61.10^{-11}$	99,94	$2,56.10^{-9}$	1,75	$1,99.10^{-4}$

TAB. B.2 – Résultats et comparaison des essais de simulation de courte durée (1 h) pour différentes valeurs de coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde (voir tableau B.1) et pour la concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde égale à la concentration d'équilibre ou à la concentration quasi-stationnaire ; l'épaisseur initiale d'oxyde est 1,5  $\mu\text{m}$

Épaisseur initiale d'oxyde = 3 $\mu\text{m}$						
Cas n°		$k_{p_{sim}}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	écart $k_p$ (%)	$k_{l_{sim}}$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	écart $k_l$ (%)	$e_{finale}$ (cm)
2	équilibre	$1,27.10^{-11}$	2,28	$4,05.10^{-8}$	24,14	$3,50.10^{-4}$
	stationnaire	$1,27.10^{-11}$	2,24	$4,05.10^{-8}$	24,13	$3,50.10^{-4}$
3	équilibre	$1,35.10^{-11}$	3,72	$2,07.10^{-8}$	6,11	$3,39.10^{-4}$
	stationnaire	$1,35.10^{-11}$	3,73	$2,07.10^{-8}$	6,10	$3,39.10^{-4}$
4	équilibre	$1,10.10^{-11}$	15,92	$1,59.10^{-8}$	21,93	$3,31.10^{-4}$
	stationnaire	$1,10.10^{-11}$	15,90	$1,59.10^{-8}$	21,90	$3,31.10^{-4}$
5	équilibre	$8,62.10^{-12}$	33,88	$8,05.10^{-9}$	23,52	$3,19.10^{-4}$
	stationnaire	$8,64.10^{-12}$	33,74	$8,04.10^{-9}$	23,37	$3,19.10^{-4}$
6	équilibre	$2,45.10^{-11}$	87,93	$2,50.10^{-9}$	4,20	$3,09.10^{-4}$
	stationnaire	$2,61.10^{-11}$	99,91	$2,49.10^{-9}$	4,56	$3,09.10^{-4}$

TAB. B.3 – Résultats et comparaison des essais de simulation de courte durée (1 h) pour différentes valeurs de coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde (voir tableau B.1) et pour la concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde égale à la concentration d'équilibre ou à la concentration quasi-stationnaire ; l'épaisseur initiale d'oxyde est 3  $\mu\text{m}$

### 2 Influence des états transitoires sur la cinétique d'oxydation

Nous avons vu au paragraphe précédent que la durée du stade transitoire augmente lorsque le coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde diminue. **Ces états transitoires n'expliquent pas l'écart entre la constante cinétique linéaire obtenue par la simulation et celle calculée d'après l'équation analytique quasi-stationnaire** : d'une part nous pouvons remarquer dans le tableau B.1 que plus la durée du stade transitoire augmente, plus l'écart simulation/équation analytique diminue ; d'autre part, le cas n° 2 (vert) a été simulé une nouvelle fois en prenant comme concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde la valeur obtenue d'après l'équation analytique quasi-stationnaire et non la valeur d'équilibre. Il n'y a cette fois pas de stade transitoire, nous sommes directement dans les conditions quasi-stationnaires. Dans ce cas, la valeur de la constante cinétique linéaire obtenue par la simulation est exactement la même que la première fois ( $k_{l_{sim}} = 3,84.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ ). Ceci illustre clairement que les états transitoires ne sont pas, ici, responsables de l'écart entre les valeurs simulées et les valeurs calculées en faisant l'hypothèse de quasi-stationnarité. D'ailleurs, ceci est cohérent compte tenu de la durée du stade transitoire de chaque cas par rapport à la durée d'oxydation simulée : pour le cas où le coefficient de transfert est le plus faible, le stade transitoire dure 1,3 secondes. Cette durée est négligeable comparativement aux 111 heures d'oxydation simulées.

La non-influence des états transitoires sur la cinétique globale d'oxydation a de plus été vérifiée pour une durée d'oxydation simulée plus courte (1 heure). Nous avons comparé les valeurs de constantes cinétiques obtenues en considérant la concentration d'équilibre d'une part ou la concentration quasi-stationnaire d'autre part comme concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde. Pour cette comparaison, deux épaisseurs initiales d'oxyde ont été choisies : 3 et 1,5  $\mu\text{m}$ . Les résultats de ces tests sont regroupés dans les tableaux B.2 et B.3. Ces tableaux montrent que quelles que soient la valeur choisie pour le coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde et l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde, les constantes cinétiques linéaires et paraboliques sont les mêmes que l'on choisisse de prendre comme concentration initiale de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde la concentration d'équilibre ou la concentration quasi-stationnaire. **Ceci est bien la preuve que les états transitoires sont sans influence sur la cinétique globale d'oxydation.** Il est important de remarquer l'écart important qui apparaît sur le  $k_p$  entre la valeur calculée pour 111 heures d'oxydation simulée, et celle calculée pour 1 heure d'oxydation pour le cas n° 6. Cet écart est attribué au faible gain en épaisseur de l'oxyde, par rapport à son épaisseur initiale. En effet, si l'on ajuste une parabole complète (permettant de déterminer le  $k_p$  et le  $k_l$ ) sur le cas n° 2 (où l'épaisseur initiale d'oxyde est 1,5  $\mu\text{m}$ , en prenant la concentration d'équilibre comme concentration initiale des lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde) entre l'épaisseur initiale d'oxyde et 1,59  $\mu\text{m}$  (c'est-à-dire sur les 466 premières secondes de la simulation, gain en épaisseur = 0,09  $\mu\text{m}$ ), on

**B. Calcul de la durée et influence sur la cinétique d'oxydation des états transitoires dans la cas d'un contrôle partiel de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde par le transfert de métal à l'interface métal/oxyde**

---

obtient :  $k_{psim} = 2,57.10^{-11}$ . On fait ainsi une erreur de 97,53 %. Or sur ce même cas, l'erreur n'est que de 0,65 % si la parabole est ajustée sur la totalité de la courbe simulée, c'est-à-dire si le gain en épaisseur vaut 0,69  $\mu\text{m}$ . Ainsi, **l'écart observé ici sur la constante cinétique parabolique**, notamment dans les cas où le coefficient de transfert à l'interface métal/oxyde est le plus faible, **est dû au faible gain en épaisseur d'oxyde et non à la durée de l'expérimentation ou des états transitoires.**



---

## Annexe C

**Marquage de la surface initiale du  
substrat : implantation du Xe**

---



## 1. Description de l'implanteur utilisé

---

Ce travail est issu du stage de fin d'études d'ingénieur d'une étudiante de l'UTC, Aurélie BLAISE [112], réalisé en 2005 et encadré partiellement dans cette thèse.

### 1 Description de l'implanteur utilisé

L'implanteur utilisé pour les implantations d'ions xénon en surface des échantillons de fer est celui du SRMP (Service de Recherches en Métallurgie Physique) du CEA-Saclay. Il s'agit d'un petit implanteur linéaire dont la tension d'accélération est de l'ordre de 150 kV. La profondeur de pénétration de xénon dans les échantillons est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Une représentation schématique de l'implanteur utilisé pour ces implantations est donnée sur la figure C.1. Il se compose de :

- La source, de type Penning, alimentée par une bouteille de gaz ;
- Un boîtier contenant quatre plaques déflectrices. Cette partie est isolée de la source à laquelle est appliquée une tension d'extraction ;
- Un aimant de sélection à 90°. (L'ensemble de ces trois éléments est disposé sur une table isolée portée au potentiel d'accélération) ;
- La colonne d'accélération composée de segments isolants en verre séparés par des anneaux d'équipartition reliés par une chaîne de résistances. (Une ligne de protection à la terre enferme l'ensemble des éléments décrits jusqu'ici) ;
- Une ligne de faisceau appelé extension terminée par une vanne d'isolation ;
- Une lentilles d'Einzel, intercalée dans l'extension, qui assure la focalisation du faisceau en aval de la colonne d'accélération ;
- Une enceinte d'expérience contenant les cibles.

Le vide dans la source et la ligne de faisceau est assuré par :

- Un ensemble "source" : pompe à palettes et pompe turbo moléculaire, placé sous les déflectrices ;
- Un ensemble "extension" : pompe à palettes et pompe turbo moléculaire, placé dans la partie terminale de l'extension.

Le vide dans l'enceinte des cibles est assuré par une pompe à palettes de prévidage, et par communication avec la ligne de faisceau après isolation de la pompe de prévidage. Une pompe ionique assure un vide plus poussé lors des implantations.

Les mesures de vide sont données par deux jauges au niveau des déflectrices et de l'extension et par le courant de la pompe ionique.

Le refroidissement de la source, de l'aimant et de la pompe moléculaire "source" est assuré par un circulateur d'eau réfrigérant en circuit fermé placé sous l'aimant.

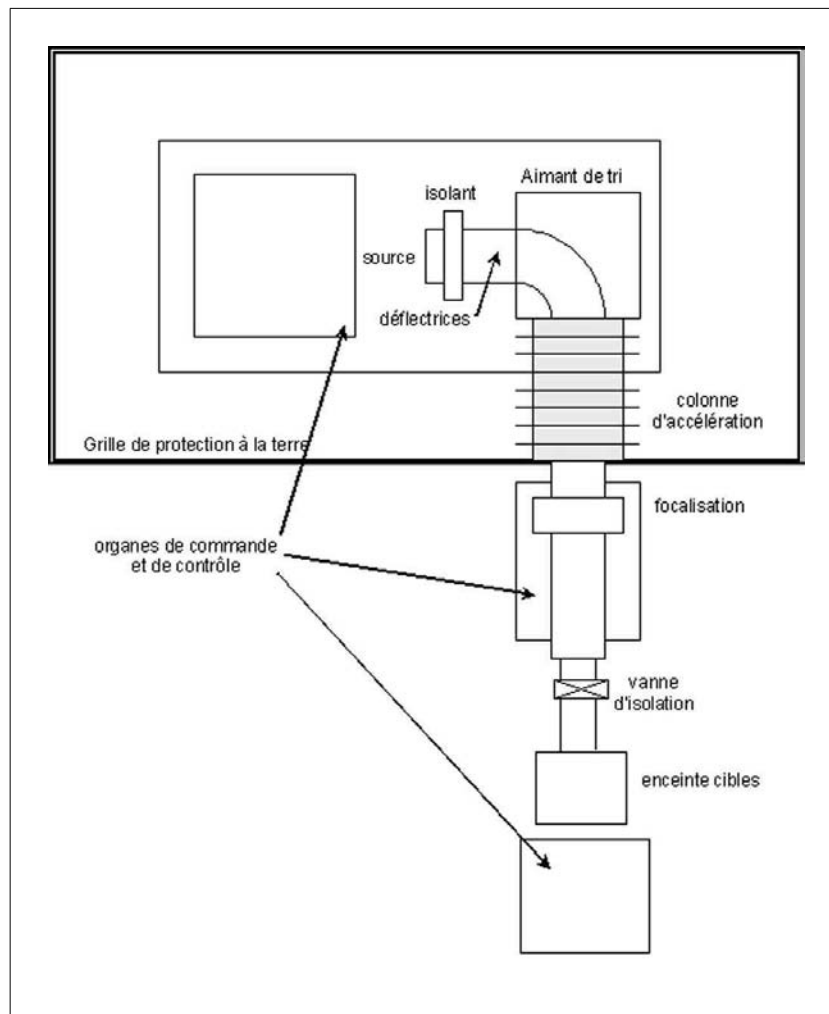


FIG. C.1 – Représentation schématique de l'implanteur d'ions du SRMP (CEA-Saclay) utilisé pour les expériences de marqueurs Xe [112]

## 2. Paramètres d'implantation du xénon

---

## 2 Paramètres d'implantation du xénon

### 2.1 Courant de l'aimant de tri

L'aimant de selection à  $90^\circ$  permet de trier les ions générés par la source ( $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Xe}^{2+}$  ou  $\text{Xe}^{3+}$ ...) selon leur masse et de sélectionner ceux désirés pour l'implantation en imposant un courant. L'équation C.1 donne l'expression du courant à imposer selon la charge  $q$  des ions désirés :

$$i^2 = \frac{K M (V_{extr} + V_{arc})}{q} \quad (\text{C.1})$$

Avec :

- $i$  le courant à imposer à l'aimant
- $q$  la charge des ions sélectionnés
- $M$  la masse de l'élément à planter, pour le xénon,  $M = 132$  u.m.a.
- $V_{extr}$  la tension d'extraction,  $V_{extr} = 8$  kV
- $V_{arc}$  la tension d'arc,  $V_{arc} = 4$  kV
- $K$  un coefficient dont la valeur est 1,15

Un étalonnage de l'ampèremètre utilisé a été réalisé afin d'accéder à la valeur vraie du courant imposé à partir de la valeur lue. Ces deux valeurs de courant, c'est-à-dire la valeur vraie et la valeur lue, sont liées par la relation linéaire donnée par l'équation C.2.

$$i_{vrai} = 1,018 i_{lu} + 0,742 \quad (\text{C.2})$$

Le tableau C.1 rassemble l'ensemble des valeurs de courant vrai et de courant lu pour trois valeurs de la charge  $q$  des ions xénon ( $1 \leq q \leq 3$ ).

$q$	$i_{vrai}$ (A)	$i_{lu}$ (A)
1	42,68	41,20
2	30,18	28,92
3	24,64	23,48

TAB. C.1 – Valeurs vraie et lue du courant à imposer à l'aimant de sélection à  $90^\circ$  pour trois valeurs de la charge des ions xénon

Dans notre étude, nous voulons planter des ions xénon chargés une fois, c'est-à-dire les ions  $\text{Xe}^+$ . Nous devons donc imposer à l'aimant un courant de 42,68 A et donc afficher la valeur 41,20 A.

### 2.2 Durée d'exposition pour l'implantation de la dose souhaitée

#### 2.2.1 Pour une dose de 10% atomique

Le temps d'exposition nécessaire à l'implantation de la dose souhaité est obtenu en faisant le rapport de la dose et du flux d'atomes de xénon. Nous calculons donc dans un premier temps

## C. Marquage de la surface initiale du substrat : implantation du Xe

la dose en atome de xénon correspondant à 10% atomique. Puis nous calculerons le flux de particules.

La concentration molaire du fer est égale à  $0,14 \text{ mol.cm}^{-3}$ . Ceci correspond à  $8,46.10^{22} \text{ atomes}_{\text{fer}}.\text{cm}^{-3}$ . Ainsi, pour obtenir une implantation de 10% atomique de Xe dans le Fe, il s'agit d'implanter  $8,46.10^{21} \text{ atomes}_{\text{xénon}}.\text{cm}^{-3}$ . Grâce au logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) nous avons calculé qu'il est nécessaire d'envoyer  $22,5.10^{15}$  atomes de xénon sur nos échantillons.

Calculons maintenant le flux de particules. Il est d'abord nécessaire de calculer la densité de courant  $\Phi$  exprimée en  $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$  :

$$\Phi = \frac{1}{\pi R^2} I \quad (\text{C.3})$$

Avec :

- $\Phi$  la densité de courant arrivant sur l'échantillon
- $R$  le rayon du tube dans lequel passe de faisceau,  $R = 0,25 \text{ cm}$
- $I$  le courant moyen arrivant sur l'échantillon mesuré grâce à une cage de Faraday,  $I = 0,40 \mu\text{A}$  (courant moyen obtenu lors d'essais préalables).

La densité de courant arrivant sur les échantillons est donc :

$$\Phi = 2,037 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$$

Le flux de particules arrivant sur l'échantillon est donné par l'équation suivante :

$$\text{Flux} = \frac{\Phi}{1,6.10^{-16} q} \quad (\text{C.4})$$

Avec :

- $\text{Flux}$  le flux de particules arrivant sur l'échantillon, exprimé en  $\text{ions}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- $\Phi$  la densité de courant arrivant sur l'échantillon exprimée ici en  $\text{A}.\text{cm}^{-2}$
- $q$  la charge des ions implantés

Avec  $q = 1$ , implantation des ions  $\text{Xe}^+$ , on obtient :

$$\text{Flux} = 1,27.10^{13} \text{ ions}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Le temps d'exposition nécessaire à l'implantation d'une dose de **10% atomique** est estimé à **29,5 minutes**.

### 2.2.2 Pour une dose de 20% atomique

Seul le nombre d'ions  $\text{Xe}^+$  à envoyer sur nos échantillons dépend de la dose. Ainsi, une dose double entraîne un temps d'exposition nécessaire double également.

### 3. Mode opératoire pour l'implantation du Xe dans nos échantillons de fer

Ainsi, le temps d'exposition nécessaire à l'implantation d'une dose de **20% atomique** est estimé à **59 minutes**.

Les durées ainsi estimées sont des indications de la durée d'implantation à prévoir. Le courant d'implantation peut varier au cours des implantations, il est donc contrôlé et ajusté si nécessaire toutes les cinq minutes. La durée d'implantation peut alors différer des estimations calculées.

### 3 Mode opératoire pour l'implantation du Xe dans nos échantillons de fer

Les échantillons sont implantés par série de trois. Ils sont placés sur un porte-échantillon mobile en translation verticale pendant l'implantation. Le protocole d'implantation est schématisé

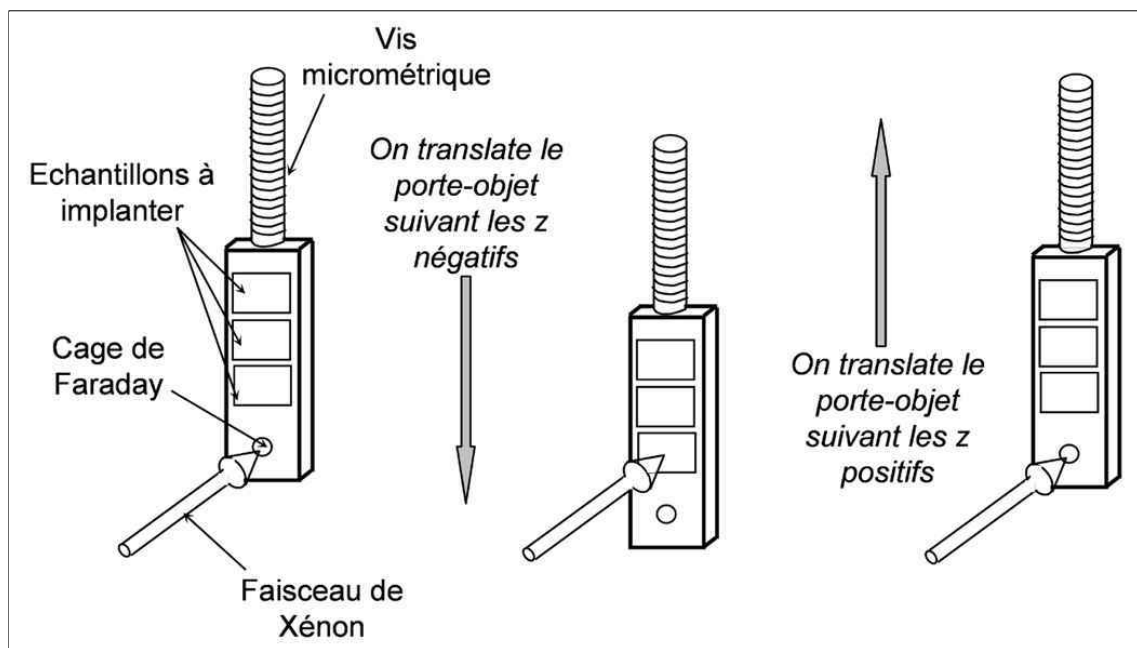


FIG. C.2 – Représentation schématique du protocole d'implantation des ions xénon mis en œuvre pour les expériences de marqueurs [112]

sur la figure C.2. Il consiste en plusieurs étapes :

**Etape 1** L'intensité du faisceau d'implantation incident est mesuré par la cage de Faraday située en bas du porte échantillon. Le courant obtenu est de l'ordre de  $0,40 \mu\text{A}$ . On note  $I_0$  le courant à  $t_0 = 0$ .

**Etape 2** Grâce à une vis micrométrique, le porte-échantillon est translaté de sorte que le premier échantillon à implanter reçoive le faisceau d'ions.

## C. Marquage de la surface initiale du substrat : implantation du Xe

---

**Etape 3** Au temps  $t_1 = 5$  min, le porte-échantillon est translaté de sorte que le faisceau soit de nouveau reçu par la cage de Faraday. Nous obtenons ainsi une deuxième mesure de l'intensité du faisceau  $I_1$  au temps  $t_1$ .

**Etape 4** Cette étape est identique à l'étape 2. Et ce protocole est répété jusqu'à ce que la dose à implanter soit atteinte.

La dose implantée réelle est ainsi mesurée au fur et à mesure de l'implantation, toutes les cinq minutes. Pour cela, il est supposé que le courant mesuré au temps  $t_i$  est constant dans l'intervalle de temps  $t_{i+1} - t_i$ . Les doses implantées pendant chaque intervalle de temps sont ensuite sommées. Nous arrêtons l'implantation d'un échantillon lorsque la dose visée est dépassée. Ce protocole est ensuite répété pour les deux autres échantillons placés sur le porte-échantillon.



# Résumés

## Résumé

Situé dans le cadre de recherches sur la prévision à long terme du comportement des colis de déchets radioactifs, ce travail consiste d'une part à étudier l'oxydation du fer à basse température et d'autre part à développer un modèle numérique de croissance d'une couche d'oxyde. Des expériences d'oxydation isotherme sont réalisées à 300 et 400°C sur du fer pur sous air sec et humide, à pression atmosphérique. Les caractérisations des couches d'oxyde formées dans ces conditions montrent qu'elles se composent d'une couche duplexe de magnétite sous une fine couche d'hématite. La partie interne de la couche duplexe est plus fine que la partie externe, ces deux zones sont composées de grains colonnaires qui sont plus fins dans la partie interne. Les grains d'hématite sont petits et équiaxes. Des expériences de marqueurs et de traceurs montrent qu'une part de la croissance de la couche d'oxyde s'effectue à l'interface métal/oxyde par diffusion de l'oxygène via des courts-circuits. Un modèle pour la croissance des couches d'oxyde de fer à basse température est déduit de ces résultats. Parallèlement à ce travail expérimental, le modèle numérique EKINOX (Estimation KINetics OXidation) est développé. Il permet de simuler la croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par des mécanismes mixtes tels que la diffusion des lacunes anioniques et cationiques à travers la couche, et le transfert de métal à l'interface métal/oxyde. Il est fondé sur le calcul de l'évolution des profils de concentration des espèces chimiques et des défauts dans l'oxyde et dans le substrat. Sa particularité réside dans la levée de l'hypothèse classique de quasi-stationnarité et dans le traitement du devenir des lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde. En effet, elles peuvent être éliminées ou injectées dans le substrat et y être éliminées en volume en considérant des densités de dislocations représentatives d'un état d'écrouissage. Le modèle EKINOX est validé dans les conditions de la théorie de Wagner et confronté à des résultats expérimentaux par application au cas de l'oxydation du nickel à haute température.

## Mots clés

Fer, oxydation sèche, couche duplexe, modèle numérique, flux de lacunes, annihilation des lacunes, réaction d'interface

## Abstract

In the framework of research on long term behaviour of radioactive waste containers, this work consists on the one hand in the study of low temperature oxidation of iron and on the other hand in the development of a numerical model of oxide scale growth. Isothermal oxidation experiments are performed on pure iron at 300 and 400°C in dry and humid air at atmospheric pressure. Oxide scales formed in these conditions are characterized. They are composed of a duplex magnetite scale under a thin hematite scale. The inner layer of the duplex scale is thinner than the outer one. Both are composed of columnar grains, that are smaller in the inner part. The outer hematite layer is made of very small equiaxed grains. Markers and tracers experiments show that a part of the scale grows at metal/oxide interface thanks to short-circuits diffusion of oxygen. A model for iron oxide scale growth at low temperature is then deduced. Besides this experimental study, the numerical model EKINOX (Estimation KINetics OXidation) is developed. It allows to simulate the growth of an oxide scale controlled by mixed mechanisms, such as anionic and cationic vacancies diffusion through the scale, as well as metal transfer at metal/oxide interface. It is based on the calculation of concentration profiles of chemical species and also point defects in the oxide scale and in the substrate. This numerical model does not use the classical quasi-steady-state approximation and calculates the future of cationic vacancies at metal/oxide interface. Indeed, these point defects can either be eliminated by interface motion or injected in the substrate, where they can be annihilated, considering sinks as the climb of dislocations. Hence, the influence of substrate cold-work can be investigated. The EKINOX model is validated in the conditions of Wagner's theory and is confronted with experimental results by its application to the case of high temperature oxidation of nickel.

## Key words

Iron, high temperature oxidation, duplex scale, numerical simulation, vacancy fluxes, vacancies annihilation, interfacial reaction

# Bibliographie

- [1] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Gauvain, D. Monceau, and D. Poquillon. Low temperature oxidation of pure iron : Growth kinetics and scale morphologies. *Materials Science Forum*, 461-464 : 591, 2004.
- [2] C. Desgranges, N. Bertrand, K. Abbas, D. Monceau, and D. Poquillon. Numerical model for oxide scale growth with explicit treatment of vacancy fluxes. *Materials Science Forum*, 461-464 : 481, 2004.
- [3] R.-M. Macias and J.-P. Moncouyoux. Comment les autres pays gèrent-ils leurs déchets nucléaires ? *Clefs CEA*, 53 : 75, 2005-2006.
- [4] M. Butez, G. Bordier, X. Vitart, and I. Hablot. La gestion et le traitement des déchets nucléaires : entre héritage et anticipation. *Clefs CEA*, 53 : 26, 2005-2006.
- [5] C. Courtois. Un processus de progrès continu. *Clefs CEA*, 53 : 4, 2005-2006.
- [6] J.-P. Silvy. Comment rendre compatibles entreposage et longue durée ? *Clefs CEA*, 53 : 64, 2005-2006.
- [7] A. Atkinson. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews of Modern Physics*, 57(2) : 437, 1985.
- [8] N. Cabrera and N.F. Mott. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 12 : 163, 1948-1949.
- [9] C. Wagner. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Zeitschrift für Physik*, B21 : 25, 1933.
- [10] P. Sarrazin, A. Galerie, and J. Fouletier. *Les mécanismes de la corrosion sèche - Une approche cinétique*. Monographie de Matérialogie. EDP Sciences, Les Ulis, 2000.
- [11] C. Wagner. Dissociation of molecular O<sub>2</sub> as the rate determining step during the initial stage of the oxidation of Ni at 250°C. *Corrosion Science*, 10 : 641, 1970.
- [12] M.J. Graham. Transition from linear to parabolic kinetics during the oxidation of iron in CO<sub>2</sub> at 400-500°C. *Corrosion Science*, 12(8) : 683, 1972.
- [13] B.E. Deal and A.S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12) : 3770, 1965.
- [14] D. Monceau and B. Pieraggi. Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves. *Oxidation of Metals*, 50(5 - 6) : 477, 1998.

- 
- [15] R.F. Tylecote and T.E. Mitchell. Marker movements in the oxidation of iron and some other metals. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 196 : 445, 1960.
- [16] R. Francis and D.G. Lees. Evidence for vacancy injection during the oxidation of iron. *Materials Science and Engineering*, A120 : 97, 1989.
- [17] S. Perusin, B. Viguier, D. Monceau, L. Ressler, and E. Andrieu. Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel. *Acta Materialia*, 52(18) : 5375, 2004.
- [18] B. Pieraggi and R.A. Rapp. Stress generation and vacancy annihilation during scale growth limited by cation-vacancy diffusion. *Acta Metallurgica*, 36(5) : 1281, 1988.
- [19] B. Pieraggi, R.A. Rapp, and J.P. Hirth. Role of interface structure and interfacial defects in oxide scale growth. *Oxidation of Metals*, 44 : 63, 1995.
- [20] B. Pieraggi and R.A. Rapp. Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(10) : 2844, 1993.
- [21] B. Pieraggi. Fundamental aspects of reactions at the metal/scale interface during scaling. *Materials Science Forum*, 251-254 : 299, 1997.
- [22] J.C. Killeen, A.F. Smith, and R.K. Wild. Chromium depletion profiles after preferential removal of chromium from alloys. *Corrosion Science*, 16 : 551, 1976.
- [23] G.B. Gibbs and R. Hales. The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials. *Corrosion Science*, 17 : 487, 1977.
- [24] U. Gosele and K.N. Tu. Growth kinetics of planar binary diffusion couples : "Thin-film case" Vs. "bulk cases". *Journal of Applied Physics*, 53(4) : 3252, 1982.
- [25] A. Atkinson, R.I. Taylor, and A.E. Hughes. A quantitative demonstration of the grain boundary diffusion mechanism for the oxidation of metals. *Philosophical Magazine A*, 45(5) : 823, 1982.
- [26] R.J. Hussey, G.I. Sproule, D. Caplan, and M.J. Graham. The growth and structure of oxide films formed on Fe in O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at 550°C. *Oxidation of Metals*, 11(2) : 65, 1977.
- [27] E.W. Hart. On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metallurgica*, 5 : 597, 1957.
- [28] W.W. Smeltzer, R.R. Haering, and J.S. Kirkaldy. Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen. *Acta Metallurgica*, 9 : 880, 1961.
- [29] J.M. Perrow, W.W. Smeltzer, and J.D. Embury. The role of structural defects in the growth of nickel oxide films. *Acta Metallurgica*, 16(10) : 1209, 1968.
- [30] D. Monceau, R. Peraldi, and B. Pieraggi. Diffusion and high temperature oxidation of nickel. *Defect and Diffusion Forum*, 194 - 199 : 1675, 2001.
- [31] D. Monceau and D. Poquillon. Modélisation numérique et aspects prédictifs. In *Oxydation des matériaux métalliques, comportement à haute température*, page 127. Hermes science publications, Paris, 2003.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [32] R. Peraldi, D. Monceau, and B. Pieraggi. Le nickel, matériau modèle pour les études d'oxydation à haute température : Premiers pas vers une modélisation prédictive du phénomène. *La Revue de Métallurgie Paris*, 2 : 135, 2005.
- [33] B.D. Bastow, D.P. Whittle, and G.C. Wood. Diffusion-controlled growth of solid solution scales on nickel-cobalt alloys. *Corrosion Science*, 16(2) : 57, 1976.
- [34] B.D. Bastow, D.P. Whittle, and G.C. Wood. Diffusion-controlled growth of solid-solution scales on binary alloys. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 356A(1685) : 177, 1977.
- [35] D.J. Young, T. Narita, and W.W. Smeltzer. Diffusional analysis for growth of the monosulfide scale on cobalt-iron alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 127 : 679, 1980.
- [36] T. Narita, K. Nishida, and W.W. Smeltzer. Computer simulation of the diffusional growth of ternary oxide on binary alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 1 : 209, 1982.
- [37] D.E. Coates and A.D. Dalvi. An extension of the Wagner theory of alloy oxidation and sulfidation. *Oxidation of Metals*, 2(4) : 331, 1970.
- [38] G. Petot-Ervas, D. Monceau, and C. Petot. Point defects and mass transport under a thermodynamical potential gradient. *Ceramic Transactions*, 24 : 113, 1991.
- [39] D. Monceau, C. Petot, and G. Petot-Ervas. Kinetic demixing profile calculation in oxide solid solutions under a chemical potential gradient. *Solid State Ionics*, 45(3-4) : 231, 1991.
- [40] D.P. Whittle, D. Evans, D. Scully, and G.C. Wood. Compositional changes in the underlying alloy during the protective oxidation of alloys. *Acta Metallurgica*, 15 : 1421, 1967.
- [41] D.P. Whittle, G.C. Wood, D.J. Evans, and D.B. Scully. Concentration profiles in the underlying alloy during the oxidation of iron-chromium alloys. *Acta Metallurgica*, 15 : 1747, 1967.
- [42] C.E. Lowell, C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping, and H.B. Probst. COSP : A Computer Model of Cyclic Oxidation. *Oxidation of Metals*, 36 : 81, 1991.
- [43] J.A. Nesbitt. Numerical modeling of high-temperature corrosion processes. *Oxidation of Metals*, 44(1 - 2) : 309, 1995.
- [44] M.-P. Bacos, P. Josso, N. Vialas, D. Poquillon, B. Pieraggi, D. Monceau, J.R. Nicholls, N. Simms, A. Encinas-Oropesac, T. Ericsson, and S. Stekovic. ALLBATROS advanced long life blade turbine coating systems. *Applied Thermal Engineering*, 24(11-12) : 1745, 2004.
- [45] H. Li, F. Czerwinski, A. Zhilyaev, and J.A. Szpunar. Computer modelling the diffusion of Ni in NiO at high temperatures. *Corrosion Science*, 39(7) : 1211, 1997.
- [46] F.N. Rhines and R.G. Connell Jr. Role of grain growth in the oxidation of nickel. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(7) : 1122, 1977.

- [47] M. Rappaz, M. Bellet, and M. Deville. *Modélisation numérique en science et génie des matériaux (Traité des matériaux, vol. 10)*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1998.
- [48] C. Desgranges. *Compréhension et prédiction du comportement sous irradiation neutronique d'alliages absorbants à base d'argent*. PhD Thesis, Université Paris XI Orsay, 1998.
- [49] G. Martin and C. Desgranges. Diffusion in crystals with nonconservative defects. *Europhysics Letters*, 44(2) : 150, 1998.
- [50] S. Perusin. *Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*. PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [51] S. Mrowec and Z. Grzesik. Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(10) : 1651, 2004.
- [52] V.I. Dybkov. Reaction diffusion in heterogeneous binary systems. Part 1 : Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances : One compound layer. *Journal of Materials Science*, 21(9) : 3078, 1986.
- [53] R. Peraldi, D. Monceau, and B. Pieraggi. Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure nickel. II. Growth kinetics. *Oxidation of Metals*, 58(3 - 4) : 275, 2002.
- [54] N. Birks, G.H. Meier, and F.S. Pettit. *Introduction to high temperature oxidation of metals*. Cambridge University Press, 2006.
- [55] C. Bataillon, C. Desgranges, and S. Perrin. Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository. Part II : Oxidation of iron in neutral media. *Electrochemical Acta*, soumis.
- [56] A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, and M.F. Toney. The structure of the passive film that forms on iron in aqueous environments. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(6) : 2162, 2000.
- [57] R. Dieckmann, C.A. Witt, and T.O. Mason. Defects and cation diffusion in magnetite (V). Electrical conduction, cation distribution and point defect in  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ . *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie*, 87 : 495, 1983.
- [58] R. Dieckmann and H. Schmalzried. Defects and cation diffusion in magnetite (I). *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie*, 81(3) : 344, 1977.
- [59] R. Dieckmann and H. Schmalzried. Defects and cation diffusion in magnetite (II). *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie*, 81(4) : 414, 1977.
- [60] A. Atkinson, M.L. O'Dwyer, and R.I. Taylor. The  $^{55}\text{Fe}$  diffusion in magnetite crystals at 500°C and its relevance to oxidation of iron. *Journal of Materials Science*, 18(8) : 2371, 1983.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [61] P.L. Surman. The oxidation of iron at controlled oxygen partial pressures - I. Hydrogen/water vapour. *Corrosion Science*, 13(2) : 113, 1973.
- [62] P.L. Surman. The oxidation of iron at controlled oxygen partial pressures - II. Carbon monoxide/carbon dioxide. *Corrosion Science*, 13(11) : 825, 1973.
- [63] J.E. Antill, K.A. Peakall, and J.B. Warburton. Oxidation of mild and low-alloy steels in CO<sub>2</sub> based atmospheres. *Corrosion Science*, 8(9) : 689, 1968.
- [64] A. Bruckman and J. Romanski. On the mechanism of sulphide scale formation on iron. *Corrosion Science*, 5(3) : 185, 1965.
- [65] J. Robertson. The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel. *Corrosion Science*, 29(11 - 12) : 1275, 1989.
- [66] A.G. Goursat and W.W. Smeltzer. Kinetics and morphological development of the oxide scale on iron at high temperatures in oxygen at low pressure. *Oxidation of Metals*, 6(2) : 101, 1973.
- [67] D.A. Channing and M.J. Graham. A study of iron oxidation processes by Mossbauer spectroscopy. *Corrosion Science*, 12(3) : 271, 1972.
- [68] D.A. Voss, E.P. Butler, and T.E. Mitchell. The growth of hematite blades during the high temperature oxidation of iron. *Metallurgical Transactions A*, 13A : 929, 1982.
- [69] D. Caplan and M. Cohen. Scaling of iron at 500°C. *Corrosion Science*, 3(3) : 139, 1963.
- [70] S. Mrowec. On the mechanism of high temperature oxidation of metals and alloys. *Corrosion Science*, 7(9) : 563, 1967.
- [71] G.B. Gibbs. A model for mild steel oxidation in CO<sub>2</sub>. *Oxidation of Metals*, 7(3) : 173, 1973.
- [72] A. Dravnieks and H.J. McDonald. The zone of metal phase consumption in gas-metal reactions. *Journal of the Electrochemical Society*, 94(4) : 139, 1948.
- [73] R.Y. Chen and W.Y.D. Yuen. Review of high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. *Oxidation of Metals*, 59(5 - 6) : 433, 2003.
- [74] A. Atkinson and R.I. Taylor. <sup>55</sup>Fe and <sup>18</sup>O tracers in magnetite scales growing on iron and dilute iron-silicon alloys. *High temperatures - High Pressures*, 14 : 571, 1982.
- [75] A.M. Pritchard, J.E. Antill, K.R.J. Cottell, K.A. Peakall, and A.E. Truswell. The mechanisms of breakaway oxidation of three mild steels in high-pressure CO<sub>2</sub> at 500°C. *Oxidation of Metals*, 9(2) : 181, 1975.
- [76] W.E. Boggs and R.H. Kachik. The oxidation of iron-carbon alloys at 500°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(4) : 424, 1969.
- [77] D. Caplan and M.J. Cohen. Effect of cold work on oxidation of iron from 400-650°C. *Corrosion Science*, 6 : 321, 1966.

- [78] D. Caplan, M.J. Graham, and M. Cohen. Effect of oxygen pressure and experimental method on the high temperature oxidation of pure Fe. *Corrosion Science*, 10 : 1, 1970.
- [79] D. Caplan, G.I. Sproule, and R.J. Hussey. Comparison of the kinetics of high-temperature oxidation of Fe as influenced by metal purity and cold work. *Corrosion Science*, 10 : 9, 1970.
- [80] G.M. Raynaud and R.A. Rapp. In situ observation of whiskers, pyramids and pits during the high-temperature oxidation of metals. *Oxidation of Metals*, 21(1 - 2) : 89, 1984.
- [81] M.J. Graham, S.I. Ali, and M. Cohen. Low temperature oxidation (24° to 200°C) and krypton adsorption studies on polycrystalline and single crystal iron surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, 117(4) : 513, 1970.
- [82] M.J. Graham and M. Cohen. The effect of oxygen pressure on the oxidation of iron at 350°C and 400°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(10) : 1430, 1969.
- [83] D.E. Davies, U.R. Evans, and J.N. Agar. The oxidation of iron at 175 to 350°C. *Proceedings of the Royal Society of London A*, A225 : 443, 1954.
- [84] H. Sakai, T. Tsuji, and K. Naito. Oxidation of iron in air between 523 and 673 K. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 22(2) : 158, 1985.
- [85] W.E. Boggs, R.H. Kachik, and G.E. Pellissier. The effect of oxygen pressure on the oxidation of zone-refined iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 112(6) : 539, 1965.
- [86] R.H. Jutte, B.J. Kooi, M.A.J. Somers, and E.J. Mittemeijer. On the oxidation of  $\alpha$ -Fe and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> : I. Oxidation kinetics and microstructural evolution of the oxide and nitride layers. *Oxidation of Metals*, 48(1 - 2) : 87, 1997.
- [87] M.J. Graham and R.J. Hussey. The growth and structure of oxide films on Fe. I. Oxidation of (001) and (112) Fe at 200-300°C. *Oxidation of Metals*, 15(5 - 6) : 407, 1981.
- [88] R.J. Hussey, D. Caplan, and M.J. Graham. The growth and structure of oxide film on Fe. II. Oxidation of polycrystalline Fe at 240-320°C. *Oxidation of Metals*, 15(5 - 6) : 421, 1981.
- [89] L. Himmel, R.F. Mehl, and C.E. Birchenall. Self-diffusion of iron in iron oxides and the Wagner theory of oxidation. *Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical*, 197(6) : 827, 1953.
- [90] D. Caplan, G.I. Sproule, R.J. Hussey, and M.J. Graham. Oxidation of Fe-C alloys at 500°C. *Oxidation of Metals*, 12(1) : 67, 1978.
- [91] S. Tanigushi and D.L. Carpenter. The influence of scale/metal interface characteristics on the oxidation behaviour of iron at elevated temperatures. *Corrosion Science*, 19 : 15, 1979.
- [92] D. Caplan, R.J. Hussey, G.I. Sproule, and M.J. Graham. The effect of FeO grain size and cavities on the oxidation of Fe. *Corrosion Science*, 21(9) : 689, 1981.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [93] M.H. Davies, M.T. Simnad, and C.E. Birchenall. On the mechanism and kinetics of the scaling of iron. *Journal of Metals*, 3(10) : 889, 1951.
- [94] M.H. Davies, M.T. Simnad, and C.E. Birchenall. A corrected interpretation of the mechanism of growth of magnetite during oxidation. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 197(9) : 1250, 1953.
- [95] R. Lindner. Diffusion von Radioaktivem Eisen in Eisen(3)-Oxyd und Zink-Eisen-Spinell. *Arkiv för Kemi*, 4(4) : 381, 1952.
- [96] R. Francis and D.G. Lees. Some observations on the growth mechanism of haematite during the oxidation of iron at 823 K. *Corrosion Science*, 16(7) : 847, 1976.
- [97] A. Bruckman and G. Simkovich. Concerning the mechanism of scale growth due to cation diffusion in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuS}$ . *Corrosion Science*, 12(7) : 595, 1972.
- [98] R.J. Hussey and M. Cohen. The oxidation of Fe in the temperature range 450-550°C - I. The pressure range  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  Torr. *Corrosion Science*, 11 : 699, 1971.
- [99] H. Sakai, T. Tsuji, and K. Naito. Effect of oxygen partial pressure on oxidation of iron at 573 K. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 21(11) : 844, 1984.
- [100] N. Birks and G.H. Meier. *Introduction to high temperature oxidation of metals*. Edward Arnold Ltd, 1983.
- [101] R.J. Hussey and M. Cohen. The oxidation of Fe in the temperature range 450-550°C - II. The pressure range  $10^{-3}$ -760 Torr. *Corrosion Science*, 11 : 713, 1971.
- [102] A. Galerie, Y. Wouters, and M. Caillet. The kinetic behaviour of metals in water vapour at high temperatures : Can general rules be proposed? *Materials Science Forum*, 369-372(1) : 231, 2001.
- [103] M. Hansel, W.J. Quadackers, and D.J. Young. Role of water vapor in chromia-scale growth at low oxygen partial pressure. *Oxidation of Metals*, 59(3 - 4) : 285, 2003.
- [104] I.A. El-Shanshoury, V.A. Rudenko, M.E. El-Dahshan, and F.H. Hammad. The effect of changing the corrosive medium on the oxidation of Zr-1% Nb alloy in pressurized steam and air. *Corrosion Science*, 9(5) : 315, 1969.
- [105] S.J. Gregg and W.B. Jepson. The high-temperature oxidation of magnesium in dry and moist oxygen. *Journal of the Institute of Metals*, 87 : 187, 1958-1959.
- [106] I. Svedung and N.-G. Vannerberg. The influence of silicon on the oxidation properties of iron. *Corrosion Science*, 14(6) : 391, 1974.
- [107] A. Atkinson and J.W. Gardner. The diffusion of  $\text{Fe}^{3+}$  in amorphous  $\text{SiO}_2$  and the protective properties of  $\text{SiO}_2$  layers. *Corrosion Science*, 21(1) : 49, 1981.
- [108] Y. Serruys. Simulation of Rutherford backscattering spectra : "retrograde" method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 61(2) : 221, 1991.

- [109] Y. Serruys, J. Tirira, and P. Calmon. Concentration profile reconstitution from Rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 74(4) : 565, 1993.
- [110] S.N. Basu and J.W. Halloran. Tracer isotope distribution in growing oxide scales. *Oxidation of Metals*, 27(3 - 4) : 143, 1987.
- [111] C. Desgranges, D. Gauvain, M. Lecomte, A. Chenière, L. Boulanger, and S. Poissonnet. Etude expérimentale de l'oxydation sèche des matériaux métalliques à basse température. Technical report, CEA-Saclay/DEN/DPC/SCCME/LECNA, 2002.
- [112] A. Blaise. Rapport de stage : Etude expérimentale de l'oxydation du fer à basse température (300°C - 400°C) basée sur le principe des marqueurs. Technical report, Université de Technologie de Compiègne, 2005.
- [113] J.E. Castle and P.L. Surman. The self-diffusion of oxygen in magnetite. Techniques for sampling and isotopic analysis of micro quantities of water. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(13) : 4255, 1967.
- [114] A.G. Crouch and J. Robertson. Creep and oxygen diffusion in magnetite. *Acta metallurgica et materialia*, 38(12) : 2567, 1990.