

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme LÉA BATAILLOU

le jeudi 7 février 2019

Titre :

Modélisation de l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. DANIEL MONCEAU

MME CLARA DESGRANGES

Rapporteurs :

M. BENOIT PANICAUD, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

M. FRANCIS REBILLAT, UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Membre(s) du jury :

M. GILLES BONNET, UNIVERSITE DE LA ROCHELLE, Président

M. DANIEL MONCEAU, CNRS TOULOUSE, Membre

M. JOËL ALEXIS, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

Mme CLARA DESGRANGES, GROUPE SAFRAN, Invité

Mme LAURE MARTINELLI, CEA SACLAY, Membre

Mme LAURENCE LATU-ROMAIN, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Invité

*A Pauline,
dont le sourire et la force incroyables m'inspirent tous les jours.*

Remerciements

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont participé de près et/ou de loin à ce travail de thèse et sans qui le résultat aurait été différent et indéniablement plus pauvre.

Merci à Gilles Bonnet d'avoir présidé mon jury de thèse, avec intérêt scientifique, bienveillance, et cinéphilie, en effet le monde se divise en deux catégories, les amateurs de Sergio Leone et les autres.

Merci à Benoît Panicaud et Francis Rebillat d'avoir rapporté ma thèse avec beaucoup de minutie et de curiosité scientifique, et pour les nombreuses questions et remarques lors de la soutenance qui ont produit une discussion scientifique riche.

Merci à Laurence Latu-Romain et Joël Alexis pour leur participation à mon jury de thèse, et pour leur apport non moins riche et pertinent à la discussion scientifique de ma soutenance.

Merci à Daniel Monceau, pour m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet de thèse ardu mais passionnant, et merci pour ces trois années de direction de thèse qui m'ont beaucoup apportées sur le plan scientifique.

Merci à Clara Desgranges également pour ces trois années de direction son grand apport scientifique et son implication dans ce travail de thèse malgré son départ du CEA.

Merci à Laure Martinelli qui a encadré cette thèse au quotidien avec beaucoup d'investissement et une grande rigueur rédactionnelle et scientifique.

Merci à toutes les personnes qui se sont intéressées à mon projet de recherche et ont participé aux expériences et caractérisations, sans qui mon travail n'aurait pu aboutir.

Merci à Sophie Bosonnet et Kévin Ginestar pour les essais de thermobalance qui furent ardues et riches en rebondissements.

Merci aux personnes qui ont contribué aux observations difficiles et minutieuses de mes couches d'oxyde au MEB : Kévin Ginestar, Patrick Bonnaillie, Djar Oquab et Marie Fenart.

Merci à Frédéric Miserque pour les analyses XPS particulièrement utiles pour cette étude et à qui je laisse le soin de résoudre les questions de l'origine du bismuth et du déplacement du pic d'oxygène...

Merci à Michel Tabarant pour les analyses SDL, GDMS et ICP-OES et pour son accueil toujours chaleureux au 391.

Merci à François Jomard pour les analyses SIMS très exhaustives et l'accueil à l'université de Versailles.

Merci à Françoise Barcelo pour les analyses EBSD bien que malheureusement elles n'aient pu conduire à une corrélation entre orientation des grains de métal et épaisseur d'oxyde.

Merci aux membres de la plateforme de microcaractérisation Raymond Castaing, Claudie Josse, Arnaud Proietti, et Alessandro Pugliara pour leur accueil, leur disponibilité, et

leur travail méticuleux de préparation de lame mince, d'observation MET, et de caractérisation par diffraction des électrons et EBSD-TKD.

Merci à Fabien Rouillard et Patrick Nerfie pour m'avoir permis d'utiliser le dispositif expérimental DRAGONS.

Merci à Laurence Latu-Romain et Yves Wouters de m'avoir accueilli au SIMaP pour la réalisation d'essais de photoélectrochimie sur mes échantillons.

Merci à Thomas Ghéno pour les multiples discussions scientifiques très enrichissantes et pour le protocole de préparation des échantillons.

Merci à Stéphane Gossé et Sylvie Chatain pour les calculs de thermodynamique.

Merci à Fabrice Legendre qui m'a permis de réaliser cette thèse dans son service de corrosion.

Merci à Mylène Belgome pour son travail toujours impeccable, son amitié, et pour les Mi-cho-ko des jours de coups de mou.

Merci à tous les membres du SCCME et en particulier les thésards pour leur amitié et leur aide au quotidien.

De manière générale, merci à toutes les personnes qui se sont intéressées à mon étude et/ou ont répondu à mes questions lors de discussions scientifiques. Je n'en fais pas la liste exhaustive ici mais j'espère que chacun se reconnaîtra.

Sur le plan plus personnel, merci à tous ceux qui m'ont soutenue, et que j'oublie trop souvent de remercier. En particulier, merci à Dupond et Lui-Lui pour tout le chemin parcouru ensemble, pour toutes les heures passées à refaire le monde dans le car, et pour m'avoir aidé à surmonter les épreuves de la thèse. Merci à tous mes amis qui m'ont supporté et encouragé pendant ces trois ans, et merci aussi (et surtout) à ceux qui sont arrivés en cours de route ;).

Merci à Nana Mouskouri a.k.a « la pieuvre » pour le partage de cette expérience de voisinage peu banale, pour ces échanges toujours plaisants et pour avoir bien rigolé malgré tout.

Merci à ma famille, en particulier mes parents et mes sœurs pour leur soutien, leurs encouragements, et les petites attentions qui font chaud au cœur.

Enfin, merci et pardon à toutes les personnes que j'ai oubliées dans cette liste.

Introduction générale

L'oxydation à haute température est une forme de corrosion rencontrée dans de nombreux secteurs industriels, notamment ceux du transport, de l'énergie et de la chimie (centrales nucléaires, centrales thermiques, turbines aéronautiques, moteurs thermiques, réacteurs et procédés chimiques et pétrochimiques à haute température...). La compréhension des phénomènes d'oxydation à haute température et la prédiction de la durée de vie des matériaux exposés à des environnements chauds et oxydants sont donc des enjeux scientifiques et industriels de premier plan. Le but, à terme, est de prédire l'endommagement des matériaux, d'optimiser leur durée de vie, et de développer des solutions pertinentes de protection contre la corrosion.

Les alliages dits chromino-formeurs sont des matériaux de premier choix pour la résistance à l'oxydation jusqu'à 900 °C. En effet, leur oxydation mène à la formation d'une couche continue de chromine (Cr_2O_3) qui est un oxyde dense et protecteur, dont la cinétique de croissance est très lente (environ trois ordres de grandeurs plus lente que celle de l'oxyde de fer FeO par exemple). L'utilisation d'alliages chromino-formeurs est donc particulièrement courante dans les procédés impliquant de hautes températures.

Dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), les alliages de structure utilisés sont soit des alliages de zirconium pour les gaines de combustible nucléaire, soit des aciers austénitiques (304, 316) ou des alliages à base de nickel (alliages 600 et 690) pour divers éléments comme les éléments internes des cuves, les couvercles, les tuyauteries, ou les tubes de générateur de vapeur. Leur utilisation pose cependant deux problèmes industriels critiques : le phénomène de corrosion sous contrainte (CSC) et le relâchement de nickel dans le circuit primaire, qui conduit par transmutation à l'activation du milieu. La corrosion des aciers austénitiques et des alliages à base de nickel en milieu REP est complexe [1,2], elle mène à la formation de couches mixtes composées de chromine, de spinelle et d'oxyde de nickel. Dans le procédé de vitrification des déchets radioactifs, les alliages à base de nickel chromino-formeurs sont également utilisés et subissent des phénomènes de corrosion par le verre fondu [3]. La couche de chromine joue un rôle important dans ces applications de l'industrie nucléaire. Le travail présenté ici se situe en amont de ces différentes problématiques. Il cherche à amener des éléments de compréhension fondamentaux des phénomènes de croissance des couches de chromine.

Cette étude porte sur l'oxydation d'un alliage modèle Ni-30Cr en atmosphère sèche à 700 °C soumis à une pression partielle en dioxygène de 10^{-5} atm. L'oxydation à cette température élevée, sous gaz, des alliages à base de nickel entraîne la formation de couches d'oxyde plus simples que dans les conditions REP ou verre fondu. En effet, la couche d'oxyde est composée seulement de chromine, ce qui permet d'approfondir l'étude des mécanismes de corrosion et la modélisation cinétique pour cet oxyde.

Les objectifs de ce travail sont, d'une part, de comprendre et quantifier l'influence des joints de grains de l'oxyde sur la cinétique de croissance de la chromine et, d'autre part, de proposer un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde dans les conditions de l'étude.

Les raisons du choix des conditions expérimentales sont les suivantes :

- l'étude d'un alliage binaire permet de simplifier l'interprétation des phénomènes et de s'affranchir des effets liés aux autres éléments d'alliage. L'alliage binaire Ni-Cr, de structure cubique faces centrées (cfc), présente l'avantage d'être proche des aciers austénitiques et des alliages à base de nickel (également de structure cfc), du point de vue du comportement en corrosion. Les nuances nucléaires d'alliages à base de nickel ont une teneur en chrome habituellement proche des 30 % massique, c'est pourquoi cette concentration a été choisie pour l'étude.
- La pression partielle en dioxygène de 10^{-5} atm est proche de la pression partielle équivalente en milieu eau liquide. De plus, cette pression en dioxygène est facilement obtenue par balayage d'un gaz « pur » d'argon industriel dit « U ».
- Enfin, la température de 700 °C correspond à une température intermédiaire entre celles des études dédiées à l'oxydation à hautes températures, habituellement de 800 à 1200 °C, et celles, plus basses, représentatives des REP (environ 330 °C). Ces dernières températures (proches de 330 °C) nécessitent des durées d'essai très longues (plusieurs milliers d'heures) pour pouvoir mesurer des cinétiques d'oxydation, et sont responsables, dans le cas des alliages Ni-Cr, de la formation de couches mixtes composées de chromine (Cr_2O_3), spinelle (NiCr_2O_4), et d'oxyde de nickel (NiO). Ainsi, dans l'objectif de former seulement une couche de chromine à la surface de l'alliage, après plusieurs essais d'oxydation en atmosphère sèche à différentes températures, la température de 700 °C a été choisie.

Les études d'oxydation d'alliages chromino-formeurs rapportées dans la littérature ont permis de proposer des mécanismes de croissance pour la chromine et de mesurer des cinétiques d'oxydation en environnement gazeux. D'après la littérature, la croissance de la chromine est cinétiquement limitée par une diffusion mixte des espèces (oxygène et chrome) par le volume et les joints de grains à travers la couche d'oxyde [4], mais les valeurs des constantes cinétiques sont très dispersées. Les mécanismes de croissance proposés varient suivant les conditions expérimentales.

Afin de mettre en évidence l'impact d'une diffusion mixte par le volume et les joints de grains sur la cinétique d'oxydation, et de comprendre les mécanismes d'oxydation de l'alliage modèle Ni-30Cr dans les conditions d'essai choisies, ce travail de thèse s'articule autour de deux axes complémentaires qui sont la modélisation des cinétiques d'oxydation d'une part, et la réalisation d'essais d'oxydation d'autre part.

La partie modélisation a pour objectif de prendre en compte l'effet des courts-circuits de diffusion dans la description des cinétiques d'oxydation des alliages chromino-formeurs. Le but est de comprendre en quoi une diffusion mixte par le volume et les joints de grains peut impacter la cinétique d'oxydation, et d'en tirer des « bonnes pratiques » pour interpréter les cinétiques expérimentales.

Pour la seconde partie expérimentale, des essais d'oxydation de l'alliage modèle Ni-30Cr à 700 °C sous atmosphère d'argon technique ont été réalisés. La couche de chromine

formée à l'issue de ces essais été finement caractérisée afin de déterminer le mécanisme d'oxydation, ainsi que l'étape cinétiquement limitante.

Ainsi, ce document est composé de 5 chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique relative à l'oxydation des alliages chromino-formeurs et aux modèles cinétiques d'oxydation à haute température qui tiennent compte ou non de la diffusion intergranulaire.

Le chapitre suivant « Outils numériques, matériau et méthodes expérimentales » présente en premier lieu le code EKINOX Ni-Cr utilisé dans la partie modélisation de cette étude. Le code EKINOX Ni-Cr a été développé au CEA Saclay. Il s'agit d'un modèle numérique d'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr. Ce code simule la croissance d'une couche de chromine Cr_2O_3 à la surface d'un alliage Ni-Cr. Ce deuxième chapitre présente également les étapes de préparation des échantillons et les méthodes expérimentales qui ont permis de réaliser les essais d'oxydation et la caractérisation des échantillons oxydés.

Le troisième chapitre est dédié au travail de modélisation des cinétiques d'oxydation, avec la prise en compte des joints de grains de la couche d'oxyde comme courts-circuits de diffusion. Dans cette partie, plusieurs hypothèses d'évolution de taille de grain ont été proposées. Une étude paramétrique a permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de croissance des grains d'oxyde sur la cinétique d'oxydation.

Le quatrième chapitre présente les résultats des essais d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr. Ces essais d'oxydation ont été réalisés en thermobalance pour différentes durées à 700 °C sous atmosphère d'argon impur avec suivi de la pression partielle de dioxygène. Le dépouillement des cinétiques d'oxydation est décrit et une caractérisation détaillée de la nature et de la microstructure d'oxyde est présentée.

Un cinquième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans cette démarche, des essais complémentaires d'oxydations séquencées ont été réalisés avec les isotopes 16 et 18 de l'oxygène. Les résultats expérimentaux sont discutés afin de proposer un mécanisme de croissance pour la chromine dans les conditions de l'étude.

Références bibliographiques

1. Loïc Marchetti-Sillans « Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : Apport à la compréhension des mécanismes » thèse de doctorat en Sciences de l'ingénieur, Génie des Procédés, sous la direction de Michèle Pijolat et Stéphane Perrin, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint-Etienne, 2007, 273p.
2. Marie Dumerval « Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée » thèse de doctorat en Matériaux, Génie civil, Electrochimie, sous la direction de Yves Wouters, Stéphane Perrin et Loïc Marchetti, Université de Grenoble, 2014, 163p.
3. Eric Schmucker « Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires » thèse de doctorat en Chimie, sous la direction de Michel Vilasi et Carine Petitjean, Université de Lorraine, 2016, 253p.

4. Atkinson A, Taylor RI. Diffusion of ^{51}Cr tracer in Cr_2O_3 and the growth of Cr_2O_3 films. *Transp. Nonstoichiometric Compd.* 1985;285–295.

Sommaire

Introduction générale.....	6
Références bibliographiques	8
Sommaire	10
Chapitre I : Bibliographie sur l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr.....	15
Liste des symboles.	16
1. Etude thermodynamique du système Ni-Cr-O.	18
1.1. Diagrammes de phase.....	18
1.2. Equilibre de formation des oxydes.....	21
2. Cinétique de croissance des oxydes, théorie cinétique.....	23
2.1 Régimes cinétiques.....	23
2.2 Modèle de Wagner [6,7].....	23
2.3. Adaptation de la loi cinétique aux hypothèses expérimentales.....	24
2.4 Traitement des cinétiques par la méthode du k_p local.	25
3. Données expérimentales de cinétique de croissance de la chromine.	27
4. Morphologies, mécanismes de croissance des couches de chromine, et modifications du substrat.	30
4.1. Morphologies des couches de chromine.	30
4.2. Types de défauts ponctuels, mécanismes de croissance de la chromine, et modifications du substrat métallique.....	32
4.3. Impact de l'oxydation sur le substrat métallique.....	40
5. Coefficients de diffusion dans Ni-Cr et dans Cr_2O_3	41
5.1. Diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr.	42
5.2. Coefficients de diffusion du chrome dans la chromine.....	45
5.3. Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la chromine.	46
6. Modèles cinétiques avec prise en compte de la diffusion par les courts-circuits.....	47
6.1. Modèles cinétiques sans évolution de la taille de grain.	48
6.2. Modèles de cinétiques d'oxydation avec évolution de la taille de grains de l'oxyde.	50
7. Résumé et conclusion.....	53
7.1 Résumé.....	53
7.2 Conclusion.....	54

Chapitre II : Outils numériques, matériau et méthodes expérimentales.....	55
Liste des symboles.	56
1.Présentation du code EKINOX (Estimation KINetics of OXidation).....	58
1.1. Principes généraux du code EKINOX Ni-Cr.....	58
1.2. Définition des concentrations dans le système métal/oxyde.	58
1.3. Calcul des flux.....	59
1.4. Calcul des concentrations d’après la deuxième loi de Fick.....	61
1.5. Résolution numérique des équations de calcul des concentrations et des flux.	63
1.6. Conditions aux limites.....	65
1.7. Adimensionnement des grandeurs du modèle numérique.....	66
1.8. Algorithme de déplacement des interfaces [89].	67
1.9. Schéma récapitulatif du fonctionnement du modèle EKINOX.....	68
2. Matériau.	69
2.1. Composition du matériau d’étude.	69
2.2. Mise en forme des échantillons.	70
2.3. Microstructure de l’alliage d’étude après la mise en forme des échantillons.	71
3. Thermogravimétrie et conditions d’essais d’oxydation.	72
3.1. Conditions expérimentales.	73
3.2. Suivi de la pression partielle en dioxygène au cours des essais d’oxydation.	74
4. Techniques de caractérisations et d’analyses.	76
Chapitre III : Modélisation des cinétiques d’oxydation avec prise en compte des courts-circuits de diffusion dans la couche d’oxyde.	78
Liste des symboles	79
1. Modèles analytiques de croissance d’une couche d’oxyde considérant une évolution de microstructure.....	80
1.1 Croissance parabolique des grains d’oxyde.	80
1.2 Croissance cubique des grains d’oxyde.....	81
1.3 Gradient de taille de grains.....	82
2. Utilisation et paramétrage du code EKINOX.	84
2.1. Modifications apportées au code EKINOX	84
2.2 Choix des données d’entrée pour la modélisation.....	85
2.3. Validation des modifications apportées au code EKINOX.....	93
3. Modélisation EKINOX des cinétiques d’oxydation avec différentes hypothèses d’évolution de taille de grains.	94
3.1. Résultats de modélisation.....	94

3.2 Traitement des cinétiques par la méthode du k_p local.	97
4. Etude paramétrique sur la vitesse de croissance des grains.	98
4.1. Variation d'allure des cinétiques d'oxydation selon la valeur du paramètre de croissance de grains k_g ou k_h	98
4.2. Choix des données d'entrée pour l'étude paramétrique.	101
4.3 Résultats des calculs.	107
4.4 Traitement des cinétiques d'oxydation de l'étude paramétrique.	109
5. Extrapolation des cinétiques d'oxydation modélisées.	118
6. Résumé et conclusion.	123
6.1. Résumé.	123
6.2. Conclusions.	124
 Chapitre IV : Oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 700 °C : caractérisation de l'oxyde formé et cinétique d'oxydation.	125
Liste des symboles.	126
1. Nature des couches d'oxyde formées.	127
2. Observation MEB de surface et en fracture de la couche de Cr_2O_3	130
3. Caractérisation de la microstructure de la couche de chromine formée sur l'échantillon oxydé 50 h à 700 °C.	136
3.1. Observations complémentaires en microscopie électronique.	136
3.2. Détermination de l'orientation cristalline de l'oxyde par EBSD.	141
4. Variation d'épaisseur d'oxyde selon l'orientation cristalline du substrat métallique. ...	143
5. Caractérisation de l'appauvrissement en chrome dans le substrat.	147
6. Cinétiques d'oxydation.	150
6.1. Essais d'oxydation en thermobalance.	150
6.2. Traitement des cinétiques d'oxydation avec la méthode du k_p local.	152
6.3. Suivi de la pression partielle en dioxygène au cours de l'essai d'oxydation.	154
6.4. Conclusion sur les cinétiques d'oxydation.	157
7. Résumé et conclusion.	157
7.1. Résumé.	157
7.2. Conclusions.	158
 Chapitre V : Oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 700 °C : mécanisme d'oxydation et discussion.	159
Liste des symboles.	160

1. Essais d'oxydation séquencée avec deux isotopes de l'oxygène et essais avec marqueurs d'or.....	161
1.1. Procédure expérimentale.....	161
1.2. Validation de l'expérience d'oxydation séquencée avec plots d'or.....	165
2. Identification de l'espèce diffusante, du mode de diffusion, et des défauts ponctuels associés à la diffusion.....	169
2.1. Résultats des essais d'oxydation séquencée associée au marquage à l'or.....	169
2.2. Résultats des essais d'oxydation séquencée associée à la position relative des isotopes d'oxygène dans la couche d'oxyde.....	171
2.3. Diffusion dans la couche d'oxyde.....	173
2.4. Détermination du type de semiconduction par photoélectrochimie.....	176
2.5. Interprétation et discussion des résultats obtenus par photoélectrochimie.....	182
2.6. Résumé des résultats expérimentaux menant au mécanisme de croissance de la chromine.....	183
3. Identification du mécanisme d'oxydation et de l'étape cinétiquement limitante.....	184
3.1. Limitation cinétique par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. ...	184
3.2. Limitation cinétique mixte par le transport du chrome dans l'alliage et par le transport de l'oxygène dans l'oxyde.....	186
3.3. Discussion sur l'étape cinétiquement limitante.....	187
4. Résumé et conclusion.....	191
4.1. Résumé.....	191
4.2. Conclusions.....	191
Conclusion générale et perspectives.....	193
1. Conclusion générale.....	193
2. Perspectives.....	196
Annexe 1 : Démonstration de l'expression du k_p selon le modèle de Wagner.....	198
Annexe 2 : Régimes de diffusion.....	203
Annexe 3 : Présentation de la thermogravimétrie.....	207
Annexe 4: Principe de fonctionnement d'une sonde à oxygène et étalonnage des sondes à oxygène.....	211
Annexe 5 : Origine des écarts entre les cinétiques d'oxydation EKINOX et analytiques.....	216
Annexe 6 : Variations des valeurs de k_g^{tr} et k_h^{tr} au cours du temps, et comparaison avec les valeurs choisies pour les différents cas de calcul.....	220
Annexe 7 : Correction de l'effet de la poussée d'Archimède sur les cinétiques d'oxydation obtenues en thermobalance.....	221
Références Bibliographiques.....	224

Chapitre I : Bibliographie sur l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr.

La bonne résistance à la corrosion des alliages chromino-formeurs est liée à la formation d'une couche de chromine à la surface de ces alliages. Les propriétés de la chromine et ses mécanismes de croissance sont étudiés depuis de nombreuses années et ont donné lieu à de nombreux travaux. Cependant, devant la diversité des cas étudiés (matériaux, températures, environnements) les résultats obtenus montrent qu'il reste difficile d'être prédictif quant à la nature de l'oxyde formé, au mécanisme de croissance, et à la cinétique précise de croissance de la couche d'oxyde. Ce chapitre propose un état de l'art des connaissances scientifiques acquises sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs en se focalisant particulièrement sur les alliages Ni-30Cr considérés dans ce travail de thèse. Les thématiques abordées ont été choisies pour être en cohérence avec la suite de l'étude.

La première partie de ce chapitre aborde le système Ni-Cr-O du point de vue thermodynamique. Les aspects théoriques de la cinétique d'oxydation à haute température sont traités dans la deuxième partie. La troisième partie est dédiée aux données cinétiques expérimentales de croissance de la chromine. La quatrième partie s'intéresse aux morphologies et aux mécanismes de croissance de la chromine. Une cinquième partie traite de la diffusion dans le système métal/oxyde. Les modèles cinétiques qui tiennent compte de la diffusion par les courts-circuits de la couche d'oxyde sont abordés dans la partie suivante. Enfin, une dernière partie résume et conclut ce chapitre.

Liste des symboles.

L'ensemble des symboles utilisés dans ce chapitre est explicité ci-dessous.

a_X : activité du composé X (sans unité).

a_O^{int} et a_O^{ext} : activités en oxygène aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz respectivement (sans unité).

A : paramètre de la loi cinétique complète utilisé dans la méthode du k_p local (s).

b : facteur de proportionnalité entre l'épaisseur d'oxyde et la taille de grain (sans unité).

B : paramètre de la loi cinétique complète utilisé dans la méthode du k_p local (s.cm^{-1}).

C : paramètre de la loi cinétique complète utilisé dans la méthode du k_p local (s.cm^{-2}).

C_X^{int} et C_X^{ext} : concentrations en espèce X aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz respectivement (fraction atomique).

$C(x, t)$: concentration calculée comme une variable de la position et du temps (mol.cm^{-3}).

C_X^0 : concentration initiale en élément X dans l'alliage Ni-30Cr à 700 °C (fraction atomique).

C_X^i : concentration en élément X à l'interface métal/oxyde (fraction atomique).

Cr_{Cr}^X : atome de chrome dans un site cristallographique de chrome avec une charge ponctuelle nulle.

D_X : coefficient de diffusion de l'espèce X ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

\tilde{D}_{eff} : coefficient de diffusion chimique effectif ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

\tilde{D}_{Jg} : coefficient de diffusion chimique par les joints de grains ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

\tilde{D}_{vol} : coefficient de diffusion chimique en volume ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

e : épaisseur d'oxyde (cm).

e_0 : épaisseur d'oxyde au temps initial t_0 (cm).

f : fraction volumique de joints de grains, ici définie comme $2\delta/g$ avec $\delta = 5\text{Å}$ (sans unité).

F : constante de Faraday 96500 (C.mol^{-1}).

g : taille de grain (cm).

g_I : taille de grain à l'interface métal/oxyde (cm).

g_0 : taille de grain au temps initial t_0 (cm).

G_X^0 : enthalpie standard de formation du composé X (J).

J_X : flux de l'espèce X ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

k : coefficient de décroissance de la proportion de sites d'oxygène disponibles dans les courts-circuits de l'oxyde (sans dimension).

k_c : constante parabolique de récession de l'interface métal/oxyde ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

k_g : paramètre cinétique pour la croissance des grains pour une loi parabolique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

k_h : paramètre cinétique pour la croissance des grains pour une loi cubique ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$).

k_l : constante linéaire pour une cinétique d'oxydation en régime réactionnel ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$).

k_p : constante parabolique pour une cinétique d'oxydation en régime diffusionnel ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ou $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$).

$k_{p,\text{eff}}$: constante parabolique effective tenant compte de la diffusion par le volume et les joints de grains ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

K_X : constante de réaction de formation du défaut ponctuel X (sans unité).
 l : fraction de sites cristallins d'oxygène disponibles dans les courts-circuits de diffusion de l'oxyde (sans unité).
 l^0 : fraction initiale de sites d'oxygène dans les courts-circuits de diffusion (sans unité).
 M_X : mobilité de l'espèce X, décrite comme la vitesse de dérive divisée par la force appliquée avec M_{eff} la mobilité effective, M_{Jg} la mobilité dans les joints de grains, et M_{vol} la mobilité dans le volume (sans unité).
 n : concentration en électrons (fraction atomique).
 O_O^X : atome d'oxygène dans un site cristallographique d'oxygène avec une charge ponctuelle nulle.
 p : concentration en trous d'électron (fraction atomique).
 pO_2 : pression partielle de dioxygène (atm).
 R : constante des gaz parfaits $8,314 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$.
 s : facteur de ségrégation (sans dimension).
 t : temps (s).
 t_0 : temps initial (s).
 T : température (K).
 V_X^z : lacune de l'espèce X, de charge ponctuelle relative z par rapport au réseau sans lacune (\cdot pour une charge positive, $'$ pour une charge négative).
 V_m : volume molaire par mole d'oxygène ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).
 x : variable d'espace (cm).
 X_i^z : interstitiel de l'espèce X, de charge ponctuelle z (\cdot pour une charge positive, $'$ pour une charge négative).
 $(X, Y)_{\text{cc}}$: solution solide des éléments X et Y de structure cristalline cubique centrée. :
 $(X, Y)_{\text{cfc}}$: solution solide des éléments X et Y de structure cristalline cubique faces centrées.
 $[X]$: concentration en espèce chimique, défaut ponctuel, ou charge ponctuelle X (fraction atomique).
 $y''_{\text{v}}, y''_{\text{Cr}}$: fractions de sites interstitiels vides et contenant un atome de chrome dans le sous-réseau de défauts respectivement (sans unité).
 $y'''_{\text{v}}, y'''_{\text{O}}$: fractions de sites vacants et occupés par un atome d'oxygène dans le sous-réseau anionique respectivement (sans unité).
 z : degré d'oxydation de l'espèce X (sans unité).
 δ : épaisseur du joint de grains (cm).
 γ : coefficient stœchiométrique de la réaction de formation de l'oxyde $M_\gamma O_2$ ou MO_γ (sans dimension).
 λ : coefficient d'activité (sans dimension).
 ΔC : différence de concentration à travers la couche d'oxyde (atome cm^{-3}).
 Δm : prise de masse de l'échantillon oxydé (mg.cm^{-2}).
 Δm_i : prise de masse initiale de l'échantillon oxydé (mg.cm^{-2}).
 ΔrG^0 : enthalpie libre standard de formation d'un oxyde (J.mol^{-1}).
 ΔrG : enthalpie libre de réaction (J.mol^{-1}).
 Ω : volume d'oxyde par atome de nickel ($\text{cm}^3.\text{atome}^{-1}$).

1. Etude thermodynamique du système Ni-Cr-O.

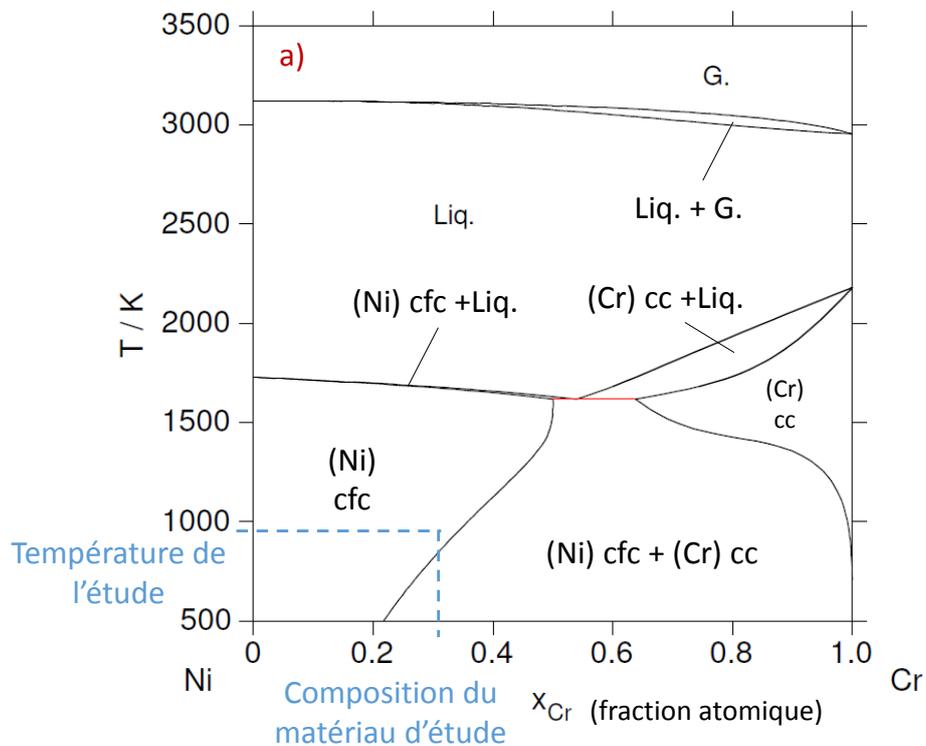
Cette étude est consacrée à l'oxydation à haute température (700 °C pour la partie expérimentale) d'un alliage binaire Ni-30Cr. Le système étudié est donc composé des éléments Ni, Cr et O. La nature des oxydes thermodynamiquement stables du système, ainsi que leurs conditions d'existence, seront donc précisées. Dans un premier temps, l'étude thermodynamique présente les diagrammes de phase relatifs à ce système, puis l'équilibre de formation de l'oxyde d'intérêt, Cr_2O_3 , sera donné.

1.1. Diagrammes de phase.

Lors de l'oxydation d'un alliage, les différents éléments d'alliage sont susceptibles de s'oxyder. Les trois diagrammes de phase binaires ainsi que le diagramme de phase ternaire du système Ni-Cr-O présentés ici renseignent sur les différentes phases susceptibles de se former lors de l'oxydation de l'alliage.

1.1.a. Diagrammes de phase binaires.

Les trois diagrammes de phase binaires Ni-Cr, Ni-O et Cr-O relatifs au système Ni-Cr-O sont présentés Figure I. 1. Ils ont été tracés à l'aide du logiciel Thermocalc® et de la base «Thermodynamics for Advanced Fuels International Database » (TAF-ID) [1].



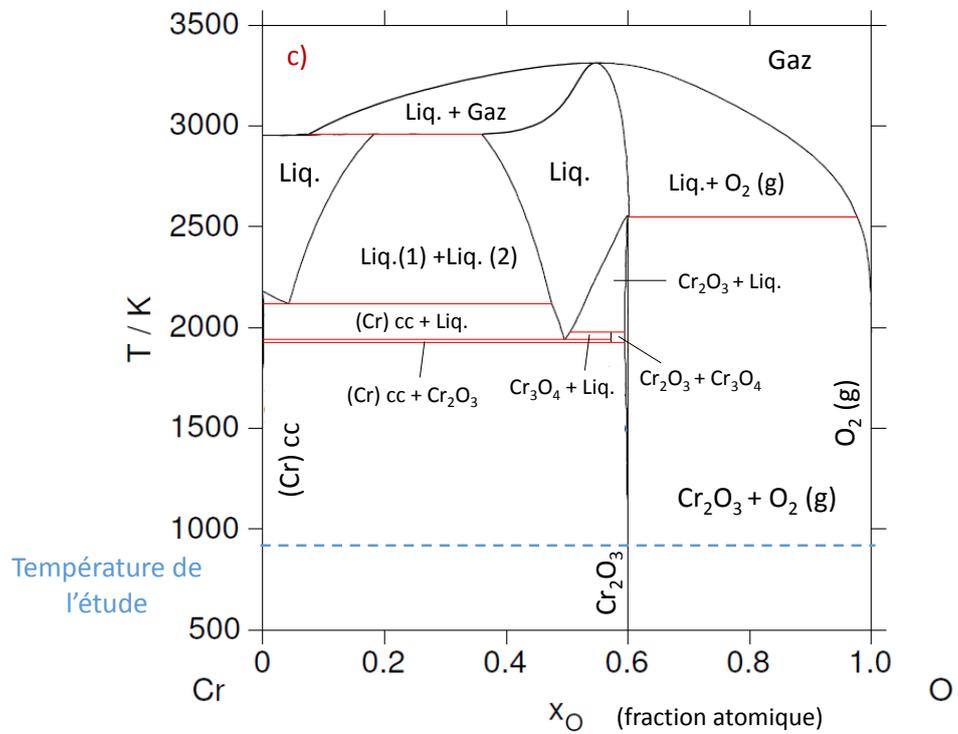
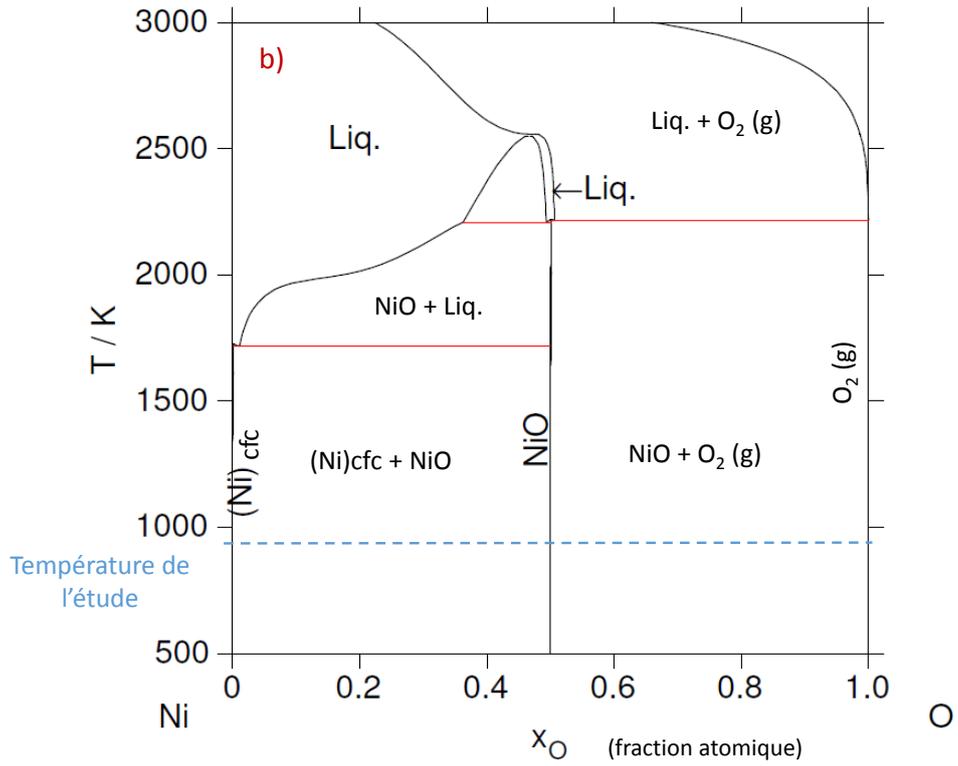


Figure I. 1 : diagrammes binaires calculés avec Thermocalc® et la base TAF-ID [1] a) diagramme Ni-Cr b) diagramme Ni-O c) diagramme Cr-O.

Dans la gamme de température d'utilisation à hautes températures des alliages Ni-Cr (de 700 à 1100 °C) les phases stables en présence d'oxygène identifiables sur les diagrammes de phase binaires sont (Ni)cfc, (Cr)cc (pouvant précipiter lors du refroidissement des échantillons depuis 700 °C d'après le diagramme Ni-Cr), Cr_2O_3 , et NiO.

1.1.b. Diagramme de phase ternaire.

La température d'essai choisie pour la partie expérimentale de cette étude est de 700 °C. Un diagramme de phase ternaire du système Ni-Cr-O est présenté Figure I. 2 afin d'avoir connaissance des phases susceptibles de se former lors des essais d'oxydation à 700 °C. Ce diagramme a été calculé à l'aide de la base de données de Kjellqvist [2]. Le chemin de diffusion pour l'oxygène est représenté en pointillés bleus.

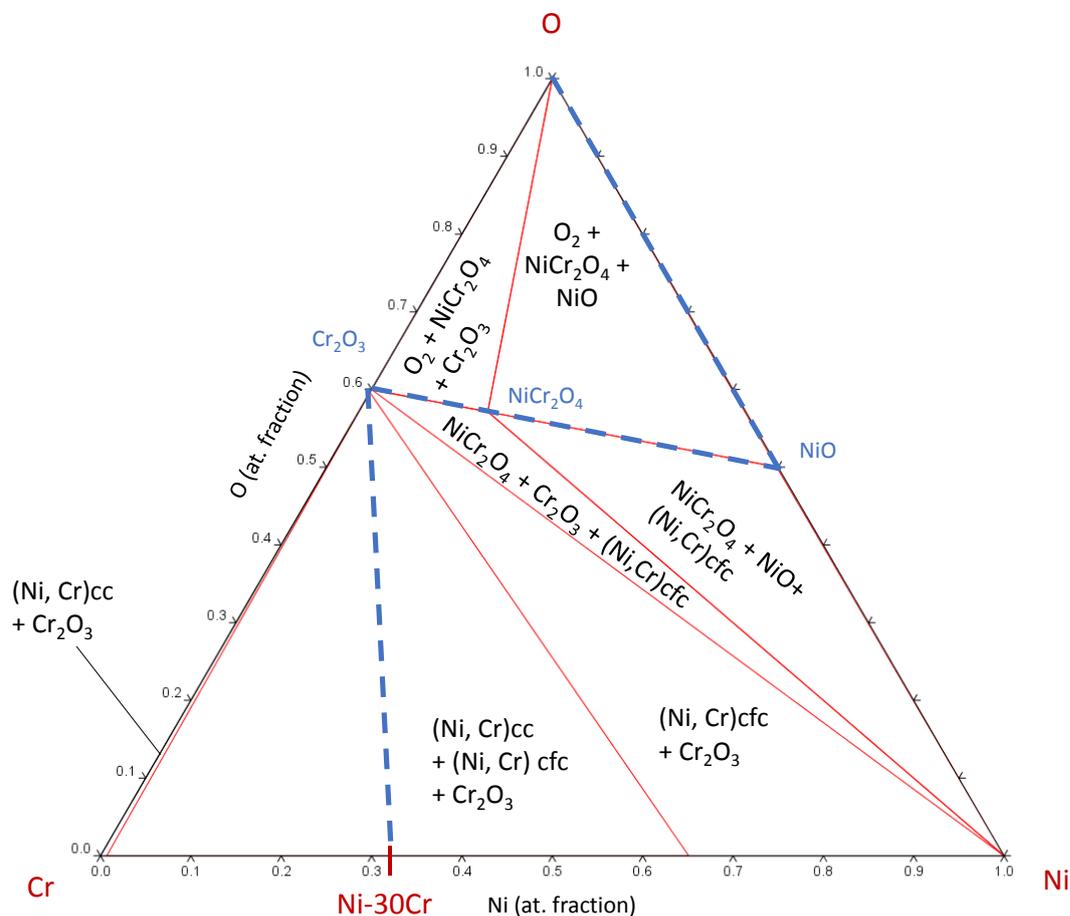


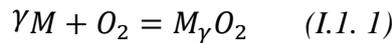
Figure I. 2 : diagramme ternaire du système Ni-Cr-O à 700 °C. Ce diagramme a été calculé avec Thermocalc® et la base de données de Kjellqvist [2]. Le chemin de diffusion pour l'oxygène est représenté en pointillés bleus.

D'après le diagramme de phase ternaire donné Figure I. 2, plusieurs oxydes sont susceptibles de se former à la surface d'un alliage Ni-Cr à 700 °C en présence d'oxygène, la chromine Cr_2O_3 , l'oxyde de nickel NiO, et le spinelle nickel-chrome NiCr_2O_4 .

1.2. Equilibre de formation des oxydes.

Les conditions de pressions d'oxygène et de températures nécessaires à la formation des différents oxydes capables de se former dans le système Ni-Cr-O peuvent être comparées entre elles.

En considérant la réaction (I.1. 1) de formation d'un oxyde $M_\gamma O_2$, l'équilibre chimique de la réaction (I.1. 1) est caractérisé par une variation d'enthalpie libre de réaction définie équation (I.1. 2). La réaction (I.1. 1) est écrite pour une mole de O_2 afin de pouvoir représenter les équilibres de formation de différents oxydes sur un même diagramme d'Ellingham (Figure I. 3).



$$\Delta_r G = G_{M_\gamma O_2}^0 - \gamma G_M^0 - G_{O_2}^0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_\gamma O_2}}{a_M^\gamma a_{O_2}} \right) = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_\gamma O_2}}{a_M^\gamma a_{O_2}} \right) \quad (I.1. 2)$$

Lorsque la réaction est à l'équilibre thermodynamique, $\Delta_r G = 0$. En considérant un oxyde pur et un métal pur ($a_{M_\gamma O_2} = a_M = 1$) et en supposant que la fugacité de l'oxygène est égale à 1 ($a_{O_2} = p_{O_2}$), la relation (I.1. 2) peut s'écrire selon l'équation ci-dessous (I.1. 3).

$$\Delta_r G^0 = RT \ln(p_{O_2}) \quad (I.1. 3)$$

Les pressions d'oxygène pour l'équilibre métal/oxyde sont calculées en fonction de la température à partir des valeurs de $\Delta_r G^0$. Le diagramme d'Ellingham représentant l'équilibre métal/oxyde en fonction de la température est représenté Figure I. 3. Ce diagramme a été calculé à l'aide de la base de données du logiciel HSC chemistry 7.1®.

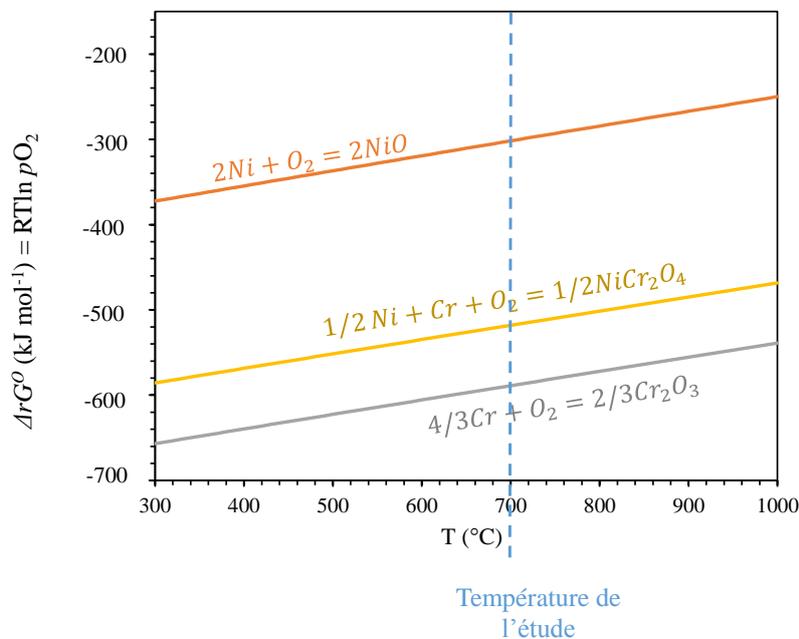


Figure I. 3 : diagramme d'Ellingham pour les oxydes d'intérêt dans Ni-Cr-O. Les calculs sont effectués à l'aide de la base de donnée du logiciel HSC chemistry 7.1® avec des métaux purs pour les équilibres avec NiO et Cr₂O₃.

Dans un alliage Ni-Cr, l'activité du Ni et du Cr n'est pas égale à 1. La relation entre ΔrG^0 et pO_2 ne peut plus être écrite selon l'équation (I.1. 3), mais selon (I.1. 2). De plus, au cours de l'oxydation, la composition de l'alliage évolue en raison de l'appauvrissement en élément réagissant.

Les phases d'équilibre du système Ni-Cr-O sont représentées sur un diagramme d'équilibre Figure I. 4 en fonction de la teneur en chrome et de la pO_2 jusqu'à une fraction atomique en chrome de 0,5 et une pO_2 de 10^{-20} atm.

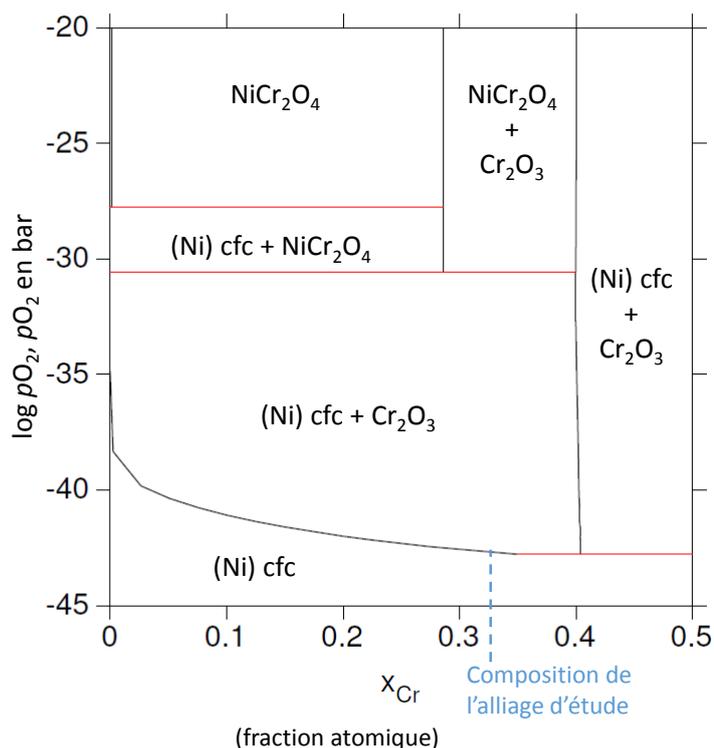


Figure I. 4 : phases d'équilibre du système Ni-Cr-O à 700 °C en fonction de la teneur en chrome et de la pO_2 . Ce diagramme est calculé à partir de Thermocalc® et de la base de données de Kjellqvist [2].

La pO_2 d'équilibre entre l'alliage Ni-Cr et Cr_2O_3 est décroissante monotone avec l'augmentation de l'activité en chrome. Lors de l'oxydation à haute température d'un alliage binaire Ni-30 masse% Cr (Ni-33 at% Cr) amenant à la formation de chromine, l'alliage est susceptible d'être appauvri en chrome à l'interface métal/oxyde. La variation de concentration en chrome à l'interface métal/oxyde entraîne donc une augmentation de la pO_2 d'équilibre entre Ni-Cr et Cr_2O_3 . Ce diagramme montre qu'à partir de quantités infimes de Cr, la chromine est l'oxyde le plus stable au contact de l'alliage. Il montre également qu'il faut se placer à très basse pO_2 (10^{-31} atm) pour ne pas former de spinelle.

2. Cinétique de croissance des oxydes, théorie cinétique.

La cinétique d'oxydation peut être contrôlée par différents phénomènes physiques ; deux types sont habituellement distingués, les phénomènes réactionnels et les phénomènes de transport. Des régimes cinétiques différents sont distingués selon le type de phénomène physique, réactionnel ou diffusionnel, contrôlant la cinétique d'oxydation. Ces régimes cinétiques sont détaillés dans les paragraphes suivants.

2.1 Régimes cinétiques.

2.1.a. Régime réactionnel.

Lorsque la cinétique d'oxydation est contrôlée par la réaction chimique d'oxydation, la vitesse d'oxydation est constante (eq. I.2. 1) et la cinétique d'oxydation associée est linéaire (eq. I.2. 2). Le facteur de proportionnalité entre l'épaisseur d'oxyde et le temps est noté k_l et appelé constante linéaire [3].

$$\frac{de}{dt} = k_l \quad (I.2. 1)$$

$$e = k_l t \quad (I.2. 2)$$

2.1.b. Régime diffusionnel.

L'oxydation à haute température peut être limitée cinétiquement par des phénomènes de diffusion. C'est généralement le cas à haute température pour les couches d'oxydes denses telles que celles constituées de chromine. Dans ce cas, la vitesse d'oxydation de/dt est inversement proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde déjà formé comme donné dans la loi de vitesse (I.2. 3).

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{2e} \quad (I.2. 3)$$

Cette loi de croissance amène à une cinétique d'oxydation parabolique (eq. I.2. 4), c'est-à-dire que l'épaisseur d'oxyde augmente en racine carrée du temps.

$$e = \sqrt{k_p t} \quad (I.2. 4)$$

La constante cinétique k_p est nommée constante parabolique.

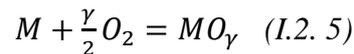
Pour le régime diffusionnel, la loi d'oxydation parabolique est souvent observée et reconnue depuis les travaux de Tammann [4]. Cette loi a été expliquée par Carl Wagner qui a relié la constante parabolique k_p à la nature, à la concentration, et au coefficient de diffusion des défauts majoritaires dans la couche d'oxyde [5]. Ce modèle présenté dans plusieurs ouvrages de corrosion à haute température [6,7] fait l'objet de la partie suivante.

2.2 Modèle de Wagner [6,7].

Le modèle de Wagner permet de décrire les cinétiques d'oxydation des systèmes qui valident les hypothèses suivantes :

- la cinétique d'oxydation est limitée par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde ;
- la couche d'oxyde est plane, compacte, adhérente au substrat et d'épaisseur uniforme ;
- le flux d'oxygène dans le métal est négligeable devant le flux d'oxygène dans la couche d'oxyde ;
- la couche d'oxyde est à l'équilibre chimique local.

La réaction d'oxydation considérée est donnée ci-dessous (réaction I.2. 5) (il s'agit d'une réaction différente de celle donnée précédemment (I.1. 1)).



Selon le modèle de Wagner, l'expression de la constante parabolique est donnée équation (I.2. 6). Il s'agit du cas particulier pour lequel la couche d'oxyde croît par diffusion des cations selon un mécanisme lacunaire. Le k_p est exprimé en fonction du coefficient de diffusion des défauts, du rapport de charge des anions et des cations, et de l'activité en oxygène aux deux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz.

$$k_p = C_{V_M} z_M' D_{V_M} \frac{z_O}{z_M} \int_{a_{O,int}}^{a_{O,ext}} d \ln a_O \quad (I.2. 6)$$

En considérant un faible écart à la stœchiométrie pour l'oxyde, l'équation (I.2. 6) peut être approximée par l'équation (I.2. 7). La démonstration complète de l'expression du k_p est donnée en annexe 1.

$$k_p = D_M (C_{V,ext} - C_{V,int}) \left(1 + \frac{z_O}{z_M} \right) \quad (I.2. 7)$$

2.3. Adaptation de la loi cinétique aux hypothèses expérimentales.

L'utilisation de ces lois cinétiques (I.2. 2 ou I.2. 4) doit être adaptée pour interpréter des cas expérimentaux plus complexes, dans lesquels une couche d'oxyde est présente initialement, ou la cinétique de croissance de la couche est mixte (parabolique et linéaire).

Cette problématique a été étudiée par Deal et Grove [9] puis par Monceau et Pieraggi [10,11] qui ont ajouté la prise en compte d'un régime transitoire. Cela permet de déterminer avec précision les valeurs de k_p et k_l permettant de décrire la cinétique d'oxydation. Dans ces travaux réalisés pour l'étude cinétique par thermogravimétrie, les lois cinétiques sont exprimées en gain de masse, cependant la démarche peut être adaptée pour exprimer des épaisseurs d'oxyde.

Régime purement diffusionnel

Dans le cas d'un régime purement diffusionnel, la présence d'une couche d'oxyde initiale va modifier la loi cinétique. Si la couche initiale participe à la barrière de diffusion de la même façon que la couche en formation, ou si la couche initiale ne participe pas à la limitation de la diffusion, la loi de vitesse et la loi cinétique s'écriront respectivement selon les équations (I.2. 8) et (I.2. 9) ou selon les équations (I.2. 10) et (I.2. 11).

- Mêmes propriétés de diffusion (par exemple, formation initiale d'alumine de transition à croissance rapide qui se transforme ensuite en alumine alpha à croissance lente):

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta m} \quad (I.2. 8)$$

$$\Delta m^2 - \Delta m_0^2 = k_p(t - t_0) \quad (I.2. 9)$$

- Ne participe pas à la barrière de diffusion (par exemple, formation initiale d'un oxyde à croissance rapide comme NiO puis formation d'une couche continue d'alumine) :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2(\Delta m - \Delta m_0)} \quad (I.2. 10)$$

$$(\Delta m - \Delta m_0)^2 = k_p(t - t_0) \quad (I.2. 11)$$

Contrôle mixte réactionnel et diffusionnel

Si la cinétique d'oxydation est pilotée par les deux types de phénomènes physiques, réactionnel et diffusionnel, les lois de vitesse et les lois cinétiques s'écrivent selon les équations (I.2. 12) et (I.2. 13) ou (I.2. 14) et (I.2. 15) respectivement, dans le cas où la couche d'oxyde formée initialement a les mêmes propriétés ou n'a pas les mêmes propriétés de diffusion que la couche formée ensuite.

- Mêmes propriétés de diffusion :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{1/k_l + 2\Delta m/k_p} \quad (I.2. 12)$$

$$t - t_0 = \frac{\Delta m^2 - \Delta m_0^2}{k_p} + \frac{\Delta m - \Delta m_0}{k_l} \quad (I.2. 13)$$

- Oxyde transitoire non protecteur :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{1/k_l + 2(\Delta m - \Delta m_0)/k_p} \quad (I.2. 14)$$

$$t - t_0 = \frac{(\Delta m - \Delta m_0)^2}{k_p} + \frac{\Delta m - \Delta m_0}{k_l} \quad (I.2. 15)$$

2.4 Traitement des cinétiques par la méthode du k_p local.

L'allure d'une cinétique d'oxydation est souvent interprétée pour identifier l'étape cinétiquement limitante du mécanisme d'oxydation. Une cinétique linéaire est habituellement interprétée comme une limitation réactionnelle (en général à une interface) ou diffusionnelle dans une couche limite d'épaisseur constante. Une cinétique parabolique est quant à elle habituellement interprétée comme contrôlée par un phénomène de diffusion.

Cependant, une cinétique purement parabolique ne sera obtenue que dans le cas où le même oxyde est formé tout au long de l'expérience d'oxydation et pour lequel les propriétés de diffusion sont invariantes au cours de l'expérience. La plupart du temps, la présence d'un

régime transitoire d'oxydation est observée. Pour des épaisseurs très faibles de couches d'oxyde, il y a toujours une limitation de la cinétique d'oxydation par les réactions aux interfaces.

Si aucune des lois cinétiques données dans ce chapitre (eq. I.2. 2, I.2. 4, I.2. 9, I.2. 11, I.2. 13, et I.2. 15) ne correspond à la cinétique expérimentale, il est possible de considérer le paramètre cinétique k_p comme une variable du temps plutôt que comme une constante. Monceau *et al.* [10] ont développé une méthode appelée méthode du « k_p local » permettant de calculer les valeurs de k_p correspondant à des portions successives de la cinétique d'oxydation sans utiliser l'équation (I.2. 16). Cette dernière est habituellement utilisée dans la littérature mais elle ne prend pas en compte correctement le régime transitoire et les réactions interfaciales.

$$k_p = 2\Delta m \frac{d\Delta m}{dt} \quad (I.2. 16)$$

Cette méthode permet de déterminer le k_p « pur », c'est-à-dire le k_p qui est donné uniquement par la diffusion à travers la couche d'oxyde, et ceci même dans les cas où il y a un régime transitoire et/ou un contrôle cinétique partiel par une réaction à une interface.

Le principe de cette méthode est d'ajuster la cinétique d'oxydation expérimentale selon une loi complète donnée équation (I.2. 17).

$$t = A + Bm + Cm^2 \quad (I.2. 17)$$

$$\text{avec : } k_p = 1/C$$

Les paramètres A et B sont fonction de m_0 et k_1 et k_p .

L'ajustement est effectué dans une fenêtre translatée le long de la de la courbe de prise de masse en fonction du temps. Cette méthode est illustrée Figure I. 5, reproduite de [10]. Cette technique permet de mettre en évidence les évolutions du k_p liées par exemple à l'évolution de microstructure de la couche d'oxyde intervenant sur les propriétés de diffusion de celle-ci. Une évolution du k_p au cours du temps est caractéristique d'un régime transitoire d'oxydation, alors qu'un k_p constant est représentatif d'un régime stationnaire d'oxydation. Cette méthode permet donc également de déterminer la durée du régime transitoire d'oxydation.

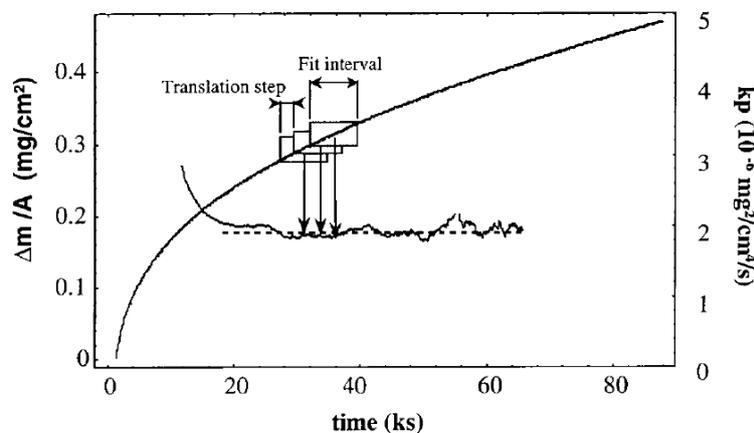


Figure I. 5 : illustration de l'algorithme d'ajustement pour la méthode du k_p local développée par Monceau et Pieraggi. La fenêtre d'ajustement est translatée sur l'ensemble de la cinétique d'oxydation expérimentale. Cette illustration est reproduite de [10].

3. Données expérimentales de cinétique de croissance de la chromine.

Expérimentalement, les cinétiques d'oxydation sont déterminées par un suivi de la prise de masse ou de l'épaisseur de couche d'oxyde au cours du temps. Dans le cas de la croissance d'oxydes denses, et dits protecteurs comme c'est le cas pour la chromine, les cinétiques d'oxydation expérimentales suivent généralement une loi parabolique. Ainsi, le paramètre caractéristique de la cinétique d'oxydation donné par les expérimentateurs est la valeur du k_p .

La Figure I. 6 regroupe des données de k_p pour la chromine à partir des travaux expérimentaux de différents auteurs [12–25]. Cette figure reporte également des valeurs de k_p théoriques calculées par Atkinson [23] à l'aide de données expérimentales de coefficients de diffusion de traceurs mesurés dans un monocristal et un polycristal de chromine [26].

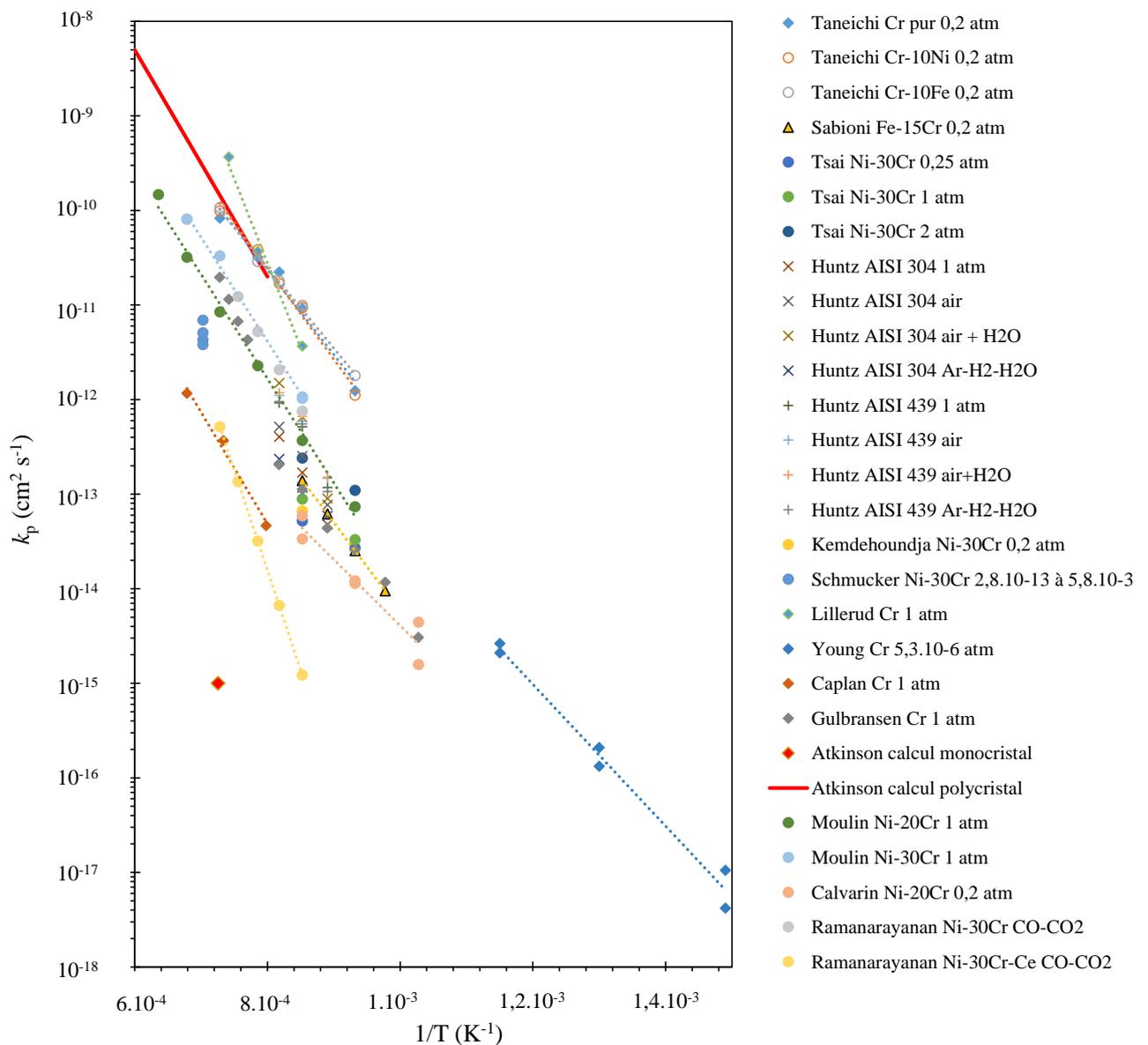


Figure I. 6 : valeurs de k_p correspondant à la croissance de Cr_2O_3 disponibles dans la littérature. Le substrat et les pressions partielles en dioxygène pour chaque cinétique sont spécifiés dans la légende. Cette figure reprend les données de [12–25].

Les valeurs de k_p pour la croissance de la chromine sont dispersées sur six ordres de grandeurs pour une même température.

Les valeurs de k_p correspondant à la formation de chromine sur des alliages Ni-Cr sont moins dispersées. Elles sont rassemblées Figure I. 7 à partir des données de [14–17,22,24,27].

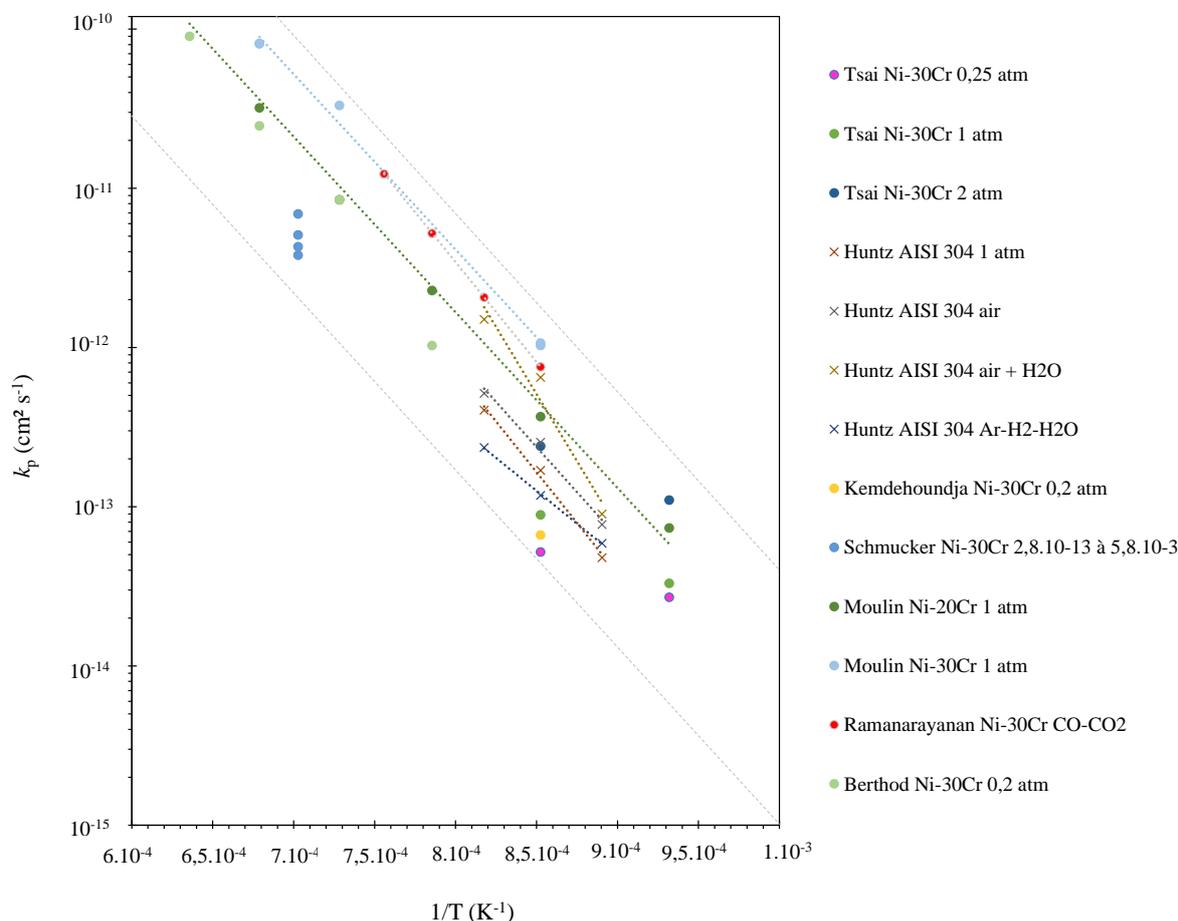


Figure I. 7 : valeurs de k_p correspondant à l'oxydation à haute température d'alliages Fe-Ni-Cr avec formation de Cr_2O_3 disponibles dans la littérature. Le substrat et les pressions partielles en oxygène pour chaque cinétique sont spécifiés dans la légende. Cette figure reprend les données de [14–17,22,24,27].

Les valeurs de k_p correspondant à la formation de chromine sur les alliages Ni-Cr sont bien moins dispersées, sur un ordre de grandeur environ pour une même température. Le mécanisme de croissance identifié par la plupart des auteurs associés à la Figure I. 7 est la diffusion du chrome dans la couche de Cr_2O_3 . Les énergies d'activations pour la cinétique de croissance de la chromine obtenues par les différents auteurs sont proches, autour de 200 kJ mol^{-1} .

De nombreux paramètres peuvent néanmoins avoir une influence significative sur la cinétique d'oxydation : la nature du gaz oxydant (notamment la présence de H_2O), la pression partielle en dioxygène, la composition de l'alliage, la présence dans l'alliage d'éléments réactifs... L'impact de chacun de ces différents paramètres est détaillé ci-dessous.

Tsai [14] a trouvé une augmentation des valeurs de k_p avec la $p\text{O}_2$ lors d'essais d'oxydation de Ni-30Cr à 800 et 900 °C pour des $p\text{O}_2$ allant de 0,25 atm à 2 atm. Schmucker

[17] quant à lui a réalisé des essais d'oxydation de Ni-30Cr à 1050 °C en packs de Rhines permettant d'atteindre différentes pO_2 plus basses que celles de Tsai ($5,9 \cdot 10^{-3}$ atm, $4,2 \cdot 10^{-10}$ atm, $5,8 \cdot 10^{-12}$ atm et $2,8 \cdot 10^{-13}$ atm). Les cinétiques d'oxydation obtenues sont indépendantes de la pO_2 .

Zurek [28] met en évidence l'accélération de la cinétique d'oxydation en atmosphère humide par rapport aux mêmes conditions expérimentales qu'en atmosphère sèche à 1050 °C. Hansel [29] a mis en évidence un effet complexe de la présence de vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation de chrome pur et d'aciers ODS à 1000 °C. La présence de vapeur d'eau accélère la cinétique d'oxydation pour les basses pO_2 , et la ralentit pour les fortes pO_2 . Simon [30], quant à lui, obtient des cinétiques d'oxydation similaires lors d'essais d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr à 1000 °C sous atmosphère sèche (Ar-20%O₂) et sous atmosphère humide (Ar-7%H₂O). Au regard des résultats de Simon, la présence de H₂O dans l'atmosphère oxydante n'aurait pas d'impact sur la cinétique de croissance de la chromine.

Huntz et Sabioni [15,31] ont étudié le comportement en oxydation d'un acier ferritique (AISI 439). Les essais d'oxydation ont été réalisés sous différentes atmosphères (oxygène pur, air synthétique, mélange air-H₂O et mélange Ar-H₂-H₂O), et à différentes températures (de 850 à 950 °C). Il résulte de ces essais que l'oxydation de l'acier ferritique AISI 439 mène à la formation de chromine avec une cinétique parabolique, quelles que soient l'atmosphère et la température. La cinétique d'oxydation de l'AISI 439 se révèle n'être sensible ni à la pression partielle de dioxygène, ni à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante.

Hansel [29] a, par ailleurs, mis en évidence une influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la cinétique de croissance de l'oxyde. Il constate l'accélération de la cinétique d'oxydation avec la diminution de l'épaisseur de l'échantillon.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la présence d'éléments réactifs tels que l'yttrium, le cérium et le titane sur la cinétique de croissance de la chromine [14,32]. Ramanarayanan [32], suite à l'oxydation d'alliages base Ni, à hautes températures dans un mélange CO₂-CO met en évidence un fort ralentissement de la cinétique de croissance de la chromine en présence de Y₂O₃ et de CeO₂. En revanche, il a conclu que la présence de Ti n'a pas eu d'effet sur la cinétique d'oxydation. L'étude de Tsai [14] conclut également à une diminution généralisée des cinétiques d'oxydation pour les différents jeux de paramètres expérimentaux de l'étude en présence d'yttrium. Ce ralentissement de la cinétique d'oxydation est attribué à la ségrégation de l'yttrium dans les joints de grains de l'oxyde.

Dans une étude récente, Parsa [33] a mis en évidence que la nature des défauts ponctuels dans la chromine avait également un impact important sur la cinétique d'oxydation. Deux échantillons de chrome ont été oxydés dans les mêmes conditions pendant 10 h à 800 °C sous air après un prétraitement aboutissant, pour l'un, à la formation de chromine semi-conductrice n et isolante et, pour l'autre, à une chromine semiconductrice n et p . L'épaisseur d'oxyde obtenue sur la chromine n et p est trois fois supérieure à celle obtenue sur la chromine n et isolante.

4. Morphologies, mécanismes de croissance des couches de chromine, et modifications du substrat.

4.1. Morphologies des couches de chromine.

Hallström [34] a étudié la morphologie de couches de chromine formées sur du chrome pur à 625 et 700 °C sous oxygène. Les couches de chromine formées dans ces conditions présentent des différences d'épaisseur locales qui correspondent aux différents grains de substrat. Des observations plus poussées au MET permettent de voir une microstructure à grains colonnaires avec une fine couche de grains équiaxes à l'interface métal/oxyde, visible sur l'échantillon oxydé à 700 °C. La présence de pores dans la couche est observée à l'interface métal/oxyde. Les observations réalisées au cours de cette étude ont été reproduites et sont présentées Figure I. 8.

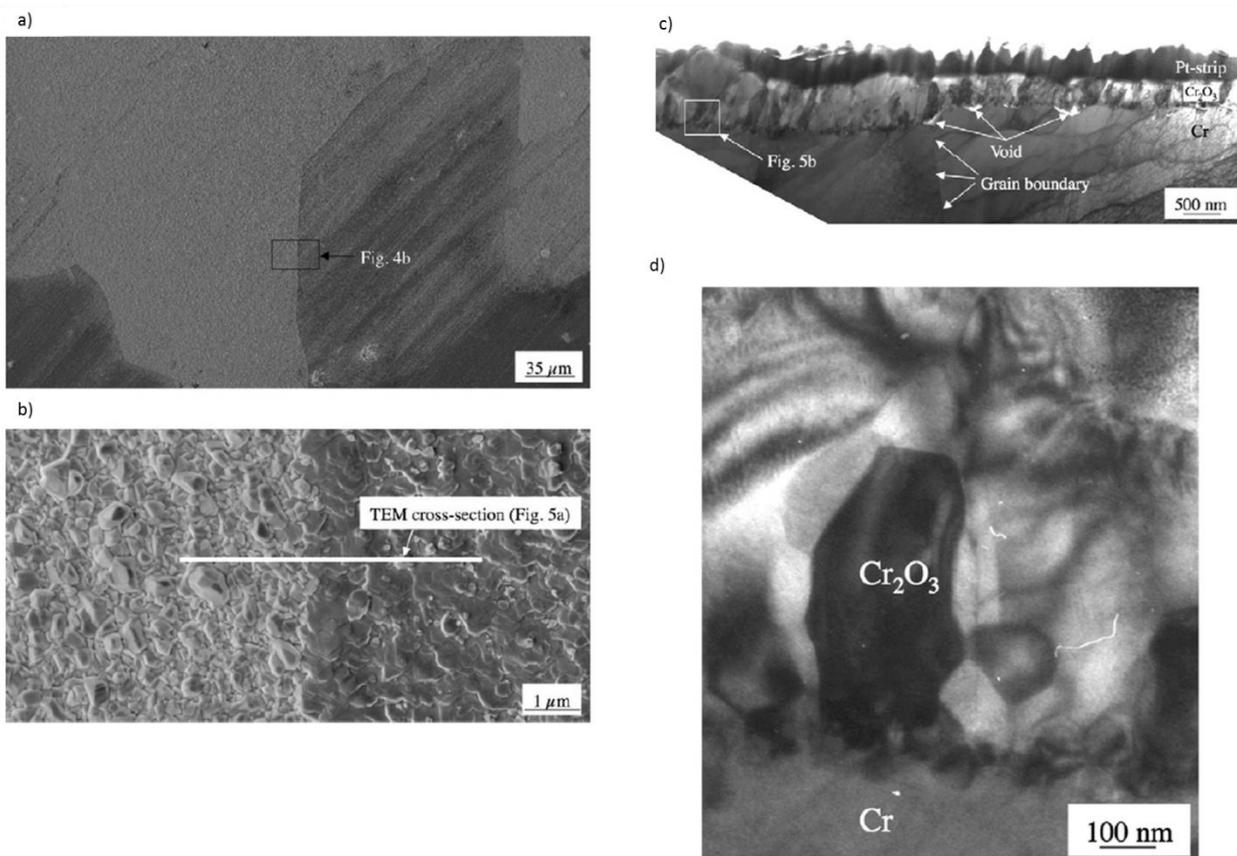


Figure I. 8 : micrographies MEB (microscopie électronique à balayage) a) et b) et MET (microscopie électronique à transmission) c) et d) de la couche de Cr₂O₃ formée sur un échantillon de Cr oxydé sous O₂ 24 h à 700 °C. Cette figure est reproduite de [34].

Des études récentes, avec des essais d'oxydation de Cr pur à 800 et 900 °C sous basses pressions de O₂ (de 10⁻¹² à 10⁻¹⁴ atm) [33,35,36], ont mis en évidence une couche de chromine de structure duplex comprenant une couche interne composée de grains équiaxes et une couche externe composée de grains colonnaires. Une forte porosité apparaît à l'interface métal/oxyde et une plus faible porosité est notée au sein de la couche, notamment à l'interface entre la couche interne équiaxe et la couche externe colonnaire.

Zurek [28] a comparé les microstructures de chromine formées sur un substrat Ni-25Cr à 1000 et 1050 °C en atmosphère sèche à forte pO_2 (mélange Ar-20% O_2) et en atmosphère humide à faible pO_2 (mélange Ar-4% H_2 -7% H_2O). Des micrographies MET des couches de chromine obtenues dans les deux atmosphères ont été reproduites de l'étude de Zurek [28] et sont données Figure I. 9.

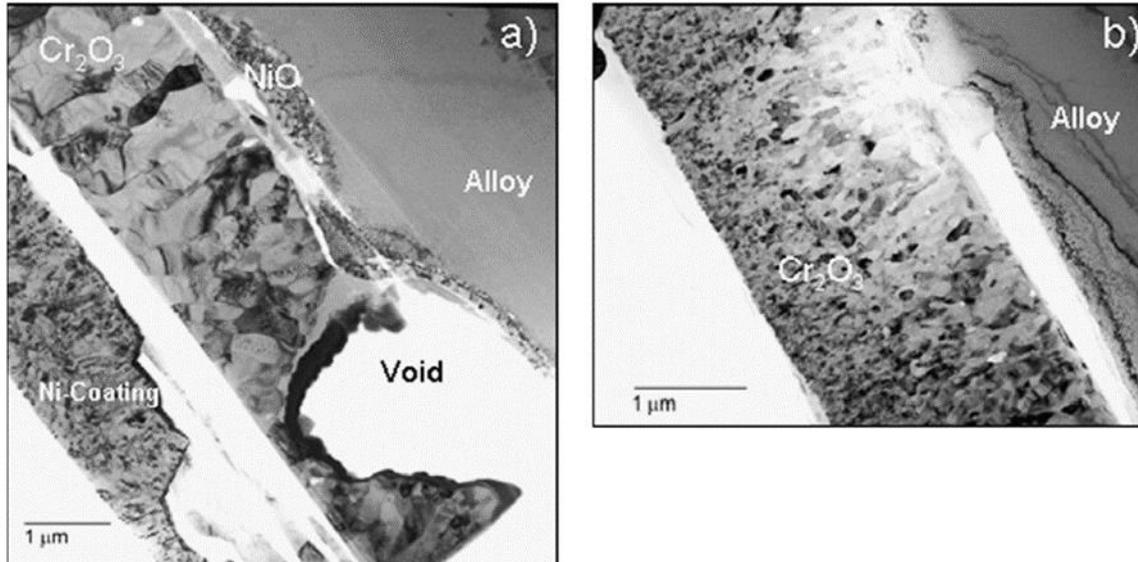


Figure I. 9 : micrographies MET d'une couche de chromine formée sur un alliage Ni-25Cr à 1050 °C durant 2,5 h a) en atmosphère sèche à forte pO_2 (Ar-20% O_2), b) en atmosphère humide à faible pO_2 (Ar-4% H_2 -7% H_2O). Cette figure est reproduite de l'étude de Zurek [28].

La chromine formée sous atmosphère sèche à forte pO_2 (Figure I. 9.a) présente des grains colonnaires et l'interface métal/oxyde révèle la présence de pores. La chromine formée sous atmosphère humide à faible pO_2 (Figure I. 9.b) présente une morphologie de grains très fins (de l'ordre de 100 nm), avec un gradient de taille de grain entre les deux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz. L'interface métal/oxyde ne présente pas de porosité, la couche d'oxyde est compacte et parfaitement adhérente au substrat.

Ramanarayanan [22,32] a étudié l'influence des éléments réactifs Y et Ce sous forme Y_2O_3 et CeO_2 présents dans un substrat métallique de Ni-Cr sur le mécanisme de croissance de la chromine. Les microstructures des couches de chromine formées à 1100 °C pendant 24 h dans un mélange CO- CO_2 , sur un alliage Ni-30Cr et sur un alliage Ma 754 (Ni-20Cr avec 0,6% Y_2O_3), ne présentent pas de différences notables de taille de grains [32]. Les couches d'oxyde formées sur des alliages contenant des éléments réactifs (Y_2O_3 et CeO_2) entre 900 et 1125 °C dans une atmosphère CO- CO_2 révèlent la présence de particules nanométriques de cérium et d'yttrium.

4.2. Types de défauts ponctuels, mécanismes de croissance de la chromine, et modifications du substrat métallique.

La nature et la concentration des défauts ponctuels intervenant dans la diffusion des espèces au sein de la couche d'oxyde sont déterminées par des facteurs environnementaux tels que la pression de dioxygène, la température ou la composition du substrat.

Après un rappel sur les défauts ponctuels et les mécanismes de croissance possibles dans la chromine, les données de la littérature relatives à l'identification des défauts dans la chromine sont énoncées dans cette partie.

4.2.a. Rappel sur les défauts ponctuels dans la chromine et le sens de croissance.

Dans le cas de la chromine, quatre types de défauts peuvent intervenir dans le mécanisme de croissance de l'oxyde : les lacunes de chrome, V_{Cr} , les interstitiels de chrome, Cr_i , les lacunes d'oxygène, V_O , et les interstitiels d'oxygène O_i . Bien que plusieurs défauts ponctuels puissent être présents simultanément, il est commun d'utiliser l'approximation de Brouwer qui consiste à considérer un seul type de défaut comme prépondérant pour des conditions données. Par simplification, les défauts chargés seront considérés, selon la notation de Kröger Vink, comme les suivants : V_{Cr}''' , $Cr_i^{\bullet\bullet}$, V_O^{\bullet} et O_i'' .

Un schéma de la structure de la chromine a été reproduit de [37] Figure I. 10. Sur ce schéma sont représentés les atomes de chrome et d'oxygène qui composent la chromine, et également les sites interstitiels pour le chrome.

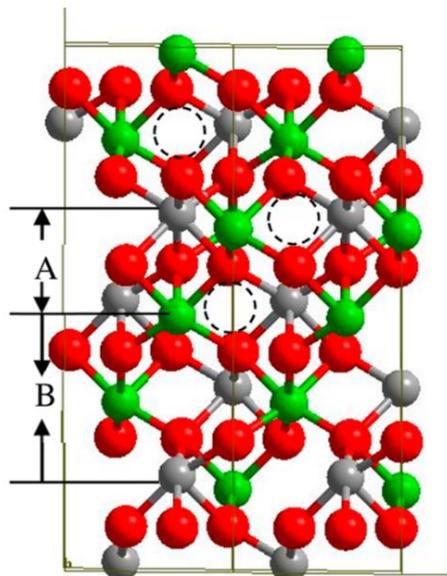
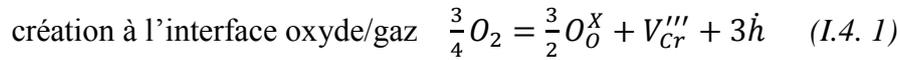


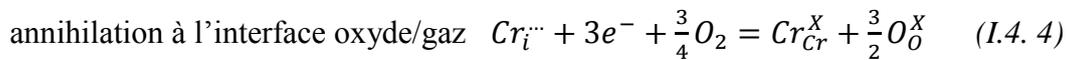
Figure I. 10 : schéma représentant la structure de la chromine. Les atomes gris et verts correspondent au chrome, les atomes rouges correspondent à l'oxygène, les sites vides entourés de pointillés correspondent aux sites interstitiels pour le chrome. Cette figure a été reproduite de Lebreau [37].

Les deux demi-réactions impliquées dans la réaction globale de formation de la chromine sont des réactions de création et d'annihilation de défauts ponctuels. Celles-ci sont données respectivement ci-dessous pour chaque type de défaut prépondérant (eq. I.4. 1-8).

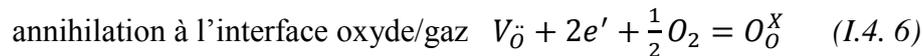
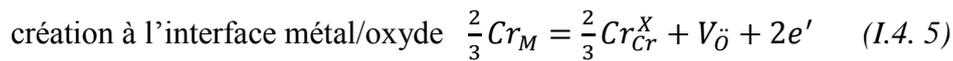
- Lacunes de chrome :



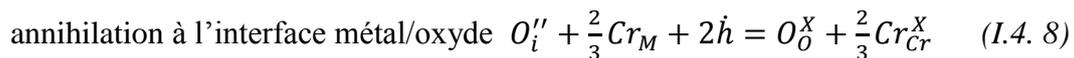
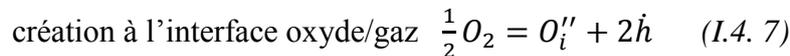
- Interstitiels de chrome :



- Lacunes d'oxygène :



- Interstitiels d'oxygène :



Les défauts chargés positivement (Cr_i''' et V_O) sont créés à l'interface métal/oxyde et annihilés à l'interface oxyde/gaz. Ils font intervenir un porteur de charge négatif, e' , et sont associés à une semi-conduction de type n . Inversement, les défauts chargés négativement (V_{Cr}''' et O_i'') sont créés à l'interface oxyde/gaz et annihilés à l'interface métal/oxyde. Ils font intervenir des porteurs de charge positifs, \dot{h} , et sont associés à une semi-conduction de type p .

Les défauts liés au réseau cationique (Cr_i''' et V_{Cr}''') sont associés à une croissance de la couche d'oxyde dite cationique, à l'interface oxyde/gaz. Inversement, les défauts liés au réseau de l'oxygène (O_i'' et V_O) sont associés à une croissance de la couche d'oxyde dite anionique, à l'interface métal/oxyde.

En combinant les informations de type de semi-conduction et d'interface de croissance de la couche d'oxyde, la nature des défauts majoritaires dans l'oxyde peut être identifiée (Tableau I. 1). Un schéma récapitulatif des réactions de formation et de consommation des

défauts dans la chromine, ainsi que de la direction de croissance de la couche est donné Figure I. 11.

Tableau I. 1 : type de défaut prépondérant dans la couche d'oxyde selon le type de conduction et le sens de croissance de l'oxyde.

	Croissance anionique	Croissance cationique
Semi-conduction de type <i>n</i>	V_{O}	$\text{Cr}_i^{\bullet\bullet}$
Semi-conduction de type <i>p</i>	O_i''	$V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}$

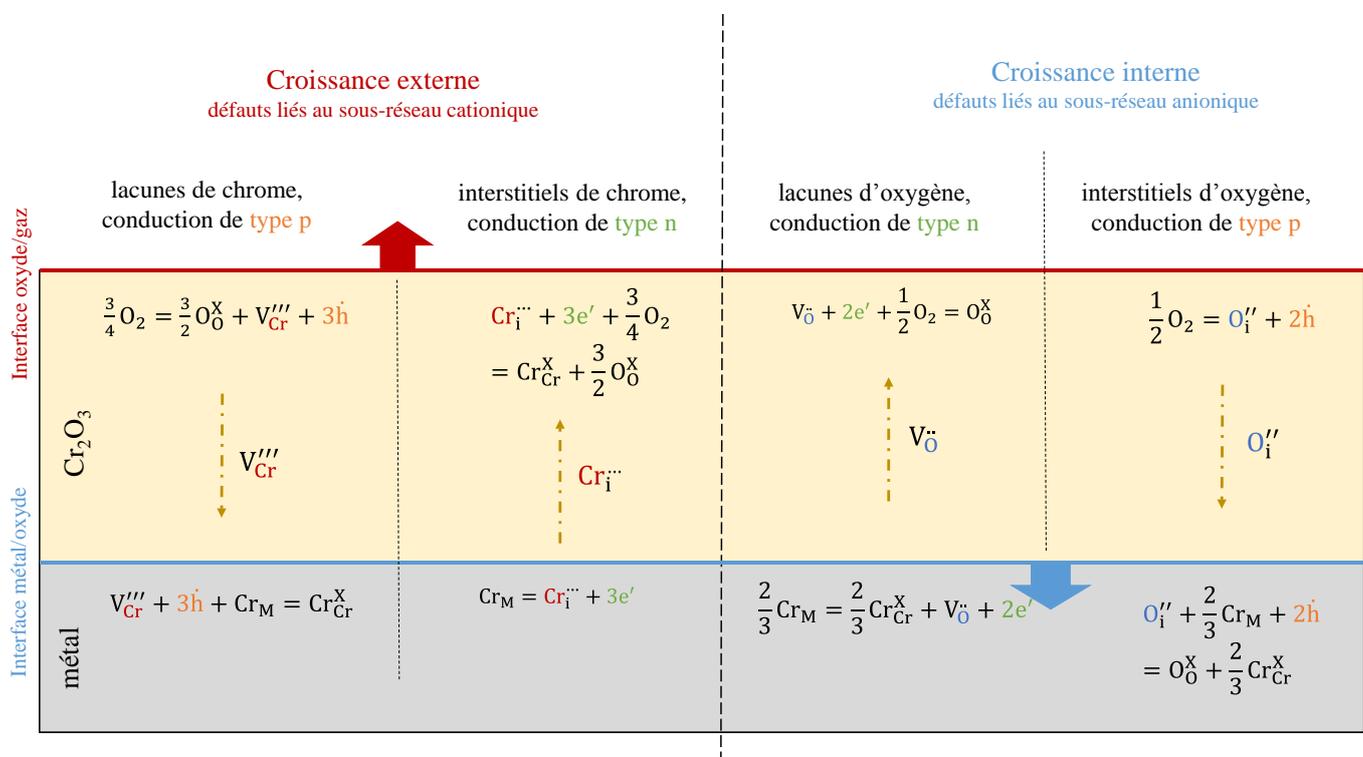


Figure I. 11 : schéma récapitulatif des réactions de formation et d'annihilation des défauts ponctuels, et de la direction de croissance de la couche de chromine selon les différents types de défauts prépondérants possibles.

La concentration en défauts est dépendante de la pression partielle de dioxygène [7]. Une expression de la concentration en défauts peut être donnée à l'aide des constantes de réactions de formation ou d'annihilation des défauts ponctuels prépondérants. Les expressions de concentrations en défauts sont données dans l'Encadré I. 1.

Les équations (I.4. 9) à (I.4. 21) permettent de représenter graphiquement la concentration en défauts majoritaires en fonction de la pression de dioxygène. Cette représentation est appelée diagramme de Brouwer.

Un exemple de diagramme de Brouwer, issu d'une publication de Latu-Romain [38], est donné Figure I. 12 pour la chromine à 1050 °C.

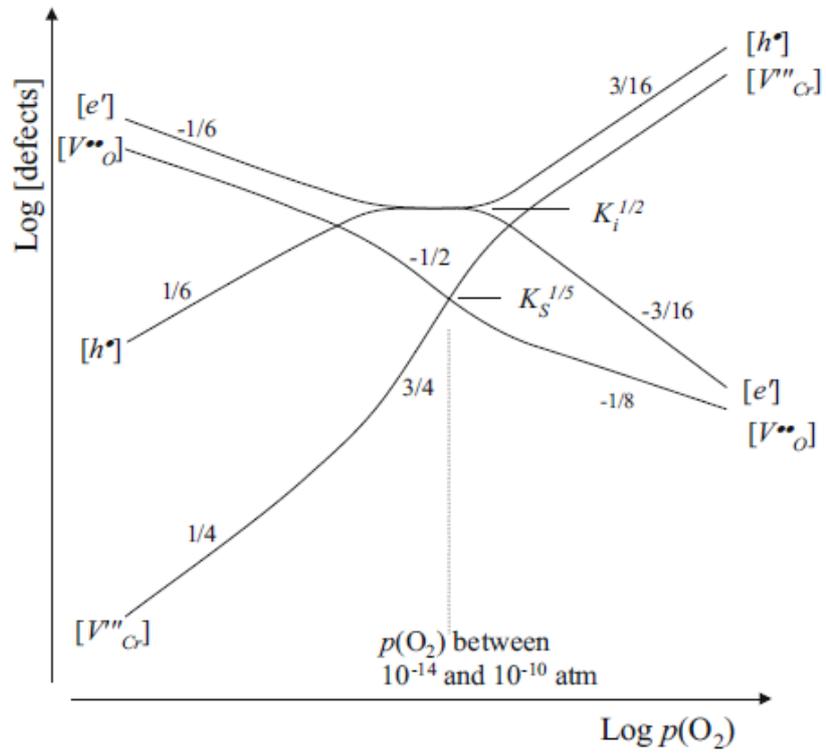


Figure I. 12 : diagramme de Brouwer pour la chromine à 1050 °C fondé sur les défauts de Schottky. Cette figure a été reproduite de [38].

Encadré I. 1 : expressions des concentrations en défauts dans la chromine et équations d'électroneutralité.

Types de défauts ponctuels dans la chromine et expression de leur concentration

Type de défaut	Réaction de création ou annihilation du défaut faisant intervenir l'oxygène gazeux	Expression de la constante d'équilibre	Expression de la concentration en défauts en fonction de la p_{O_2}
V_{Cr}'''	(I.4. 1)	$K_{V_{Cr}'''}$	$[V_{Cr}'''] = \frac{K_{V_{Cr}'''} p_{O_2}^{3/4}}{[h]^3}$ (I.4. 9)
Cr_i'''	(I.4. 4)	$K_{Cr_i'''}$	$[Cr_i'''] = \frac{K_{Cr_i'''} p_{O_2}^{3/4}}{[e']^3}$ (I.4. 10)
$V_{\ddot{O}}$	(I.4. 6)	$K_{V_{\ddot{O}}}$	$[V_{\ddot{O}}] = \frac{K_{V_{\ddot{O}}}}{[e']^2 p_{O_2}^{1/2}}$ (I.4. 11)
O_i''	(I.4. 7)	$K_{O_i''}$	$[O_i''] = \frac{K_{O_i''} p_{O_2}^{1/2}}{[h]^2}$ (I.4. 12)

S'il s'agit d'une semi-conduction intrinsèque, il est possible d'exprimer la concentration en défauts ponctuels en fonction de la constante d'ionisation intrinsèque notée K_i selon l'équation (I.4. 13). Pour $n = p$ les défauts électroniques se compensent.

$$K_i = np = [e'][h] \quad (I.4. 13)$$

S'il s'agit d'une conduction ionique, les conditions d'électroneutralité sont données pour chaque type de défaut selon les équations ci-dessous (eq. I.4. 14-17). Les défauts électroniques sont compensés par les défauts ioniques.

$$p = [h] = 3[V_{Cr}'''] \quad (I.4. 14)$$

$$n = [e'] = 3[Cr_i'''] \quad (I.4. 15)$$

$$n = [e'] = 2[V_{\ddot{O}}] \quad (I.4. 16)$$

$$p = [h] = 2[O_i''] \quad (I.4. 17)$$

Avec la condition d'électroneutralité pour les semi-conducteurs ioniques, des relations de proportionnalité peuvent être données entre la concentration de défauts et la p_{O_2} :

Lacunes de chrome : avec (I.4. 14) $V_{Cr}''' \propto p_{O_2}^{3/16}$ (I.4. 18)

Interstitiels de chrome : avec (I.5. 15) $Cr_i''' \propto p_{O_2}^{-3/16}$ (I.4. 19)

Lacunes d'oxygène : avec (I.5.16) $V_{\ddot{O}} \propto p_{O_2}^{-1/6}$ (I.4. 20)

Interstitiels de chrome : avec (I.5. 17) $O_i''' \propto p_{O_2}^{1/2}$ (I.4. 21)

4.2.b. Mécanismes de croissance de la chromine déterminés expérimentalement.

Plusieurs études ont été réalisées dans le but d'identifier expérimentalement la nature des défauts ponctuels prédominants dans la chromine. Les conclusions de ces études n'ont pas abouti à un consensus.

Ledoux *et al.* [39] ont réalisé une étude d'oxydation d'un alliage commercial chromino-formeur à 1050 °C sous air. La couche d'oxyde obtenue est composée d'une couche externe de spinelle FeCr_2O_4 , ou NiCr_2O_4 , et d'une couche interne de chromine. Bien que la $p\text{O}_2$ externe soit plutôt élevée, la $p\text{O}_2$ vue par la chromine à l'interface $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ est très faible. Les résultats de l'étude mettent en évidence une croissance interne de la chromine associée à une conduction de type n . La combinaison de ces informations mène à l'identification des lacunes d'oxygène comme défauts prépondérants dans la chromine.

Guillou [40] a réalisé des essais d'oxydation sur l'alliage commercial 230 (base Ni contenant 22 %mass de Cr) à 850 °C dans une atmosphère d'hélium contenant de la vapeur d'eau. Les essais d'oxydation ont mené à la formation de deux phases d'oxyde en surface des échantillons : une phase corindon correspondant à Cr_2O_3 et une phase spinelle correspondant à MnCr_2O_4 . Le mécanisme de croissance de la chromine a été identifié comme une diffusion à contre-courant des lacunes de chrome et interstitiels de chrome.

Une étude de Poulain *et al.* [41] portant sur la chromine formée à 300 °C pour des basses pressions de dioxygène (de $6 \cdot 10^{-10}$ bar à $2 \cdot 10^{-9}$ bar) identifie également les lacunes d'oxygène comme défauts prépondérants dans la chromine.

Au cours de deux études, Ramanarayanan [28, 29] a étudié l'effet des éléments réactifs Y et Ce sous forme Y_2O_3 et CeO_2 sur le mécanisme de croissance de la chromine sous faible pression partielle de dioxygène, de 900 à 1125 °C. Dans un premier temps, le mécanisme de croissance de la chromine non-dopée a été étudié et identifié comme une croissance cationique par transport des interstitiels de chrome. En présence d'éléments dopants, le mécanisme de croissance de la chromine est modifié, il s'agit alors d'une croissance anionique par les lacunes d'oxygène. Les auteurs concluent que les oxydes d'éléments réactifs CeO_2 et Y_2O_3 se dissolvent puis réagissent au sein de la couche de chromine, cette réaction de dissolution produit des lacunes d'oxygène et/ou consomme des interstitiels de chrome, ce qui a pour effet de modifier la nature des défauts ponctuels de la chromine.

Holt [24, 25] propose deux études concernant la nature des défauts dans la chromine, à haute et basse températures. Ces études révèlent une différence de comportement de la chromine vis-à-vis de la conduction électrique entre les hautes températures (de 1000 à 1500 °C) et les basses températures (jusqu' à 1000 °C). Les auteurs proposent un diagramme de Brouwer. D'après ce diagramme, les défauts prédominants à basse pression de dioxygène sont les interstitiels de chrome et les lacunes d'oxygène et, à haute pression de dioxygène, ce sont les interstitiels d'oxygène et les lacunes de chrome. Les auteurs ont de plus mis en évidence que la conductivité des couches de chromine était indépendante de l'activité en oxygène pour les températures supérieures à 1000 °C et indépendante de la température pour une plage de température de 883 à 1407 °C. La cinétique de mise à l'équilibre des défauts ponctuels observée est très lente (de l'ordre de quelques jours), mais elle n'a cependant pas été étudiée en détail lors de ces études. Pour les basses $p\text{O}_2$ (proches de la pression d'équilibre entre le chrome

métallique et la chromine), les auteurs proposent les interstitiels de chrome comme défauts prédominants.

Schmucker [17] a réalisé des essais d'oxydation de Ni-30Cr à 1050 °C en packs de Rhines permettant d'atteindre différentes pO_2 ($5,9 \cdot 10^{-3}$ atm, $4,2 \cdot 10^{-10}$ atm, $5,8 \cdot 10^{-12}$ atm et $2,8 \cdot 10^{-13}$ atm). Le mécanisme de croissance de la chromine lors de ces essais a été identifié comme une croissance principalement cationique contrôlée par les interstitiels de chrome à partir, d'une part, d'expériences de marquage de l'interface de croissance par dépôt d'or et, d'autre part, des cinétiques d'oxydation qui se sont révélées indépendantes de la pO_2 extérieure.

Dans l'étude de Zurek [28] combinant les observations des couches de chromine avec des essais d'oxydations séquencées à 1000 et 1050 °C, les mécanismes de croissance des couches d'oxyde ont été identifiés en atmosphère sèche (Ar-20%O₂) et en atmosphère humide (Ar-4%H₂-7%H₂O). En atmosphère sèche sous forte pO_2 , la croissance de la chromine a été interprétée comme cationique. En atmosphère humide à basse pO_2 , le mécanisme de croissance de la chromine est identifié comme une croissance anionique avec diffusion de l'oxygène par les court-circuits de diffusion, il s'agit certainement des joints de grains de la couche d'oxyde. Les défauts majoritaires pris en compte par les auteurs dans la chromine sont les défauts liés au sous-réseau cationique, c'est-à-dire les lacunes de chrome V_{Cr}''' et les interstitiels de chrome Cr_i''' . Les auteurs suggèrent que la vapeur d'eau ralentit la croissance cristalline de la chromine en bloquant le déplacement des joints de grains. De ce fait, la densité de joints de grains dans la chromine est très importante en atmosphère humide. Ainsi, la diffusion par les joints de grains de l'oxyde est favorisée.

Des études récentes de Parsa et Latu-Romain [33,35,36,38] portent sur les propriétés semi-conductrices et la morphologie de couches de chromine formées à basses pressions de dioxygène. Chronologiquement, la première étude [35], réalisée à 900 °C pour une pO_2 de 10^{-12} atm, met en évidence une structure duplex des couches de chromine formées avec une couche interne dans laquelle les défauts prédominants sont les lacunes d'oxygène, et une couche externe dans laquelle les défauts prédominants sont les lacunes de chrome. Ainsi plusieurs types de semiconduction peuvent coexister, et sont localisés dans différentes zones de la couche de chromine. Les études suivantes [28,30,31] ont permis de déterminer de plus en plus précisément les pressions partielles de dioxygène de transition de semiconduction pour la chromine. La pression de dioxygène correspondant à une chromine isolante a été déterminée pour plusieurs températures. Ainsi, la couche interne adopte toujours une semiconduction de type n , et la couche externe adopte une semiconduction de type n , isolante, ou de type p selon la pO_2 de l'environnement oxydant. Dans la couche interne, les défauts prédominants ont été identifiés comme les lacunes d'oxygène (V_O''), dans le cas de la chromine isolante, les défauts prédominants peuvent être soit les lacunes de chrome et les interstitiels de chrome (V_{Cr}''' et Cr_i'''), soit les lacunes d'oxygène et les lacunes de chrome (V_O'' et V_{Cr}'''). Pour la chromine de type p , les défauts majoritaires sont identifiés comme étant les lacunes de chrome (V_{Cr}''').

Il a été conclu de ces études que l'influence de la pO_2 était beaucoup plus forte que l'influence de la température sur la nature des défauts ponctuels dans la chromine. Ainsi les auteurs donnent un diagramme des propriétés semi-conductrices de la chromine entre 800 et 900 °C. Ce diagramme est reproduit de [33] et présenté Figure I. 13.

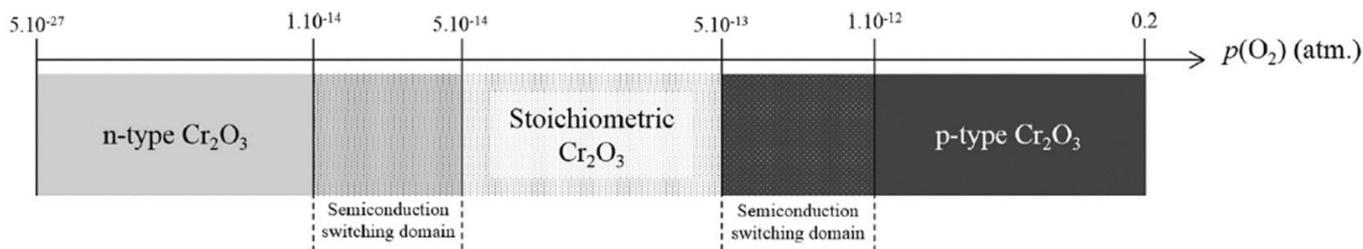


Figure I. 13 : diagramme des propriétés semi-conductrices de la chromine en fonction de la pO_2 , pour des températures comprises entre 800 et 900 °C. Cette figure a été reproduite de [33].

Tsai [14] a étudié le mécanisme de croissance de la chromine formée sur un alliage modèle Ni-30Cr entre 800 et 900 °C pour différentes pressions d'oxygène (0,25 atm, 1 atm et 2 atm) avec et sans présence d'yttrium. Cette étude a permis aux auteurs de conclure que la diffusion du chrome est plus rapide que la diffusion de l'oxygène dans les couches de chromine non dopées. La présence d'yttrium accélère la diffusion de l'oxygène et du chrome en volume et ralentit la diffusion de l'oxygène et du chrome dans les joints de grains. Le mécanisme de croissance de la chromine proposé par les auteurs est une diffusion à contre-courant de l'oxygène et du chrome, principalement par les joints de grains. Ce mécanisme n'est pas modifié par la présence d'yttrium.

Les natures de défauts identifiées dans la chromine sont représentées, Figure I. 14, en fonction de la pO_2 et de la température.

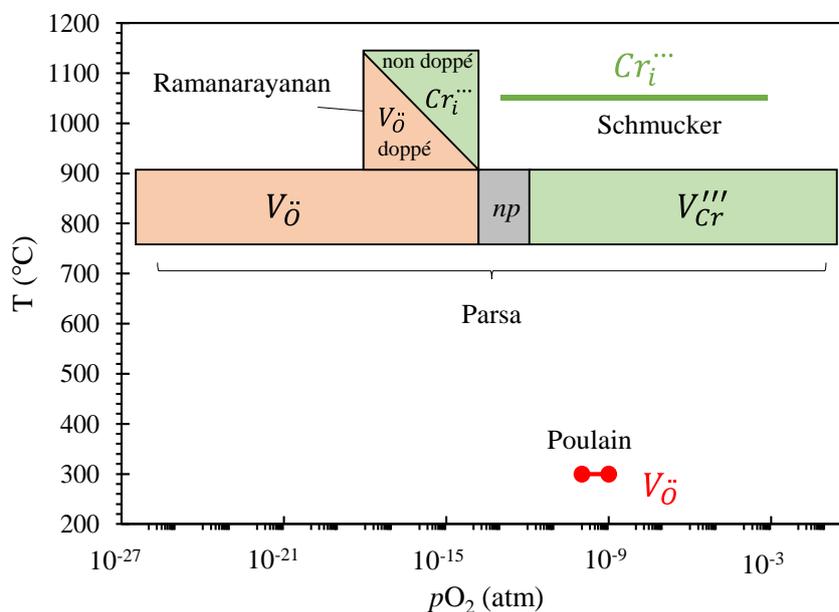


Figure I. 14 : cartographie des défauts identifiés dans la chromine en fonction de la pO_2 et de la température. Cette figure reprend les données de [17,32,33,41].

La nature des défauts prépondérants pour la diffusion ainsi que les mécanismes de croissance de la chromine sont complexes et ne sont pas encore clairement établis. Une tendance qui se dégage néanmoins de ces différents résultats est que la présence de chrome

interstitiel est favorisée à haute température et forte pO_2 , la présence de lacunes d'oxygène est favorisée à basse température et faible pO_2 .

Ces différentes études montrent que les défauts ponctuels prépondérants ne sont pas propres à une nature d'oxyde mais dépendent des conditions expérimentales, notamment de la pression partielle en dioxygène, de la nature de l'atmosphère oxydante et de la présence d'éléments dopants.

Hindam [44] a mis en relation la valeur de k_p avec la pO_2 dans la chromine en considérant soit les lacunes de chrome, soit les interstitiels de chrome comme défauts majoritaires. Selon la nature des défauts considérés, la variation de k_p avec la pO_2 est différente. Figure I. 15.

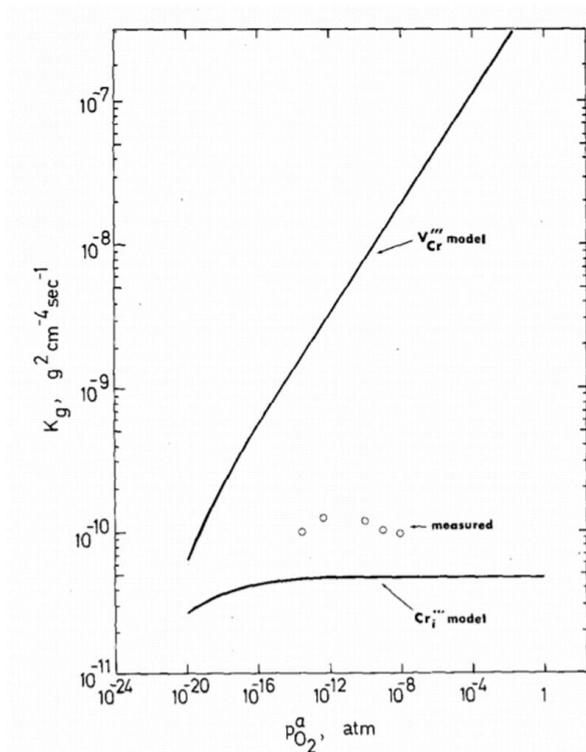


Figure I. 15 : valeurs de k_p pour la chromine en fonction de la pO_2 , valeurs calculées en considérant les lacunes de chrome ou les interstitiels de chrome comme défauts prépondérants. Les valeurs calculées correspondent à l'oxydation de chrome pur à 1000 °C. Cette figure a été reproduite de [44].

4.3. Impact de l'oxydation sur le substrat métallique.

La croissance d'une couche de chromine entraîne un appauvrissement en chrome dans le substrat métallique. Cet effet a été mis en évidence expérimentalement, notamment par Berthod [27], Giggins [45], et Schmucker [46]. L'appauvrissement en chrome du substrat peut conduire aux modifications des propriétés de l'alliage et, notamment, à un phénomène de « breakaway » lorsque la teneur en chrome à l'interface métal/oxyde n'est plus suffisante pour former de la chromine.

L'appauvrissement du substrat en l'un des éléments d'alliage sous l'effet de l'oxydation a été formalisé par Wagner [47]. Il propose une solution analytique pour calculer le profil de concentration d'un élément B oxydé à partir d'un alliage binaire $A-B$. Le calcul de Wagner se fonde sur les hypothèses suivantes :

- l'alliage binaire est semi-infini ;
- le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage est indépendant des concentrations de l'alliage, il est donc uniforme dans l'alliage ;
- l'oxyde présente une croissance purement parabolique ;
- la récession de l'interface métal/oxyde est totale, *i.e.* aucune lacune n'est injectée dans le métal au cours de l'oxydation.

Ainsi Wagner calcule la fraction atomique de l'élément B dans l'alliage AB selon les équations suivantes [47]:

Dans cette étude, $C_B(x, t)$ correspond à la concentration en chrome dans l'alliage à la distance x de l'interface métal/oxyde et au temps t . PBR correspond au rapport de Pilling et Bedworth (rapport entre le volume d'oxyde formé par volume de métal consommé) pour un système considéré ; D est le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage.

$$C_B(x, t) = C_B^i + (C_B^0 - C_B^i) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x + \sqrt{k_c t}}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{4D}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_c}{4D}}\right)} \quad (I.4. 22)$$

$$C_B^i = \frac{C_B^0 - F\left(\sqrt{\frac{\pi k_c}{4D}}\right)}{1 - F\left(\sqrt{\frac{\pi k_c}{4D}}\right)} \quad (I.4. 23)$$

avec k_c la constante parabolique de récession de l'interface métal/oxyde qui est calculée en fonction de la constante parabolique de croissance de l'oxyde selon :

$$k_c = \frac{1}{PBR^2} k_p \quad (I.4. 24)$$

Et la fonction $F(u)$, avec l'argument u , définie comme :

$$F(u) = \frac{1}{\pi^2} u (1 - \operatorname{erf}(u)) \exp(u^2) \quad (I.4. 25)$$

5. Coefficients de diffusion dans Ni-Cr et dans Cr_2O_3 .

Les cinétiques d'oxydation associées à la croissance de la chromine adoptent des allures paraboliques suggérant une limitation diffusionnelle. La cinétique de croissance de la chromine peut être liée à la diffusion dans l'alliage.

Il existe différentes méthodes permettant la mesure de coefficients de diffusion. Le principe général de ces méthodes est de réaliser un dépôt de l'espèce diffusante à la surface du substrat. Une étape de recuit permet à l'espèce déposée de diffuser dans le substrat. La composition du substrat est ensuite analysée, habituellement à l'aide de méthodes destructives telle que le SIMS ou la méthode du sectionnage/comptage pour les radiotraceurs. Le profil de concentration de l'espèce diffusante dans le substrat permet de remonter aux coefficients de diffusion apparents, en volume et dans les courts-circuits de diffusion le cas échéant. Ces techniques ne sont pas détaillées ici, elles sont décrites dans l'ouvrage de Philibert [48] par exemple.

5.1. Diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr.

L'étude de Huntz [15] compare les comportements en oxydation d'un acier ferritique (AISI 439) et d'un acier austénitique (AISI 304) pour diverses conditions de température (850 à 950 °C) et d'atmosphères (oxygène pur, air synthétique, mélange air-H₂O et mélange Ar-H₂-H₂O). La couche d'oxyde formée sur l'acier ferritique AISI 439 est composée principalement de chromine. L'oxydation de l'acier austénitique AISI 304 mène rapidement à un « breakaway » avec la formation d'oxydes de fer à la suite de la formation d'une première couche de chromine. La raison de cette différence de comportement suggérée par les auteurs est une différence de structure du substrat métallique. En effet, les coefficients de diffusion dans la ferrite sont supérieurs d'un facteur 10 environ à ceux dans l'austénite. L'apport en chrome est ainsi toujours suffisant pour la formation de chromine et la cinétique d'oxydation est peu dépendante de l'atmosphère oxydante. Dans l'acier austénitique, en revanche, l'apport en chrome à l'interface métal/oxyde devient rapidement insuffisant et aboutit à un « breakaway » avec la formation d'oxydes de fer.

Le coefficient de diffusion du chrome a été mesuré expérimentalement par plusieurs auteurs [17,49–61], les différentes données sont regroupées Figure I. 16, ceux du chrome et de l'oxygène dans la chromine sont donnés par la suite. Les mesures expérimentales de la littérature [17,49–62] regroupent des expériences d'inter diffusion et de diffusion de traceurs. Les données ont pu être distinguées selon les valeurs correspondant à la diffusion par le volume, et la diffusion apparente, à la fois par le volume et les joints de grains.

La diffusion mixte par le volume et les joints de grains est définie selon trois régimes. Ceux-ci sont explicités dans l'annexe 2.

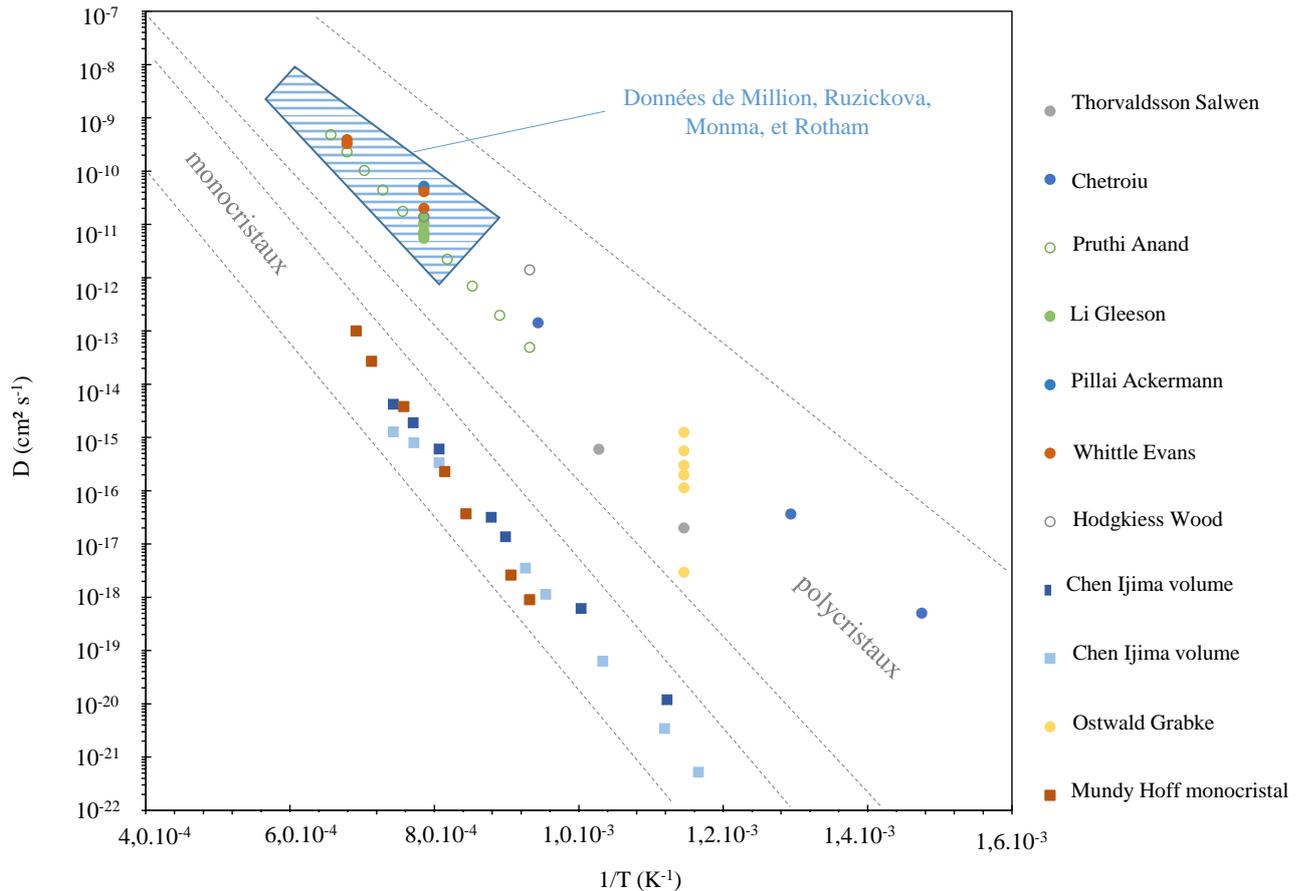


Figure I. 16 : représentation d'Arrhenius des coefficients d'interdiffusion et de coefficient de diffusion de traceur du chrome dans les alliages Ni-Cr de la littérature [49–62].

La représentation d'Arrhenius des coefficients de diffusion du chrome dans l'alliage Ni-Cr permet de distinguer assez nettement les zones correspondant à la diffusion en volume, et à la diffusion apparente dans un polycristal. Au sein de chaque zone, les valeurs des coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius. Les coefficients de diffusion déterminés pour le volume de l'alliage sont très peu dispersés avec un écart entre les valeurs de moins d'un ordre de grandeur pour une même température. Les valeurs disponibles de coefficients de diffusion aux joints de grains sont peu nombreuses et ne permettent pas de distinguer une tendance ou de conclure sur la dispersion des données. Les coefficients de diffusion apparents obtenus pour des polycristaux sont dispersés sur plusieurs ordres de grandeurs (environ 4). Cette dispersion pourrait ainsi être due à des différences de proportion de joints de grains dans l'alliage entre les mesures des différentes études.

Les auteurs Million [59], Ruzickova [60], Rotham [62] et Monma [61] ont déterminé expérimentalement les coefficients de diffusion du chrome dans de nombreux alliages Ni-Cr pour des températures élevées (de 900 °C à 1400 °C environ). Ces coefficients de diffusion sont donnés Figure I. 17.

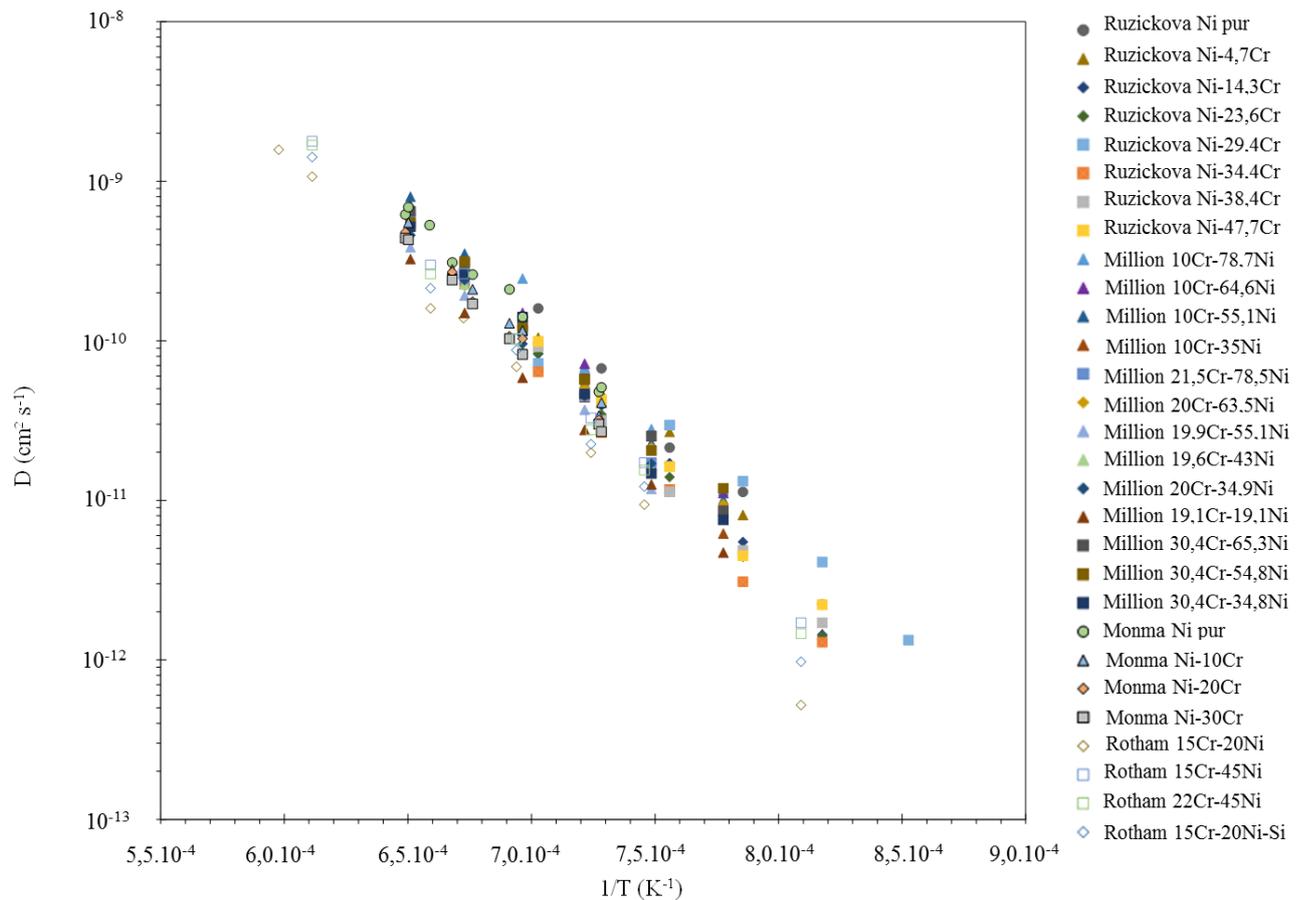


Figure I. 17 : représentation d'Arrhenius des coefficients de diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr déterminés expérimentalement par Monma [61], Rotham [62], Million [59] et Ruzickova [60] représentés sur un graphe d'Arrhenius.

Les coefficients de diffusion déterminés par Monma [61], Rotham [62], Million [59] et Ruzickova [60], correspondent à des polycristaux pour de nombreux alliages Ni-Cr. Pour tous les alliages étudiés, les coefficients de diffusion du chrome suivent une loi d'Arrhenius, et sont assez peu dispersés, sur un ordre de grandeur environ. D'après ces résultats, il semble que la composition des alliages Ni-Cr ait peu d'influence sur la diffusion du chrome dans ces alliages.

Les coefficients de diffusion du chrome dans les joints de grains d'alliages Ni-Cr sont donnés Figure I. 18, reproduite de [63], d'après les données de [24,50,51,56,64]. Les coefficients de diffusion dans les joints de grains suivent aussi une loi d'Arrhenius et sont dispersés sur environ deux ordres de grandeurs.

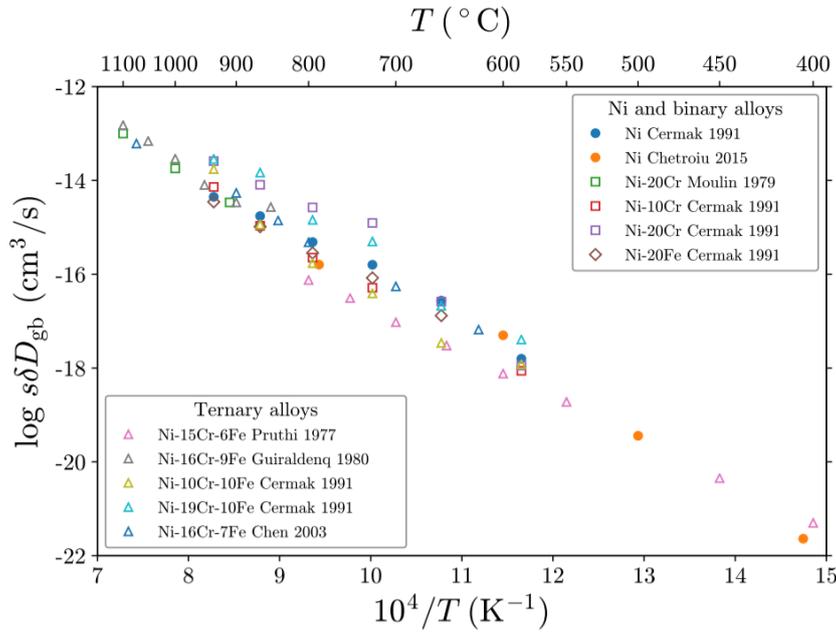


Figure I. 18 : coefficients de diffusion du chrome dans les joints de grains des alliages Ni-Cr d'après les données de [24,50,51,56,64]. Cette figure a été reproduite de [63] s et δ sont respectivement le facteur de ségrégation et la largeur du joint de grains.

5.2. Coefficients de diffusion du chrome dans la chromine.

Les coefficients de diffusion de traceur du chrome dans la chromine ont été déterminés expérimentalement par plusieurs auteurs [23,26,37,65–67]. Ces coefficients de diffusion sont donnés Figure I. 19.

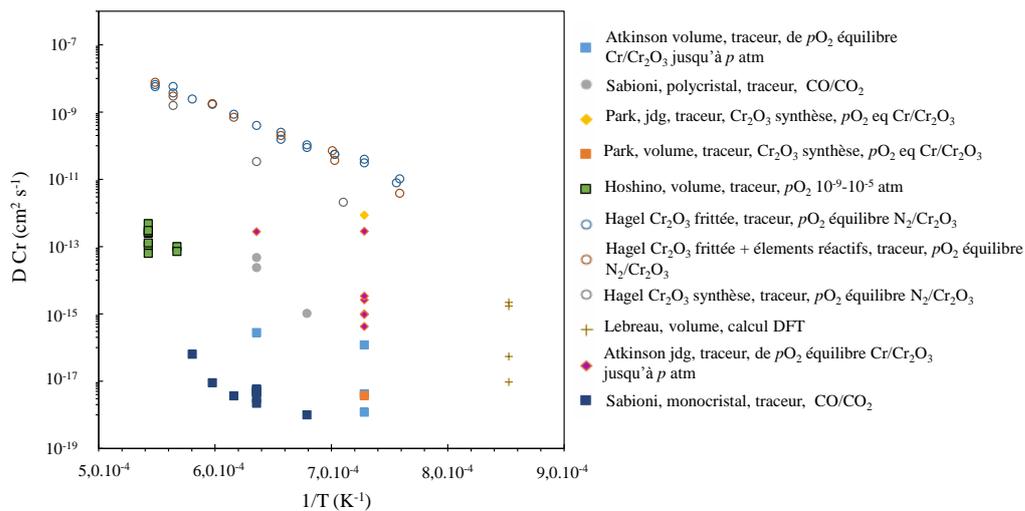


Figure I. 19 : représentation d'Arrhenius des coefficients de diffusion de la littérature déterminés pour le chrome dans la chromine avec les données issues de [23,26,37,65–67]. Pour la diffusion dans les joints de grains, les valeurs d'épaisseur de joint de grains et de facteur de ségrégation sont prises égales à 1 nm et 1 respectivement.

Les coefficients de diffusion du chrome dans la chromine sont dispersés sur plus de huit ordres de grandeurs. Les valeurs les plus élevées sont celles de Hagel [26], obtenues avec de la chromine de synthèse. De manière générale, comme pour la diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr, les coefficients de diffusion les plus bas sont ceux correspondant à la diffusion en volume, les valeurs intermédiaires correspondent aux coefficients de diffusion apparents obtenus dans des polycristaux, et les valeurs les plus élevées correspondent aux joints de grains de la chromine.

Les différentes valeurs de coefficient de diffusion données par Lebreau [37] correspondent à des calculs DFT pour différentes directions de diffusion dans le réseau de la chromine. Ses résultats montrent qu'un écart de deux ordres de grandeur est observable sur le coefficient de diffusion en volume selon la direction de diffusion choisie. Pour un polycristal non texturé un coefficient de diffusion global est attendu.

5.3. Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la chromine.

Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la chromine ont été déterminés expérimentalement par plusieurs auteurs [37,65,68,69]. Ces coefficients de diffusion sont donnés Figure I. 20.

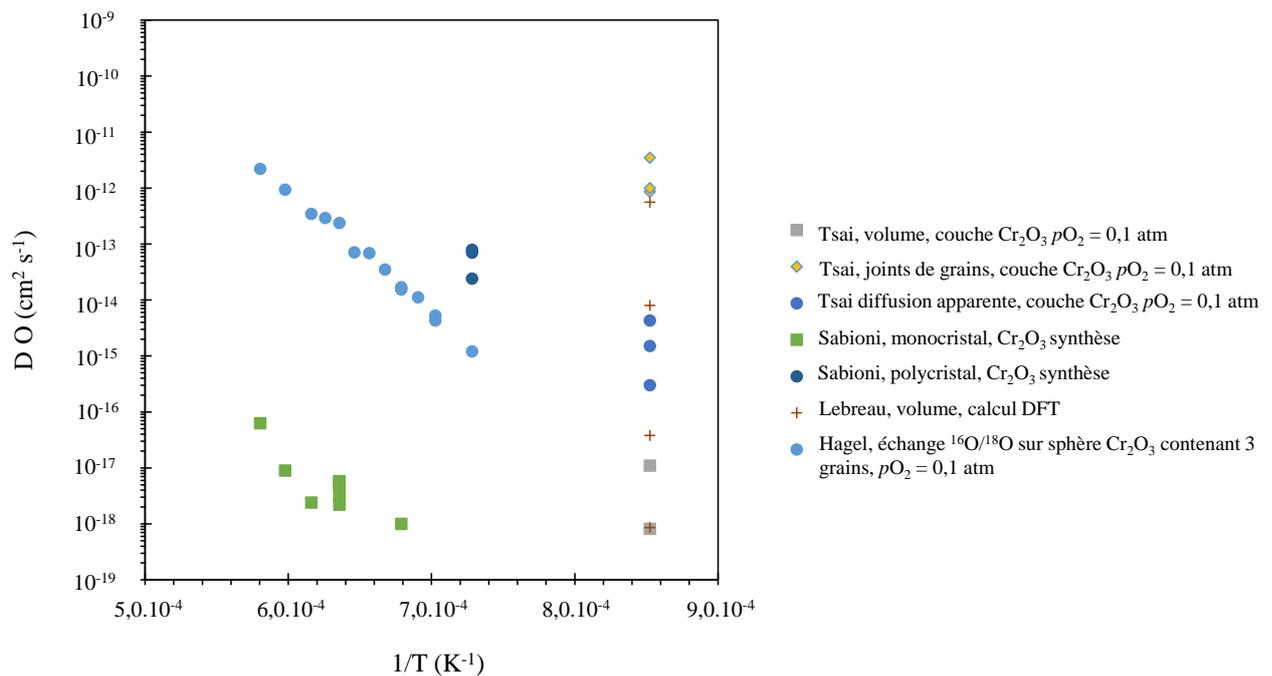


Figure I. 20 : représentation d'Arrhenius des coefficients de diffusion de la littérature déterminés pour l'oxygène dans la chromine [37,65,68,69]. Pour la diffusion dans les joints de grains, les valeurs d'épaisseur de joint de grains et de facteur de ségrégation sont prises égales à 1 nm et 1 respectivement.

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la chromine sont dispersées sur huit ordres de grandeur (Figure I. 20).

Les différentes valeurs de coefficient de diffusion données par Lebreau [37] correspondent ici encore à des calculs DFT pour différentes directions de diffusion dans le réseau de la chromine. Ici aussi, la direction de diffusion a un fort impact sur la valeur de coefficient de diffusion calculée.

La dispersion des valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène et du chrome dans la chromine peut être due à de nombreux facteurs qui ne sont pas clairement établis. Les principaux facteurs phénoménologiques seraient :

- la diversité de microstructure de la chromine qui engendrerait des différences dans les propriétés de diffusion de la couche ;
- la nature des défauts ponctuels dans la chromine qui est également susceptible de varier selon les conditions expérimentales et de modifier les propriétés de diffusion ;
- la concentration des défauts ponctuels qui varie selon la pO_2 ;
- la pureté chimique de Cr_2O_3 , car la présence d'impuretés peut accélérer ou ralentir la diffusion dans la couche.

La diffusion dans le système métal/oxyde est un phénomène déterminant dans la description des mécanismes et de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. La diffusion des espèces chrome et oxygène à travers la couche d'oxyde peut être accélérée significativement par la présence de courts-circuits de diffusion, notamment les joints de grains. Des modèles cinétiques capables de prendre en compte la diffusion par les joints de grains de l'oxyde ont été développés et font l'objet de la partie suivante.

Les différentes valeurs de coefficient de diffusion données par Lebreau [37] correspondent à des calculs DFT pour différentes directions de diffusion dans le réseau de la chromine. Ses résultats montrent qu'un écart de cinq ordres de grandeurs est observable sur le coefficient de diffusion de l'oxygène en volume selon la direction de diffusion choisie. Pour un polycristal non texturé un coefficient de diffusion global est attendu.

6. Modèles cinétiques avec prise en compte de la diffusion par les courts-circuits.

Il a été montré précédemment que la cinétique d'oxydation est décrite à l'aide du modèle de Wagner lorsque l'étape limitante pour l'oxydation est la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde. Le modèle de Wagner ne considère que la diffusion en volume dans les grains d'oxyde, via les défauts ponctuels du réseau cristallin. Cependant, la diffusion par le réseau cristallin n'est pas toujours prépondérante, d'autres phénomènes peuvent intervenir, notamment la diffusion par les courts-circuits de diffusion. Une attention particulière sera portée ici aux joints de grains comme courts-circuits de diffusion mais il existe d'autres courts-circuits pouvant être présents dans la couche d'oxyde tels que des dislocations, des porosités ou des fissures.

Dans le cas de la croissance de la chromine, Atkinson [23] (Figure I. 6) met en évidence que la prise en compte de la diffusion par les joints de grains a une influence majeure sur la

valeur de k_p . Les valeurs de k_p calculées pour un polycristal sont en bien meilleur accord avec les données expérimentales de la valeur de k_p calculée pour un monocristal. Des modèles d'oxydation ont été adaptés à partir du modèle de Wagner afin de prendre en compte d'une part la diffusion par les joints de grains mais aussi l'évolution de la microstructure de l'oxyde.

L'objectif de cette partie n'est pas de faire une liste exhaustive des différents modèles de cinétiques d'oxydation existant, qui prennent en compte les courts-circuits de diffusion, mais de présenter les différents types de modèles et, particulièrement, les modèles d'intérêt pour cette étude.

6.1. Modèles cinétiques sans évolution de la taille de grain.

En oxydation à haute température, en faisant l'hypothèse d'une couche d'oxyde continue dense et homogène, la croissance de la couche d'oxyde se fait dans la direction perpendiculaire aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz. Le flux des espèces chimiques est alors considéré seulement dans cette même direction. Le flux « latéral », et donc la diffusion latérale des espèces chimiques depuis les joints de grains vers le volume sont négligés. La diffusion globale dans l'oxyde est alors traitée comme la diffusion en parallèle dans le volume et dans les joints de grains. Du point de vue calculatoire, ce formalisme revient au calcul d'un coefficient de diffusion effectif avec la loi de Hart (eq. I.6. 1) comme dans le cas du régime de diffusion A (voir annexe 2).

$$\tilde{D}_{eff} = f\tilde{D}_{Jg} + (1 - f)\tilde{D}_{vol} \quad (I.6. 1)$$

Afin de tenir compte de la diffusion par les joints de grains dans un modèle de cinétique d'oxydation, les adaptations du modèle de Wagner faites habituellement consistent à remplacer le k_p de volume ($k_{p,vol}$) par un k_p effectif ($k_{p,eff}$) dans la loi cinétique telle que donnée (eq. I.6. 2). Le k_p effectif est calculé à l'aide d'un coefficient de diffusion effectif décrit par la relation (I.6. 1) au lieu d'un coefficient de diffusion en volume. L'expression du k_p effectif est donnée équation (I.6. 3).

$$e^2 = k_{p,eff}(t - t_0) + e_0^2 \quad (I.6. 2)$$

$$k_{p,eff} = \int_{a_0}^{a_0} \tilde{D}_{eff} C d \ln a_O \quad (I.6. 3)$$

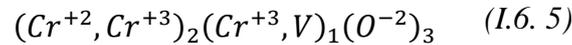
Il est possible d'exprimer le k_p effectif ($k_{p,eff}$) en fonction du k_p de volume ($k_{p,vol}$), des coefficients de diffusion en volume et dans les joints de grains, et de la taille de grain comme donné équation (I.6. 4).

$$k_{p,eff} = k_{p,vol} \left(1 + \frac{2\delta}{g} \left(\frac{\tilde{D}_{Jg}}{\tilde{D}_{vol}} - 1 \right) \right) \quad (I.6. 4)$$

L'adaptation du modèle de Wagner [5] avec la loi de Hart [70] utilisée pour tenir compte de la diffusion par les joints de grains a été reprise par plusieurs auteurs sous une forme analytique dans des travaux sur la chromine [13,14,23,31,71–73].

Cette démarche d'adaptation du modèle de Wagner a également été reprise dans des modèles numériques. Par exemple, Hallström *et al.* [34] ont calculé la cinétique de croissance de la chromine sur un substrat Ni-Cr dans un travail de modélisation numérique réalisé à l'aide du logiciel DICTRA et en utilisant la méthode CALPHAD. La Figure I. 21 tirée des travaux de Hallström *et al.* [34] présente des cinétiques d'oxydation simulées avec ce modèle numérique et comparées à des données expérimentales. Dans ce modèle, la structure de la chromine est définie selon trois sous-réseaux, un sous-réseau pour les cations, un sous-réseau pour les défauts et un sous-réseau pour les anions, comme explicité équation (I.6. 5). Le seul type de défaut ponctuel dans cette représentation est l'interstitiel de chrome.

Les défauts prépondérants considérés pour la diffusion sont les interstitiels de chrome. Le formalisme utilisé ici fait apparaître les lacunes dans le sous-réseau de défauts pour indiquer que celui-ci n'est que partiellement rempli par les interstitiels de chrome.



Une mobilité effective est calculée dans DICTRA selon la loi de Hart (I.6. 6) de façon à tenir compte de la diffusion par les joints de grains.

$$M_{eff} = fM_{jg} + (1 - f)M_{vol} \quad (I.6. 6)$$

Les flux et les coefficients de diffusion sont calculés à l'aide de concentration en défauts et des matrices de mobilité (eq. I.6. 7 et I.6. 8).

$$J_{Cr} = -\frac{1}{3}[y_V'' y_{Cr}'' M_{CrV}''] \frac{1}{v_m} \frac{\partial \mu_{Cr}}{\partial z} \quad (I.6. 7)$$

$$D_{Cr}^* = RT \frac{1}{2} y_{V_a}'' y_{Cr}'' M_{CrV}'' \quad (I.6. 8)$$

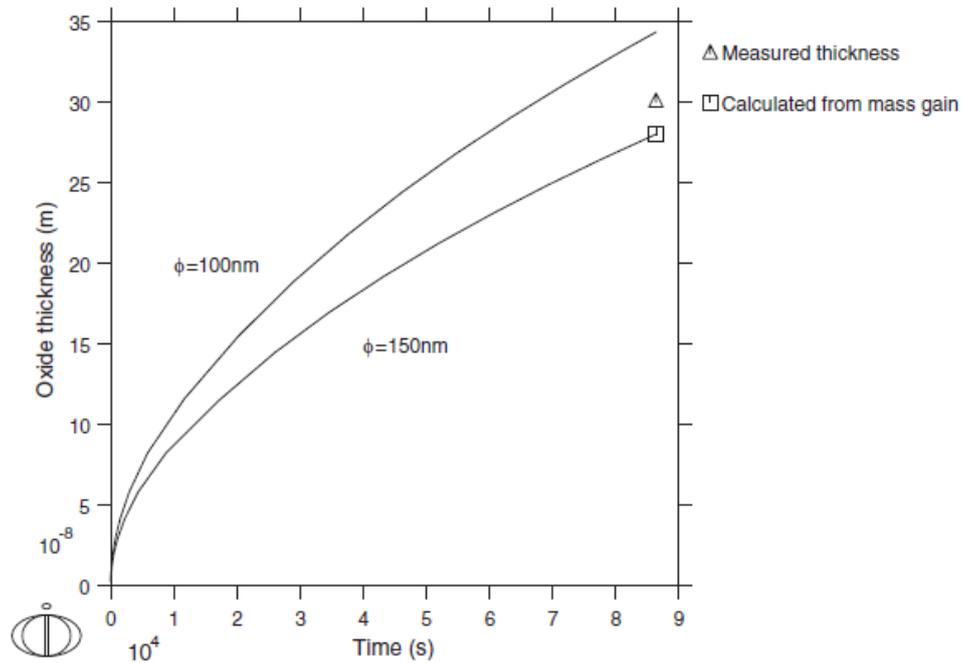


Figure I. 21 : cinétiques d'oxydation simulées du chrome à 625°C et données expérimentales. Les deux courbes simulées correspondent à des tailles de grains de 100 et 150 nm. Cette figure est reproduite des travaux de Hallström et al. [34].

Les modèles présentés ci-dessus ne permettent de décrire qu'une cinétique de croissance de couche d'oxyde dont la microstructure est invariante. Les évolutions de microstructure de l'oxyde au cours du temps et dans l'espace ne sont pas prises en compte. Pourtant, une évolution de microstructure de la couche d'oxyde engendre une évolution de la proportion de joints de grains et modifie la diffusion apparente de ces espèces. Quelques auteurs ont étudié la microstructure des couches d'oxyde ainsi que leur évolution. Ils ont proposé des modèles d'évolution de microstructure, parfois associé à une cinétique d'oxydation [74–77].

6.2. Modèles de cinétiques d'oxydation avec évolution de la taille de grains de l'oxyde.

Contrairement au cas précédent, il existe peu de travaux qui décrivent l'évolution microstructurale des oxydes au cours du temps et, à ce jour, il n'en existe pas pour la chromine. Les exemples présentés ci-dessous ont été développés pour décrire la croissance de différents oxydes, principalement NiO et Al₂O₃.

Perrow *et al.* [74] proposent un modèle de croissance de grains d'oxyde à la suite d'essais d'oxydation sur du nickel pur à 500 °C et 600 °C sous oxygène. Les auteurs ont étudié en parallèle la cinétique d'oxydation et les évolutions de microstructure de l'oxyde formé et ont proposé un modèle de croissance de grains et un modèle de cinétique d'oxydation. Dans le modèle de Perrow, les grains croissent selon une loi parabolique explicitée équation (I.6. 9), en considérant une taille de grain uniforme dans la couche d'oxyde.

$$g^2(t) = k_g(t - t_0) + g_0^2 \quad (I.6. 9)$$

Perrow propose un modèle analytique de cinétique d'oxydation en associant le calcul du k_p effectif (eq. I.6. 4) avec la loi de croissance de grain parabolique déterminée expérimentalement (eq. I.6. 9). Perrow utilise la loi de vitesse d'oxydation approximée donnée équation (I.6. 10), afin d'obtenir une cinétique d'oxydation. L'expression de cinétique d'oxydation donnée dans l'article de Perrow [74] contient une erreur d'intégration, l'expression exacte est donnée équation (I.6. 11). Dans la cinétique d'oxydation donnée par Perrow (eq. I.6. 11) la condition $t_0 = 0$ ainsi que l'hypothèse $(1 - f)\tilde{D}_{vol} \approx \tilde{D}_{vol}$ sont appliquées.

$$\frac{de}{dt} = \Omega \tilde{D}_{eff} \frac{\Delta C}{e} \quad (I.6. 10)$$

$$e^2 - e_0^2 = k_{p,vol}t + \frac{4k_{p,vol}\delta\tilde{D}_{jg}}{k_g\tilde{D}_{vol}} \left(\sqrt{g_0^2 + k_g t} - g_0 \right) \quad (I.6. 11)$$

Suite aux travaux de Perrow [74], Hussey *et al.* [78] proposent une expression de k_p instantané (eq. I.6. 12). Cette notion de k_p instantané $k_{p,I}$, donné comme une fonction du temps illustre le fait que la constante parabolique peut varier au cours du temps.

$$k_{p,I} = 2e \frac{de}{dt} = k_{p,vol} \left(1 + \frac{2\delta\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}\sqrt{k_g t + g_0^2}} \right) \quad (I.6. 12)$$

Rhines *et al.* [75,79] ont également étudié la cinétique d'oxydation du nickel et la microstructure de l'oxyde de nickel NiO associé, à plus haute température que Perrow [74] (entre 800 et 1000 °C). Ils observent que la taille de grain moyenne latérale de NiO est proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde et également que la cinétique de croissance de la couche de NiO adopte une loi dite cubique, c'est à dire que l'épaisseur de la couche d'oxyde est proportionnelle à la racine cubique du temps. De ces observations, les auteurs proposent une loi de croissance également cubique pour les grains de NiO (eq. I.6. 13). Rhines [75,79] ne donne pas l'expression analytique de cinétique d'oxydation correspondante, comme l'a fait Perrow (eq. I.6. 11), cependant il est possible de la calculer en suivant la même démarche (voir chapitre III).

$$g^3(t) = k_h(t - t_0) + g_0^3 \quad (I.6. 13)$$

Naumenko et Young [76,77] ont étudié la formation d'alumine sur des alliages FeCrAlY en mettant en regard là aussi la microstructure de la couche d'oxyde formée et la cinétique d'oxydation. Pour la description de la cinétique d'oxydation, la loi de vitesse utilisée dans ces travaux est donnée selon l'équation (I.6. 14). Le coefficient de diffusion effectif est approximé selon l'équation (I.6. 15).

$$\frac{de}{dt} = \tilde{D}_{eff} \frac{\Delta\mu}{RT} \frac{1}{e} \quad (I.6. 14)$$

$$\tilde{D}_{eff} = \tilde{D}_{jg} \frac{2\delta}{g} \quad (I.6. 15)$$

Les auteurs observent expérimentalement une microstructure colonnaire dont la largeur des grains est proportionnelle à la distance à l'interface métal/oxyde, cependant, dans le traitement mathématique qui mène au calcul de la cinétique d'oxydation, la taille de grain est donnée comme proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde (eq. I.6. 16).

$$g = g_I + be \quad (I.6. 16)$$

L'expression de la taille de grain (eq.I.6. 16) est remplacée dans l'expression du coefficient de diffusion effectif (eq. I.6. 15) puis dans la loi de vitesse (eq. I.6. 14) pour aboutir à une expression de la loi de vitesse donnée équation (I.6. 17). Par intégration de l'équation (I.6. 17), la cinétique d'oxydation est obtenue selon l'équation (I.6. 18). Il s'agit d'une loi dite « sous parabolique » pour laquelle l'épaisseur d'oxyde est exprimée selon une dépendance en racine cubique du temps et une dépendance en racine carrée du temps.

$$\frac{de}{dt} = \tilde{D}_{jg} \frac{2\delta}{(g_I+be)e} \frac{\Delta\mu}{RT} \quad (I.6. 17)$$

$$\frac{be^3}{3} + \frac{g_I e^2}{2} = 2\tilde{D}_{jg} \delta \frac{\Delta\mu}{RT} t \quad (I.6. 18)$$

Davies et Smeltzer [80,81] proposent une cinétique d'oxydation dans le cas de la diffusion de l'oxygène depuis la surface de la couche d'oxyde vers l'interface métal/oxyde. Ce modèle permet de représenter les cinétiques d'oxydations pour le titane, le zirconium, ou le hafnium. Il tient compte de la diffusion de l'oxygène par les courts-circuits de diffusion et considère une décroissance du nombre de sites cristallins, l , disponibles pour l'oxygène dans ces courts-circuits de diffusion.

La fraction de sites de courts-circuits disponibles pour l'oxygène, l , dans la couche d'oxyde est donnée comme décroissante selon la loi donnée équation (I.6. 19).

$$l(t) = l^0 e^{-kt} \quad (I.6. 19)$$

Les auteurs considèrent une loi de vitesse telle que donnée équation (I.6. 10). Avec un coefficient de diffusion effectif défini par la loi de Hart (eq. I.6. 2).

La cinétique d'oxydation obtenue est donnée équation (I.6. 20).

$$e^2 = k_{p,vol} \left(t - \frac{l^0 \tilde{D}_{jg}}{k \tilde{D}_{vol}} e^{-kt} \right) + e_0^2 \quad (I.6. 20)$$

Une décroissance exponentielle de la proportion de courts-circuits de diffusion telle que décrite ici par Davies et Smeltzer [80,81] (eq. I.6. 20) ne correspond à aucun phénomène physique

connu. Ce modèle d'évolution de microstructure ne sera donc pas repris dans la suite de cette étude.

Un modèle numérique a été développé par Panicaud *et al.* [82] pour décrire la nitruration dans les aciers ferritiques. Ce modèle permet de décrire la diffusion mais pas l'oxydation. Dans cet article [82], les auteurs présentent un travail de modélisation multiparamétrique et multiphysique dans lequel la diffusion par les joints de grains est traitée avec notamment une comparaison entre six modèles de calculs de coefficient de diffusion effectif, ainsi que le traitement d'un système complexe multicouches avec des variations de microstructures.

7. Résumé et conclusion.

7.1 Résumé.

Dans ce chapitre faisant un état de l'art des connaissances concernant la formation et la cinétique de croissance de la chromine, différents aspects ont été abordés. Les points importants sont résumés ci-dessous :

- du point de vue thermodynamique, les oxydes susceptibles de se former sur les alliages Ni-Cr sont la chromine Cr_2O_3 , le spinelle NiCr_2O_4 et l'oxyde de nickel NiO donnés par ordre de stabilité décroissante.
- Il existe plusieurs régimes cinétiques pour décrire la croissance des oxydes à haute température, le régime réactionnel est décrit selon une loi cinétique linéaire, le régime diffusionnel est décrit selon une loi cinétique parabolique.
- Wagner [5] a formalisé le modèle cinétique parabolique et a donné une expression de la constante parabolique k_p en fonction de la $p\text{O}_2$ entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz, et des coefficients de diffusion des espèce diffusantes à travers la couche d'oxyde.
- Afin de décrire avec précision une cinétique d'oxydation expérimentale, il est nécessaire d'adapter le modèle cinétique en fonction des particularités du système. Il convient de considérer notamment le type de contrôle cinétique, diffusionnel ou mixte, et la présence initiale d'une couche d'oxyde.
- La croissance de la chromine est associée à une cinétique parabolique dont les valeurs de k_p suivent une loi d'Arrhenius et sont dispersés sur plus de six ordres de grandeurs pour tous les substrats métalliques confondus. Cette dispersion des valeurs de k_p se réduit à un ordre de grandeur pour les alliages Ni-Cr. L'ordre de grandeur des k_p obtenus dans Ni-Cr correspond à un régime mixte de diffusion en volume et par les joints de grains de l'oxyde selon les calculs d'Atkinson [23].
- La cinétique de croissance de la chromine est dépendante de manière complexe de plusieurs paramètres physiques, notamment la température, la composition de l'atmosphère oxydante, la teneur en dioxygène de l'atmosphère oxydante, la composition du substrat, avec notamment la teneur en chrome et la présence d'éléments réactifs tels que l'yttrium et le cérium, ou la structure cristalline du substrat métallique.
- Les défauts ponctuels présents en majorité dans la chromine jouent un rôle déterminant dans son mécanisme de croissance. Quatre défauts sont envisageables pour la chromine : les lacunes

de chrome V_{Cr}''' , les interstitiels de chrome Cr_i''' , les lacunes d'oxygène V_O'' , et les interstitiels d'oxygène O_i'' . En combinant les informations de type de semiconduction et d'interface de croissance de la couche d'oxyde, il est possible de retrouver la nature des défauts majoritaires.

- Les défauts majoritaires déterminés expérimentalement dans la chromine sont assez controversés, ils peuvent dépendre de : la pression de dioxygène, de la température, mais aussi de la présence de vapeur d'eau ou d'éléments réactifs. Les dernières études en date sur le sujet concluent sur une structure complexe des défauts dans la chromine, avec une coexistence possible de plusieurs défauts localisés dans différentes zones de la couche d'oxyde.

- La chromine se présente sous forme d'une couche d'oxyde couvrante et compacte, cependant les morphologies de couches observées expérimentalement sont assez diverses. Les caractéristiques récurrentes de morphologies des couches de chromine sont la présence de grains équiaxes et/ou colonnaires, et de pores à l'interface métal/oxyde et au sein de la couche. Des morphologies avec gradient de taille de grains ou bien avec une structure duplex à grains équiaxes en couche interne et colonnaires en couche externe ont pu être observées.

- Les coefficients de diffusions déterminés pour le chrome dans les alliages Ni-Cr sont assez peu dispersés, alors que les coefficients de diffusion du chrome et de l'oxygène dans la chromine sont très dispersés, sur environ huit ordres de grandeur. Pour chaque cas, les coefficients de diffusion les plus faibles correspondent au volume, les coefficients de diffusion les plus élevés correspondent aux joints de grains, et les coefficients de diffusion intermédiaires correspondent à des polycristaux. Ainsi la dispersion des coefficients de diffusion obtenus expérimentalement peut être liée à la diversité de microstructure de la chromine.

- Des modèles de cinétique d'oxydation qui tiennent compte de la diffusion par les courts-circuits ont été développés pour une taille de grain fixe et selon différentes lois de croissance de grains.

7.2 Conclusion.

De nombreuses études ont été menées sur la chromine pour comprendre et caractériser cet oxyde, tant sur les aspects de sa cinétique de croissance, que sur ses mécanismes de croissance, et sur la morphologie de ses couches. Il s'avère cependant que la chromine adopte un mécanisme de croissance complexe pour lequel de nombreux paramètres physiques jouent un rôle de premier plan. Les conclusions quant aux mécanismes de croissance de la chromine sont encore controversées et chaque étude se positionne sur l'étude d'un paramètre (nature des défauts, cinétique de croissance, mode de croissance...).

Par ailleurs, aucune étude n'a encore pris en compte l'évolution de la morphologie des grains d'oxyde pour modéliser la cinétique de croissance de la chromine. Aussi, dans cette étude, une modélisation de la cinétique de croissance de Cr_2O_3 sera réalisée en tenant compte de la présence de courts-circuits de diffusion (joints de grains dans la chromine) et d'une évolution de la proportion de ces courts-circuits au cours du temps et dans l'espace.

Ensuite, l'objectif sera de caractériser finement la cinétique d'oxydation des couches de chromine formées durant des essais d'oxydation d'un alliage Ni-30 Cr, dans des conditions d'essai fixées ($700\text{ }^\circ\text{C}$, $pO_2 = 10^{-5}\text{ atm}$). Le but visé est de déterminer le mécanisme d'oxydation et d'en identifier l'étape cinétiquement limitante dans le processus global de corrosion.

Chapitre II : Outils numériques, matériau et méthodes expérimentales.

Ce chapitre a pour objectif de présenter, d'une part, le code EKINOX qui a permis de réaliser les simulations numériques de cette étude et, d'autre part, le matériau utilisé, la préparation des échantillons, le dispositif expérimental, les conditions d'oxydation et les techniques de caractérisation.

EKINOX (Estimation KINetics of OXidation) est un code numérique permettant de simuler les profils de concentration et la cinétique d'oxydation à haute température. Il est fondé sur la méthode des différences finies en 1 dimension afin de résoudre des équations de diffusion dans la couche d'oxyde et dans le métal sous-jacent.

Ce code a été développé au CEA pour différentes applications. Il en existe plusieurs versions qui permettent de calculer les cinétiques d'oxydation du fer, du zirconium et des alliages Ni-Cr [83–87]. La version Ni-Cr permet de modéliser la croissance d'une monocouche d'oxyde de chrome, la chromine, à la surface d'un alliage binaire Ni-Cr.

La présentation du code EKINOX fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Une deuxième partie est consacrée au matériau d'étude ainsi qu'à la préparation des échantillons. La troisième partie présente le dispositif expérimental et les conditions d'essai. Enfin, une quatrième partie liste les techniques de caractérisation mises en œuvre dans cette étude.

Liste des symboles.

L'ensemble des symboles utilisés dans ce chapitre est explicité ci-dessous :

Liste des espèces, défauts et milieux considérés dans le code EKINOX :

- Espèces chimiques : O, Cr, Ni.

- Défauts :

V_{met} : lacune de métal dans l'alliage,

V_{Cr} : lacune de chrome dans l'oxyde,

V_{O} : lacune d'oxygène dans l'oxyde.

-Milieux :

met : métal,

ox : oxyde,

gaz : gaz,

cat : sous-réseau cationique de l'oxyde,

an : sous-réseau anionique de l'oxyde.

Les entités désignées par la lettre X peuvent être les espèces chimiques : O, Cr, ou Ni, ou bien les défauts ponctuels : V_{met} , V_{Cr} , ou V_{O} .

Les milieux désignés par les lettres A et B peuvent être « met », « ox », « gaz », « cat » ou « an ».

Liste des symboles :

C_X : concentration en espèce X (fraction de site) avec $X = \text{Ni, Cr, O, } V_{\text{met}}, V_{\text{Cr}}, \text{ ou } V_{\text{O}}$.

$C_{X,A}^n$: concentration en espèce X, au sein du milieu A, dans la tranche n (fraction de sites)

$C_X^{A/B}$: concentration en espèce X à l'interface entre les milieux A et B (fraction de sites).

$C_{V,\text{eq}}$: concentration d'équilibre en lacunes (fraction de sites).

D_X : coefficient de diffusion de l'espèce X ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

D_X^* : coefficient de diffusion adimensionné de l'espèce X.

D_X^n : coefficient de diffusion de l'espèce X dans la tranche n ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

D_{max} : coefficient de diffusion de l'espèce la plus rapide considérée dans le système ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

e^n : épaisseur de la tranche n (cm).

e^* : épaisseur de tranche adimensionnée.

e_0^n : épaisseur initiale de la tranche n (cm).

J_X : flux de l'espèce X ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

J_X^n : flux de l'espèce X partant de la tranche n et arrivant dans la tranche n+1 ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

n : numéro de tranche (sans dimension).

n_i : numéro de tranche à l'interface métal/oxyde côté métal (sans dimension).

n_{i+1} : numéro de tranche à l'interface métal/oxyde côté oxyde (sans dimension).

n_s : numéro de tranche à l'interface oxyde/gaz (sans dimension).

N_S^A : nombre total de sites dans le milieu A (sans dimension).

t : temps (s).

t^* : temps adimensionné.

S : Aire de la surface de contact métal/oxyde (cm^2).

x : position latérale dans le système (cm).
 $[X]$: concentration en élément X (site.cm⁻³).
 α : charge moyenne du défaut diffusant dans l'oxyde (sans dimension).
 Δt : pas de temps pour le calcul numérique (sans dimension).
 γ : coefficient stœchiométrique de l'oxyde MO _{γ} décrit. Pour la chromine $\gamma = 3/2$ (sans dimension).
 Ω_A : volume occupé par fraction de site dans le milieu A (cm³.site⁻¹).
 ρ^n : densité de dislocations dans la tranche n du métal (cm⁻²).
 ρ : densité de dislocations dans le métal (cm⁻²).
 τ : temps de référence pour le calcul itératif (s).

1. Présentation du code EKINOX (Estimation KINetics of OXidation).

1.1. Principes généraux du code EKINOX Ni-Cr.

EKINOX a été développé comme un outil de compréhension des phénomènes cinétiques liés à la croissance d'une couche d'oxyde externe uniforme sur un alliage. Il est fondé sur des équations phénoménologiques de la diffusion permettant de décrire les étapes élémentaires de l'oxydation à haute température. EKINOX Ni-Cr est un modèle 1D, capable de simuler la croissance d'une couche de chromine ainsi que les modifications des concentrations du substrat métallique Ni-Cr au cours du temps. Le calcul consiste à résoudre les équations de Fick dans le système métal/oxyde avec des conditions aux limites sur interfaces mobiles métal/oxyde et oxyde/gaz et au cœur du métal.

Une autre particularité du modèle EKINOX est la prise en compte explicite des lacunes, dans l'oxyde et dans le métal.

L'étape de germination de l'oxyde n'est pas prise en compte. Ainsi, la simulation doit partir d'une couche d'oxyde déjà existante.

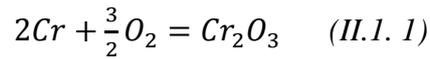
Dans ce modèle, le système métal/oxyde est discrétisé en éléments d'espace appelés tranches dans lesquelles les concentrations sont considérées comme uniformes.

Dans chaque tranche et à chaque pas de temps, les concentrations, les flux, et les épaisseurs de tranches sont calculés. Les flux de matière sont calculés par résolution des équations de la diffusion (équations de Fick) via un algorithme de calcul par différences finies. Un algorithme spécifique de déplacement des interfaces permet de simuler la croissance de la couche d'oxyde ainsi que la récession du métal. Les défauts ponctuels considérés comme prépondérants pour la diffusion dans l'oxyde sont les lacunes. Les défauts interstitiels ne sont pas pris en compte dans le code EKINOX. Lorsqu'une croissance cationique de l'oxyde est modélisée, les défauts majoritaires sont les lacunes de chrome, et lorsque qu'une croissance anionique est modélisée, les défauts majoritaires pour la diffusion sont les lacunes d'oxygène. Si les mécanismes de diffusion opèrent par les sites interstitiels, il est possible d'écrire des équivalences avec les mécanismes lacunaires. La force motrice pour le transport dans l'oxyde est la différence de concentration en défauts entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz et l'effet du champ électrique sur les flux de défauts ponctuels chargés qui s'exprime par un coefficient multiplicateur devant le coefficient de diffusion.

1.2. Définition des concentrations dans le système métal/oxyde.

Le système métal/oxyde comporte plusieurs sous-réseaux dans lesquels sont réparties les espèces chimiques et les lacunes.

La couche d'oxyde simulée est composée exclusivement de chromine Cr_2O_3 . La réaction d'oxydation considérée dans EKINOX Ni-Cr est donnée ci-dessous selon la réaction (II.1. 1).



Les espèces présentes dans la couche d'oxyde sont donc le chrome, les lacunes de chrome, l'oxygène et les lacunes d'oxygène. L'oxyde est défini selon deux sous-réseaux. Le sous-réseau cationique, qui contient les atomes de chrome et les lacunes de chrome, et le sous-réseau anionique, qui contient l'oxygène et les lacunes d'oxygène.

Dans le sous-réseau cationique de l'oxyde, les concentrations en chrome et lacunes de chrome sont définies comme des fractions de sites du sous-réseau cationique. Dans le sous-réseau anionique de l'oxyde, les concentrations en oxygène et lacunes d'oxygène sont définies comme des fractions de site du sous-réseau anionique. Par définition, dans chacun des deux sous-réseaux de l'oxyde, les cations (respectivement anions) et les lacunes cationiques (respectivement lacunes anioniques) remplissent l'intégralité des sites cationiques (respectivement sites anioniques) menant aux égalités suivantes (eq. II.1. 2 et II.1. 3) :

$$C_{Cr}^{cat} + C_{V_{Cr}}^{cat} = 1 \quad (II.1. 2)$$

$$C_O^{an} + C_{V_O}^{an} = 1 \quad (II.1. 3)$$

Dans le métal, un seul réseau contient l'ensemble des espèces chimiques Ni, Cr et des lacunes V. La solubilité de l'oxygène dans le métal est considérée comme nulle et la diffusion de l'oxygène dans l'alliage n'est donc pas simulée.

L'alliage binaire Ni-Cr est une solution solide dans la gamme de concentration étudiée (jusqu'à 0,4 (fraction at.) de Cr à 900 K [88]). Un atome de chrome, un atome de nickel ou une lacune métallique peuvent se trouver indifféremment sur un site cristallographique donné.

Les concentrations en chrome, nickel et lacunes de chrome sont définies également comme des fractions de sites, correspondant à l'équation (II.1. 4).

$$C_{cr,met} + C_{Ni} + C_{V,met} = 1 \quad (II.1. 4)$$

1.3. Calcul des flux.

Les flux des espèces dans le système sont calculés de la même manière dans le métal et dans l'oxyde à l'aide de la première équation de Fick (équations II.1. 5-13). L'Encadré 1 donne les expressions des flux calculés par EKINOX dans l'oxyde et dans le métal en fonction des fractions de site.

Dans la version utilisée du code EKINOX, les coefficients croisés de la matrice de diffusion ne sont pas pris en compte. Les coefficients de diffusion D_x intervenant dans le calcul du flux des espèces sont des données d'entrée du modèle.

Les flux des espèces dans le système sont calculés de la même manière dans le métal et dans l'oxyde à l'aide de la première équation de Fick (équations II.1. 5-8).

$$J_X = -\frac{(1+\alpha)D_X}{\Omega_A} \frac{\partial C_X}{\partial x} \quad (II.1. 5)$$

Avec $\Omega_A = \Omega_{met}$ dans le métal (II.1. 6)

$\Omega_A = (1 + \gamma)\Omega_{ox}$ dans le sous-réseau cationique (II.1. 7)

et $\Omega_A = \frac{(1+\gamma)\Omega_{ox}}{\gamma}$ dans le sous-réseau anionique (II.1. 8)

Les expressions des flux spécifiques dans l'oxyde et dans le métal sont données dans l'Encadré 1 (eq. II.1. 9-13).

Encadré 1 : expressions des flux dans le métal et dans l'oxyde.

Dans l'oxyde :

$$J_{Cr} = \frac{-(1+\alpha)}{\Omega_A} D_{Cr} \frac{\partial [Cr]}{\partial x} = -\frac{(1+\alpha)D_{Cr}}{(1+\gamma)\Omega_{ox}} \frac{\partial C_{Cr,cat}}{\partial x} \quad (II.1. 9) \text{ pour le sous- réseau cationique}$$

$$J_O = \frac{-(1+\alpha)}{\Omega_A} D_O \frac{\partial [O]}{\partial x} = -\frac{(1+\alpha)\gamma D_O}{(1+\gamma)\Omega_{ox}} \frac{\partial C_{O,an}}{\partial x} \quad (II.1. 10) \text{ pour le sous-réseau anionique}$$

Le flux de lacunes n'est pas explicitement calculé mais est donné par la relation suivante :

$$J_{V_X} = -J_X \quad (II.1. 11)$$

Dans le métal :

$$J_X = \frac{-D_X}{\Omega_A} \frac{\partial [X]}{\partial x} = -\frac{D_X}{\Omega_{met}} \frac{\partial C_{X,met}}{\partial x} \quad (II.1. 12)$$

Le flux de lacunes n'est pas explicitement calculé mais est donné par la relation suivante :

$$J_V = -J_{Ni} - J_{Cr} \quad (II.1. 13)$$

1.4. Calcul des concentrations d'après la deuxième loi de Fick.

1.4.a. Dans l'oxyde.

Les concentrations dans le système, hormis les concentrations d'interfaces, sont calculées à partir de la deuxième loi de Fick pour les espèces O, Ni, et Cr. Le calcul de concentration est donné dans l'oxyde selon l'équation (II.1. 14).

$$\frac{\partial C_{X,ox}}{\partial t} = - \frac{\partial J_{X,ox}}{\partial x} \quad (II.1. 14)$$

1.4.b. Evolution du nombre de sites dans le métal.

Dans le métal, le calcul des concentrations est plus complexe car les lacunes sont traitées comme une espèce non conservative. En effet, les lacunes peuvent être créées ou annihilées au sein du métal et à l'interface métal/oxyde. L'annihilation ainsi que la création des lacunes dans le métal font intervenir des défauts cristallins. Les défauts cristallins pris en compte sont les dislocations et sont caractérisés de façon quantitative par une densité ρ .

A l'interface métal/oxyde, une lacune est créée dans le métal et une lacune est annihilée dans l'oxyde lorsqu'un atome métallique est oxydé et quitte le réseau du métal pour rejoindre le réseau cationique de l'oxyde. L'annihilation de la lacune créée dans le métal ainsi formée peut se produire et se manifeste par la disparition du site métallique qui contenait la lacune. A l'interface métal/oxyde, cette annihilation correspond à une récession de l'interface, c'est-à-dire que celle-ci se déplace pour combler l'espace initialement occupé par la lacune.

La Figure II. 1 donne une représentation schématique du devenir d'une lacune cationique créée à l'interface métal/oxyde par oxydation d'un atome de métal : dans le cas (a) la lacune métallique est conservée et diffuse dans le substrat, il n'y a pas de récession de l'interface ; dans le cas (b), la lacune métallique est annihilée à l'interface métal/oxyde, il y a récession totale de l'interface.

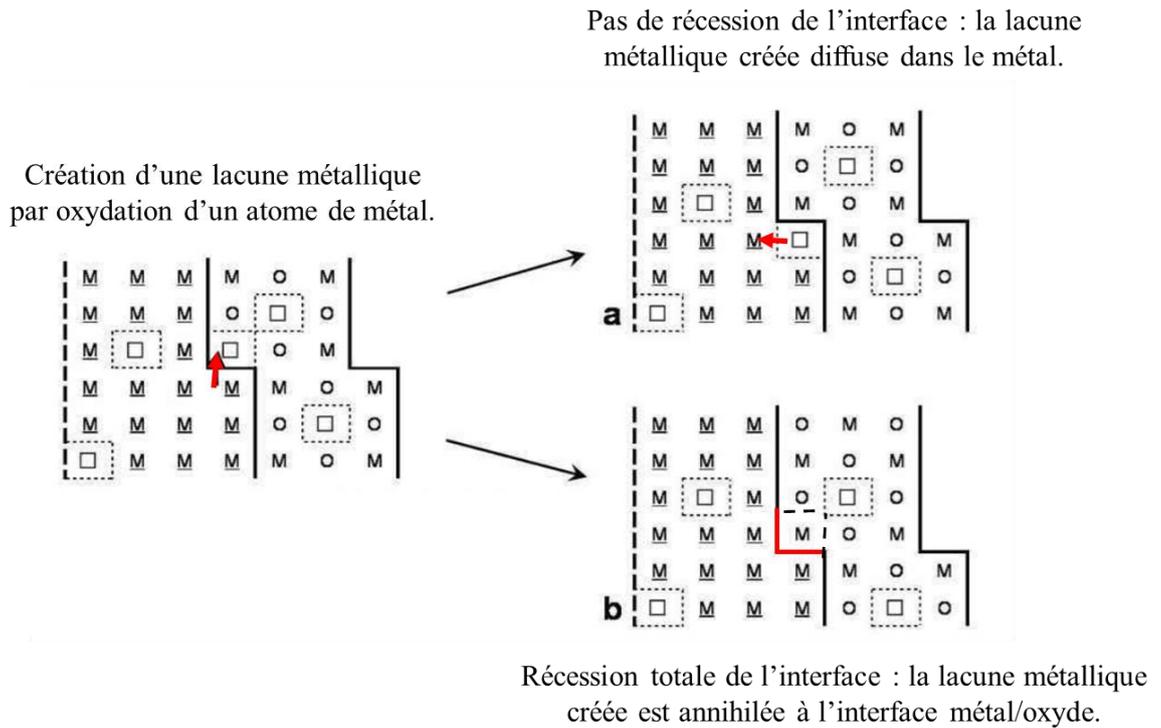


Figure II. 1 : représentation schématique du devenir d'une lacune métallique créée à l'interface métal/oxyde : (a) diffusion de la lacune dans le métal (pas de récession de l'interface), (b) annihilation de la lacune à l'interface métal/oxyde (récession totale de l'interface). Cette figure a été reprise et adaptée de la thèse de Bertrand [86].

Lorsque seulement une partie de la quantité totale de lacunes créées à l'interface métal/oxyde côté métal y est annihilée, l'autre partie des lacunes diffuse dans le métal, la récession de l'interface est alors décrite comme partielle. La récession partielle de l'interface est obtenue en considérant que les lacunes sont annihilées en partie sur des dislocations d'interface de type misfit et en partie dans le métal comme décrit ci-dessous.

Les phénomènes de création et annihilation de lacunes peuvent se produire par la montée de dislocations au sein du métal. Les lacunes sont annihilées (respectivement créées) lorsque leur concentration est supérieure (respectivement inférieure) à la concentration d'équilibre thermodynamique.

Dans le modèle EKINOX, l'évolution du nombre de sites de métal est calculée pour tenir compte de la création et de l'annihilation des lacunes. L'hypothèse de calcul faite dans EKINOX est que la cinétique d'annihilation des lacunes est fonction de la densité locale de dislocations et de la différence de concentration en lacunes par rapport à la concentration d'équilibre thermodynamique (eq. II.1. 15). Ainsi une variation du nombre de sites dans le métal s'identifie à la variation du nombre de lacunes éliminées :

$$\frac{\partial N_S^{met}}{\partial t} = -D_V \rho (C_V - C_{V,eq}) \quad (II.1. 15)$$

Les phénomènes de création et annihilation des lacunes ne sont pas forcément localisés exclusivement à l'interface métal/oxyde ou au sein du métal. Par exemple, des lacunes créées à l'interface métal/oxyde peuvent diffuser au sein du métal et être annihilées au sein du métal sur une dislocation.

1.4.c. Calcul des concentrations dans le métal.

Le calcul des concentrations d'espèces dans le métal est fait par la deuxième loi de Fick complétée par un terme d'évolution du nombre de sites de métal (eq. II.1. 16) afin de tenir compte des phénomènes de création et annihilation des lacunes.

$$\frac{\partial C_{X,met}}{\partial t} = - \overbrace{\frac{\partial J_{X,met}}{\partial x}}^{\text{apport ou départ d'espèce}} - \overbrace{\frac{C_{X,met}}{N_S^{met}} \frac{\partial N_S^{met}}{\partial t}}^{\text{changement du nombre de sites}} \quad (II.1. 16)$$

1.5. Résolution numérique des équations de calcul des concentrations et des flux.

Le code EKINOX résout les équations (II.1. 5), (II.1. 14) et (II.1. 16) par différences finies pour calculer les flux des espèces et leurs concentrations dans le système métal/oxyde. La Figure II. 2 représente le système métal/oxyde discrétisé, ainsi que le calcul des concentrations et des flux.

Ainsi, le système métal/oxyde est discrétisé en éléments d'espace appelés tranches dont la concentration est uniforme (Figure II. 2). La discrétisation du système métal/oxyde nécessite de définir des données d'entrée supplémentaires qui sont la taille de la boîte de simulation et l'épaisseur initiale des tranches $e_{tr,0}$.

Dans chaque tranche et à chaque pas de temps, les concentrations, les flux des espèces ainsi que l'épaisseur des tranches sont calculés à partir des équations discrétisées par différences finies explicites. Ces équations sont présentées dans la suite de cette partie.

Un algorithme de déplacement des interfaces permet de calculer l'épaississement de la couche d'oxyde ainsi que la récession du métal.

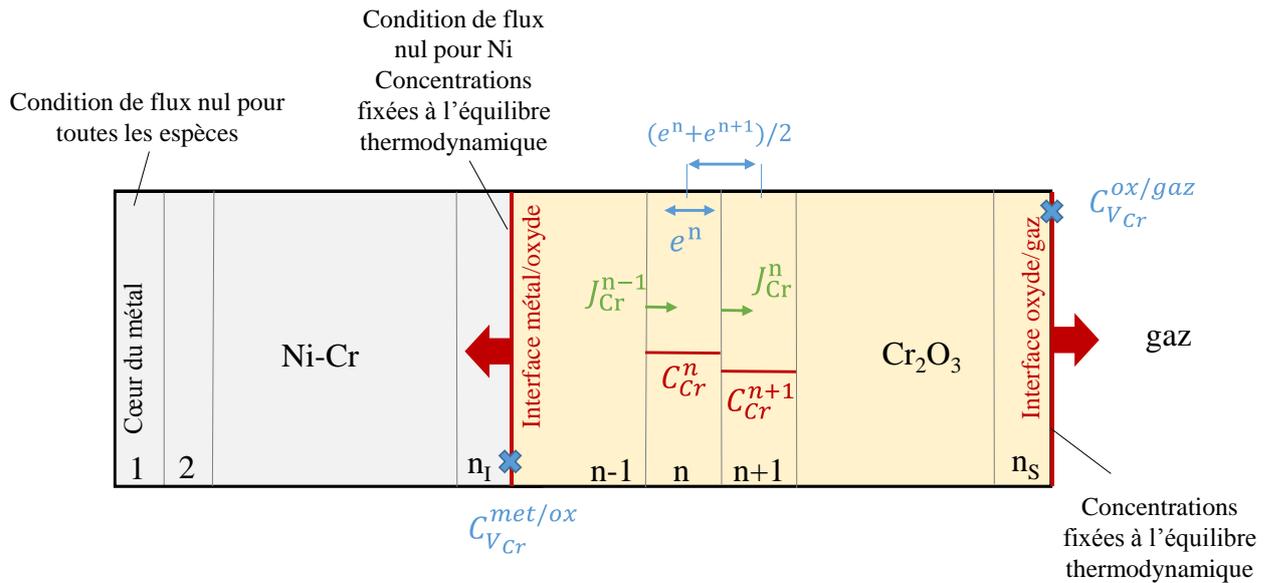


Figure II. 2 : principe de fonctionnement du code EKINOX Ni-Cr avec un calcul discrétisé des concentrations et des flux dans le système métal/oxyde.

1.5.a. Calcul des flux.

Dans le code EKINOX, les flux sont calculés à chaque pas de temps entre chaque tranche comme illustré Figure II. 2. Le flux J_X^{n-1} correspond au flux sortant de la tranche n-1 et entrant dans la tranche n. Le flux J_X^n correspond au flux sortant de la tranche n et entrant dans la tranche n+1 etc... Les flux sont des grandeurs algébriques. J est positif (respectivement négatif) lorsque le vecteur \vec{J} est orienté selon les numéros de tranches croissants (respectivement décroissants).

L'équation (II.1. 17) correspond à la résolution de l'équation (II.1. 5) par un algorithme de différences finies explicite et permet de calculer le flux de l'espèce X entre les tranches n et n+1. Cette équation de calcul des flux s'applique dans le métal, et dans l'oxyde pour chacun de ses sous-réseaux respectifs.

$$J_X^n(t) = - \frac{(1+\alpha)D_X^n(t)}{\Omega_A} \frac{C_X^{n+1}(t) - C_X^n(t)}{(e_{tr}^{n+1} + e_{tr}^n)/2} \quad (II.1. 17)$$

1.5.b. calcul des concentrations.

Dans l'oxyde, les concentrations sont calculées par intégration numérique de l'équation (II.1. 14) dans le temps selon un algorithme de différences finies explicites au premier ordre qui conduit à l'équation (II.1. 18).

$$C_{X,ox}^n(t + \Delta t) = C_{X,ox}^n(t) + \frac{J_{X,ox}^{n-1}(t) - J_{X,ox}^n(t)}{e^n} \Delta t \quad (II.1. 18)$$

Pour le calcul des concentrations dans le métal, il faut considérer la variation du nombre de sites de métal due aux phénomènes de création et annihilation de lacunes.

La variation du nombre de sites de métal s'écrit selon l'équation (II.1. 19) d'après l'algorithme de différences finies explicites.

$$\Delta N_S^{met}(t + \Delta t) = -\rho^n D_V^n(t)(C_V^n(t) - C_{V,eq}^n(t))\Delta t \quad (II.1. 19)$$

Le calcul des concentrations par différences finies explicites est alors exprimé selon l'équation (II.1. 20) en considérant la variation du nombre de sites de métal exprimé équation (II.1. 19).

$$C_{X,met}^n(t + \Delta t) = \frac{C_{X,met}^n(t)}{N_S^{met}} + \frac{J_{X,met}^{n-1}(t) - J_{X,met}^n(t)}{e_{tr}^n} \Delta t - C_{X,met}^n(t) \Delta N_S^{met}(t + \Delta t) \quad (II.1. 20)$$

Le nombre de sites de métal évolue en raison des phénomènes de création et annihilation de lacunes évoqués précédemment. Si le nombre de site d'une tranche diminue (respectivement augmente) par annihilation (respectivement création) de lacunes, l'épaisseur de la tranche diminue (respectivement augmente) et la concentration de l'espèce dans la tranche augmente (respectivement diminue).

1.6. Conditions aux limites.

Des conditions aux limites sont choisies aux extrémités du système métal/oxyde ainsi qu'à l'interface métal/oxyde.

1.6.a Conditions à l'interface métal/oxyde.

L'oxyde considéré dans le modèle EKINOX se compose de chrome et d'oxygène. On fait l'hypothèse que le nickel présent dans l'alliage ne diffuse pas dans la couche d'oxyde et reste dans le métal. Cette condition correspond à un flux nul de nickel par rapport au référentiel de l'interface métal/oxyde.

Du côté de l'oxyde, les concentrations en chrome, oxygène, lacunes de chrome et lacunes d'oxygène sont fixées et restent constantes au cours du calcul. Il s'agit de conditions aux limites de concentrations constantes ou conditions de Dirichlet. Ces valeurs de concentration sont des données d'entrée du modèle.

1.6.b. Conditions à l'interface oxyde/gaz.

A l'interface oxyde/gaz, toutes les concentrations sont considérées constantes et égales aux valeurs d'équilibre thermodynamique pour toutes les espèces et défauts. L'apport de matière dans la dernière tranche d'oxyde (en contact avec le gaz) conduit à la croissance de la tranche d'oxyde, mais ne modifie pas la concentration dans la tranche.

1.6.c. Condition au cœur du métal.

Au cœur du métal, une condition miroir impose un flux nul dans la première tranche de métal ($J_X^1 = 0$).

1.6.d. Conditions initiales.

Les concentrations initiales en espèce et en défauts sont des données d'entrée du modèle.

Les autres conditions initiales du code EKINOX sont la présence d'une épaisseur d'oxyde non nulle, ainsi que des profils de concentration en éléments métalliques dans l'alliage. Dans cette étude, les profils initiaux de concentrations en nickel et chrome sont toujours pris uniformes et égaux à la concentration à cœur de l'alliage, soit 33 at% et 67 at% respectivement, cependant d'autres profils de concentration peuvent être utilisés.

1.7. Adimensionnement des grandeurs du modèle numérique.

Dans le code EKINOX, les grandeurs physiques sont adimensionnées afin d'éviter les problèmes calculatoires liés à la manipulation de grandeurs très élevées ou très faibles. Les grandeurs adimensionnées sont le temps t^* , l'épaisseur des tranches d'oxyde e^{n*} , le coefficient de diffusion D_X^{n*} , et le volume par site Ω_A^* . Ces grandeurs adimensionnées (t^* , e^{n*} , et D_X^{n*}) sont calculées par rapport à des grandeurs de référence, τ , e_0^n , et D_{max} . Le volume par site Ω_A est pris égal à 1 dans le métal, égal au PBR dans l'oxyde (0,8 pour CrO_γ correspondant à PBR $(Cr_2O_3)/(1+\gamma)$). Les concentrations calculées dans EKINOX sont des fractions de sites, elles sont donc déjà adimensionnées.

D_{max} correspond au coefficient de diffusion de l'espèce diffusant le plus rapidement dans le système. La grandeur d'espace de référence est prise égale à l'épaisseur initiale d'une tranche e_0^n . Le temps de référence τ est calculé selon la relation (II.1. 21).

$$\tau = \frac{e_0^{n2}}{D_{max}} \quad (II.1. 21)$$

Ces grandeurs adimensionnées ont été choisies pour la résolution par différences finies explicites. Ces choix engendrent des problématiques de temps de calculs importants car le pas de calcul est très faible.

Les grandeurs adimensionnées sont calculées à l'aide des grandeurs de référence selon les équations (II.1. 22-24).

$$t^* = \frac{t}{\tau} \quad (II.1. 22)$$

$$e_{tr}^{n*} = \frac{e_{tr}^n}{e_{tr,0}^n} \quad (II.1. 23)$$

$$D_X^* = \frac{D_X}{D_{max}} \quad (II.1. 24)$$

Une condition de stabilité permet de garantir un calcul correct des flux et concentrations dans le système : $\frac{D_{max}dt}{e_0^2} \leq \frac{1}{2}$.

Cette condition de stabilité amène à un pas de temps maximal de : $dt \leq \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{D_{max}}$

Pour les calculs de cette étude, la diffusion des lacunes métalliques n'a pas été calculée, le coefficient de diffusion maximal D_{max} considéré dans le système est le coefficient de diffusion effectif du chrome dans l'oxyde. Ce choix a permis de réduire considérablement le temps de calcul. Pour un système contenant initialement 803 tranches, avec un D_{max} de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, une simulation de 200 h correspond à 10^6 itérations et 1 h de calcul environ.

1.8. Algorithme de déplacement des interfaces [89].

Au cours de l'oxydation du métal, il se produit une diminution du nombre de sites de métal (dans la dernière tranche de métal n_I) lorsqu'il y a récession de l'interface métal/oxyde. Il se produit également une augmentation du nombre de sites d'oxyde, au niveau de la première tranche d'oxyde n_{I+1} dans le cas d'une croissance anionique, et au niveau de la dernière tranche d'oxyde n_S dans le cas d'une croissance cationique. L'annihilation ou la création de lacunes dans le métal peut aussi faire varier l'épaisseur des tranches de métal.

Afin de maintenir une épaisseur de tranche aussi uniforme et constante que possible dans tout le système, le nombre de tranches et les numéros de tranches sont recalculés, dans le métal et dans l'oxyde.

Dans le métal :

Lorsque $e_{tr}^n < \frac{e_{tr,0}^n}{2}$ les tranches n et $n-1$ fusionnent. La nouvelle épaisseur de tranche correspond alors à la somme des deux tranches fusionnées et la concentration est recalculée comme une moyenne des deux concentrations des tranches initiales pondérée par leurs

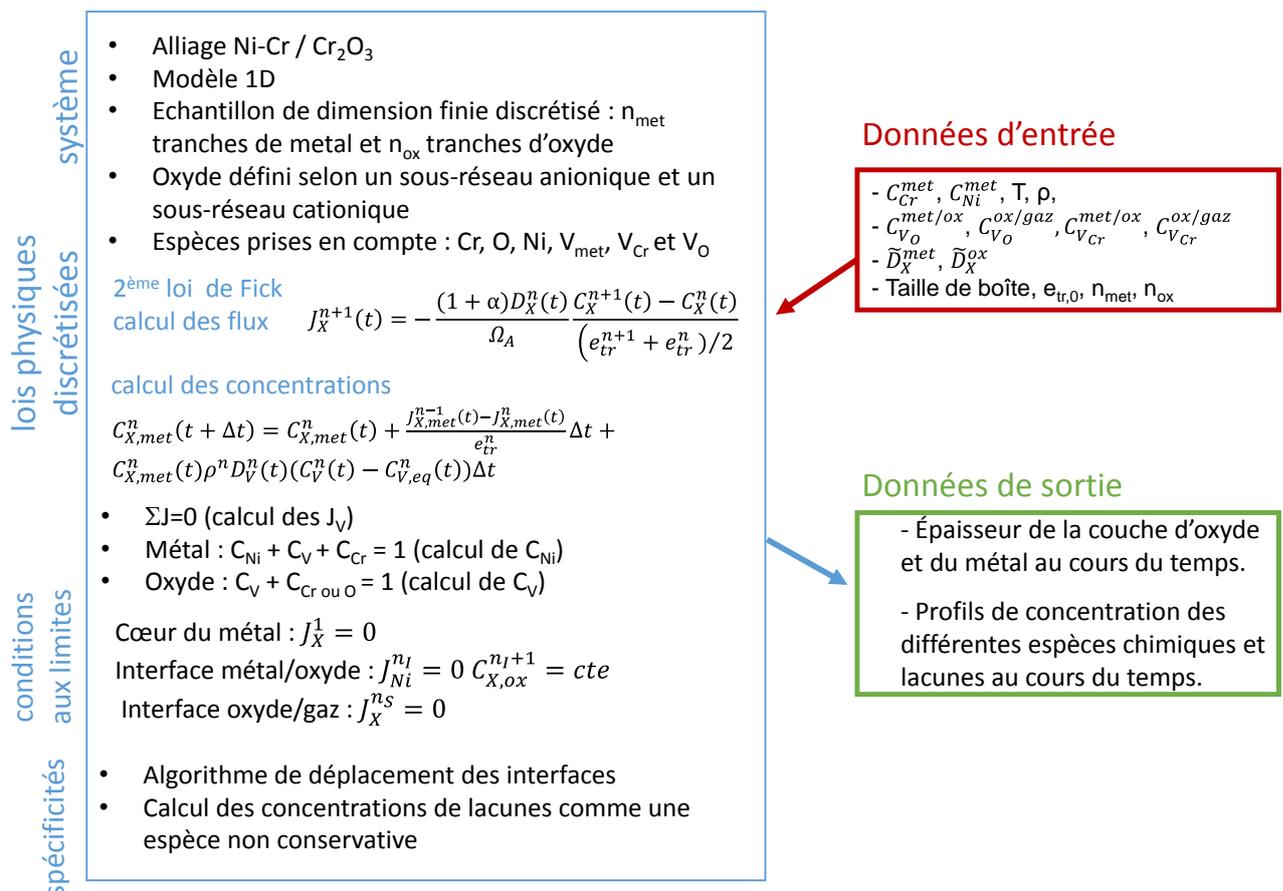
épaisseurs respectives. Tous les numéros de tranches supérieurs à n sont alors décrémentés de 1. Le métal qui comptait initialement n_{met} tranches n'en compte plus que $n_{met}-1$.

Dans l'oxyde:

Lorsque $e_{tr}^n > 1,5e_{tr,0}^n$ la tranche n est coupée en deux tranches. Les numéros des tranches sont alors incrémentés de 1 sur toutes les tranches au-delà de n. La nouvelle tranche n prend l'épaisseur $\frac{e_{tr,0}^n}{2} + \varepsilon$, et la nouvelle tranche n-1 prend l'épaisseur $e_{tr,0}^n$. La concentration de la tranche initiale n est maintenue dans les deux nouvelles tranches n et n+1. L'oxyde qui contenait initialement n_{ox} tranches en compte $n_{ox}+1$ après séparation.

L'algorithme de déplacement des interfaces est issu des travaux de Desgranges [89] où il est largement détaillé. D'autres versions du modèle EKINOX font intervenir des algorithmes de déplacement des interfaces correspondant à des changements de phases [87][8]. Dans ce cas, la description du déplacement des interfaces est plus complexe.

1.9. Schéma récapitulatif du fonctionnement du modèle EKINOX.



2. Matériau.

2.1. Composition du matériau d'étude.

Le matériau d'étude est un alliage Ni-30Cr élaboré par la société Ugine-Savoie Imphy en 2005. La composition de ce matériau est donnée Tableau II. 1. Le certificat fournisseur donne les résultats d'analyses de composition d'un prélèvement en pied de lingot. Le pied de lingot est situé en partie basse de la lingotière et se solidifie en premier lors du refroidissement du lingot.

L'analyse donnée par le fournisseur est complétée par une analyse de composition par spectrométrie optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et par une analyse par spectroscopie de masse à décharge lumineuse (GDMS) afin de déterminer les teneurs en impuretés de l'alliage (Tableau II. 1). Les éléments C et N ne sont pas donnés par l'analyse GDMS en raison d'un risque élevé de contamination par l'atmosphère. La composition en éléments d'alliages principaux correspond environ à 67 at% de Ni et 33 at% de Cr.

Tableau II. 1 : compositions de l'alliage d'étude données par la société Ugine-Savoie Imphy, par analyse ICP-OES, et analyse des impuretés par GDMS.

Elément	Concentration donnée par le fournisseur (% massique)	Concentrations obtenues par analyse ICP-OES (% massique)	Concentrations en impuretés obtenues par analyse GDMS (ppm en masse)
Ni	69,15	69,85	
Cr	30,35 (mass%) 32,70 (at%)	29,95 (mass %) 32,28 (at%)	
C	0,002		
S	0,0009		15
N	0,01		
Si	0,1		450
Fe	0,25		350
B			0,85
Na			0,09
Mg			0,02
Al			0,7794
P			13
Ca			0,2
Ti			0,25
V			4,5
Mn			25
Co			0,6
Cu			5,3
Zn			1,5
Mo			2,2
Pb			0,25

2.2. Mise en forme des échantillons.

Les échantillons ont été prélevés dans un lingot brut de coulée dont la microstructure n'est pas homogène. Afin d'obtenir une microstructure contrôlée homogène, reproductible, et adaptée aux essais d'oxydation un traitement thermomécanique comprenant plusieurs étapes de mise en forme a été appliqué à l'alliage. Ces différentes étapes sont détaillées dans le

Tableau II. 2. Les analyses chimiques données ci-dessus ont été réalisées après les étapes de mise en forme des échantillons.

Tableau II. 2 : étapes de préparation des échantillons.

N° d'étape	Opération	But
1	prélèvement d'une tranche dans le lingot d'alliage modèle Ni-30Cr	obtention d'une portion de matériau facilement manipulable et adaptée à l'étape suivante de laminage
2	laminage de la plaque à 60% de déformation	- introduction de déformations pour engendrer la recristallisation lors du recuit - obtention d'une épaisseur de plaque légèrement supérieure à 1 mm
3	découpe de la plaque laminée en coupons 10 x 15 mm ² ou 10 x 30 mm ²	mise en forme des échantillons
4	pressage à froid des plaquettes avec une charge d'une tonne	correction des défauts de rectitude des échantillons introduits par l'étape de laminage
5	recuit sous vide 17 h à 1150 °C	recristallisation des plaquettes afin d'obtenir une microstructure homogène reproductible et contrôlée
6	perçage des plaquettes	possibilité d'accroche pour les essais en thermobalance
7	polissage des échantillons papiers SiC 800, 1200, suspension diamantée 9 µm, 3 µm, 1 µm et ¼ µm	contrôle de l'état de surface

Les échantillons utilisés dans cette étude sont usinés sous forme de plaquettes percées dont les dimensions types en mm³ de (30 x 10 x 1) ou (15 x 10 x 1) sont adaptées pour des essais d'oxydation en thermobalance. Le prélèvement des échantillons par rapport à la direction de laminage est repéré selon la Figure II. 3.

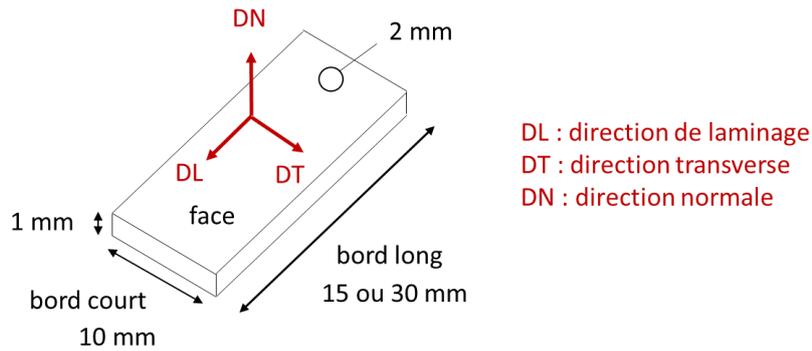


Figure II. 3 : schéma de prélèvement des échantillons par rapport à la direction de laminage.

2.3. Microstructure de l'alliage d'étude après la mise en forme des échantillons.

La microstructure des échantillons a été observée par microscopie optique pour mesurer la taille des grains selon les trois directions des échantillons. Afin de révéler la microstructure, une attaque chimique à l'eau régale (1/3 en volume de H₂O, 1/3 en volume de HCl concentré à 37% massique, 1/3 en volume de HNO₃ concentré à 52,5% massique) a été réalisée sur un échantillon pendant une durée de 1 min environ. Les micrographies correspondant à la face, au bord court et au bord long sont présentées Figure II. 4 et Figure II. 5.

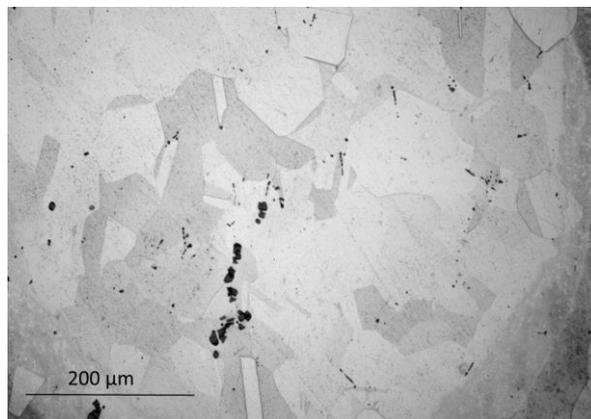


Figure II. 4 : microstructure des échantillons Ni-30Cr sur la face (plan DL, DT repéré Figure II. 3).

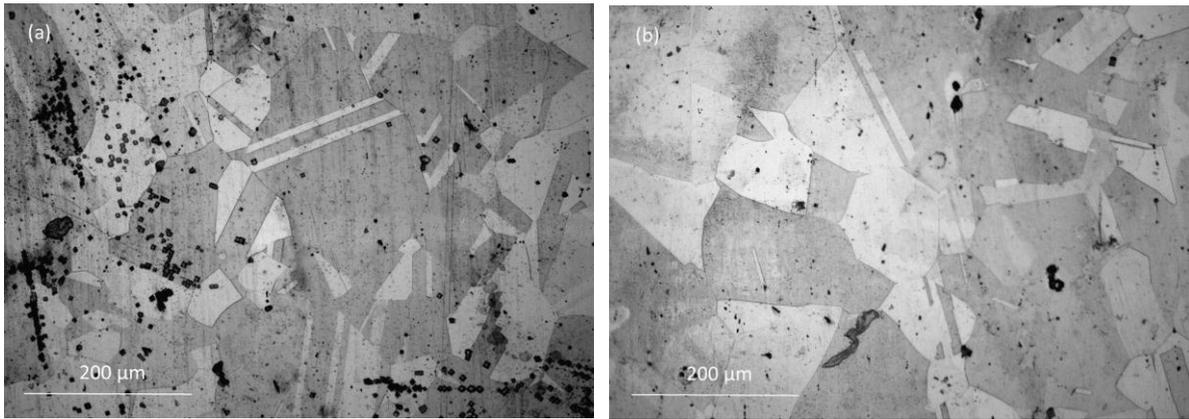


Figure II. 5 : microstructure des échantillons Ni-30Cr (a) sur le bord-court (plan DN, DT repéré Figure II. 3) et (b) sur le bord-long (plan DN, DL repéré Figure II. 3).

Les tailles de grains ont été mesurées à partir de micrographies telles que celles présentées Figure II. 4 et Figure II. 5 à l'aide du logiciel de traitement d'image Image J. Afin de mesurer les tailles de grains de façon représentative, une grille a été appliquée sur chaque image. La mesure des grains a été effectuée dans leur plus grande dimension pour les grains qui interceptaient les lignes horizontales de la grille. Les mesures de tailles de grains ont été effectuées au moins sur trois micrographies pour chaque direction d'échantillon. Les résultats de mesure de tailles de grains obtenus sur les échantillons de Ni-30Cr à l'issue du traitement thermomécanique décrit

Tableau II. 2 sont données Tableau II. 3.

Tableau II. 3 : taille de grain moyenne, écart type et médiane pour les trois facettes d'un échantillon Ni-30Cr.

	face (DL, DT)	bord-long (DN, DL)	bord-court (DN, DT)
taille de grain moyenne (μm)	67	65	93
écart type (μm)	39	33	44
médiane (μm)	61	57	90

La microstructure de l'alliage Ni-30Cr est uniforme sur la face et le bord-long (Figure II. 4, Figure II. 5, et Tableau II. 3). La taille de grain sur le bord-court est supérieure d'un facteur 1,5 environ sur la moyenne et la médiane, cependant l'écart type reste important sur l'ensemble des mesures (Figure II. 4, Figure II. 5, et Tableau II. 3). La taille de grain est d'environ 70 μm (Tableau II. 3). Les grains d'alliage ont une morphologie équiaxe et présentent des macles (Figure II. 4 et Figure II. 5).

Les faces d'échantillon de dimension 10 x 30 mm² contiennent 80000 grains environ, les faces d'échantillon 10 x 15 mm contiennent 40000 grains environ.

3. Thermogravimétrie et conditions d'essais d'oxydation.

Les essais d'oxydation ont été réalisés en majorité par thermogravimétrie à l'aide de thermobalances symétriques Setaram TAG 24® dont la limite de détection de prise de masse est de 0,1 µg et la précision de 5 µg. La technique de thermogravimétrie est présentée en annexe 3.

3.1. Conditions expérimentales.

Les conditions expérimentales ont été choisies à la lumière des données bibliographiques afin de mettre en évidence le régime transitoire d'oxydation menant à la croissance d'une couche de chromine sur un alliage binaire Ni-Cr. Les paramètres expérimentaux choisis pour l'étude sont donnés Tableau II. 4.

Tableau II. 4 : paramètres expérimentaux choisis pour les essais d'oxydation par thermogravimétrie.

Paramètre expérimental	Valeur	Justification
teneur en chrome de l'alliage	30 % mass (33 % at)	- alliage modèle étudié dans la littérature - teneur en Cr suffisante pour la formation de chromine
température d'oxydation	700 °C	compromis entre une cinétique d'oxydation rapide, facile à mesurer, et une durée de régime transitoire étendue pour pouvoir mettre en œuvre une caractérisation de la microstructure de l'oxyde durant le régime transitoire
atmosphère oxydante Ar U $p_{O_2} = 10^{-5}$ atm	10^{-5} à 10^{-4} atm	pression partielle en O ₂ assez faible pour ne pas former d'oxyde de nickel NiO
préparation de surface des échantillons	polissage miroir jusqu'au ¼ µm	- contrôle et reproductibilité de l'état de surface - faible densité de dislocations

Le gaz oxydant utilisé dans cette étude est de l'argon technique de qualité industrielle (Ar-U). Ce gaz contient des impuretés, dont du dioxygène à une teneur de 10 ppm, équivalent à une pression de 10^{-5} atm environ. Le débit de gaz injecté est mesuré en sortie de la thermobalance avec un débitmètre à bille. Dans cette étude, les essais d'oxydation sont réalisés avec deux débits, 2 L/h soit 1L/h par four pour le faible débit et 10 L/h et 5L/h par four pour le fort débit.

Le choix de la rampe de chauffage est un compromis entre rapidité de montée et non dépassement de la température de palier fixée à 700 °C. Une première montée en température rapide est effectuée avec une consigne de 60 °C.min⁻¹ jusqu'à 670 °C, suivie d'une rampe plus lente avec une consigne de 10 °C.min⁻¹. La température de palier atteinte est de 700 °C. La rampe de montée en température dure au total environ 14 min. Le plateau dure 30 min à 50 h selon les essais et la vitesse de refroidissement de consigne est de 60 °C.min⁻¹. Cette vitesse de

refroidissement est trop rapide pour le système, le refroidissement est limité par l'inertie thermique des fours. D'après les enregistrements, la vitesse globale de refroidissement est d'environ $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (le refroidissement est plus rapide à haute température et plus lent lorsque la température des fours avoisine la température ambiante).

La programmation en température est schématisée Figure II. 6.

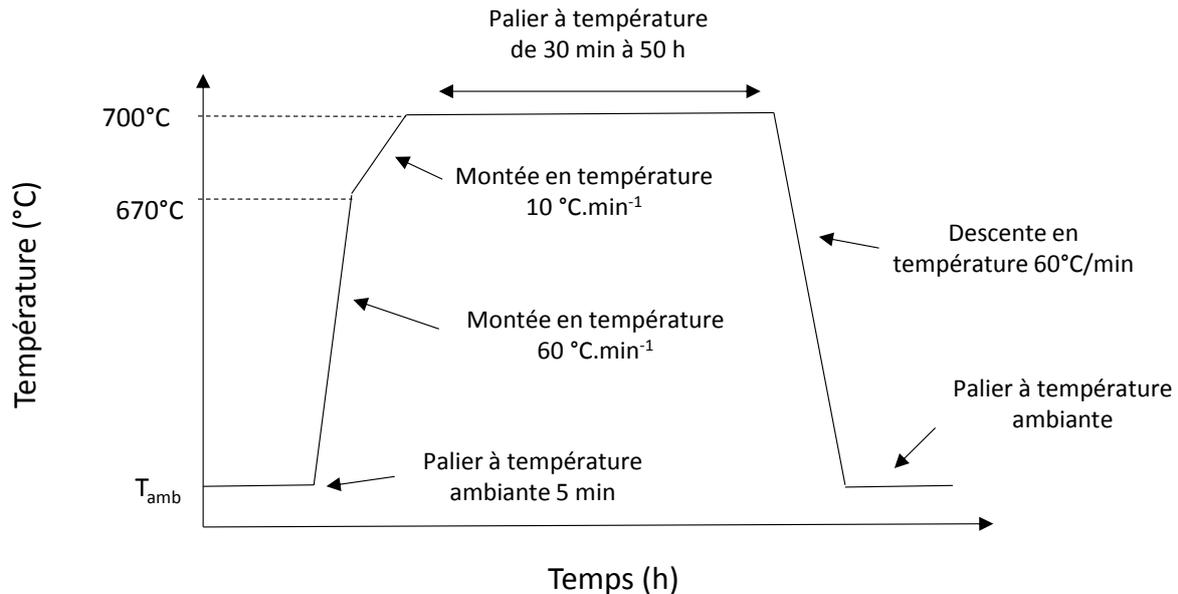


Figure II. 6 : programmation en température de la thermobalance lors des essais d'oxydation.

La température du bain thermostaté pour le contrôle du refroidissement a été fixée à 28°C . Avant chaque essai, un équilibrage est réalisé entre $-0,5$ et $0,5$ mg. A la suite de l'équilibrage, une mise sous vide de la thermobalance est effectuée par pompage pour une durée minimale de 45 min. Le but de cette étape est d'évacuer l'air entré dans la thermobalance lors des étapes de mise en place de l'échantillon et d'équilibrage. A la fin du pompage, la pression interne dans la thermobalance est de l'ordre de 10^{-1} mbar. Une étape de stabilisation (suivie de prise de masse sans chauffage) d'une durée minimale de 12 h permet de stabiliser le signal de prise de masse avant de débiter l'essai d'oxydation.

3.2. Suivi de la pression partielle en dioxygène au cours des essais d'oxydation.

La cinétique d'oxydation peut fortement dépendre de la pression partielle en dioxygène. La mesure de cette pression partielle est donc un point capital de cette expérimentation.

Un suivi de la teneur en dioxygène est donc réalisé au cours des essais au moyen de deux sondes à oxygène Setnag micropoas®, l'une placée *in situ* quelques millimètres en dessous de l'échantillon, et l'autre placée en sortie de la thermobalance, où les débits des deux fours se rejoignent. Le montage expérimental est schématisé Figure II. 7.

La mesure de la pO_2 par sonde à oxygène s'effectue par la mesure d'une différence de potentiel entre deux fils de platine séparés par un électrolyte solide composé de zirconite yttrée. Ces sondes fonctionnent à une température supérieure à 450 °C environ. Le principe de fonctionnement de ces sondes est présenté en annexe 4.

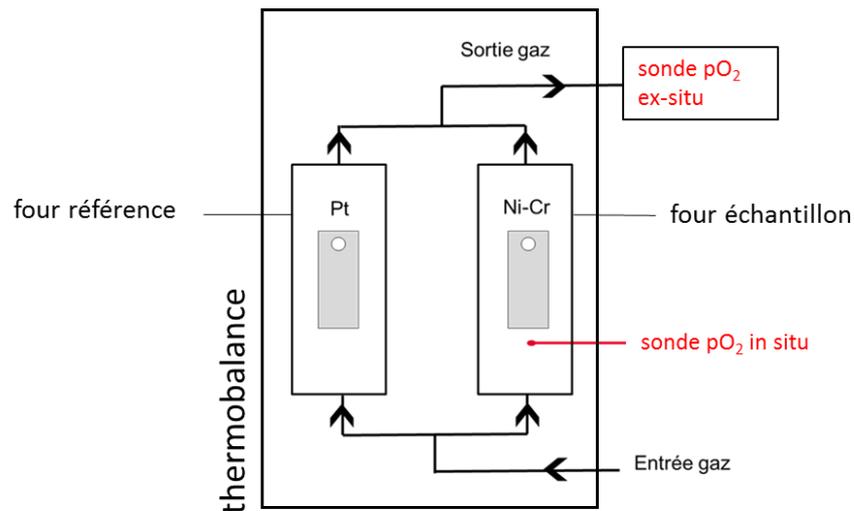


Figure II. 7 : schéma du montage des essais d'oxydation avec suivi de la pression partielle de dioxygène.

La sonde placée *in situ* (Figure II. 7) fournit une mesure au plus proche de l'échantillon et sans décalage temporel avec le signal de prise de masse. Cette sonde présente néanmoins le désavantage de ne fournir des mesures de pression de dioxygène que lorsque la thermobalance est en température, au-dessus de 500 °C, car le chauffage nécessaire au fonctionnement de la sonde est assuré par le four tubulaire de la thermobalance.

La mesure de pression partielle en dioxygène *ex situ*, en sortie de la thermobalance (Figure II. 7) est assurée par un appareil Setnag Jok'air® associant une sonde à oxygène micropoas® et un système de chauffage autonome. La mesure de pression de dioxygène peut alors être réalisée indépendamment de la température de la thermobalance, notamment pendant les étapes de chauffage et refroidissement de la thermobalance. Le suivi de pression de dioxygène en sortie de thermobalance présente les inconvénients d'être en décalage temporel avec le signal de prise de masse, d'une part, et d'être soumis à un effet de dilution dû au mélange des flux gazeux issus du four échantillon et du four référence, d'autre part (Figure II. 7).

Pour certains essais d'oxydation, un spectromètre de masse Pfeiffer Vacuum Omnistar® est couplé à la thermobalance et permet d'analyser la nature des gaz dans l'enceinte de la thermobalance par le biais d'un capillaire thermostaté.

4. Techniques de caractérisations et d'analyses.

Le travail expérimental mené durant cette thèse a fait appel à différents techniques de caractérisation et d'analyse. Les appareils utilisés sont cités ci-dessous :

-Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) :

Les analyses SIMS ont été réalisées par François Jomard au GeMaC à l'université de Versailles Saint Quentin en Yvelines sur un appareil IMS mass spectrometer 7f Cameca®.

-Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) :

Les analyses XPS ont été réalisées par Frédéric Miserque au CEA Saclay au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse du SCCME sur un appareil Thermo Fisher Escalab 250 Xi®. La source X utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium d'une énergie de 186,6 eV.

-Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) :

Les analyses SDL ont été réalisées par Michel Tabarant au CEA Saclay au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire du SEARS sur un appareil Horiba Scientific Profiler 2.

-Spectrométrie optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) :

L'analyse ICP-OES de composition de l'alliage d'étude a été réalisée par Michel Tabarant au CEA Saclay au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire du SEARS sur un appareil Perkin Elmer – Optima 8300Vd.

-Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS) :

L'analyse GDMS des éléments d'impuretés de l'alliage d'étude a été réalisée par Michel Tabarant au CEA Saclay au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire du SEARS sur un appareil Thermo Scientific – Element GD Plus.

-Diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD) :

Une partie des analyses EBSD a été réalisée par Françoise Barcelo au CEA Saclay au Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux du SRMA sur un MEB JEOL 7001F à l'aide du logiciel d'acquisition Bruker Esprit version 2.1, d'un détecteur EBSD e-flash et du logiciel d'exploitation hkl Channel 5 version 5.11.

Une autre partie des analyses EBSD a été réalisée par Arnaud Proietti au centre MicroCaractérisation Raimond Castaing à Toulouse sur un appareil MEB à effet de champ (FEG) JEOL JSM 7100F TTLS LV - EDS/EBSD. Il est adapté à l'analyse chimique et cristallographique grâce à son fort courant de sonde (jusqu'à 600 nA). Il est équipé d'un spectromètre EDS SDD couplé à un système EBSD HKL, et d'un détecteur EBSD AZtec HKL Advanced Nordlys Nano équipé de 4 détecteurs FSD couplé à l'EDS.

-Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Une première partie des observations MEB a été réalisée au CEA Saclay, au SCCME sur un MEB-FEG Gemini Ultra 55 Zeiss avec l'aide de Kevin Ginestar, Marie Fenart, et Sophie Bosonnet. Une seconde partie de ces observations a été réalisée au CEA Saclay au Service de Recherche Métallurgie Physique avec l'aide de Patrick Bonnaillie sur un MEB-FEG Zeiss 1525 à colonne Gemini. Enfin, des observations complémentaires ont été réalisées par Djar Oquab à Toulouse, sur un MEB LEO 435 VP du CIRIMAT, et sur un MEB-FIB Hélios NanoLab 600 I société FEI du centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing.

-Photoélectrochimie (PEC) :

Les mesures PEC ont été réalisées au SiMAP de Grenoble par Yves Wouters et Laurence Latu-Romain. Le potentiel électrique a été mesuré en fonction de l'énergie lumineuse sur une gamme d'énergie allant de 2 à 6,2 eV avec un pas de 3.10^{-3} eV. L'électrode de référence utilisée pour les mesures de potentiel est une électrode mercure/sulfure mercurieux avec un potentiel d'abandon de + 0,650 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

-Microscope électronique à balayage équipé d'un faisceau d'ions focalisés (MEB-FIB) :

Les observations au microscope électronique en transmission ont nécessité la préparation de lames minces réalisées par Claudie Josse au centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing de Toulouse sur un appareil MEB-FIB Hélios NanoLab 600 I société FEI.

-Microscopie électronique à transmission (MET) :

Les observations MET ont été réalisées par Alessandro Pugliara au centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing de Toulouse sur un appareil MET JEOL 2100F EDS équipé pour l'analyse EDX : SDD Bruker (détection d'éléments légers, résolution 127 eV).

Chapitre III : Modélisation des cinétiques d'oxydation avec prise en compte des courts-circuits de diffusion dans la couche d'oxyde.

L'objectif de ce chapitre est de prendre en compte des évolutions de microstructures de couche d'oxyde dans la modélisation des cinétiques d'oxydation et d'utiliser cette modélisation pour mieux comprendre l'influence de ces microstructures sur les cinétiques d'oxydation. Ce travail est mené à bien à l'aide de modèles analytiques et du code EKINOX. Plusieurs modèles analytiques existent pour décrire les cinétiques d'oxydations [70,74,76,77,79,80,90]. Ces modèles ont été présentés dans la dernière partie du chapitre bibliographique. Certains d'entre eux prennent en compte les courts-circuits de diffusion au sein de la couche d'oxyde et l'évolution de leur proportion au cours du temps. Les hypothèses faites par ces modèles concernant l'évolution de la proportion des courts-circuits sont assez simples, alors que des microstructures complexes ont été observées expérimentalement pour la chromine [28,35]. Par exemple Zurek *et al.* [28] observent une évolution de taille de grains dans l'épaisseur de la chromine, Latu-Romain *et al.* [35] observent une structure duplexe de chromine constituée d'une couche interne à grains équiaxes et d'une couche externe à grains colonnaires.

Au vu de ces microstructures complexes, il semble pertinent de vouloir décrire une évolution de la taille des grains d'oxyde à la fois dans l'espace et au cours du temps, de façon à prendre en compte des évolutions plus réalistes de microstructures des couches d'oxyde.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux modèles analytiques de cinétique d'oxydation élaborés pour des cas simples d'évolutions de microstructure de la couche d'oxyde. Les modifications apportées au code EKINOX pour représenter des évolutions de microstructure, les données d'entrée de modélisation et la validation du modèle numérique font l'objet de la deuxième partie. Une troisième partie présente et discute les cinétiques d'oxydation modélisées pour différentes hypothèses d'évolution de taille de grain. Une étude paramétrique sur la vitesse de croissance des grains est présentée en quatrième partie. La cinquième partie est consacrée à l'extrapolation des cinétiques d'oxydation modélisées dans l'étude paramétrique. Enfin, une dernière partie résume et conclut le chapitre.

Liste des symboles

L'ensemble des symboles utilisés dans cette partie est explicité ci-dessous.

Liste des symboles :

e : épaisseur de couche d'oxyde (cm).

e_0 : épaisseur de couche d'oxyde au temps initial t_0 (cm).

C : concentration en espèce diffusante (fraction de sites atomiques)

\tilde{D}_{eff} : coefficient de diffusion chimique effectif ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

\tilde{D}_{ig} : coefficient de diffusion chimique dans les joints de grains ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

\tilde{D}_{vol} : coefficient de diffusion chimique en volume ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

f : proportion surfacique de joints de grains dans la couche d'oxyde (sans dimension).

g : taille de grains, g_0 taille de grains au temps initial t_0 , $g_{(30)}$ taille de grains après 30 h d'oxydation, $g_{(165)}$ taille de grains après 165 h d'oxydation (cm).

g_1 : taille de grains à l'interface métal/oxyde utilisée pour la description du gradient de taille de grains, $g_{1,(0)}$ taille de grains g_1 à l'instant initial t_0 , $g_{1,(30)}$ taille de grains après g_1 après 30 h d'oxydation, $g_{1,(165)}$ taille de grains g_1 après 165 h d'oxydation (cm).

g_2 : taille de grains à l'interface oxyde/gaz utilisé pour la description du gradient de taille de grains $g_{2,(0)}$ taille de grains g_2 à l'instant initial t_0 , $g_{2,(30)}$ taille de grains g_2 après 30h d'oxydation, $g_{2,(165)}$ taille de grains g_2 après 165 h d'oxydation (cm).

k_g : paramètre cinétique pour la croissance parabolique des grains ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

k_g^{tr} valeur de k_g de transition entre une cinétique d'oxydation à tendance plutôt parabolique et une cinétique d'oxydation à tendance plutôt en puissance $1/4$ du temps ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

k_h : paramètre cinétique pour la croissance cubique des grains ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

k_h^{tr} valeur de k_h de transition entre une cinétique d'oxydation à tendance plutôt parabolique et une cinétique d'oxydation à tendance plutôt cubique ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

k_l : constante cinétique linéaire de la couche d'oxyde ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

k_p : constante cinétique parabolique de la couche d'oxyde ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

$k_{p,\text{eff}}$: constante parabolique effective de la couche d'oxyde tenant compte de la diffusion par le volume et les joints de grains ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

$k_{p,l}$: constante parabolique instantanée de la couche d'oxyde ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

$k_{p,\text{vol}}$: constante parabolique de la couche d'oxyde tenant compte uniquement de la diffusion par le volume ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

t : temps, t_0 temps initial (s).

x : position dans la couche d'oxyde par rapport à l'interface métal/oxyde (cm).

$X_I^{A/B}$: concentration en interstitiels à l'interface entre les milieux A et B (fraction atomique).

$X_V^{A/B}$: concentration en lacunes à l'interface entre les milieux A et B (fraction atomique).

ΔX_V : différence de concentration en lacunes entre les deux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz de la couche d'oxyde (fraction atomique).

y : position normalisée dans la couche d'oxyde définie comme x/e (sans dimension).

2δ : épaisseur de joint de grains (cm) (estimée à 10^{-7} cm).

Ω : volume molaire de l'oxyde ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

1. Modèles analytiques de croissance d'une couche d'oxyde considérant une évolution de microstructure.

Les modèles analytiques proposés dans cette étude correspondent à des hypothèses simples de croissance de taille de grains en supposant une taille uniforme dans l'ensemble de la couche d'oxyde. Deux lois de croissance de grains déjà proposées dans la littérature sont considérées [74,75] : une croissance parabolique et une croissance cubique. Enfin l'hypothèse d'une taille de grains homogène dans la couche étant très restrictive, le cas d'un gradient de taille de grains au sein de la couche d'oxyde est également considéré.

1.1 Croissance parabolique des grains d'oxyde.

Perrow *et al.* [74] proposent un modèle de cinétique d'oxydation pour lequel la diffusion par les joints de grains de l'oxyde et la croissance des grains selon une loi parabolique sont prises en compte. Ce modèle est présenté dans la partie bibliographique ; la démarche adoptée par les auteurs est cependant rappelée ci-dessous.

Les auteurs proposent une croissance des grains d'oxyde selon une loi parabolique donnée par l'équation (III.1. 1).

$$g^2(t) = k_g(t - t_0) + g_0^2 \quad (III.1. 1)$$

Le paramètre f est calculé selon l'expression (III.1. 2) et correspond à la fraction surfacique de joints de grains dans l'oxyde. L'expression varie selon la géométrie de grains considérée. Ici, il s'agit de grains équiaxes.

$$f = \frac{2\delta}{g(t)} \quad (III.1. 2)$$

Dans un deuxième temps, un coefficient de diffusion effectif est calculé, à l'aide de la loi de Hart (eq. I.6. 2), en tenant compte de l'évolution de taille de grains :

$$\tilde{D}_{eff} = \tilde{D}_{vol}(1 - f) + \tilde{D}_{jg}f \quad (I.6. 2)$$

La constante cinétique k_p peut ensuite être exprimée à l'aide du coefficient de diffusion effectif, selon l'expression (III.1. 3) elle est alors appelée $k_{p,eff}$.

$$k_{p,eff} = 2\Omega\tilde{D}_{eff}\Delta C \quad (III.1. 3)$$

Afin de déterminer la cinétique d'oxydation, il est nécessaire d'intégrer la loi de vitesse donnée ci-dessous (eq. III.1. 4).

$$\frac{de}{dt} = -\Omega\tilde{D}_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{k_{p,eff}}{2e} \quad (III.1. 4)$$

Dans ce modèle, les auteurs font l'approximation suivante : $\tilde{D}_{vol}(1 - f) \approx \tilde{D}_{vol}$ afin de simplifier l'expression analytique. Cependant, le domaine d'application du modèle peut être étendu sans cette approximation. Finalement, la cinétique d'oxydation correspondant à une

croissance parabolique des grains d'oxyde est donnée équation (III.1. 5) en prenant le couple (e_0, t_0) comme conditions initiales.

$$e^2 = k_{p,vol} \left[\underbrace{(t - t_0)}_{\text{Cinétique tenant compte seulement de la diffusion en volume}} + \underbrace{\frac{4\delta}{k_g} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}} - 1 \right) \left(\sqrt{k_g t + g_0^2} - \sqrt{k_g t_0 + g_0^2} \right)}_{\text{Correction pour prendre en compte la diffusion par les joints de grains}} \right] + e_0^2 \quad (III.1. 5)$$

La constante parabolique instantanée peut alors être exprimée selon l'expression suivante (eq. III.1. 6).

$$k_{p,I} = 2e \frac{de}{dt} = k_{p,vol} \left(1 + \frac{2\delta}{\sqrt{k_g t + g_0^2}} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}} - 1 \right) \right) \quad (III.1. 6)$$

1.2 Croissance cubique des grains d'oxyde.

Rhines [75] propose une croissance de grains pour l'oxyde de nickel selon une loi cubique rappelée équation (III.1. 7). Cependant, il ne donne pas l'expression de la cinétique d'oxydation correspondante.

$$g^3(t) = k_h(t - t_0) + g_0^3 \quad (III.1. 7)$$

En suivant la même démarche que précédemment, il est possible de calculer un coefficient de diffusion effectif qui évolue dans le temps, (eq. III.1. 8) en combinant la loi de croissance de grains (eq. III.1. 7) avec la loi de Hart (I.6. 2).

$$\tilde{D}_{eff} = \tilde{D}_{vol} \left(1 - \frac{2\delta}{(k_h t + g_0^3)^{1/3}} \right) + \tilde{D}_{jg} \frac{2\delta}{(k_h t + g_0^3)^{1/3}} \quad (III.1. 8)$$

La cinétique d'oxydation correspondant à une croissance cubique des grains d'oxyde peut également être calculée par intégration de la loi de vitesse (III.1. 4) et s'écrit selon l'équation suivante (III.1 .9) :

$$e^2 = k_{p,vol} \left[\underbrace{(t - t_0)}_{\text{Cinétique tenant compte seulement de la diffusion en volume}} + \underbrace{\frac{3\delta}{k_h} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}} - 1 \right) \left[(k_h t + g_0^3)^{2/3} - (k_h t_0 + g_0^3)^{2/3} \right]}_{\text{Correction pour prendre en compte la diffusion par les joints de grains}} \right] + e_0^2 \quad (III.1. 9)$$

1.3 Gradient de taille de grains.

Un gradient de taille de grains est fréquemment observé dans les microstructures de couches d'oxyde formées par oxydation à hautes températures. Des auteurs tels que Zurek [28], Kofstad [91], Atkinson [92], ou Naumenko et Young [76,77] ont observé des évolutions de tailles de grains dans l'épaisseur de la couche d'oxyde formée par oxydation à hautes températures, pour des couches de Cr_2O_3 , NiO , et Al_2O_3 respectivement. La Figure III. 1 présente le gradient de taille de grains observé par Zurek [28] dans une couche de chromine issue d'une oxydation séquencée sur un alliage binaire Ni-25Cr à 1050 °C. La première étape d'oxydation d'une durée de 30 min a été effectuée sous une atmosphère Ar-4% H_2 -2% H_2O ¹⁶. La seconde étape d'oxydation sous une atmosphère Ar-4% H_2 -2% H_2O ¹⁸ a duré 2 h.

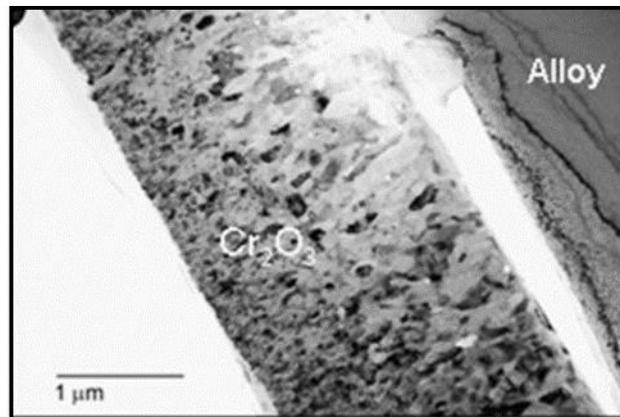


Figure III. 1 : observation MET en coupe transverse d'une couche d'oxyde formée sur un alliage Ni-25Cr oxydé 2,5 h à 1050 °C sous une atmosphère Ar-4% H_2 -2% H_2O . Cette figure est reproduite d'un article de Zurek [28].

La Figure III. 1 met en évidence la présence de petits grains à l'interface oxyde/gaz et de plus gros grains à l'interface métal/oxyde. Pour représenter, dans une première approche simple, ce type de variation spatiale de microstructure au sein de l'oxyde, le cas d'un gradient de taille de grains est traité dans cette étude. Les tailles de grains à l'interface métal/oxyde g_1 et à l'interface externe g_2 sont considérées comme constantes au cours de la croissance de l'oxyde. La taille de grains, en fonction de la position x/e dans la couche d'oxyde, est donnée par l'expression (III.1. 10) et représentée Figure III. 2. En accord avec les observations de Zurek [28] (Figure III. 1), les plus petits grains sont choisis à l'interface métal/oxyde, et les plus gros grains se situent à l'interface oxyde/gaz.

$$g = g_1 + \frac{x}{e}(g_2 - g_1) \quad (\text{III.1. 10})$$

Les tailles de grains aux interfaces métal/oxyde (g_1) et oxyde/gaz (g_2) étant fixées, le gradient de taille de grains diminue au cours de l'oxydation avec l'épaississement de la couche d'oxyde. La Figure III. 2 schématise le gradient de taille de grains dans la couche d'oxyde ainsi que l'effet de diminution du gradient de taille de grains avec l'épaississement de la couche d'oxyde.

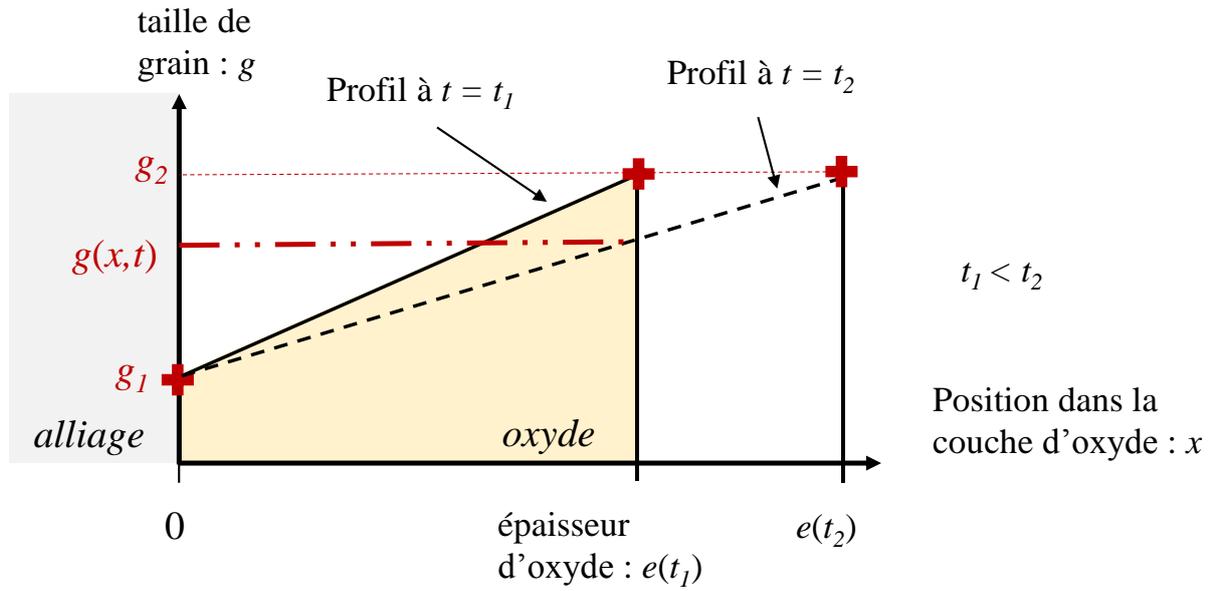


Figure III. 2 : schéma du gradient de taille de grains dans la couche d'oxyde traité dans cette étude.

On peut calculer le coefficient de diffusion effectif correspondant selon la loi de mélange proposée par Hart selon l'expression suivante (eq. III.1. 11) :

$$\tilde{D}_{eff}(x) = \tilde{D}_{vol} \left(1 - \frac{2\delta}{g_1 + \frac{x}{e}(g_2 - g_1)} \right) + \tilde{D}_{jg} \frac{2\delta}{g_1 + \frac{x}{e}(g_2 - g_1)} \quad (III.1. 11)$$

Comme précédemment, afin de déterminer la cinétique d'oxydation, il est nécessaire d'intégrer la loi de vitesse (eq. III.1. 4). Pour cela, le changement de variable donné ci-dessous (eq. III.1. 12) permet d'exprimer la position relative, y , dans la couche d'oxyde.

$$y = \frac{x}{e} \quad (III.1. 12)$$

Suite au changement de variable (eq. III.1. 12) et au remplacement de l'expression du coefficient de diffusion effectif (III.1. 11), la loi de vitesse (III.1. 4) peut s'écrire selon l'expression suivante (III.1. 13) en fonction des tailles de grains d'interface et de la position relative dans la couche d'oxyde.

$$\frac{de}{dt} = -\Omega \frac{dc}{edy} \left[\tilde{D}_{vol} \left(1 - \frac{2\delta}{g_1 + y(g_2 - g_1)} \right) + \tilde{D}_{jg} \frac{2\delta}{g_1 + y(g_2 - g_1)} \right] \quad (III.1. 13)$$

Par intégration de l'équation (III.1. 13), la cinétique d'oxydation correspondant à un gradient de taille de grains est obtenue selon l'équation (III.1. 14).

$$e^2 = \frac{k_{p,vol}(t-t_0)}{1 + \frac{2\delta(\tilde{D}_{jg} + \tilde{D}_{vol})}{\tilde{D}_{vol}(g_1 - g_2)} \log \left(\frac{2\delta\tilde{D}_{jg} + 2\delta\tilde{D}_{vol} + \tilde{D}_{vol}g_2}{2\delta\tilde{D}_{jg} + 2\delta\tilde{D}_{vol} + \tilde{D}_{vol}g_1} \right)} \quad (III.1. 14)$$

La suite logique de cette démarche est de proposer un modèle cinétique adapté à une microstructure d'oxyde dont les grains croissent au cours du temps et adoptent un gradient de taille de grains au sein de la couche. Une telle description permettrait de se rapprocher des microstructures de couches d'oxyde obtenues expérimentalement. Ce cas plus complexe d'évolution de taille de grains ne peut pas être traité avec un modèle analytique. Ainsi le code numérique EKINOX a été utilisé pour simuler ce cas. Le fonctionnement du code EKINOX a été présenté dans le chapitre II.

2. Utilisation et paramétrage du code EKINOX.

2.1. Modifications apportées au code EKINOX

Dans le code EKINOX la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde était jusqu'ici décrite à l'aide d'un coefficient de diffusion en volume constant. Ce coefficient de diffusion a été remplacé par un coefficient de diffusion effectif défini selon la loi de Hart (eq. I.6. 2) rappelée ci-dessous. Le coefficient de diffusion effectif peut varier au sein de la couche d'oxyde à travers la variable f qui caractérise la fraction de joints de grains.

$$\tilde{D}_{eff} = \tilde{D}_{vol}(1 - f) + \tilde{D}_{jg}f \quad (I.6. 2)$$

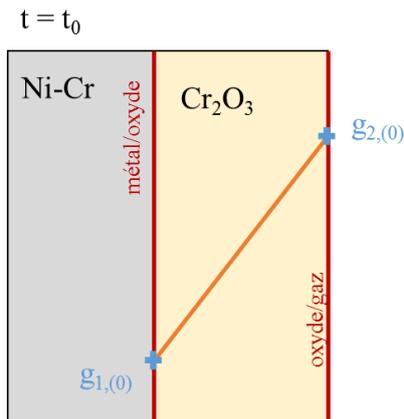
Les coefficients de diffusion en volume et dans les joints de grains sont des données d'entrée du code EKINOX, et ne varient pas au cours de la simulation. En revanche, la taille de grains de l'oxyde a été introduite comme un nouveau paramètre d'entrée du modèle, et celle-ci évolue en fonction du temps et/ou de la position dans la couche d'oxyde. La proportion de courts-circuits f est calculée selon l'équation (I.6. 3) rappelée ci-dessous comme inversement proportionnelle à la taille de grains.

$$f = 2\delta/g \quad (I.6. 3)$$

La variation de taille de grains entraîne une variation de la proportion de courts-circuits et celle-ci est répercutée sur la valeur du coefficient de diffusion effectif (eq. I.6. 2 et I.6. 3).

Les lois d'évolution de taille de grains implémentées dans le code EKINOX sont les deux lois de croissance de grains d'oxyde, parabolique et cubique, ainsi que le gradient de taille de grains, donnés par les équations (III.1. 1), (III.1. 7), et (III.1. 10) respectivement.

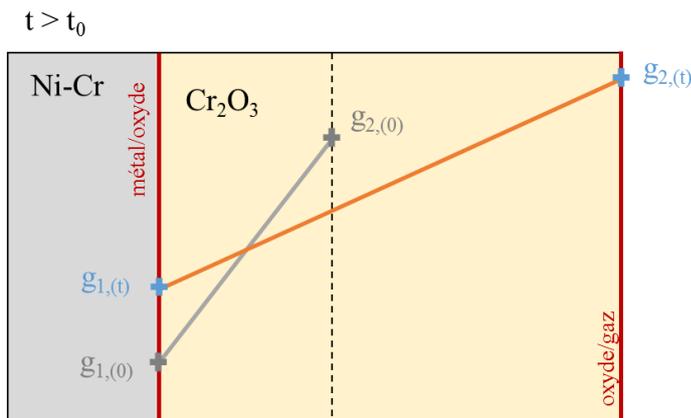
Afin de traiter le cas combinant à la fois le gradient de taille de grains à travers la couche et la croissance des grains, la taille de grains est calculée à chaque itération et dans chaque élément d'espace en deux étapes, comme illustré Figure III. 3. Dans un premier temps, les tailles de grains d'interface métal/oxyde et oxyde/gaz sont calculées à l'aide de la loi de croissance choisie (parabolique ou cubique) (eq. III.1. 1 et III.1. 7), puis les tailles de grains dans l'épaisseur de la couche d'oxyde sont calculées par interpolation linéaire entre les deux interfaces (eq. III.1. 10).



à $t = t_0$:

Etape 1 : attribution des tailles de grains initiales $g_{1,(0)}$ et $g_{2,(0)}$ aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz.

Etape 2 : calcul des tailles de grains pour les tranches intermédiaires selon un gradient uniforme.



à $t > t_0$:

Etape 1 : calcul des tailles de grains d'interface $g_{1,(t)}$ et $g_{2,(t)}$ aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz selon la loi de croissance choisie.

Etape 2 : calcul des tailles de grains pour les tranches intermédiaires selon un gradient uniforme.

Figure III. 3 : schéma des étapes de calcul de la taille de grains dans la couche d'oxyde pour le cas combinant le gradient et la croissance de taille de grains.

2.2 Choix des données d'entrée pour la modélisation.

Certaines données d'entrée pour la modélisation sont communes au code EKINOX et aux modèles analytiques.

2.2.a. Données d'entrée issues de données expérimentales.

Afin d'obtenir des cinétiques d'oxydation représentatives de la croissance de la chromine sur un alliage Ni-Cr, les données d'entrée ont été choisies d'après une étude de Tsai *et al.* [14]. Cette étude d'oxydation d'un alliage Ni-30 masse % Cr (Ni-30Cr) comporte deux parties donnant accès à des données complémentaires pour la modélisation. D'une part les coefficients de diffusion de l'oxygène et du chrome ont été déterminés dans la chromine avec une technique d'oxydation séquentielle. D'autre part, des essais d'oxydation en thermobalance ont été réalisés afin de déterminer la cinétique de croissance de la chromine à 900 °C. Cette étude rassemblant beaucoup de données utiles pour notre cas, la majeure partie des données d'entrée de nos modèles en est issue, notamment la composition de l'alliage (Ni-30Cr), l'ordre

de grandeur de la taille des grains, celui du coefficient de diffusion effectif, et l'épaisseur initiale d'oxyde.

Pour l'obtention des profils de diffusion, la durée totale d'oxydation est de 165 h. A l'issue de ces essais, la taille de grains donnée par les auteurs est de 2 μm . D'après la micrographie de surface de l'oxyde formé présentée par les auteurs Figure III. 4, la taille de grains ne semble pas homogène. Pour les données de modélisation, l'ordre de grandeur de taille de grains qui a été retenu est de 1 μm après 165 h d'oxydation à 900 °C.

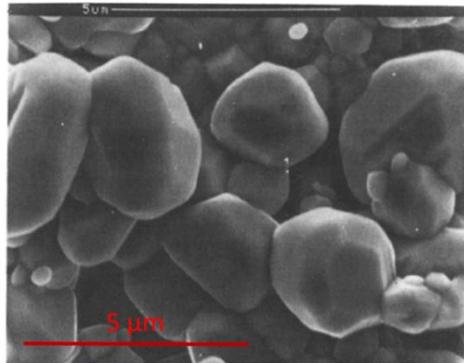


Figure III. 4 : micrographie MEB en surface de la couche d'oxyde obtenue par oxydation d'un alliage Ni-30Cr à 900 °C avec une $pO_2 = 1 \text{ atm}$. Cette figure est reproduite de l'article de Tsai *et al.*[14].

Afin de déterminer la cinétique de croissance de la chromine, des essais d'oxydation en thermobalance ont été réalisés pour des durées allant jusqu'à 10^5 s (soit 28 h environ). Le point expérimental de cinétique d'oxydation qui a été retenu pour la comparaison avec les cinétiques d'oxydation modélisées dans cette étude est le point de prise de masse ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2}$; $8,0 \cdot 10^4 \text{ s}$) soit environ 1 μm d'épaisseur après 22,2 h d'oxydation pour un échantillon oxydé à 900 °C pour une pO_2 de 1 atm. Les cinétiques d'oxydation de Tsai *et al.* [14] sont présentées Figure III. 5.

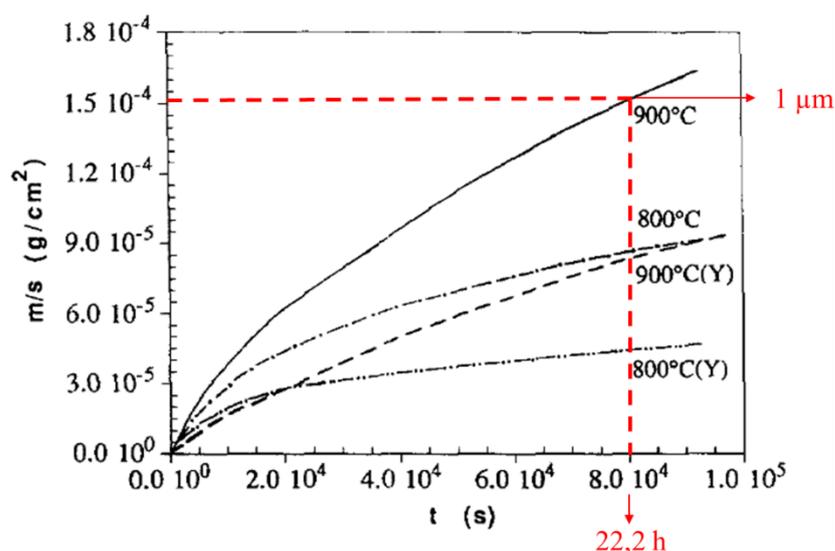


Figure III. 5 : cinétiques d'oxydation des alliages Ni-30Cr implantés et non implantés à l'Yttrium à 900 °C avec une $pO_2 = 1 \text{ atm}$. Le point de prise de masse en fonction du temps

retenu pour les données d'entrée est repéré par les pointillés rouges. Cette figure est reproduite de l'article de Tsai [14].

L'ensemble des données d'entrée communes à tous les cas traités est rassemblé dans le Tableau III. 1. La justification du choix des données d'entrée est développée au cours de cette partie.

Tableau III. 1 : paramètres d'entrée communs pour les simulations EKINOX et les calculs analytiques.

Paramètre	Symbole et unité	Valeur	Origine
Température	T (K)	1173	[14]
Composition de l'alliage	X_{Cr} (frac at) X_{Ni} (frac at)	0,33 0,67	[14]
Concentration en lacunes de chrome à l'interface métal/oxyde	$X_V^{met/ox}$ (fraction de sites atomiques dans le sous-réseau cationique)	0,327	Calcul Thermocalc [2]
Concentration en lacunes de chrome à l'interface oxyde/gaz	$X_V^{ox/gaz}$ (fraction de sites atomiques dans le sous-réseau cationique)	0,331	Calcul Thermocalc [2]
Différence de concentration en lacunes de chrome entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz	ΔX_V (fraction de sites atomiques dans le sous-réseau cationique)	$4,6 \cdot 10^{-3}$	Calcul Thermocalc [2]
Coefficient de diffusion du chrome en volume de la chromine	\tilde{D}_{vol} (cm ² .s ⁻¹)	$5,6 \cdot 10^{-13}$	Valeurs ajustées à partir de $k_p = 9 \cdot 10^{-14}$ cm ² .s ⁻¹ issu de [14] pris pour $t = 0$ et considéré invariant avec d'après eq.III.2. 3 écrite selon le formalisme EKINOX $\tilde{D}_{eff} = k_p \frac{1 - X_V^{ox/gaz}}{2\Delta X_V}$ et $\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}} = 10^4$
Coefficient de diffusion du chrome dans les joints de grains de la chromine	\tilde{D}_{jg} (cm ² s ⁻¹)	$5,6 \cdot 10^{-9}$	
Epaisseur du joint de grains	2δ (cm)	10^{-7}	[72]
Epaisseur initiale d'oxyde à t_0	e_0 (cm)	$1,27 \cdot 10^{-5}$	Choix de calcul
Temps correspondant à l'épaisseur initiale d'oxyde e_0	t_0 (h)	0,5	Calculé à partir de e_0 et du k_p expérimental de Tsai <i>et al.</i> [14] ($9 \cdot 10^{-14}$ cm ² s ⁻¹)

2.2.b. Calcul des concentrations en défauts.

Dans l'oxyde, le code EKINOX ne prend en compte, initialement, que les lacunes de chrome ou les lacunes d'oxygène comme défauts ponctuels. Les défauts interstitiels ne sont pas explicitement pris en compte. La force motrice pour la diffusion au sein de la couche d'oxyde est la différence de concentrations en défauts entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz et

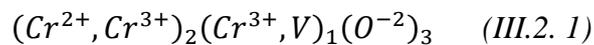
le champ électrique qui s'applique sur ces défauts chargés. Les défauts majoritaires choisis pour la chromine sont les lacunes de chrome, afin de représenter une croissance d'oxyde cationique comme observée par Tsai *et al.* [14].

Les concentrations en défauts au sein de la couche d'oxyde ne sont pas des données facilement accessibles expérimentalement. Celles-ci ont donc été calculées aux deux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz à l'aide du logiciel Thermocalc® avec la base de données de Kjellkvist [2] pour la chromine. Les défauts majoritaires considérés dans la base de Kjellkvist [2] sont les interstitiels de chrome, alors que les défauts considérés dans EKINOX sont initialement les lacunes de chrome. Cependant, la cinétique de croissance de l'oxyde est calculée en fonction du flux de chrome qui la traverse. Que le chrome diffuse par des lacunes ou comme un interstitiel, il peut dans tous les cas être représenté par un flux de lacunes qui donne le flux de chrome équivalent, c'est-à-dire de même valeur.

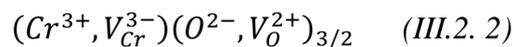
Ainsi les défauts interstitiels peuvent tout à fait être pris en compte de manière indirecte. La base de données thermodynamiques de Kjellkvist [2] a été utilisée pour calculer la concentration en interstitiels de chrome aux interfaces interne et externe de l'oxyde. Ces valeurs de concentrations ont été traduites en concentrations en lacunes dans les données d'entrée EKINOX, afin d'obtenir le même flux de chrome à travers la couche d'oxyde. On procède de la manière suivante :

- A l'interface métal/oxyde, la concentration en défauts (interstitiels) $X_I^{met/ox}$, a été calculée à l'équilibre thermodynamique entre l'alliage Ni-30Cr et l'oxyde Cr₂O₃.
- A l'interface oxyde/gaz, la concentration en défauts (interstitiels), $X_I^{ox/gaz}$, a été calculée à l'équilibre thermodynamique entre l'oxyde Cr₂O₃ et le gaz avec une activité en oxygène a_{O₂} égale à 0,2.

Dans la base de Kjellkvist [2], la chromine est définie selon trois sous-réseaux (eq. III.2. 1). Le sous-réseau cationique contient les atomes de chrome, le sous-réseau anionique contient les atomes d'oxygène, et un troisième sous-réseau de défauts contient des interstitiels de chrome et les lacunes. Bien que les défauts considérés dans cette base soient les interstitiels de chrome, le sous-réseau de défauts contient des lacunes car celui-ci n'est pas intégralement rempli d'interstitiels de chrome.



Dans EKINOX, la chromine est décrite selon deux sous-réseaux (eq. III.2. 2), un sous-réseau cationique contenant le chrome et les lacunes de chrome, et un réseau anionique contenant l'oxygène et les lacunes d'oxygène.



La concentration en défauts calculée avec Thermocalc® correspond à une concentration en interstitiels de chrome, X_I sur un seul des sous-réseaux. Dans la description faite par Kjellkvist [2], la chromine comporte trois sites pour les atomes de chrome (eq. III.2. 1), alors que dans la description d'EKINOX, la chromine comporte un seul site pour les atomes de chrome (eq. III.2. 2). Pour les données d'entrée de modélisation, les concentrations en défauts calculées avec Thermocalc® ont été divisées par 3 afin de rapporter la concentration en défauts au nombre de sites de réseau disponibles pour les atomes de chrome dans EKINOX. Par ailleurs, la

concentration en interstitiels de chrome est plus importante à l'interface métal/oxyde alors que la concentration en lacunes est plus importante à l'interface oxyde/gaz. Ainsi, les valeurs de concentrations en lacunes choisies comme données d'entrée d'EKINOX aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz sont interverties par rapports aux concentrations d'interstitiels (eq. III.2. 3 et III.2. 4).

$$X_V^{ox/gaz} = \frac{X_I^{met/ox}}{3} \quad (III.2. 3)$$

$$X_V^{met/ox} = \frac{X_I^{ox/gaz}}{3} \quad (III.2. 4)$$

2.2.c. Calcul des coefficients de diffusion.

Les coefficients de diffusion ont été ajustés à l'aide des valeurs de concentration en défauts aux interfaces métal/oxyde (eq. III.2. 3) et oxyde/gaz (eq. III.2. 4), et de la valeur de k_p obtenue par Tsai *et al.* [14] égale à $9.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans un premier temps, le coefficient de diffusion effectif est obtenu à l'aide de l'équation (III.2. 5) en considérant que le $k_{p,eff}$ est égal au k_p expérimental de Tsai *et al.* et que la différence de concentrations en défauts est celle obtenue par calcul thermodynamique comme précédemment explicité.

$$\tilde{D}_{eff} = k_{p,exp} \frac{1 - X_V^{ox/gaz}}{2\Delta X_V} \quad (III.2. 5)$$

Dans un second temps, les coefficients de diffusion en volume et dans les joints de grains sont calculés à l'aide de la loi de Hart (eq. I.6. 2) en prenant un rapport $\tilde{D}_{jg}/\tilde{D}_{vol} = 10^4$ et pour une taille de grains de $1 \text{ }\mu\text{m}$. La taille de grains de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}$ a été observée par Tsai *et al.* [14] sur la chromine à la fin de leurs essais d'oxydation pour une durée de 165 h.

2.2.d. Conditions initiales

L'épaisseur initiale d'oxyde e_0 pour les simulations numériques a été prise égale à $1,27.10^{-5} \text{ cm}$, il s'agit d'un compromis entre précision et rapidité des simulations numériques. Cette épaisseur d'oxyde correspond à la durée d'oxydation t_0 de 30 min environ en considérant le $k_{p,exp}$ de Tsai *et al.* [14] ($9.10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Les profils de concentration en chrome et nickel initiaux dans l'alliage sont uniformes et identiques aux concentrations à cœur de l'alliage, soit 33 at% et 67 at% respectivement.

2.2.e. Paramètres d'évolution de la microstructure.

Pour ce travail de modélisation, différents cas d'évolution de taille de grains ont été traités. Les données d'entrée relatives à l'évolution de la taille de grains d'oxyde sont rassemblées Tableau III. 2.

Pour le cas du gradient de taille de grains, les tailles de grains g_1 et g_2 sont choisies telles que leur somme soit égale à l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde ($e_0 = 1,27 \cdot 10^{-5}$ cm) et avec un facteur 3 environ entre la taille de grains à l'interface métal/oxyde, g_1 , et la taille de grains à l'interface métal/oxyde, g_2 . Ce rapport de taille de grains entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz a été observé par Zurek [28] sous faible pO_2 (Figure III. 1). Les tailles de grains ainsi obtenues sont : $g_1 = 3,2 \cdot 10^{-6}$ cm et $g_2 = 9,5 \cdot 10^{-6}$ cm.

Pour les cas P1 et C1, la taille de grains initiale choisie est $g_0 = 32$ nm afin de correspondre à la taille de grains d'interface métal/oxyde pour le cas du gradient (G1). Les paramètres k_g et k_h caractéristiques de la vitesse de croissance de grains ont été choisis afin d'obtenir une taille de grains de $1 \mu\text{m}$ après 165 h d'oxydation, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle obtenue expérimentalement par Tsai *et al.* [14]. Les valeurs de k_g et k_h correspondantes sont respectivement de $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le cas P1, et de $1,7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le cas C1.

Tableau III. 2 : données d'entrée relatives à l'évolution des tailles de grains pour les simulations EKINOX et pour les calculs analytiques.

Cas traité	Taille de grains initiale (cm)	Type de croissance de grain	Paramètre k_g (cm ² .s ⁻¹)	Paramètre k_h (cm ³ .s ⁻¹)	Taille de grains à t = 165 h (cm)
P1	$g_0 = 3,2.10^{-6}$	Parabolique $g^2(t) = k_g(t - t_0) + g_0^2$ (III.2. 1)	$1,7.10^{-14}$	-	$1,0.10^{-4}$
C1	$g_0 = 3,2.10^{-6}$	Cubique $g^3(t) = k_h(t - t_0) + g_0^3$ (III.2. 7)	-	$1,7.10^{-18}$	$1,0.10^{-4}$
G1	$g_1 = 3,2.10^{-6}$ $g_2 = 9,5.10^{-6}$	Gradient $g = g_1 + \frac{x}{e}(g_2 - g_1)$ (III.2. 10)	-	-	$g_{1,(165)} = 3,2.10^{-6}$ $g_{2,(165)} = 9,5.10^{-6}$
G1P1	$g_{1,(0)} = 3,2.10^{-6}$ $g_{2,(0)} = 9,5.10^{-6}$	Parabolique et gradient $g^2(t) = k_g(t - t_0) + g_0^2$ (III.2. 1) $g = g_1 + \frac{x}{e}(g_2 - g_1)$ (III.2. 10)	$1,7.10^{-14}$	-	$g_{1,(165)} = 1,0.10^{-4}$ $g_{2,(165)} = 1,0.10^{-4}$
G1C1	$g_{1,(0)} = 3,2.10^{-6}$ $g_{2,(0)} = 9,5.10^{-6}$	Cubique et gradient $g^3(t) = k_h(t - t_0) + g_0^3$ (III.2. 7) $g = g_1 + \frac{x}{e}(g_2 - g_1)$ (III.2. 10)	-	$1,7.10^{-18}$	$g_{1,(165)} = 1,0.10^{-4}$ $g_{2,(165)} = 1,0.10^{-4}$

Les tailles de grains sont représentées au cours du temps, de 0,5 à 165 h pour les différents cas d'évolution de taille de grains Figure III. 6 jusqu'à 165 h et Figure III. 7 jusqu'à 5 h. Rappelons qu'il s'agit de données d'entrée pour la modélisation et non des résultats de simulations.

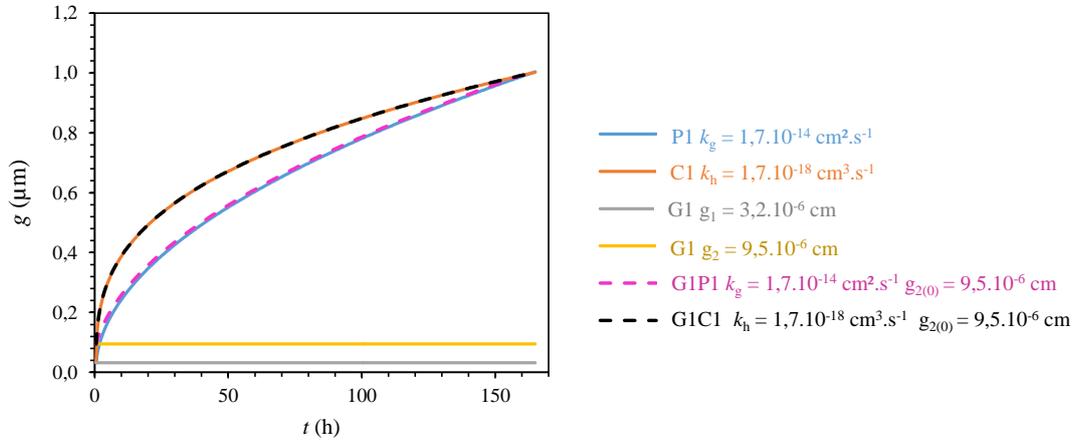


Figure III. 6 : tailles de grains au cours du temps, de 0,5 à 165 h pour les différents cas de croissance de grains traités : cas P1, croissance de grains parabolique (eq. III.1. 1) avec $k_g = 1,7.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$, cas C1, croissance de grains cubique (eq. III.1. 7) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^3.s^{-1}$, cas G1, gradient de taille de grains (eq. III.1. 10) avec $g_1 = 3,2.10^{-6} \text{ cm}$ et $g_2 = 9,5.10^{-6} \text{ cm}$, cas G1P1, croissance de grains parabolique (eq. III.1. 1) avec $k_g = 1,7.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$ et une taille de grain initiale de $g_{2(0)} = 9,5.10^{-6} \text{ cm}$, cas G1C1, croissance de grains cubique (eq. III.1. 7) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^3.s^{-1}$ et une taille de grain initiale de $g_{2(0)} = 9,5.10^{-6} \text{ cm}$.

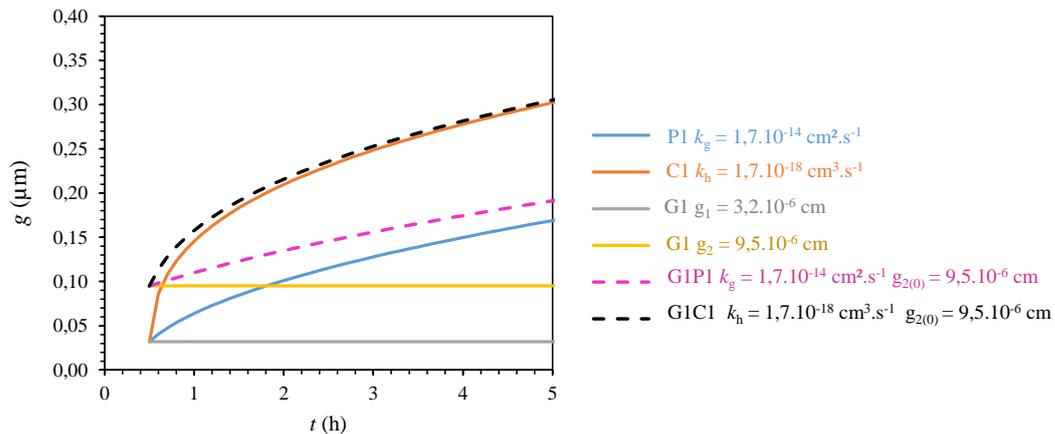


Figure III. 7 : tailles de grains au cours du temps, de 0,5 à 5 h pour les différents cas de croissance de grains traités : cas P1, croissance de grains parabolique (eq. III.1. 1) avec $k_g = 1,7.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$, cas C1, croissance de grains cubique (eq. III.1. 7) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^3.s^{-1}$, cas G1, gradient de taille de grains (eq. III.1. 10) avec $g_1 = 3,2.10^{-6} \text{ cm}$ et $g_2 = 9,5.10^{-6} \text{ cm}$ cas G1P1, croissance de grains parabolique (eq. III.1. 1) avec $k_g = 1,7.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$ et une taille de grain initiale de $g_{2(0)} = 9,5.10^{-6} \text{ cm}$, cas G1C1, croissance de grains cubique (eq. III.1. 7) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^3.s^{-1}$ et une taille de grain initiale de $g_{2(0)} = 9,5.10^{-6} \text{ cm}$.

2.3. Validation des modifications apportées au code EKINOX.

2.3.a. Comparaison entre les différentes cinétiques d'oxydation obtenues.

Afin de valider les modifications apportées au modèle numérique EKINOX, les cinétiques d'oxydation obtenues avec le modèle EKINOX sont comparées à celles obtenues par les solutions analytiques quand elles existent, c'est-à-dire pour les cas P1, C1 et G1. Les modèles qui ont été résolus de façon analytique font intervenir la constante parabolique correspondant à la diffusion en volume $k_{p,vol}$. Celle-ci est calculée à partir à partir des données d'entrée du Tableau III. 1 selon l'expression suivante (III.2. 6).

$$k_{p,vol} = \frac{2\bar{D}_{vol}\Delta X_V}{1-X_V^{ox/gaz}} \quad (III.2. 6)$$

Avec les paramètres de calcul choisis, $k_{p,vol} = 8.10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Les résultats sont présentés en Figure III.7.

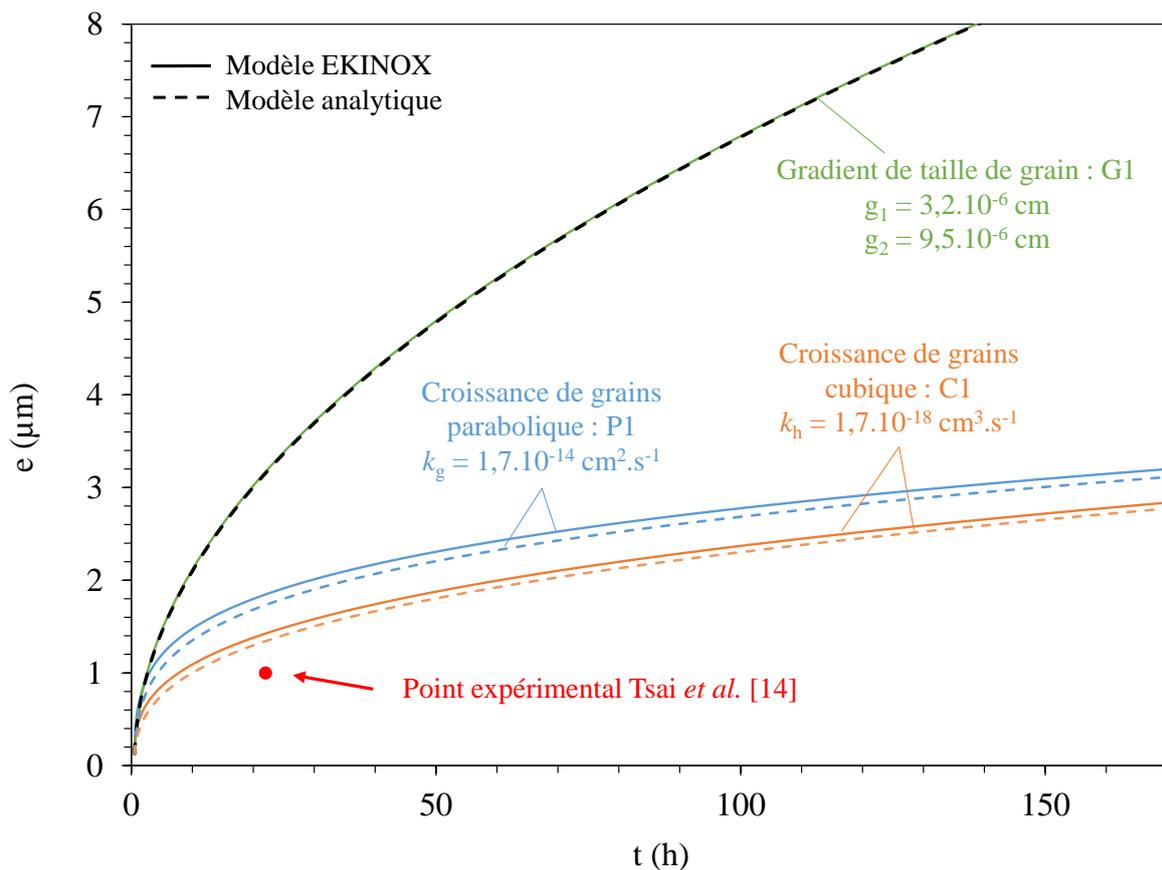


Figure III. 8 : cinétiques de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K. Les cinétiques sont calculées avec le modèle numérique EKINOX et les modèles analytiques correspondants, avec $g_0 = 32 \text{ nm}$ et $k_{p,vol} = 8.10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour différentes hypothèses de croissance de taille de grains : une croissance de grains parabolique (P1) avec $k_g = 1,7.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, une croissance de grains cubique (C1) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, et un

gradient de taille de grains ($G1$) avec $g_1 = 32 \text{ nm}$ et $g_2 = 95 \text{ nm}$. Le point expérimental de Tsai *et al.* [14] est également donné.

Les cinétiques d'oxydation analytiques et simulées avec EKINOX sont en bon accord pour tous les cas d'évolution de taille de grains traités. Le faible écart observé entre le modèle EKINOX et les modèles analytiques peut s'expliquer par les approximations numériques (cf. annexe 5). Il a été vérifié qu'une discrétisation plus fine permettait de diminuer les écarts (mais entraîne des calculs très longs).

2.3.b. Discussion des résultats de comparaison entre les cinétiques d'oxydation EKINOX et analytiques.

La cinétique d'oxydation correspondant au gradient de taille de grains présentée Figure III. 8 semble très rapide et irréaliste pour un système Ni-30Cr/Cr₂O₃ et en comparaison avec les données expérimentales. Cette cinétique très rapide s'explique par les très faibles tailles de grains choisies comme données d'entrée (32 nm à l'interface métal/oxyde et 95 nm à l'interface oxyde/gaz), et qui restent constantes durant toute la simulation.

Le point expérimental issu des travaux expérimentaux de Tsai *et al.* [14] est également reporté sur la Figure III. 8. Il correspond à un gain de masse de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}$, soit une épaisseur d'environ $1 \text{ }\mu\text{m}$ après $8 \cdot 10^4 \text{ s}$ (22 h environ). La conversion en épaisseur d'oxyde a été faite avec la masse molaire de la chromine de 152 g.mol^{-1} , et la densité de la chromine de $5,22 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette donnée expérimentale est proche des cinétiques d'oxydation modélisées. Ce résultat est attendu car les coefficients de diffusion EKINOX ont été ajustés pour se rapprocher de la cinétique expérimentale de Tsai *et al.*[14] en prenant $k_{p,\text{eff}}$ égal au k_p expérimental de Tsai *et al.*[14] pour une taille de grains de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Les tailles de grains correspondant aux simulations EKINOX sont plus petites que la taille de grain de Tsai [14] (la taille de grains de $1 \text{ }\mu\text{m}$ est atteinte seulement au bout de 165 h pour les cas P1 et C1), les cinétiques d'oxydation simulées sont donc logiquement plus élevées.

Suite à l'introduction dans les équations du code EKINOX d'un terme de diffusion par les courts-circuits au sein de l'oxyde, une bonne correspondance avec les solutions analytiques, lorsqu'elles existent, ainsi qu'avec le résultat expérimental ayant servi au paramétrage du modèle a pu être mis en évidence. Ces résultats permettent de valider les modifications amenées au code EKINOX pour traiter la diffusion par les courts-circuits dans une approximation identique à celle de Hart.

3. Modélisation EKINOX des cinétiques d'oxydation avec différentes hypothèses d'évolution de taille de grains.

3.1. Résultats de modélisation.

Dans cette partie, différents cas d'évolution de taille de grains ont été modélisés afin de mettre en évidence l'impact de la loi d'évolution de taille de grains sur la cinétique d'oxydation.

Différents cas d'évolution de taille de grains sont comparés. Il s'agit des cas : de croissance de grains selon une loi parabolique P1, de gradient de taille de grains G1, et de combinaison de la croissance de grains parabolique et du gradient de taille de grains G1P1 dont les paramètres d'entrée respectifs sont listés dans Tableau III. 2. Les résultats des simulations correspondant à ces différents cas sont donnés Figure III. 9 pour une durée de 5 h qui correspond à la plage de temps d'intérêt pour la comparaison des différentes cinétiques entre elles.

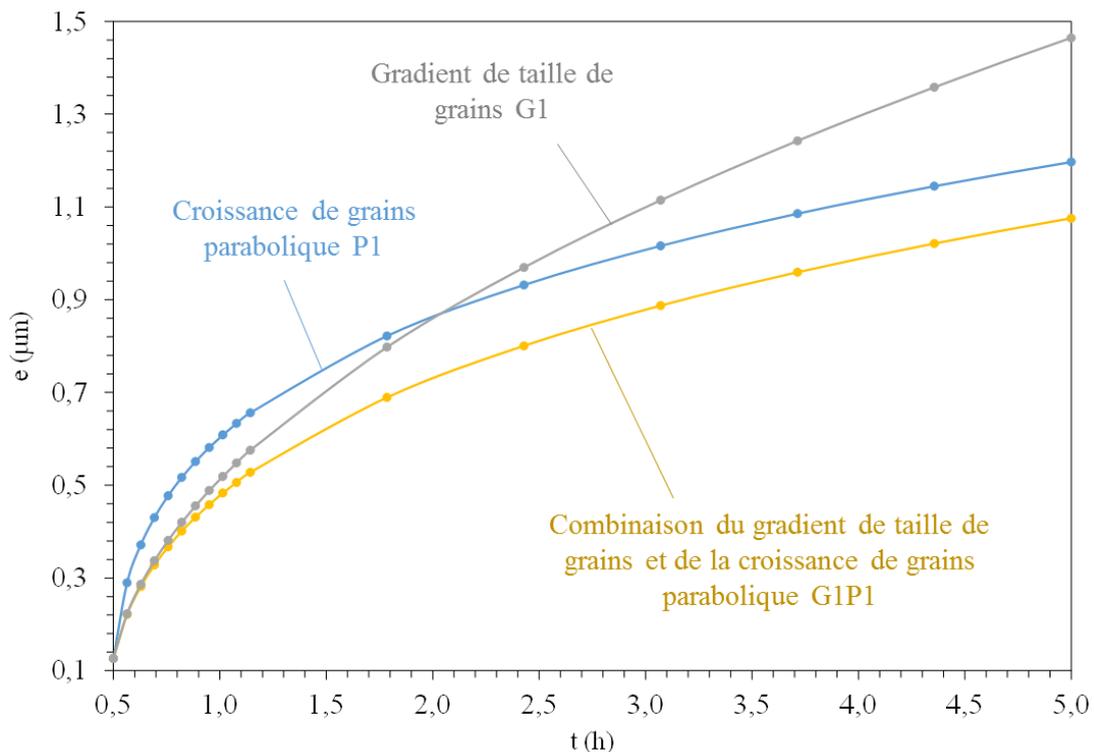


Figure III. 9 : cinétiques de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K. Les calculs sont effectués avec le modèle numérique EKINOX pour différentes hypothèses de croissance de taille de grains : une croissance de grains parabolique (P1) avec $k_g = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, un gradient de taille de grains (G1) avec $g_1 = 32 \text{ nm}$ et $g_2 = 95 \text{ nm}$ et une combinaison de croissance de grains parabolique et de gradient de taille de grains (G1P1) avec $k_g = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $g_{1,(0)} = 32 \text{ nm}$ et $g_{2,(0)} = 95 \text{ nm}$.

Pour les temps courts (jusqu'à 2 h) la cinétique correspondant à la croissance de grains seule (P1) est plus rapide que la cinétique correspondant au gradient seul (G1). Après 2 h cependant, cette tendance s'inverse, la cinétique correspondant au gradient (G1) devient la plus rapide. Concernant le cas G1P1 qui combine le gradient de taille de grains et la croissance parabolique, la cinétique d'oxydation correspondante est la plus lente sur toute la plage de temps considérée.

Cette tendance peut être mise en relation avec les évolutions des tailles de grains pour les différents cas représentées Figure III. 7. La taille de grains pour le cas combinant le gradient et la croissance de grain (G1P1) est toujours supérieure aux tailles de grains des cas P1 et aux tailles de grains d'interface pour le gradient, g_1 et g_2 . La taille de grains du cas P1 devient supérieure aux deux tailles de grains extrêmes du gradient g_1 et g_2 après 2 h environ.

Plus la taille de grains est importante, plus la proportion de courts-circuits de diffusion est faible et plus la cinétique d'oxydation est lente.

Trois autres cas d'évolution de taille de grains sont comparés, il s'agit de la croissance de grains selon une loi cubique C1, du gradient de taille de grains G1, et de la combinaison de la croissance de grains cubique et du gradient de taille de grains G1C1, dont les paramètres d'entrée respectifs sont rappelés (Tableau III. 2). Les cinétiques d'oxydation correspondant à ces différents cas sont données Figure III. 10 pour une durée de 3 h qui correspond à la plage de temps d'intérêt pour la comparaison de ces cinétiques entre elles.

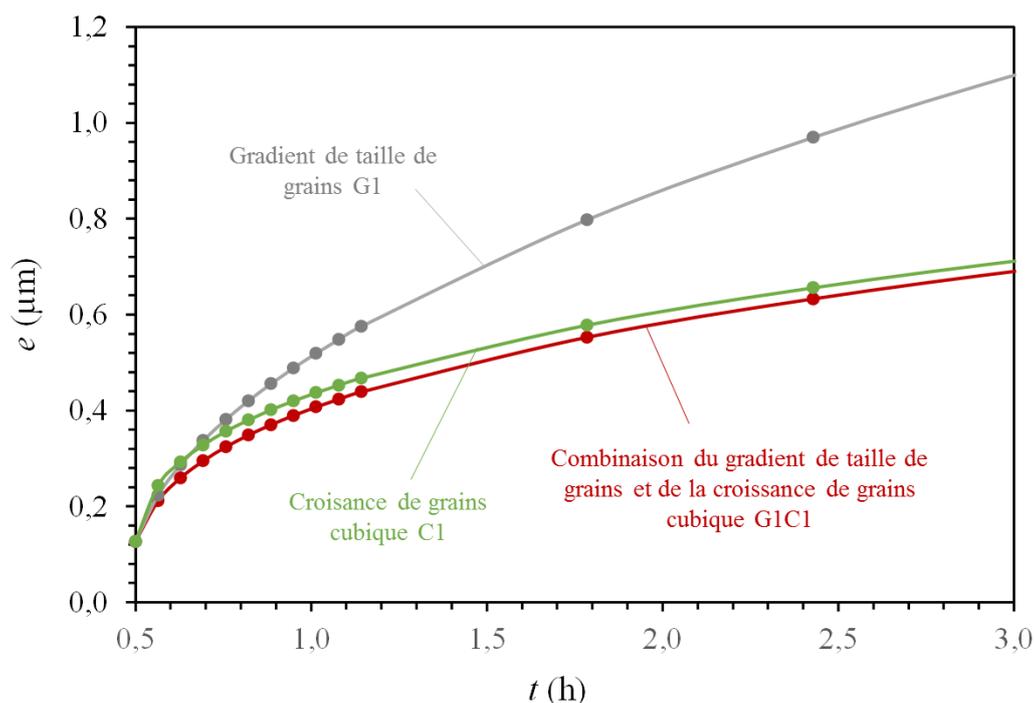


Figure III. 10 : cinétiques de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K. Les calculs sont effectués avec le modèle numérique EKINOX pour différentes hypothèses de croissance de taille de grains : une croissance de grains cubique (C1) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, un gradient de taille de grains (G1) avec $g_1 = 32 \text{ nm}$ et $g_2 = 95 \text{ nm}$ et une combinaison de croissance de grains cubique et de gradient de taille de grains (G1C1) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, $g_{1,(0)} = 32 \text{ nm}$ et $g_{2,(0)} = 95 \text{ nm}$.

On retrouve (Figure III. 10) la même tendance pour une loi de croissance de grains cubique qu'avec la loi de croissance parabolique : lorsque la croissance des grains suit une loi cubique du type C1, la cinétique est initialement plus rapide que pour le cas G1 qui comporte une taille de grains supérieure à la taille des grains initiale du cas C1 cf. Tableau III. 2. Les cinétiques se croisent plus tôt que pour le cas P1 car la croissance des grains est plus rapide dès le temps courts avec les paramètres d'entrée choisis pour les deux lois de croissance traitées.

Enfin, la cinétique correspondant à la combinaison de la croissance et du gradient de taille de grains (G1C1) est ici aussi la cinétique la plus lente car elle combine les deux effets de croissance de grains et comporte la plus faible proportion de courts-circuits de diffusion.

Ici aussi, le lien peut être établi avec les évolutions de tailles de grains (Figure III. 7). La taille de grains correspondant au cas G1C1 est la plus importante par rapports aux tailles de grains du cas C1 et aux tailles de grains d'interface pour le gradient (g_1 et g_2). De plus, la taille de grains pour le cas C1 devient très rapidement supérieure aux tailles de grains extrêmes du gradient (g_1 et g_2), vers 0,6 h environ.

3.2 Traitement des cinétiques par la méthode du k_p local.

Les cinétiques d'oxydation tenant compte des différentes hypothèses d'évolution de taille de grains sont traitées ici avec la méthode du k_p local (explicitée dans le chapitre bibliographie). Les k_p locaux obtenus pour les cas suivants sont tracés Figure III. 11 jusqu'à 200 h : le gradient de taille de grains (cas G1), la croissance de grains parabolique (cas P1), la croissance de grains cubique (cas C1) la combinaison de la croissance de grains parabolique et du gradient (cas G1P1) et la combinaison de la loi de croissance de grains cubique et du gradient (cas G1C1).

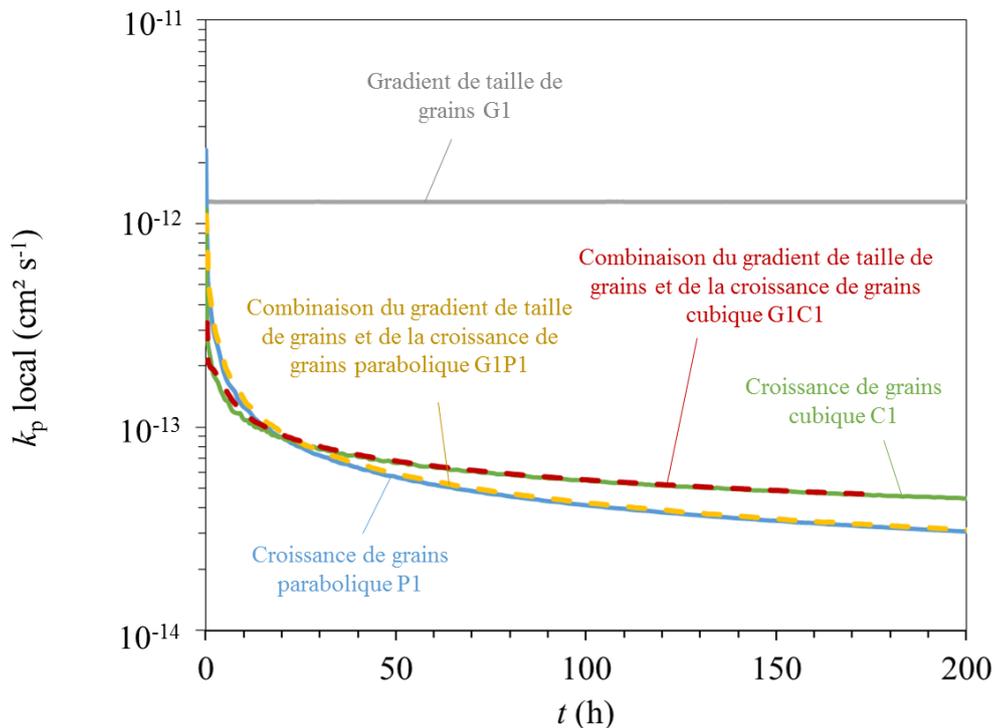


Figure III. 11 : calculs des k_p locaux pour les différentes cinétiques calculées (cas type de la chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K). Les cinétiques d'oxydation sont calculées avec le modèle numérique EKINOX pour différentes hypothèses de croissance de taille de grains : croissance de grains parabolique (eq. III.1. 1) (P1) avec $k_g = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, croissance de grains cubique (C1) (eq. III.1. 7) avec $k_h = 1,7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, gradient de taille de grains (G1) (eq. III.1. 10) avec $g_1 = 32 \text{ nm}$ et $g_2 = 95 \text{ nm}$, combinaison de croissance de grains

parabolique et de gradient de taille de grains (G1P1) avec $k_g = 1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $g_{1,(0)} = 32 \text{ nm}$ et $g_{2,(0)} = 95 \text{ nm}$, et combinaison de croissance de grains cubique et de gradient de taille de grains (G1C1) avec $k_h = 1,7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ $g_{1,(0)} = 32 \text{ nm}$ et $g_{2,(0)} = 95 \text{ nm}$.

Le k_p local correspondant à un gradient de taille de grains (cas G1) est constant. Ce résultat est attendu car les propriétés de diffusion de l'oxyde n'évoluent pas au cours du temps, ce qui conduit à une cinétique d'oxydation purement parabolique donnée (eq. III.2. 14).

Pour les cas permettant de décrire une croissance de grains, cas P1, C1, G1P1 et G1C1, le k_p local est fortement décroissant au début de l'oxydation, et continue à décroître après 200 h d'oxydation. Pour ces différents cas, le k_p décroît en raison de la diminution du coefficient de diffusion effectif au cours du temps. La cinétique d'oxydation n'est plus purement parabolique, un régime transitoire (d'une durée d'environ 20 h) d'oxydation peut être mis en évidence avec la méthode du k_p local. On peut ainsi montrer que, pour le cas type choisi ici, avec la chromine se formant sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K, la croissance des grains d'oxyde au cours de l'oxydation peut jouer de manière importante sur les valeurs de k_p expérimentales déterminées. Si celles-ci sont évaluées à partir d'essais d'oxydation sur des durées trop courtes, ces valeurs ne permettent pas d'extrapoler les cinétiques. On peut estimer ici qu'une durée minimum d'expérience de 50 h est nécessaire pour tenir compte du régime transitoire d'oxydation d'environ 20 h.

Afin de mieux comprendre l'influence de la croissance des grains d'oxyde sur la cinétique d'oxydation, une étude paramétrique a été menée en faisant varier le paramètre de vitesse de croissance des grains. Cette étude paramétrique fait l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

4. Etude paramétrique sur la vitesse de croissance des grains.

4.1. Variation d'allure des cinétiques d'oxydation selon la valeur du paramètre de croissance de grains k_g ou k_h .

Afin de visualiser l'influence des paramètres de vitesse de croissance de grains k_g et k_h sur la cinétique d'oxydation, une première approche consiste à se référer aux modèles analytiques de cinétique d'oxydation pour des cas de croissance de grains parabolique (eq. III.1. 5) et cubique (eq. III.1. 9).

$$e^2 = k_{p,\text{vol}} \left[\underbrace{(t - t_0)}_{\substack{\text{Cinétique tenant} \\ \text{compte seulement de} \\ \text{la diffusion en volume}}} + \underbrace{\frac{4\delta}{k_g} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{\text{vol}}} - 1 \right) \left(\sqrt{k_g t + g_0^2} - \sqrt{k_g t_0 + g_0^2} \right)}_{\substack{\text{Correction pour prendre en compte la diffusion} \\ \text{par les joints de grains}}} \right] + e_0^2 \quad (\text{III.1. 15})$$

$$e^2 = k_{p,\text{vol}} \left[\underbrace{(t - t_0)}_{\substack{\text{Cinétique tenant} \\ \text{compte seulement de} \\ \text{la diffusion en volume}}} + \underbrace{\frac{3\delta}{k_h} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{\text{vol}}} - 1 \right) \left[(k_h t + g_0^3)^{2/3} - (k_h t_0 + g_0^3)^{2/3} \right]}_{\substack{\text{Correction pour prendre en compte la diffusion} \\ \text{par les joints de grains}}} \right] + e_0^2 \quad (\text{III.1. 9})$$

Les expressions analytiques de cinétique d'oxydation pour une croissance de grains parabolique et une croissance de grains cubique (eq. III.1. 5 et III.1. 9) sont composées de deux termes. Un premier terme qui correspond à ce que serait la cinétique s'il n'y avait que la diffusion en volume, et un second terme qui correspond à la correction au premier terme s'il y a également une diffusion par les joints de grains. C'est dans ce second terme qu'intervient l'effet de la croissance de grains.

Le premier terme est commun aux deux modèles (cubique et parabolique). Il représente la cinétique pour une diffusion en volume seule et prend donc la forme d'une loi cinétique parabolique selon le modèle de Wagner [5].

Dans le modèle cinétique correspondant à une croissance parabolique des grains d'oxyde (III.1. 5), le deuxième terme, qui traduit l'influence des courts-circuits de diffusion, donne une dépendance globale de l'épaisseur d'oxyde selon une puissance $t^{1/4}$.

Pour le modèle cinétique correspondant à une croissance cubique des grains d'oxyde (eq. III.1. 9), le deuxième terme du modèle analytique qui traduit l'influence des courts-circuits de diffusion donne une dépendance globale de l'épaisseur d'oxyde selon une puissance $t^{1/3}$.

Selon les valeurs prises par les paramètres k_g et k_h , ce second terme, qui décrit la correction de la loi parabolique sous l'effet des court-circuits de diffusion, aura une influence importante ou non.

Ces notions de prédominance d'un terme devant l'autre dans les modèles analytiques de cinétique d'oxydation dépendent également de la durée d'oxydation considérée. Au bout d'un temps suffisamment grand, l'effet de la croissance des grains sur la cinétique d'oxydation sera imperceptible, quelle que soit la valeur du paramètre de croissance des grains (k_g ou k_h).

Lorsque le poids des deux termes est équilibré, la diffusion des espèces par le volume et celle par les courts-circuits joueront un rôle de même importance pour la cinétique d'oxydation. La cinétique d'oxydation adoptera alors une tendance intermédiaire entre parabolique et une puissance $1/4$ du temps, si la croissance de grains suit une loi parabolique, et une tendance intermédiaire entre parabolique et cubique si la croissance de grains suit une loi cubique.

Il est possible de déterminer les valeurs de k_g ou k_h de transition (k_g^{tr} ou k_h^{tr}) permettant d'obtenir un poids équilibré entre les deux termes du modèle cinétique.

Afin de déterminer la valeur de k_g^{tr} , l'égalité entre les deux termes du modèle cinétique analytique est posée (eq III.4. 1) en posant $t_0 = 0$ et $g_0 = 0$. Le terme e_0 a été arbitrairement groupé avec le terme de diffusion en volume afin de faciliter le traitement mathématique.

$$k_{p,vol}t + e_0^2 = \frac{4\delta k_{p,vol}}{\sqrt{k_g^{tr}}} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}} - 1 \right) \sqrt{t} \quad (III.4. 1)$$

L'expression de k_g^{tr} peut alors être exprimée selon l'équation (III.4. 2).

$$k_g^{tr} = \left(\frac{4\delta k_{p,vol}}{k_{p,vol}\sqrt{t} + \frac{e_0^2}{\sqrt{t}}} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}} - 1 \right) \right)^2 \quad (III.4. 2)$$

En suivant la même démarche, l'expression de k_h^{tr} peut être calculée selon l'équation (III.4. 3) en posant $t_0 = 0$ et $g_0 = 0$.

$$k_h^{tr} = \left(\frac{3\delta k_{p,vol}}{k_{p,vol}t^{1/3} + \frac{e_0^2}{t^{2/3}}} \left(\frac{\tilde{D}_{jg}}{\tilde{D}_{vol}} - 1 \right) \right)^3 \quad (III.4. 3)$$

Pour une très forte valeur de k_g ou k_h , ($k_g \gg k_g^{tr}$ ou $k_h \gg k_h^{tr}$) le premier terme, des équations (III.1. 5) et (III.1. 9), il y aura peu d'effet des court-circuits sur la cinétique de croissance. Ce cas représente une croissance de grains tellement rapide que la diffusion par les joints de grains a une influence négligeable sur la cinétique d'oxydation. Dans ce cas, la cinétique d'oxydation adopte une tendance plutôt parabolique.

Pour une valeur très faible de k_g ou k_h , ($k_g \ll k_g^{tr}$ ou $k_h \ll k_h^{tr}$), le deuxième terme correspondant à l'effet de la diffusion par les courts-circuits est prédominant. Ce cas représente une croissance de grains très lente, pour laquelle la proportion de joints de grains reste importante sur une grande plage de temps et a un impact important sur la cinétique d'oxydation. Dans ce cas, la cinétique d'oxydation adopte une tendance plutôt en puissance $1/4$ du temps lorsque les grains croissent selon une loi parabolique, ou bien une tendance plutôt cubique lorsque les grains croissent selon une loi cubique.

Les valeurs de k_g^{tr} et k_h^{tr} dépendent du temps. Leurs évolutions en fonction du temps jusqu'à 30 h sont représentées Figure III. 12.

La variation de k_g^{tr} présente un maximum, en raison de la somme $k_{p,vol}\sqrt{t} + \frac{e_0^2}{\sqrt{t}}$ au dénominateur (eq. III.4. 2). La variation de k_h^{tr} en revanche est monotone croissante sur la plage de temps observée.

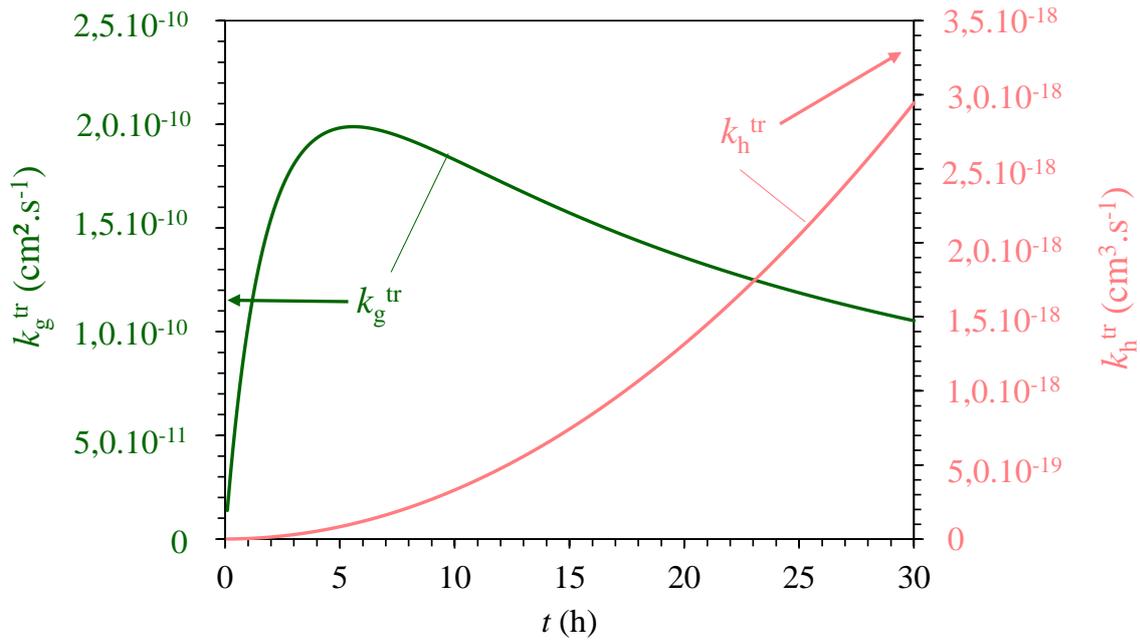


Figure III. 12 : valeurs de k_g^{tr} et k_h^{tr} calculées en fonction du temps pour les données d'entrée reportée Tableau III. 3.

4.2. Choix des données d'entrée pour l'étude paramétrique.

Pour l'étude paramétrique, trois vitesses de croissance de grains ont été choisies pour chacune des deux lois de croissance de grains. Les données d'entrée relatives à la croissance des grains pour l'étude paramétrique sont rassemblées Tableau III. 3.

Les différents cas de l'étude paramétrique ont été choisis afin de représenter des cas limites intéressants du point de vue de l'interprétation. Ces choix aboutissent parfois à des tailles de grains qui ne sont pas réalistes (par exemple une taille de grain de $3,4 \cdot 10^{-2}$ cm au bout de 30 h d'oxydation pour le cas P2).

Les valeurs de k_g et k_h pour l'étude paramétrique ont été choisies de façon à pouvoir représenter les trois cas différents de prédominance de diffusion par le volume ou par les joints de grains. Les cinétiques d'oxydation ont été comparées pour des durées de 30 h. Les valeurs de k_g et k_h sont donc déterminées par rapport aux valeurs de k_g^{tr} et k_h^{tr} au bout de 30 h, soit $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement.

Les vitesses de croissance les plus grandes correspondent aux cas P2 pour la croissance de grains parabolique avec $k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et C2 pour la croissance de grains cubique avec $k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs de k_g et k_h ont été choisies respectivement de telle sorte que $\sqrt{k_g} \approx 100 \sqrt{k_{g(30 \text{ h})}^{tr}}$ et $\sqrt[3]{k_h} \approx 100 \sqrt[3]{k_{h(30 \text{ h})}^{tr}}$. La diffusion par le volume est prédominante devant la diffusion par les joints de grains pour ces deux cas.

Les vitesses de croissance intermédiaires correspondent aux cas P3 pour une croissance parabolique avec $k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et C3 pour une croissance cubique avec $k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs de k_g et k_h ont été choisies respectivement de telle sorte que $\sqrt{k_g} \approx \sqrt{k_g^{\text{tr}}(30 \text{ h})}$ et $\sqrt[3]{k_h} \approx \sqrt[3]{k_h^{\text{tr}}(30 \text{ h})}$. La diffusion par le volume et par les joints de grains sont équilibrées pour ces deux cas.

Les vitesses de croissance les plus lentes correspondent aux cas P4 pour une croissance de grains parabolique avec $k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et C4 pour une croissance de grains cubique avec $k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs de k_g et k_h ont été choisies respectivement de telle sorte que $\sqrt{k_g} \approx \frac{\sqrt{k_g^{\text{tr}}(30 \text{ h})}}{100}$ et $\sqrt[3]{k_h} \approx \frac{\sqrt[3]{k_h^{\text{tr}}(30 \text{ h})}}{100}$. La diffusion par les joints de grains est prédominante pour ces deux cas.

Tableau III. 3 : données d'entrée relatives à l'évolution des tailles de grains pour les simulations EKINOX et pour les calculs analytiques.

Cas traité	Taille de grains initiale (cm)	Type de croissance de grain	Paramètre k_g (cm ² .s ⁻¹)	Paramètre k_h (cm ³ .s ⁻¹)	Critère de choix de valeur de k_g ou k_h	Chemin de diffusion préférentiel	Taille de grains à t = 30 h (cm)
P2	$g_0 = 3,2.10^{-6}$	Parabolique $g^2(t) = k_g(t - t_0) + g_0^2$ (III.2. 1)	10^{-6}	-	$\sqrt{k_g} \approx 100 \sqrt{k_{g(30\text{ h})}^{\text{tr}}}$	Volume	$g_{(30)} = 3,4.10^{-2}$
P3	$g_0 = 3,2.10^{-6}$		10^{-10}	-	$\sqrt{k_g} \approx \sqrt{k_{g(30\text{ h})}^{\text{tr}}}$	Mixte volume et joints de grains	$g_{(30)} = 3,4.10^{-4}$
P4	$g_0 = 3,2.10^{-6}$		10^{-14}	-	$\sqrt{k_g} \approx \sqrt{k_{g(30\text{ h})}^{\text{tr}}} / 100$	Joints de grains	$g_{(30)} = 3,4 \cdot 10^{-6}$
C2	$g_0 = 3,2.10^{-6}$	Cubique $g^3(t) = k_h(t - t_0) + g_0^3$ (III.2. 7)	-	10^{-12}	$\sqrt[3]{k_h} \approx 100 \sqrt[3]{k_{h(30\text{ h})}^{\text{tr}}}$	Volume	$g_{(30)} = 6,3.10^{-4}$
C3	$g_0 = 3,2.10^{-6}$		-	10^{-18}	$\sqrt[3]{k_h} \approx \sqrt[3]{k_{h(30\text{ h})}^{\text{tr}}}$	Mixte volume et joints de grains	$g_{(30)} = 6,3 \cdot 10^{-6}$
C4	$g_0 = 3,2.10^{-6}$		-	10^{-24}	$\sqrt[3]{k_h} \approx \sqrt[3]{k_{h(30\text{ h})}^{\text{tr}}} / 100$	Joints de grains	$g_{(30)} = 6,5 \cdot 10^{-8}$

La valeur de k_g^{tr} et k_h^{tr} ainsi que les trois valeurs de k_g et k_h choisies respectivement pour les cas P2, P3 et P4 et les cas C2, C3 et C4 sont représentées en fonction du temps en annexe 6.

Les tailles de grains en fonction du temps pour les cas P2, P3, P4, C2, C3 et C4 sont représentées Figure III. 13 à Figure III. 16.

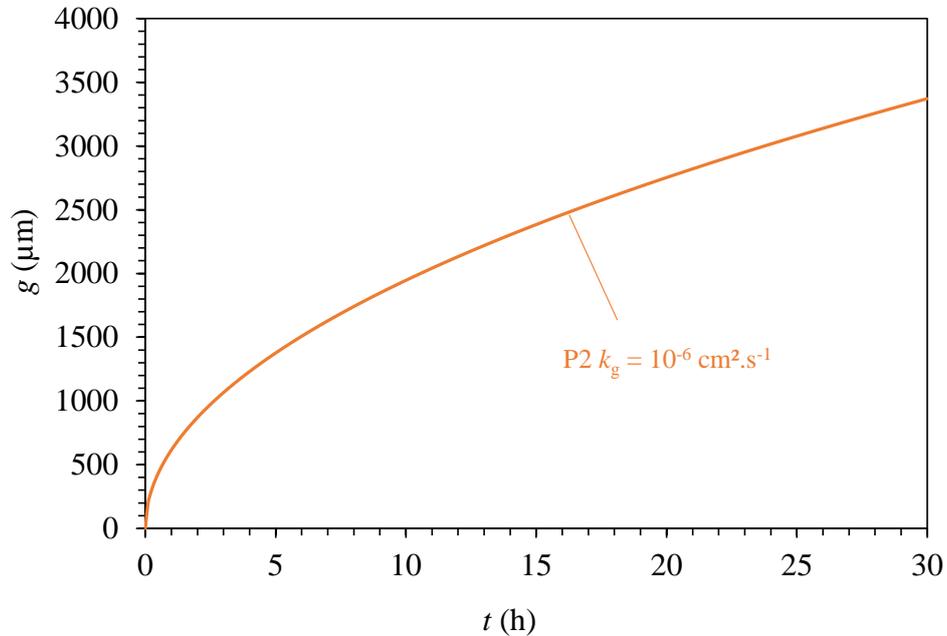


Figure III. 13 : évolution de la taille de grains de chromine au cours du temps pour une loi de croissance parabolique (III.2. 1) cas P2, $k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

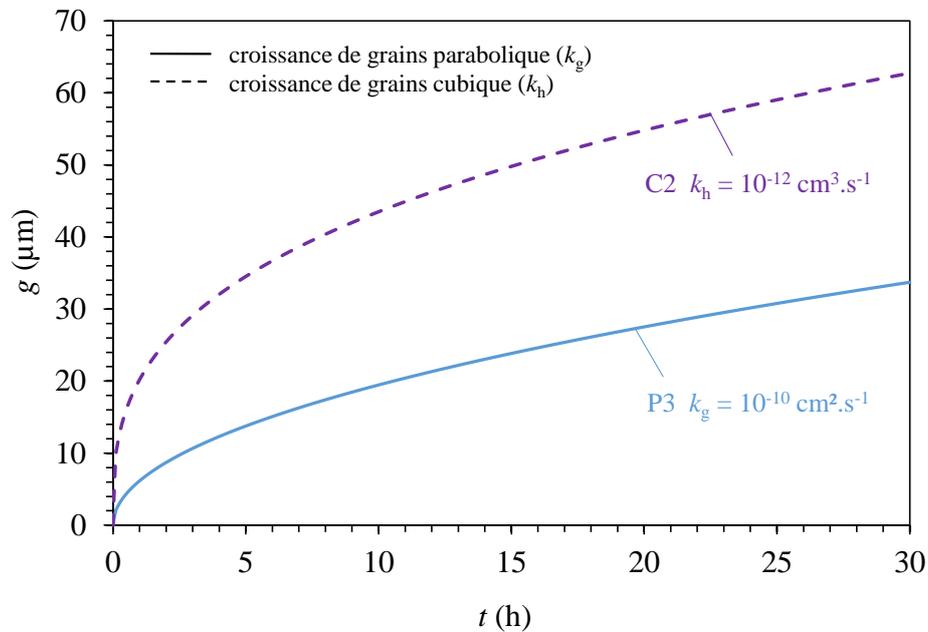


Figure III. 14 : évolution de la taille de grains de chromine au cours du temps pour une loi de croissance parabolique (III.2. 1) cas P3, $k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et pour une loi de croissance cubique (III.2. 7) cas C2 $k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

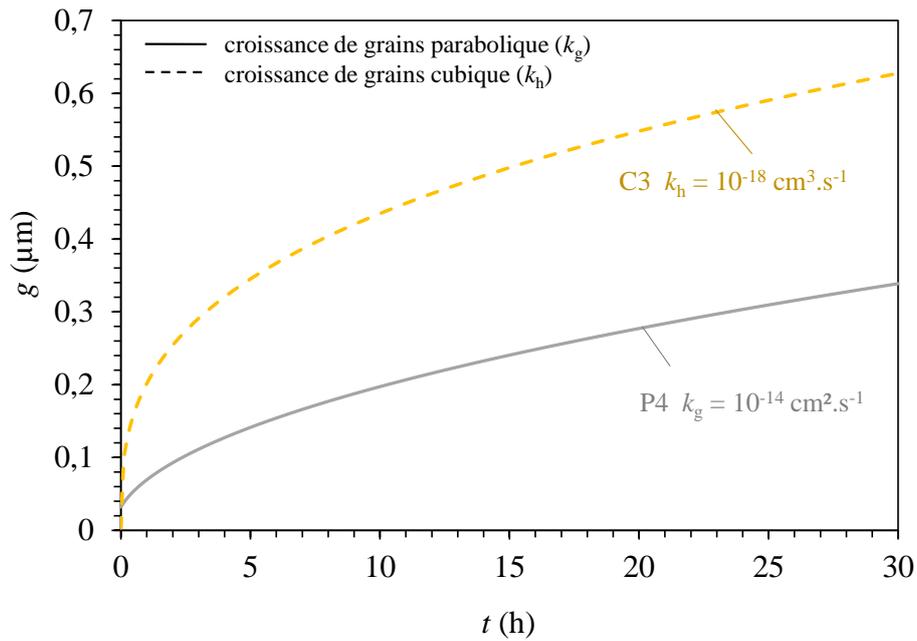


Figure III. 15 : évolution de la taille de grains de chromine au cours du temps pour une loi de croissance parabolique (III.2. 1) cas P4, $k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et pour une loi de croissance cubique (III.2. 7) cas C3 $k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

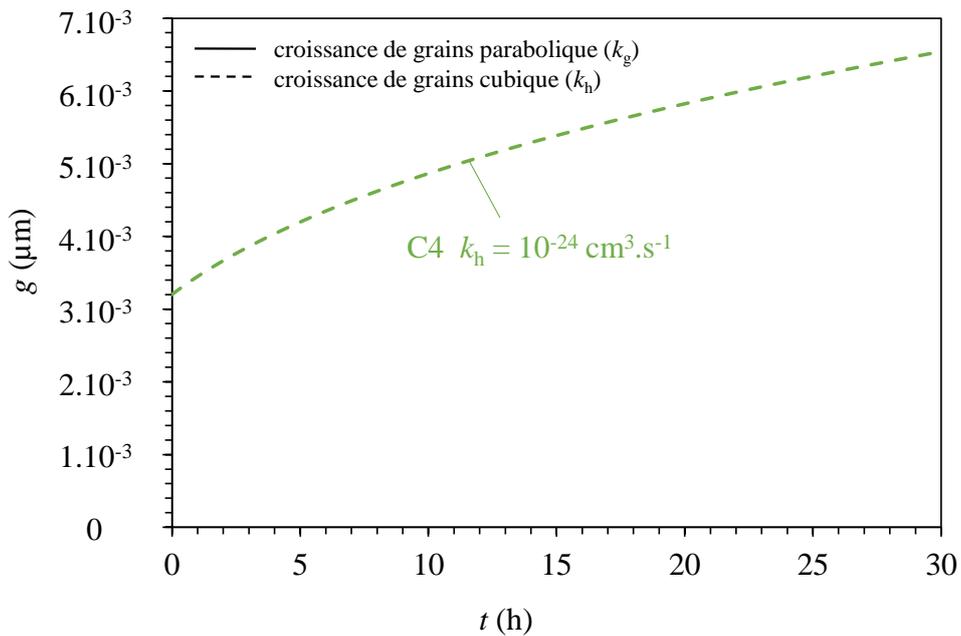


Figure III. 16 : évolution de la taille de grains de chromine au cours du temps pour une loi de croissance cubique (III.2. 7) cas C4 $k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Au cours de la croissance des grains d'oxyde, le coefficient de diffusion effectif décroît en raison de la diminution de fraction de joints de grains f (eq. I.6. 3). Pour les six cas permettant de décrire la croissance des grains d'oxyde selon différentes vitesses de croissance (P2, P3, P4 et C2, C3, C4), les coefficients de diffusion effectifs sont représentés en fonction du temps Figure III. 17 à Figure III. 19.

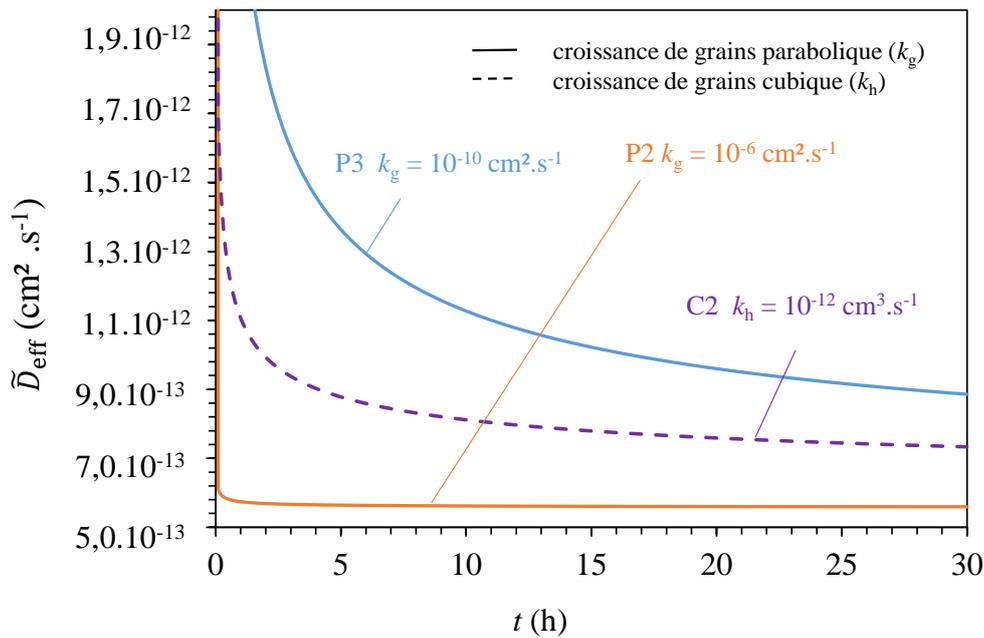


Figure III. 17 : coefficients de diffusion effectifs dans la chromine en fonction du temps pour des lois de croissance de grains d'oxyde parabolique, cas P2 ($k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), P3 ($k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et pour une loi de croissance de grains cubique cas C2 ($k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

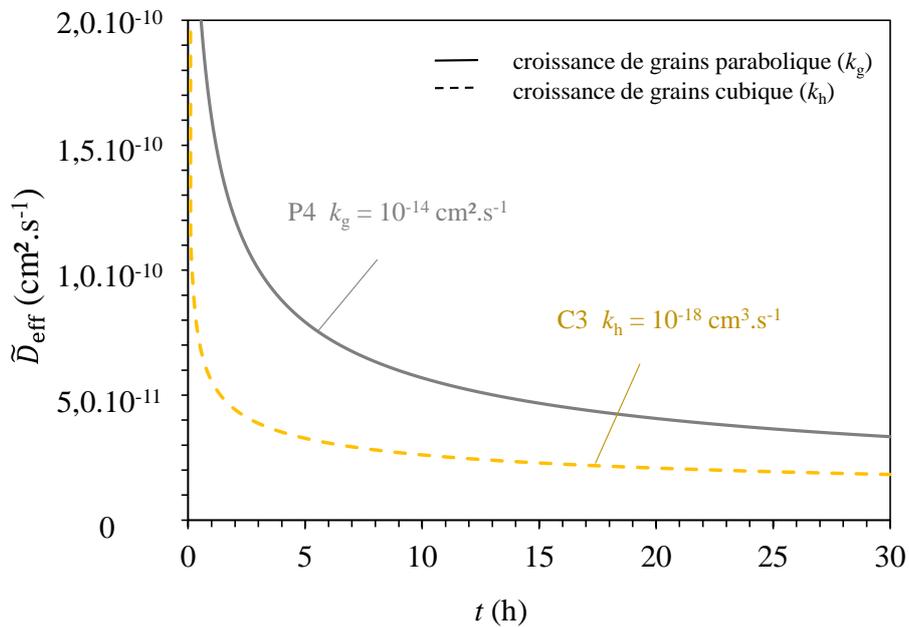


Figure III. 18 : coefficients de diffusion effectifs dans la chromine en fonction du temps pour une loi de croissance de grains d'oxyde parabolique, cas P4 ($k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et pour une loi de croissance de grains cubique cas C3 ($k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

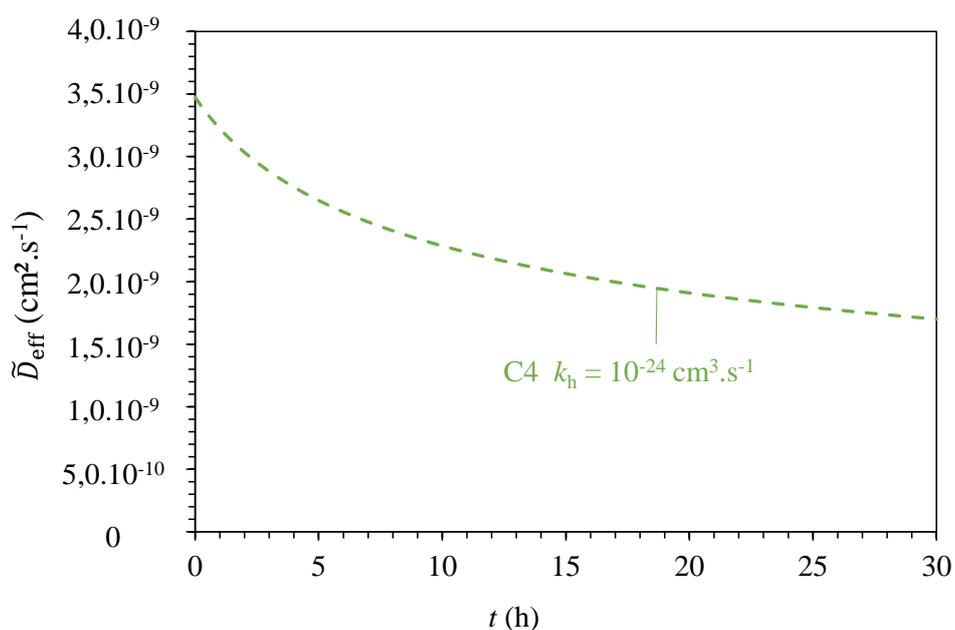


Figure III. 19 : coefficient de diffusion effectif dans la chromine en fonction du temps pour une loi de croissance de grains d'oxyde cubique cas C4 ($k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Lorsque la croissance des grains est rapide (cas P2 et C2 Figure III. 17), le coefficient de diffusion effectif décroît rapidement dans les premières heures d'oxydation ; sa valeur tend vers la valeur du coefficient de diffusion en volume ($\tilde{D}_{\text{vol}} = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Lorsque la croissance des grains est lente (cas C4 Figure III. 19), le coefficient de diffusion effectif décroît lentement et reste du même ordre de grandeur même au bout de 30 h.

4.3 Résultats des calculs.

Des cinétiques d'oxydation correspondant à des cas de croissance de grains d'oxyde, paraboliques (P2, P3, et P4) ou cubique (C2, C3, et C4) ont été calculées à l'aide des modèles analytiques correspondants, donnés équations (III.1. 5) et (III.1. 9). Les cinétiques d'oxydation modélisées sont représentées Figure III. 20 et Figure III. 21. Elles sont données sur une plage de temps allant jusqu'à 30 h permettant de bien mettre en évidence les différences de tendances des cinétiques.

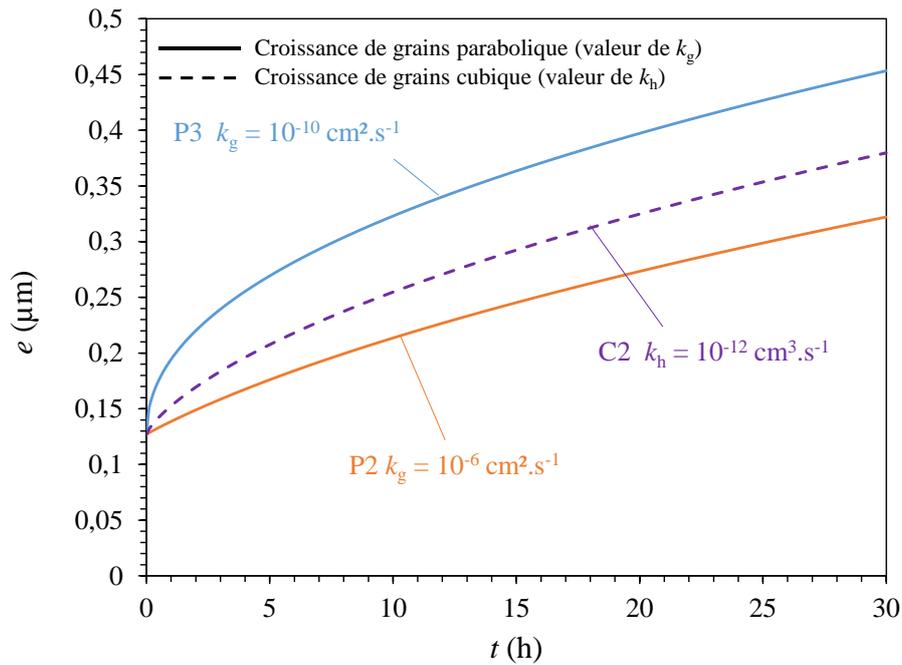


Figure III. 20 : cinétiques de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K. Les cinétiques sont calculées avec les modèles analytiques pour différents cas de croissance de grains d'oxyde parabolique (eq. III.1. 5) P2 ($k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), P3 ($k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) et un cas de croissance cubique (eq. III.1. 9) C2 ($k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$).

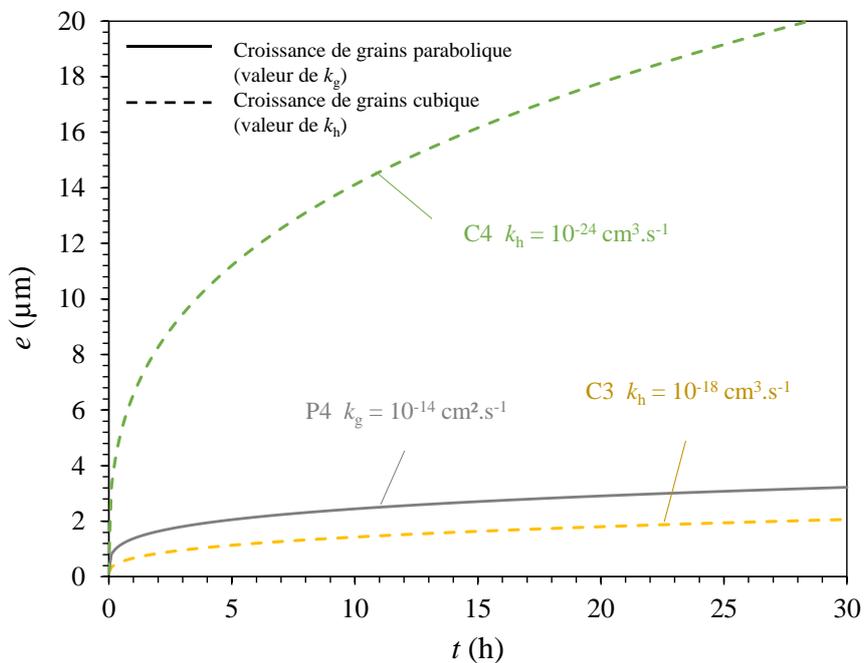


Figure III. 21 : cinétiques de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K. Les cinétiques sont calculées avec les modèles analytiques donnés pour un cas de croissance de grains d'oxyde parabolique (eq. III.1. 5) P4 ($k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), et deux cas de croissance cubique (eq. III.1. 9) C3 ($k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$) et C4 ($k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$).

Plus le paramètre de croissance de grains est grand, plus la vitesse de croissance des grains est forte et plus la cinétique d'oxydation est lente. Cet effet s'explique simplement par la diminution de la fraction de joints de grains dans l'oxyde faisant diminuer la valeur du coefficient de diffusion effectif (Figure III. 17, Figure III. 18 et Figure III. 19).

Comme mis en évidence au paragraphe 4.1 avec l'étude des expressions analytiques de cinétique d'oxydation (eq. III.1. 5 et III.1. 9), les cinétiques d'oxydation correspondant aux différentes vitesses de croissance de grains tracées Figure III. 20 et Figure III. 21 adoptent des allures différentes.

Les cinétiques correspondant aux plus basses valeurs de k_g et k_h , (P4 et C4 respectivement) s'écartent d'une tendance purement parabolique et adoptent plutôt une tendance sous-parabolique (Figure III. 21).

Les cinétiques d'oxydation correspondant aux plus fortes valeurs de k_g et k_h , (P2 et C2 respectivement) semblent adopter une allure parabolique (Figure III. 20).

Les cinétiques d'oxydation correspondant à des valeurs de paramètres k_g et k_h intermédiaires (P3 et C3 respectivement) adoptent des allures intermédiaires légèrement sous-paraboliques (Figure III. 20, Figure III. 21).

4.4 Traitement des cinétiques d'oxydation de l'étude paramétrique.

4.4.a. Méthode du k_p local.

La méthode du k_p local a été appliquée aux cinétiques d'oxydation de l'étude paramétrique : cas P2, P3, P4, C2, C3 et C4. Les courbes de k_p locaux sont tracées pour ces six cas sur la Figure III. 22, la Figure III. 23 et la Figure III. 24.

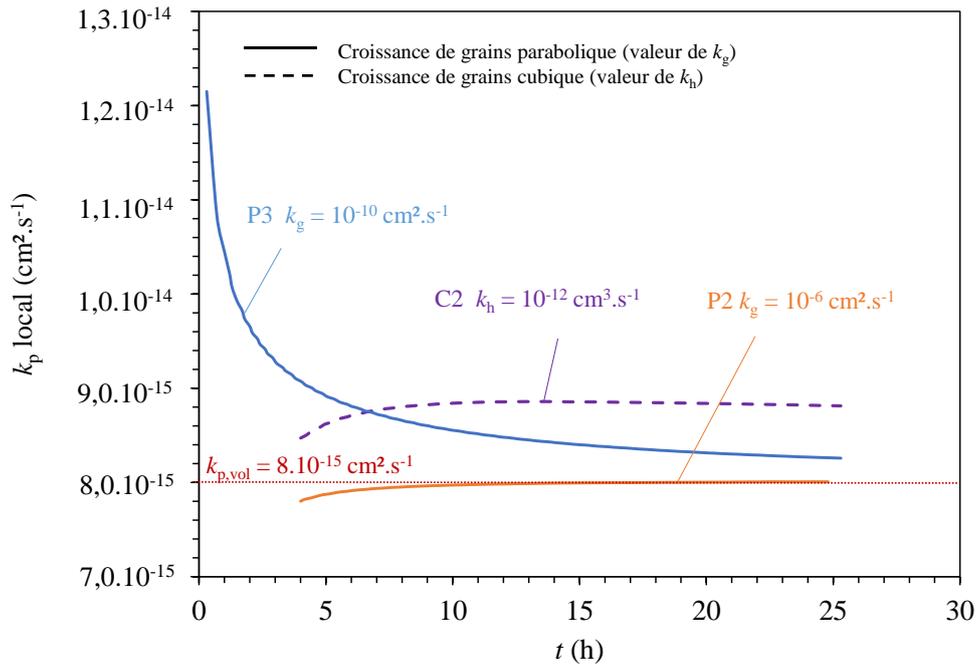


Figure III. 22 : k_p locaux issus des cinétiques de croissance de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculées avec les modèles analytiques données pour différentes lois de croissance de grains : parabolique (eq. III.1. 5) P2 avec $k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, P3 avec $k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et cubique (eq. III.1. 9) C2 avec $k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

L'augmentation de k_p local observée pour les cas P2 et C4 Figure III. 22 est due à un artefact de l'algorithme de calcul du k_p local. Pour ces deux cas, le k_p local est considéré constant.

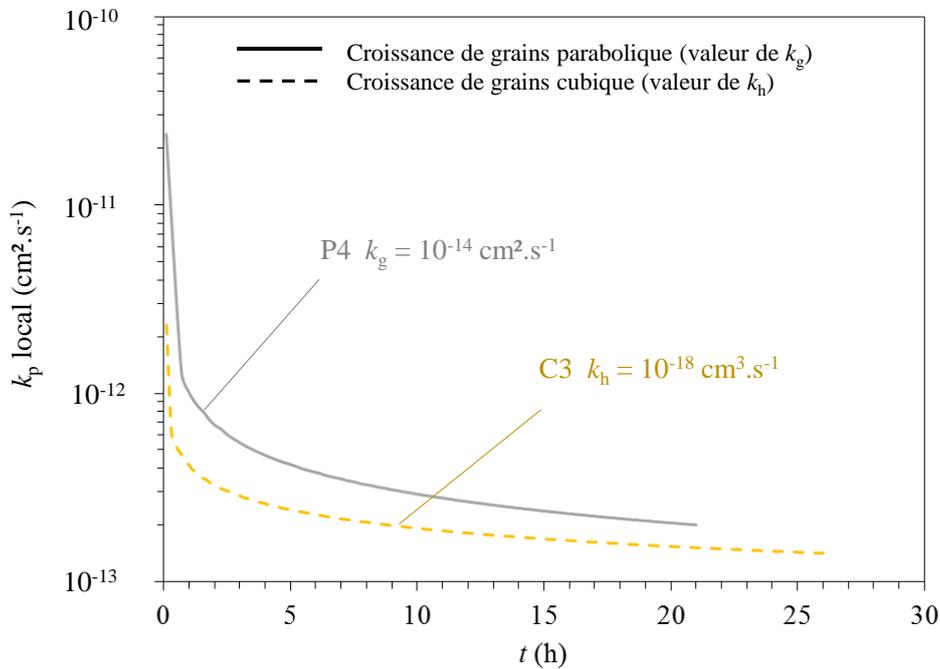


Figure III. 23 : k_p locaux issus des cinétiques de croissance de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculées avec les modèles analytiques pour différentes lois de croissance de grains : parabolique (cas P4) (eq. III.1. 5) avec $k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et cubique (cas C3) (eq. III.1. 9) avec $k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

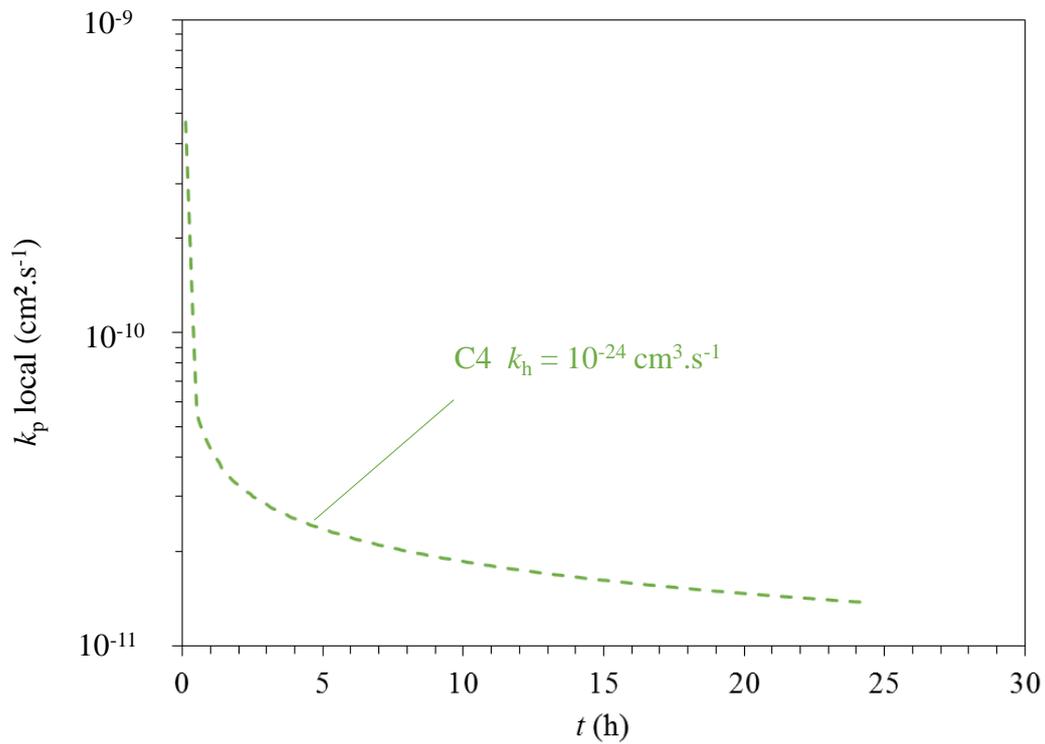


Figure III. 24 : k_p locaux issus des cinétiques de croissance de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculées avec les modèles analytiques données pour un cas de croissance de grains d'oxyde cubique (cas C4) (eq. III.1. 9) avec $k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le produit $f\tilde{D}_{jg}$ a été tracé en fonction du temps et comparé aux valeurs de $(1 - f)\tilde{D}_{vol}$ et $(1 - f)\tilde{D}_{vol}/100$ pour les différents cas de l'étude paramétrique Figure III. 25 et Figure III. 26. La comparaison de ces valeurs permet de mettre en évidence les plages de temps pour lesquelles la contribution du volume ou des joints de grains est prédominante dans le phénomène de diffusion.

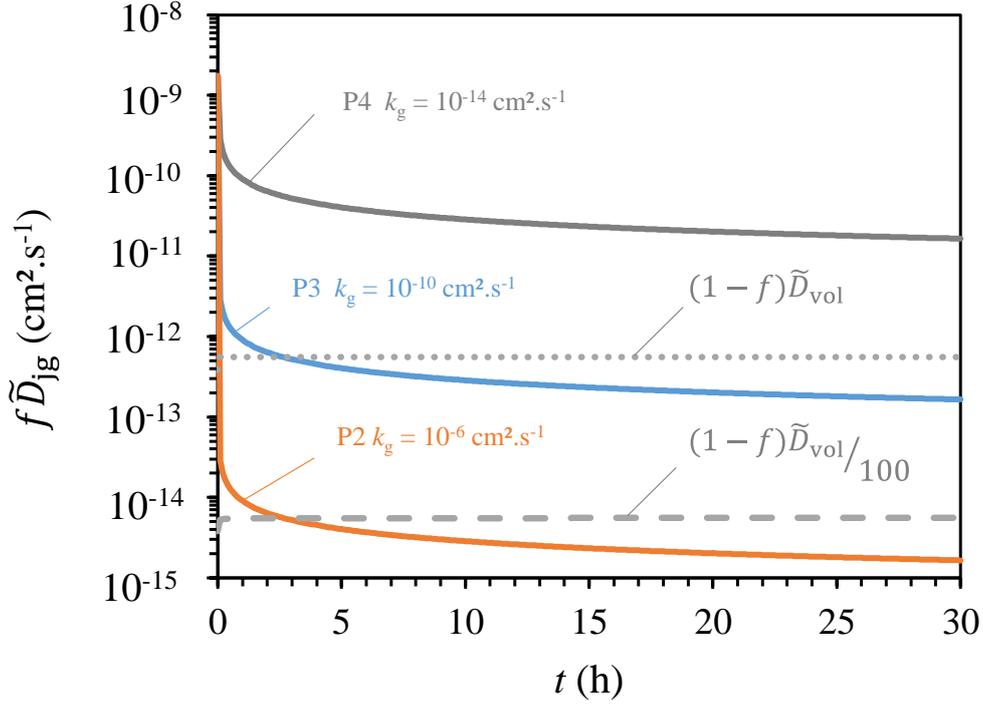


Figure III. 25 : évolution du produit $f\tilde{D}_{jg}$ au cours du temps et comparaison avec les valeurs de $(1-f)\tilde{D}_{vol}$ et $(1-f)\tilde{D}_{vol}/100$ pour les trois cas de croissance de grains parabolique (eq. III.1. 5) P2 avec $k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, P3 avec $k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et P4 avec $k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

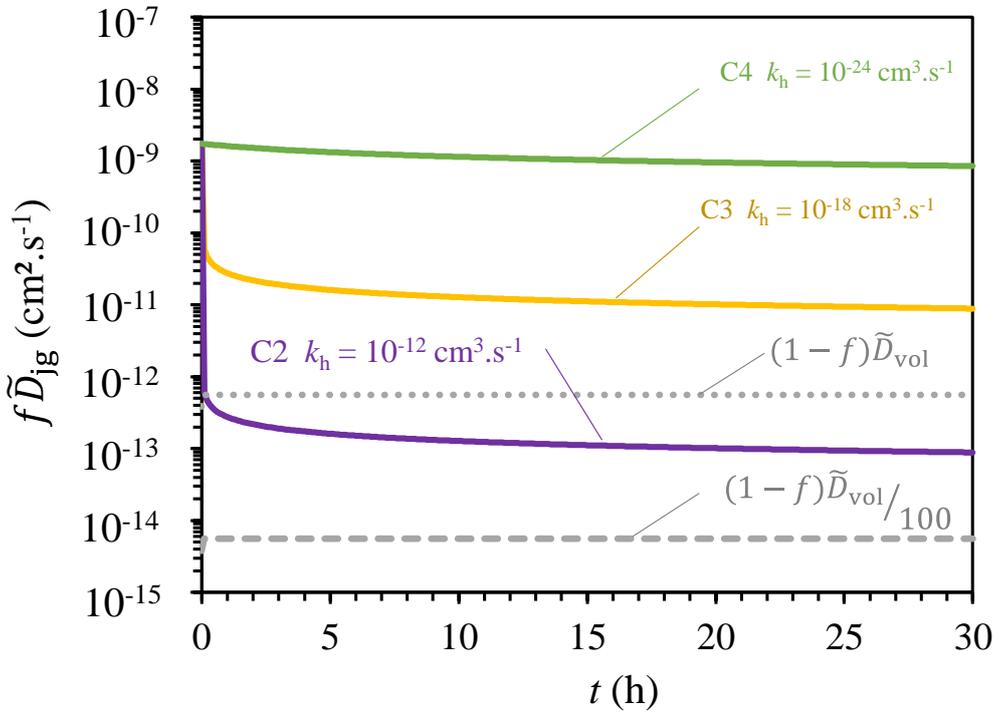


Figure III. 26 : évolution du produit $f\tilde{D}_{jg}$ au cours du temps et comparaison avec les valeurs de $(1-f)\tilde{D}_{vol}$ et $(1-f)\tilde{D}_{vol}/100$ pour les trois cas de croissance de grains cubique (eq. III.1. 9) C2 avec $k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, C3 avec $k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ et C4 avec $k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Dans les cas où la croissance des grains d'oxyde est la plus rapide : cas P2 et cas C2, le k_p local est constant, autour de la valeur de $8.10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (Figure III. 22). Cette valeur correspond à la valeur de constante parabolique pour une diffusion en volume uniquement ($k_{p,\text{vol}}$) calculée pour les données d'entrée des modèles analytiques (eq. III.2. 6). Les évolutions des k_p locaux (Figure III. 22) sont en cohérence avec les évolutions de coefficient de diffusion effectif (Figure III. 17) pour les cas P2 et C2, ceux-ci sont également décroissants pour les temps courts, puis se stabilisent rapidement après seulement 5 h d'oxydation. De plus, pour ces deux cas, les valeurs de $f\tilde{D}_{jg}$ sont inférieures à $(1-f)\tilde{D}_{\text{vol}}$ (Figure III. 25 et Figure III. 26) sur toute la durée de l'oxydation, ce qui indique que la diffusion par le volume est prédominante sur la totalité de la plage de temps choisie.

Pour le cas P3, le k_p local décroît d'un facteur 1,5 environ dans les 5 premières heures d'oxydation et continue à décroître légèrement après 20 h d'oxydation (Figure III. 22). Ce type de variation est également observé sur le coefficient de diffusion effectif (Figure III. 17). Pour le cas P3, la valeur de $f\tilde{D}_{jg}$ est décroissante et devient inférieure à la valeur de $(1-f)\tilde{D}_{\text{vol}}$ après environ 5 h d'oxydation (Figure III. 25). Jusqu'à 5 h, la participation des joints de grains est importante et diminue dans le phénomène de diffusion, après 5 h, la participation du volume devient plus importante, les évolutions des valeurs de k_p local et coefficient de diffusion effectif sont donc faibles.

Dans le cas de vitesses de croissance de grains intermédiaires : cas C3 et P4, le k_p local décroît fortement (sur plus d'un ordre de grandeur pour le cas P4), dans les premières heures d'oxydation, il continue à décroître légèrement après 20 h d'oxydation mais reste environ 2 ordres de grandeur supérieur à la valeur de $k_{p,\text{vol}}$ calculée (Figure III. 23). Les évolutions de coefficient de diffusion effectif adoptent une tendance similaire (Figure III. 18). Pour ces deux cas, les valeurs de $f\tilde{D}_{jg}$ sont largement supérieures aux valeurs de $(1-f)\tilde{D}_{\text{vol}}$ sur toute la plage de temps étudiée (Figure III. 25 et Figure III. 26). La participation des joints de grains reste plus importante dans le phénomène de diffusion pendant toute la durée de l'oxydation.

Dans le cas d'une croissance de grains très lente, cas C3, le k_p local décroît fortement durant la première heure d'oxydation (Figure III. 24). Une décroissance est également observée sur la valeur du coefficient de diffusion effectif mais celle-ci est plus lente. Pour le cas C3, la valeur de $f\tilde{D}_{jg}$ est très supérieure à $(1-f)\tilde{D}_{\text{vol}}$ pour toute la durée d'oxydation traitée. Dans ce cas, la diffusion par les joints de grains est prédominante.

Il est mis en évidence, d'après ces observations, que plus la croissance des grains d'oxyde est lente, plus les valeurs de k_p local et de coefficient de diffusion effectif restent élevées sur une plage de temps importante. Ces différentes tendances sont représentatives de la participation importante des joints de grains dans le phénomène de diffusion.

4.4.b. Méthode log-log.

Lorsqu'une cinétique d'oxydation n'est pas identifiée, ou lorsqu'elle ne peut pas être identifiée comme une loi parabolique ou une loi parabolique complète sur toute la durée de l'expérience, la méthode habituellement employée (et normalisée ISO) pour identifier et extrapoler une cinétique d'oxydation expérimentale est la méthode dite « log-log ». Cette

méthode consiste à considérer que la cinétique d'oxydation est régie par une loi puissance dont le paramètre de puissance m est ajustable (eq. III.4. 4).

$$(e - e_0)^m = k_m t \quad (III.4. 4)$$

Cette méthode est un traitement mathématique qui ne fait pas de lien entre la loi cinétique et les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'oxydation.

Pour obtenir les valeurs des paramètres m et k_m (eq. III.4. 4) correspondant respectivement à la puissance de la loi et à la constante cinétique, le logarithme de l'épaisseur d'oxyde est tracé en fonction du logarithme du temps (eq. III.4. 5).

$$\log(e - e_0) = \frac{1}{m} \log(t) + \frac{1}{m} \log(k_m) \quad (III.4. 5)$$

Les paramètres m et k_m sont déterminés par identification à partir d'une régression linéaire effectuée sur la courbe $\log(e - e_0)$ expérimentale.

Un inconvénient majeur de la méthode log-log est que l'épaisseur de la couche d'oxyde initiale est exprimée directement dans l'expression $\log(e - e_0)$ car linéariser l'équation (III.4. 4) est plus simple (par l'intermédiaire de la fonction \log) que linéariser l'expression (III.4. 6) suivante :

$$e^m = k_p t + e_0^m \quad (III.4. 6)$$

Comme expliqué dans Pieraggi [11] et Monceau et Pieraggi [10], l'expression (III.4. 4) fait l'hypothèse que l'oxyde d'épaisseur initiale, e_0 , formé lors des premiers instants d'oxydation est non protecteur et de nature différente de l'oxyde d'épaisseur e dont la cinétique de croissance est étudiée. A contrario, l'expression (III.4. 6) fait l'hypothèse que l'épaisseur initiale d'oxyde, e_0 , est issue d'une croissance identique à celle de l'épaisseur d'oxyde e (oxyde de même nature).

Les expressions (III.4. 4) et (III.4. 6) deviennent équivalentes lorsque $e_0^m \ll e^m$. Lorsque cette condition n'est pas respectée, le traitement avec la méthode log-log considère, a priori, l'hypothèse d'une croissance liée à l'expression (III.4. 4) plutôt que (III.4. 6). Ainsi, l'utilisation de la méthode log-log nécessite que l'oxyde initial d'épaisseur e_0 ne soit pas protecteur et dans le cas contraire qu'il soit d'épaisseur e_0 négligeable devant l'épaisseur d'oxyde e . Si la méthode log-log est utilisée dans le cas où e et e_0 sont du même ordre de grandeur et que l'oxyde initial n'est pas protecteur, alors la valeur de la puissance m obtenue par cette méthode sera fortement dépendante des premiers moments d'oxydation.

Le traitement par la méthode log-log a été appliqué sur les trois cinétiques d'oxydation considérant des croissances de grains paraboliques, cas P2, P3 et P4, représentées Figure III. 27, et cubiques, cas C2, C3 et C4 représentés Figure III. 28. En général, l'ajustement de la méthode log-log est pratiqué sur l'ensemble de la courbe $\log(e - e_0) = f(t)$. Ici les ajustements sont faits sur une plage de temps de 25 à 30 h de façon à ne pas donner un poids trop important aux premières heures d'oxydation.

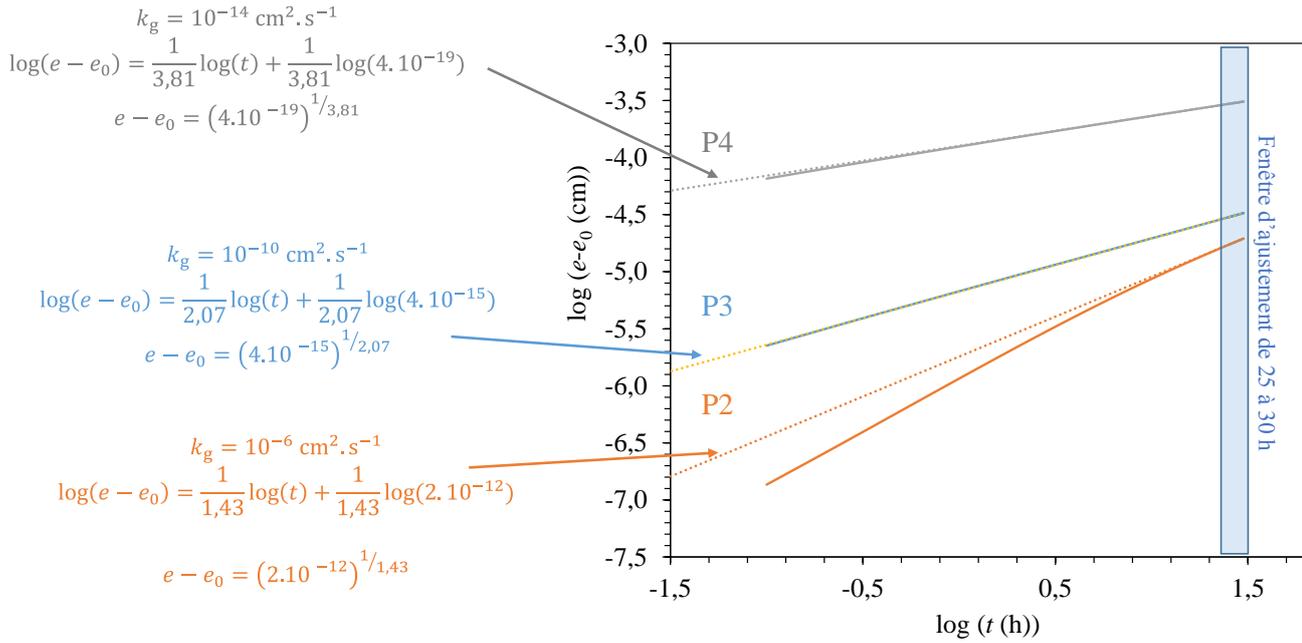


Figure III. 27 : logarithme de l'épaisseur d'oxyde en fonction du logarithme de la durée d'oxydation. Les ajustements ont été réalisés sur une plage de temps allant de 25 à 30 h. Les cinétiques d'oxydation ajustées sont des cinétiques de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculées avec le modèle analytique donné équation (III.1. 5) pour différentes vitesses de croissance de grains parabolique : cas P2 avec $k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, cas P3 avec $k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et P4 avec $k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

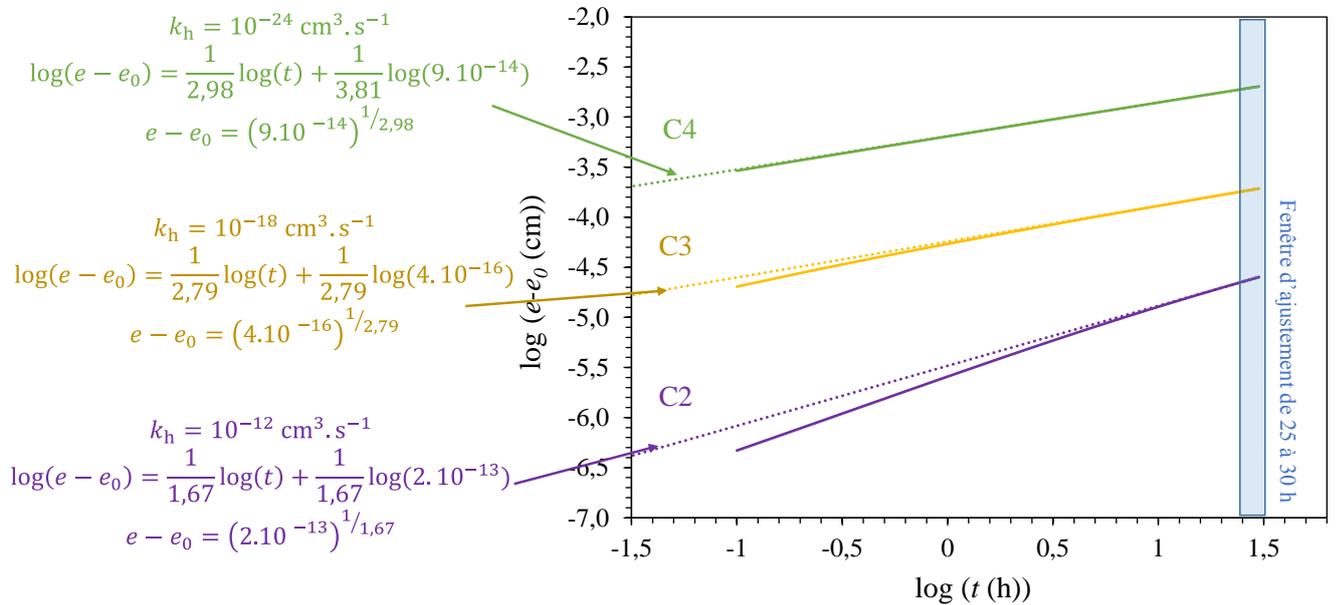


Figure III. 28 : logarithme de l'épaisseur d'oxyde en fonction du logarithme de la durée d'oxydation. Les ajustements sont réalisés sur une plage de temps allant de 25 à 30 h. Les cinétiques d'oxydation ajustées sont des cinétiques de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculées avec le modèle analytique donné équation (III.1. 9) pour différentes vitesses de croissance de grains cubique : cas C2 avec $k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, cas C3 avec $k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et C4 avec $k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'ensemble des données recueillies de l'interprétation et du traitement des cinétiques d'oxydation pour les cas de l'étude paramétrique (cas P2, P3, P4, C2, C3 et C4) est rassemblé dans le Tableau III. 4.

L'ajustement log-log pour les cinétiques d'oxydation présentant les vitesses de croissance de grains les plus faibles (cas P2 et cas C2) donnent des paramètres de puissance $m = 1,43$ (ou $t^{0,7}$) et $m = 1,67$ ou ($t^{0,6}$) respectivement. Ces valeurs de paramètre puissance correspondent à des allures de cinétique d'oxydation sur-paraboliques. En dépouillant ces mêmes cinétiques d'oxydation par la méthode du k_p local (cas P2 et C2 Figure III. 22) il est observé que le k_p local se stabilise rapidement à une valeur proche de $k_{p,vol}$, ce qui est significatif d'un régime stationnaire d'oxydation et d'une allure de cinétique d'oxydation purement parabolique. La valeur minimale attendue du paramètre m est de 2 ou ($t^{0,5}$) pour une allure de cinétique purement parabolique. La valeur du paramètre m obtenu avec la méthode log-log est donc erronée dans ces deux cas. Cette erreur s'explique par le fait que la valeur de e_0 n'est pas négligeable devant la valeur de e pendant toute la durée de la cinétique. Ainsi le paramètre m obtenu dépend fortement de la valeur initiale de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Les valeurs de $e_{(30\text{ h})}/e_0$ sont données pour les différents cas traités dans la dernière colonne du Tableau III. 4, elles permettent de discuter l'approximation nécessaire à l'utilisation de la méthode log-log : $e_0 \ll e$. Plus la valeur de $e_{(30\text{ h})}/e_0$ est élevée, plus l'approximation e_0 négligeable devant e est correcte et plus les conditions d'utilisation de la méthode log-log sont respectées.

Pour les cinétiques correspondant à des vitesses de croissance de grains intermédiaires (cas P3 et C3), les ajustements selon la méthode log-log conduisent à des paramètres $m = 2,15$ ou ($t^{0,47}$) et $m = 2,79$ ou ($t^{0,36}$) respectivement. Ces valeurs de m correspondent à des allures de cinétique sous-parabolique. Les valeurs de paramètre m pour ces cinétiques d'oxydation sont en cohérence avec le dépouillement en k_p local (cas P3 Figure III. 22 et cas C3 Figure III. 23). Pour ces deux cinétiques d'oxydation, le k_p local est toujours décroissant après 25 heures d'oxydation, cette décroissance est significative d'une allure cinétique qui n'est pas purement parabolique.

Pour les cas de cinétiques correspondant à des croissances lentes de grains d'oxyde (cas P4 Figure III. 23 et C4 Figure III. 24), les ajustements selon la méthode log-log conduisent à des paramètres puissance $m = 3,81$ ou ($t^{0,26}$) et $m = 2,98$ ou ($t^{0,34}$) respectivement. Ces valeurs de paramètre puissance correspondent à des allures de cinétique d'oxydation en puissance $\frac{1}{4}$ tu temps et cubique respectivement. Ici aussi les allures des cinétiques d'oxydation obtenues par la méthode log-log sont en cohérence avec le caractère fortement décroissant du k_p local sur toute la durée de l'oxydation (cas P4 Figure III. 23 et C4 Figure III. 24).

Tableau III. 4 : récapitulatif des interprétations des cinétiques d'oxydation de l'étude paramétrique selon trois méthodes : interprétation de l'expression analytique, k_p local et méthode log-log.

Cas traité	Loi de croissance de grains	Valeur de k_g ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Valeur de k_h ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	Expression analytique		k_p local		Méthode log-log		
				Chemin de diffusion préférentiel	Allure attendue	Durée du régime transitoire (h)	k_p local au bout de 25 h ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	m	k_m	$e_{(30\text{ h})}/e_0$
P2	Parabolique (eq. III.2. 1)	10^{-6}	-	Volume	Parabolique	< 5	8.10^{-15}	1,4	2.10^{-12}	2,5
P3		10^{-10}	-	Volume et joints de grains	Intermédiaire entre parabolique et Puissance $\frac{1}{4}$	≈ 20	8.10^{-15}	2,1	4.10^{-15}	3,6
P4		10^{-14}	-	Joints de grains	Puissance $\frac{1}{4}$	> 25	8.10^{-14}	3,8	4.10^{-19}	25,4
C2	Cubique (eq. III.2. 7)	-	10^{-12}	Volume	Parabolique	< 5	9.10^{-15}	1,7	2.10^{-13}	3,0
C3		-	10^{-18}	Volume et joints de grains	Intermédiaire entre parabolique et cubique	> 25	$1,4.10^{-13}$	2,8	4.10^{-16}	16,2
C4		-	10^{-24}	Joints de grains	Cubique	> 25	8.10^{-12}	3,0	9.10^{-14}	160,7

5. Extrapolation des cinétiques d'oxydation modélisées.

Dans l'optique de déterminer la durée de vie des matériaux, il est souhaitable d'être capable d'extrapoler de façon fiable des cinétiques d'oxydation expérimentales. Il a été montré ici que l'évolution de microstructure des couches d'oxyde pouvait entraîner un changement d'allure de la cinétique d'oxydation. Ce changement d'allure peut être à l'origine d'erreurs significatives lors de l'extrapolation des cinétiques d'oxydation. Dans la partie suivante, les différentes cinétiques d'oxydation modélisées dans l'étude paramétrique sont extrapolées selon deux méthodes d'extrapolation différentes, la méthode log-log et la méthode du k_p local. Ces extrapolations sont ensuite comparées entre elles.

Les extrapolations des cinétiques d'oxydation ont été réalisées à partir des cinétiques d'oxydation obtenues sur 30 h, pour les six cas de l'étude paramétrique : cas P2, P3, P4 et C2, C3, C4. Les épaisseurs d'oxyde extrapolées sur 1 an et 10 ans, ainsi que les erreurs relatives sur l'épaisseur d'oxyde entre l'épaisseur extrapolée et l'épaisseur calculée selon les modèles analytiques sont rassemblées Tableau III. 5.

Des extrapolations sur 10 ans des cinétiques d'oxydation modélisées sont présentées pour deux cas de croissance parabolique des grains (cas P2 et P3) et pour un cas de croissance cubique des grains (cas C4) Figure III. 29, Figure III. 30 et Figure III. 31 respectivement.

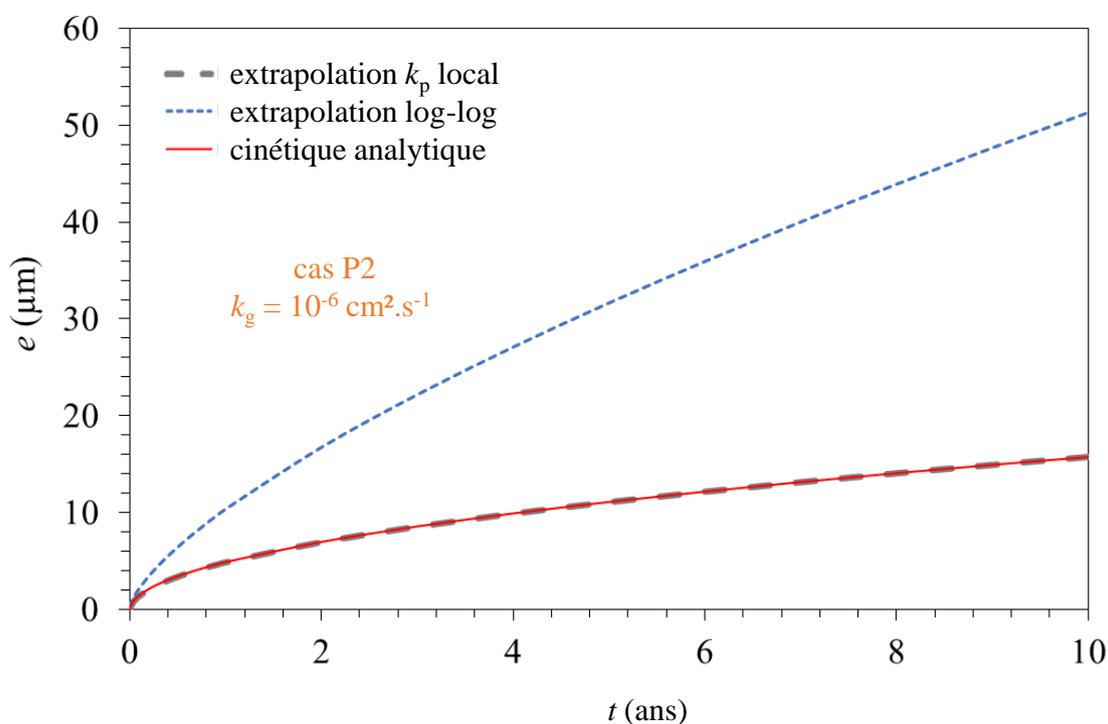


Figure III. 29 : extrapolation sur 10 ans de la cinétique d'oxydation de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculée avec le modèle analytique donné équation (III.1. 5) (cas P2) avec $k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les extrapolations sont réalisées à partir de

la cinétique analytique de 30 h à l'aide des méthodes log-log (eq. III.4. 4) et de la méthode du k_p local.

Pour le cas P2, correspondant à une croissance parabolique rapide des grains, l'extrapolation avec la méthode k_p local est en excellent accord avec la cinétique analytique. L'extrapolation faite à l'aide de la méthode log-log, quant à elle, surestime largement la cinétique analytique. Dans ce cas, la méthode k_p local est la plus adaptée pour l'extrapolation.

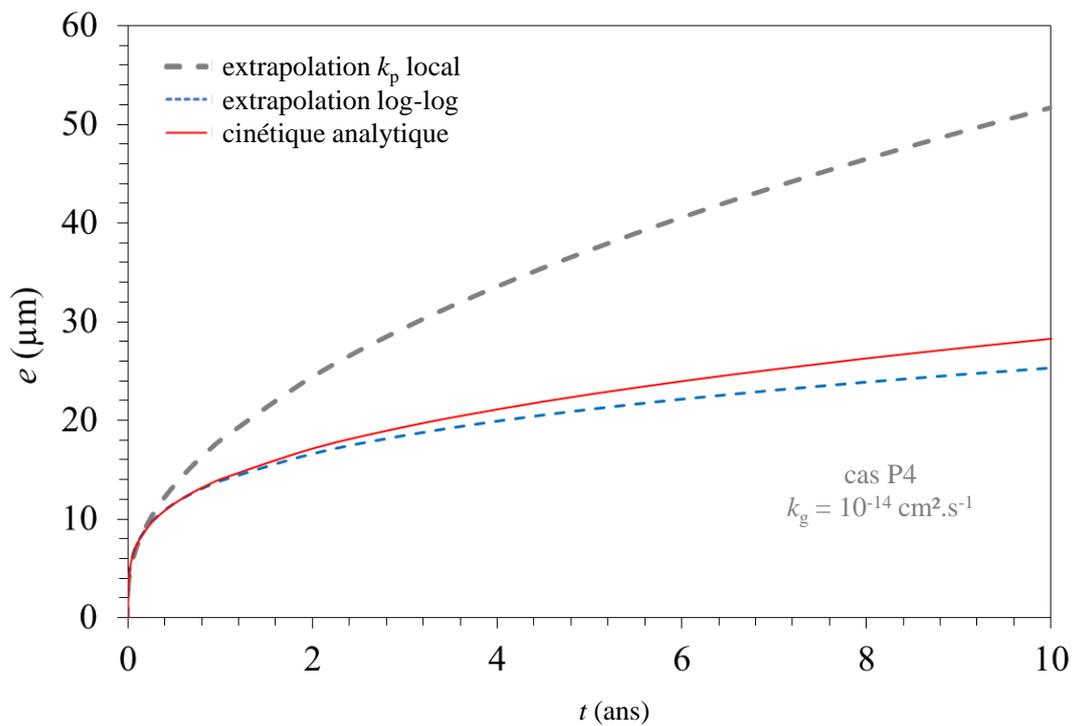


Figure III. 30 : extrapolation sur 10 ans de la cinétique d'oxydation de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculée avec le modèle analytique donné équation (III.1. 5) (cas P4) avec $k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les extrapolations sont réalisées à partir de la cinétique analytique de 30 h à l'aide des méthodes log-log (eq. III.4. 4) et de la méthode k_p local.

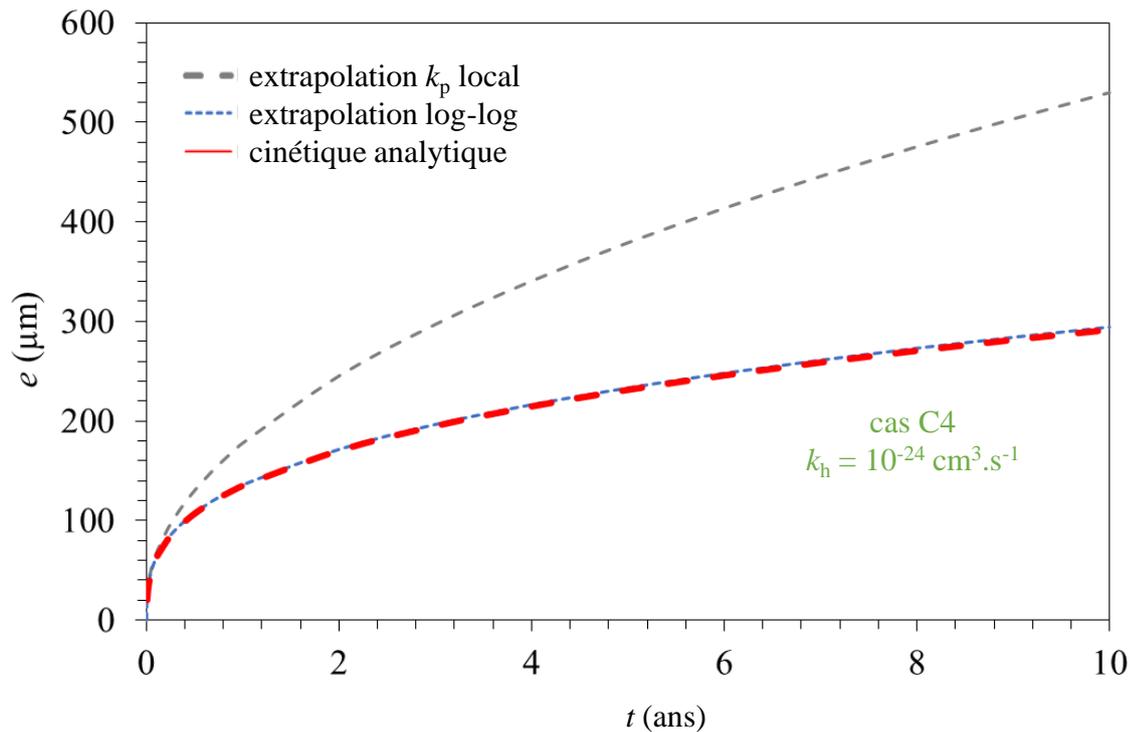


Figure III. 31 : extrapolation sur 10 ans de la cinétique d'oxydation de croissance d'une couche de chromine sur un alliage Ni-30Cr oxydé à 1173 K calculée avec le modèle analytique donné équation (III.1. 9) (cas C4) avec $k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les extrapolations sont réalisées à partir de la cinétique analytique de 30 h à l'aide des méthodes log-log (eq. III.4. 4) et de la méthode du k_p local.

Pour les cas P4 et C4 correspondant respectivement à des croissances de grains parabolique et cubique lentes, les extrapolations faites à l'aide de la méthode log-log sont en bon accord avec les cinétiques analytiques, alors que les extrapolations réalisées à l'aide de la méthode du k_p local donnent des valeurs surestimées des cinétiques d'oxydation. Pour ces deux cas, la méthode log-log est plus adaptée pour l'extrapolation.

Pour les cas de croissance de grains les plus lents (cas P4 et C4), le régime stationnaire n'est pas atteint après 30 h, les valeurs de k_p local correspondantes ne sont pas stabilisées au bout de 30 h (Figure III. 23, Figure III. 24). Il est donc normal d'obtenir une extrapolation de la cinétique d'oxydation surestimée avec la méthode du k_p local.

Avec la méthode d'extrapolation log-log, l'erreur relative sur l'épaisseur d'oxyde décroît avec la valeur de k_g ou k_h . Plus la vitesse de croissance des grains est faible, plus l'extrapolation log-log est précise.

Avec la méthode d'extrapolation liée au k_p local, l'erreur relative sur l'épaisseur d'oxyde augmente avec la décroissance des paramètres k_g ou k_h . Plus la vitesse de croissance des grains d'oxyde est faible, moins l'extrapolation k_p local est précise.

Ces effets sont liés à la durée de la cinétique d'oxydation considérée pour l'extrapolation. Ici la durée de la cinétique d'oxydation considérée pour l'extrapolation est de 30 h. Lorsque la croissance de grains est rapide, l'impact de l'évolution de microstructure sur la cinétique d'oxydation intervient dans les premiers instants d'oxydation. Cet effet est mis en

évidence par la stabilisation rapide du k_p local (Figure III. 22). Lorsque la croissance des grains est lente, l'impact de l'évolution de microstructure sur la cinétique d'oxydation est prolongé, et le régime stationnaire d'oxydation est atteint au bout d'un temps plus long.

Avant d'extrapoler la cinétique d'oxydation, il convient donc de s'assurer que la durée de cinétique d'oxydation acquise expérimentalement est plus longue que la durée du régime transitoire. Si le régime stationnaire d'oxydation n'est pas atteint à la fin de l'expérience, la méthode du k_p local ne doit pas être utilisée, car cela reviendrait à extrapoler un régime transitoire d'oxydation.

On peut donc résumer la méthode d'extrapolation du k_p local ainsi :

1. ajuster la cinétique avec le k_p local ;
2. déterminer si un régime stationnaire est atteint, ce qui correspond à un k_p local constant ;
3. calculer le k_p local dans la fenêtre la plus grande possible dans laquelle le k_p est constant ;
4. extrapoler la loi parabolique complète (utilisant les 3 paramètres de la loi parabolique eq. I.2. 17).

$$t = A + Bm + Cm^2 \quad (I.2. 18)$$

$$\text{avec : } k_p = 1/C$$

Les paramètres A et B sont fonction de m_0 et k_l et k_p .

Si la condition 2 n'est pas remplie, ne pas utiliser cette loi pour réaliser des extrapolations, et réaliser des expériences plus longues.

En ce qui concerne la méthode du log-log, celle-ci peut donner de bons résultats dans des conditions particulières de cinétiques de croissance des grains. Le problème est qu'il est difficile de savoir a priori si les conditions nécessaires à une extrapolation sont remplies.

Tableau III. 5 : épaisseurs d'oxyde d'un alliage Ni-30Cr oxydé pendant 30 h à 1173 K. Ces cinétiques d'oxydation sont calculées pour différents cas de croissance de grains à l'aide des modèles analytiques (eq. III.1. 5 et III.1. 9). Des extrapolations des épaisseurs d'oxyde sont données sur 1 an et 10 ans selon les méthodes log-log et k_p local. Des erreurs relatives sont données pour chaque cas.

Cas traité	Loi de croissance de grains	Valeur de k_g ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Valeur de k_h ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	Épaisseur d'oxyde analytique (μm)		Méthode log-log				Méthode k_p local			
						$e_{\text{log-log}} (\mu\text{m})$		Erreur relative sur l'épaisseur d'oxyde (%)		$e_{k_p \text{ local}} (\mu\text{m})$		Erreur relative sur l'épaisseur d'oxyde (%)	
						1 an	10 ans	1 an	10 ans	1 an	10 ans	1 an	10 ans
P2	Parabolique (eq. III.2. 1)	10^{-6}	-	5,0	15,9	10,2	50,4	104	217	4,9	15,8	2	0,6
P3		10^{-10}	-	5,2	16,1	4,8	14,3	8	11	5,1	16,0	2	0,6
P4		10^{-14}	-	14,2	28,4	13,8	25,2	3	11	18,0	51,7	27	82
C2	Cubique (eq. III.2. 7)	-	10^{-12}	5,2	16,2	7,6	29,6	46	83	5,3	16,5	2	2
C3		-	10^{-18}	14,4	33,1	14,8	33,7	3	2	18,2	54,6	21	67
C4		-	10^{-24}	135,1	291,3	135,0	292,2	0,1	0,3	177,4	529,6	31	82

6. Résumé et conclusion.

6.1. Résumé.

Au cours de ce chapitre, des modèles analytiques de cinétique d'oxydation ainsi que l'amélioration du modèle numérique EKINOX ont été présentés dans le but de prendre en compte la diffusion par les joints de grains de l'oxyde, et l'évolution de la microstructure de la couche d'oxyde.

Des cinétiques d'oxydation ont ainsi pu être modélisées à l'aide de modèles analytiques ou du code EKINOX en considérant les cas suivants :

- les grains d'oxyde croissent uniformément selon une loi parabolique,
- les grains d'oxyde croissent uniformément selon une loi cubique,
- un gradient de taille de grains d'oxyde existe au sein de la couche d'oxyde.

Le cas complexe combinant un gradient de taille de grains et une croissance parabolique ou cubique de grains a été traité à l'aide du code EKINOX uniquement. Celui-ci a été modifié afin de tenir compte de la diffusion par les joints de grains de l'oxyde ainsi que de l'évolution de taille de grains. Ces modifications ont été validées par comparaison des cinétiques d'oxydation obtenues avec EKINOX et avec les modèles analytiques. Les données d'entrée du modèle ont été ajustées afin de reproduire le cas type d'une oxydation d'un alliage Ni-30Cr à 900 °C menant à la croissance d'une couche de chromine. L'étude, bien que purement théorique, permet de donner des pistes pour la détermination expérimentale de constantes cinétiques d'oxydation. Elle montre que l'évolution de la proportion de courts-circuits durant les premières dizaines d'heures peut faire varier de manière importante les valeurs de k_p si celles-ci sont évaluées à partir d'essais d'oxydation sur des durées trop courtes.

Des cinétiques d'oxydation ont été modélisées pour différentes hypothèses d'évolution de tailles de grains de l'oxyde et une étude paramétrique sur la vitesse de croissance des grains a été réalisée.

Les cinétiques d'oxydation modélisées ont été interprétées selon la méthode du k_p local, ce qui a permis de mettre en évidence l'influence de l'évolution de la microstructure de l'oxyde sur la cinétique d'oxydation.

Deux méthodes d'extrapolation, la méthode du k_p local et la méthode log-log, ont été appliquées aux différents cas de l'étude paramétrique à partir d'une cinétique d'oxydation de 30 h. Les extrapolations ont été réalisées sur une période de 10 ans. Ces extrapolations ont ensuite été comparées entre elles.

Lorsque le k_p local a atteint une valeur constante (stationnaire), l'extrapolation effectuée à partir de ce k_p stationnaire est en excellent accord avec la cinétique théorique. En revanche, lorsque le k_p local continue à évoluer au bout de 30 h, la cinétique extrapolée obtenue avec le k_p local à 30 h n'est pas correcte.

En ce qui concerne la méthode log-log, la valeur de la puissance ($1/m$) de la cinétique de croissance obtenue a permis une extrapolation fiable sur le long terme (ici 10 ans) lorsque l'épaisseur d'oxyde initiale était négligeable par rapport à l'épaisseur d'oxyde au bout de 30 h où la valeur du paramètre m est obtenue. Ce bon accord est dû à deux phénomènes : d'une part les conditions d'utilisation de la méthode log-log sont respectées (e_0 négligeable devant e) et d'autre part la cinétique de croissance des grains étant très lente dans les cas considérés (P4 et C4), la tendance de la cinétique est identique sur la totalité de la durée d'extrapolation.

6.2. Conclusions.

Les cinétiques d'oxydation modélisées dans ce chapitre pour différentes hypothèses d'évolution de microstructure de la couche d'oxyde ont permis de conclure les points suivants :

- pour un même mécanisme d'oxydation, (dans cette étude il s'agit d'un mécanisme diffusionnel par le volume et les joints de grains de l'oxyde) les cinétiques d'oxydation obtenues peuvent être différentes, à la fois sur les valeurs de constantes cinétiques mais aussi sur l'allure de ces cinétiques.

- Selon la vitesse de croissance des grains d'oxyde, la cinétique d'oxydation résultante peut être interprétée selon différentes tendances, comme sur-parabolique, parabolique, sous-parabolique, cubique et même selon une puissance $1/4$.

La méthode du k_p local comporte l'avantage de mettre en évidence la durée du régime transitoire d'oxydation. Si le régime stationnaire n'est pas atteint, l'extrapolation de la cinétique n'a pas de sens physique quelle que soit la méthode utilisée. Si une expérience plus longue ne peut pas être réalisée il est parfois plus judicieux de choisir la méthode log-log, sous réserve de choisir une fenêtre d'ajustement limitée aux temps longs. Cependant, la méthode log-log n'est pas fondée sur une description phénoménologique et doit être employée avec précautions. De plus, l'analyse qui a été faite ici ne prend pas en compte la participation éventuelle de réactions interfaciales sur la cinétique globale d'oxydation.

Il n'existe pas actuellement de modèle cinétique pour décrire la germination et croissance des grains d'oxyde pour la chromine qui pourraient être associés aux modèles de cinétique d'oxydation présentés ici.

Cette étude de modélisation a été appliquée au cas de la croissance de la chromine, cependant une même démarche peut être appliquée à d'autres systèmes.

Chapitre IV : Oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 700 °C : caractérisation de l'oxyde formé et cinétique d'oxydation.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la couche d'oxyde formée par oxydation à haute température à la surface d'un alliage modèle binaire Ni-30Cr. Il porte d'une part sur la microstructure de la couche d'oxyde et d'autre part sur la cinétique d'oxydation de l'alliage.

La première partie est consacrée à l'identification de l'oxyde formé à la surface de l'alliage soumis à une température de 700 °C et une pression partielle en dioxygène de 10^{-5} atm. Une seconde partie présente des observations des couches d'oxyde formées pour différentes durées d'oxydation. Une caractérisation plus fine de la couche d'oxyde formée après 50 h d'oxydation est développée dans une troisième partie : celle-ci regroupe des observations microscopiques plus poussées ainsi que des cartographies EBSD de la couche d'oxyde. La quatrième partie est consacrée à la mise en relation de l'épaisseur locale d'oxyde et de l'orientation cristalline du substrat. Les effets d'appauvrissement en chrome du substrat font l'objet de la cinquième partie. La sixième partie présente la cinétique d'oxydation et discute des évolutions de pO_2 enregistrées au cours des essais d'oxydation. Enfin, une dernière partie résume et conclut ce chapitre.

Liste des symboles.

L'ensemble des symboles utilisés dans cette partie est explicité ci-dessous.

Liste des symboles :

e : épaisseur d'oxyde (cm ou nm).

k_p : constante parabolique de la couche d'oxyde ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

$k_{p,\text{stat}}$: constante parabolique de la couche d'oxyde correspondant au régime stationnaire d'oxydation ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

M_A : masse molaire du composé A ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

S : surface de l'échantillon oxydé (cm^2).

t : temps (s ou h).

t_{stat} : durée correspondant au début du régime stationnaire (h).

X_{Cr}^A : fraction atomique de chrome dans le milieu A, avec A pouvant être l'oxyde ou l'alliage (fraction atomique).

Δm : prise de masse de l'échantillon au cours de l'essai d'oxydation (mg).

ρ_A : masse volumique du composé A, avec A pouvant être l'oxyde ou l'alliage ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

1. Nature des couches d'oxyde formées.

Les échantillons de Ni-30 masse % Cr (Ni-30Cr) étudiés ont été oxydés en thermobalance à 700 °C pour des durées respectives de 30 min, 1 h, 5 h, et 50 h sous une atmosphère d'argon d'une pureté de 99,995 % (ArU). Les essais ont été réalisés à la pression atmosphérique ; une pression partielle en dioxygène dans l'atmosphère d'argon de 10^{-5} atm a été mesurée à l'aide de sondes à oxygène (le fonctionnement des sondes à oxygène est détaillé en annexe 4). Ces conditions expérimentales ont été choisies dans le but de former uniquement de la chromine en surface des échantillons.

Les produits d'oxydation formés à la surface des échantillons ont été analysés afin d'en déterminer la nature. Des cartographies EDS ont été réalisées au MET sur l'échantillon oxydé 50 h. Les cartographies présentées correspondent aux éléments Cr, Ni et O Figure IV. 1.

La Figure IV. 1. met en évidence la présence d'une couche de corrosion composée de chrome et d'oxygène d'une épaisseur d'environ 100 nm. Le seul composé Cr-O stable à 700 °C est la chromine Cr_2O_3 selon le diagramme de phase présenté Figure I. 1 dans le chapitre I.

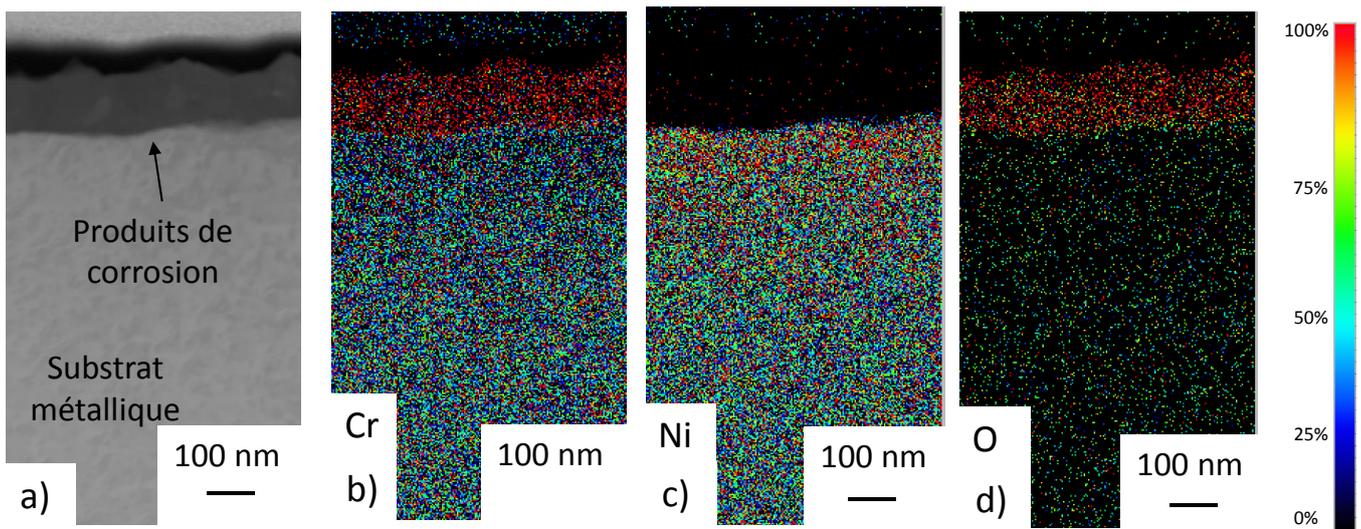


Figure IV. 1: observation en coupe transverse au MET et cartographies EDS associées de l'échantillon oxydé 50 h à 700 °C sous ArU ($p\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) a) Image en champ clair de la zone analysée, et cartographies EDS (b) pour le chrome, (c) pour le nickel, et (d) pour l'oxygène).

Un cliché de diffraction des électrons a été réalisé au MET dans la zone correspondant à l'oxyde sur la coupe transverse de l'échantillon oxydé 50 h. Le cliché de diffraction est donné Figure IV. 2. Les familles de plans annotés correspondent à la couche structure corindon de la chromine.

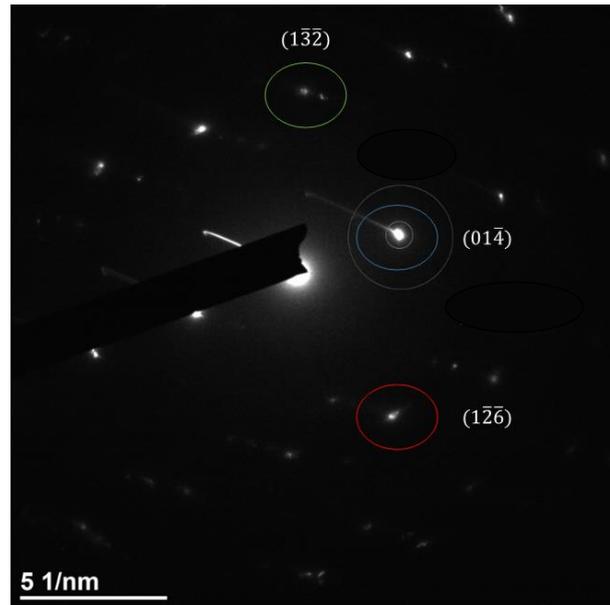


Figure IV. 2 : cliché de diffraction des électrons réalisé dans la zone correspondant à l'oxyde sur la coupe transverse de l'échantillon de Ni-30Cr oxydé sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C pendant 50 h. Le cliché de diffraction analysé à l'aide de la base de données du logiciel CaRIne met en évidence la structure corindon.

Afin de mettre en évidence la présence d'une couche de chromine pure pour toutes les durées d'oxydation, des analyses XPS ont été réalisés. Les spectres XPS réalisés en surface des échantillons sont présentés Figure IV. 3 pour chaque durée d'oxydation.

Les raies d'énergie obtenues par XPS correspondent à l'oxygène et au chrome quelle que soit la durée d'oxydation (Figure IV. 3). La plage d'énergie correspondant à l'énergie de liaison du nickel ne comporte pas de pic. L'énergie de liaison correspondant aux pics de l'orbitale 2p du chrome peut permettre d'identifier la nature des liaisons du chrome. Une énergie de liaison de 574 eV correspond au chrome métallique, un double pic dans la gamme d'énergie 575-578 eV correspond au chrome dans la chromine, et une énergie de liaison de 580 eV correspond au chrome de degré d'oxydation +VI [93,94]. Les pics d'énergie de liaisons détectés expérimentalement pour l'orbitale 2p du chrome Figure IV. 3 correspondent à la chromine, et cela pour toutes les durées d'oxydation traitées ici (30 min, 1 h, 5 h, et 50 h).

La couche d'oxyde formée lors des essais d'oxydation est donc une couche de chromine cristallisée quelle que soit la durée d'oxydation.

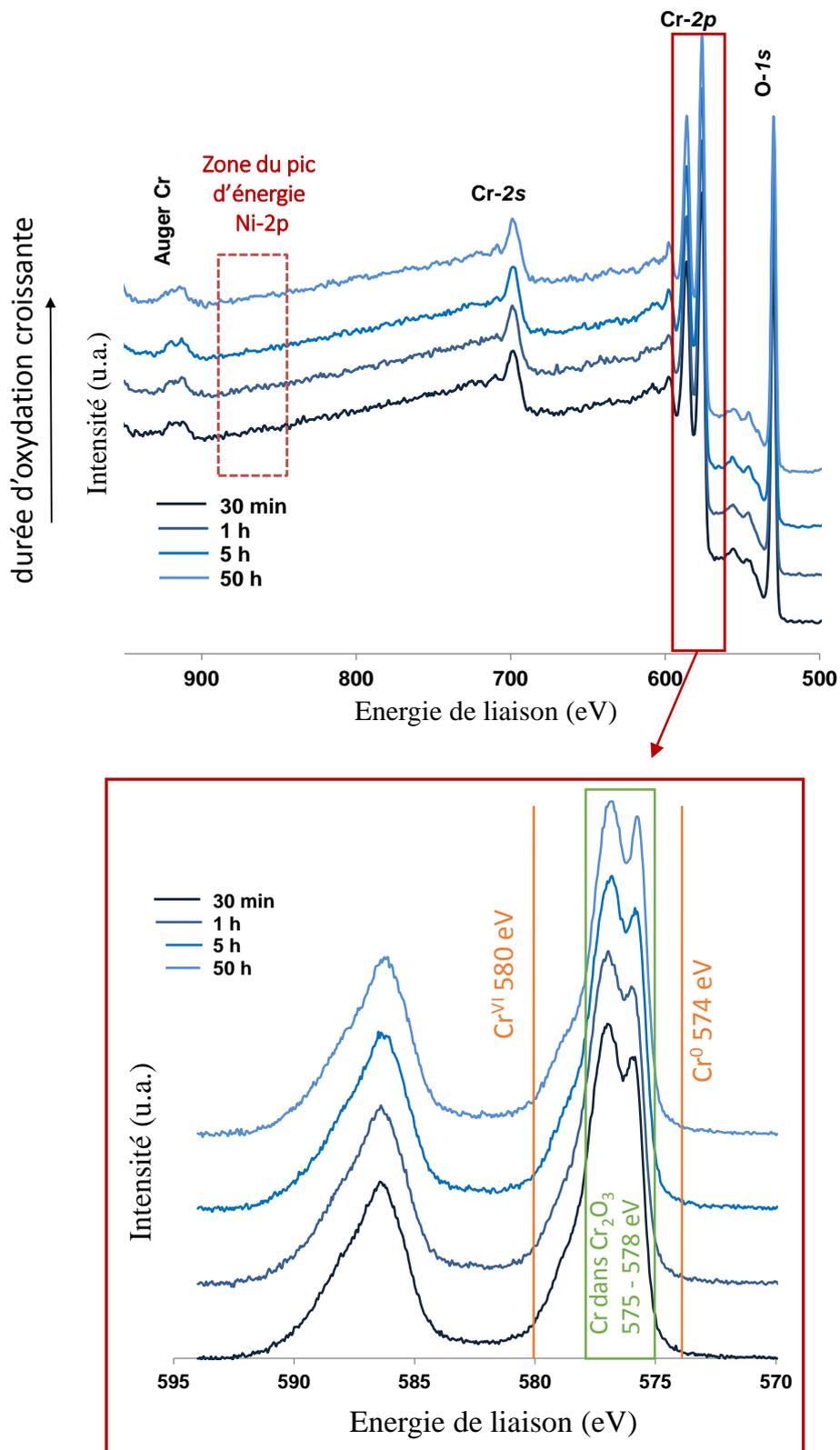


Figure IV. 3 : spectres XPS obtenus sur les échantillons de Ni-30Cr oxydés en thermobalance sous ArU ($p_{O_2} = 10^{-5} \text{ atm}$) à 700 °C pour des durées de 30 min, 1 h, 5h, et 50 h.

2. Observation MEB de surface et en fracture de la couche de Cr_2O_3 .

Les couches d'oxyde formées pour ces différentes durées d'oxydation ont été observées par microscopie électronique à balayage, en surface et sur des échantillons fracturés, dans le but de caractériser l'épaisseur et la microstructure des couches d'oxyde formées. Ces dernières étant très fines, les observations en fracture au MEB n'ont pas permis de mesurer la taille des grains d'oxyde. Seules les épaisseurs d'oxyde pour les différentes durées d'oxydation ont pu être estimées avec cette technique d'observation. Elles vont de 30 nm pour une oxydation de 30 min à 200 nm pour une oxydation de 50 h.

Les différentes observations MEB correspondant aux observations des surfaces et des fractures pour les échantillons correspondant à différentes durées d'oxydation (30 min, 1 h, 5 h, et 50 h respectivement) sont présentées dans les Figure IV. 4 à IV.8.

Certaines images ont été réalisées à l'aide d'un détecteur AsB. Il s'agit d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés à sélectivité angulaire, il est utilisé dans cette étude pour révéler le contraste chimique comme un détecteur d'électrons rétrodiffusés classique.

Figure IV. 4 : observations au MEB de la surface et de la fracture d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 30 min sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.

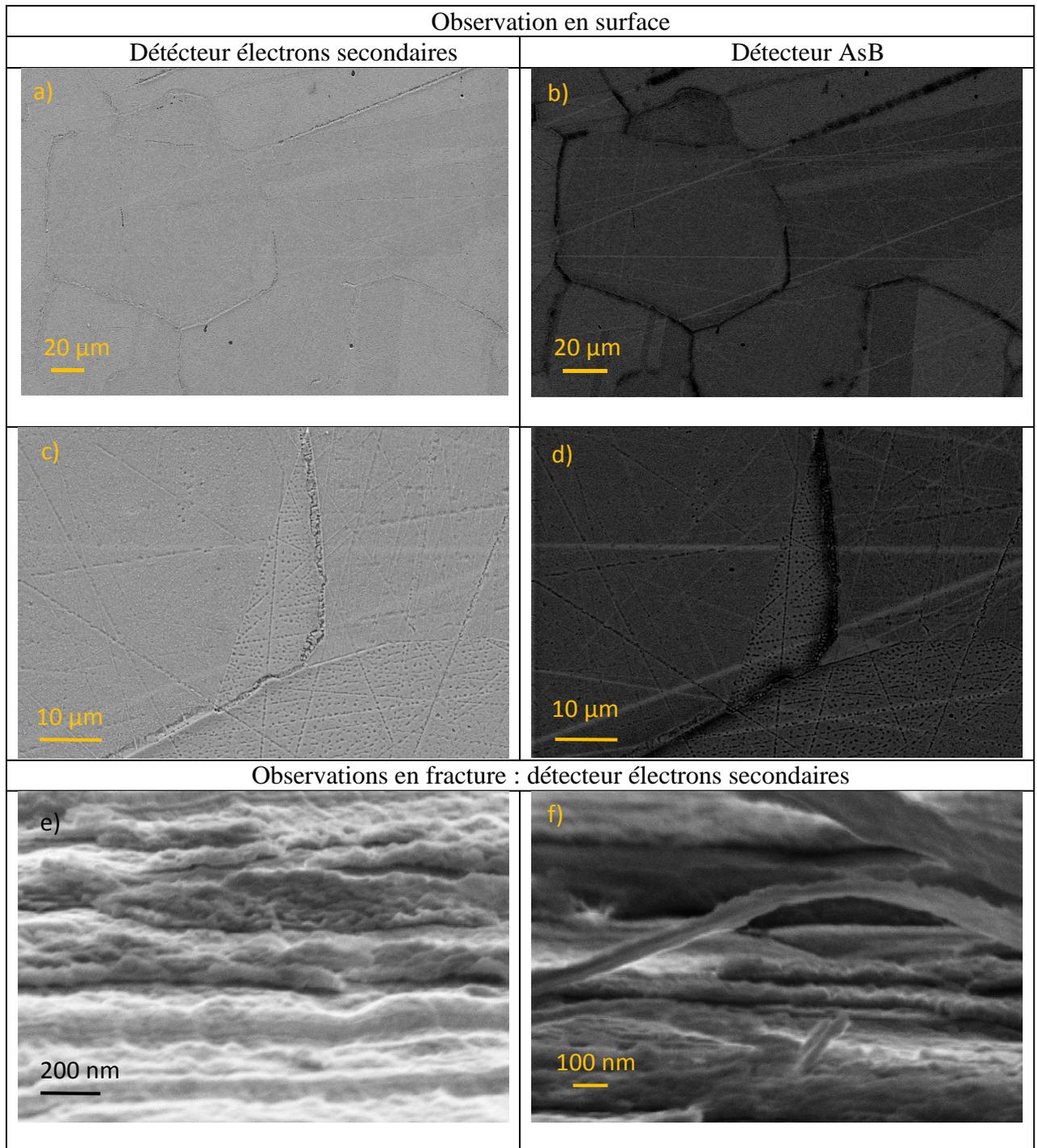


Figure IV. 5 : observations au MEB de la surface et de la fracture d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 1 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.

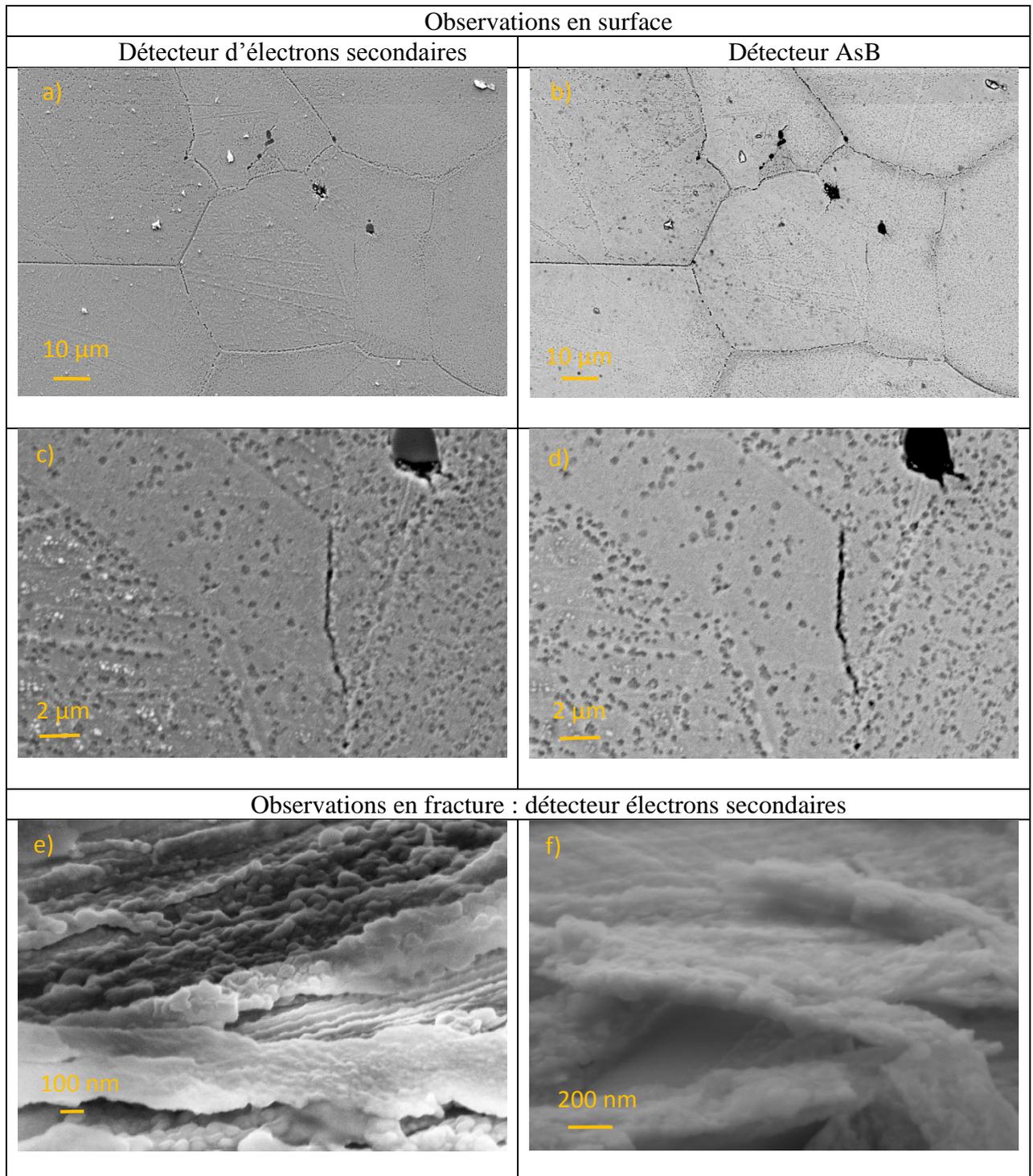


Figure IV. 6 : observations au MEB de la surface et de la fracture d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 5 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.

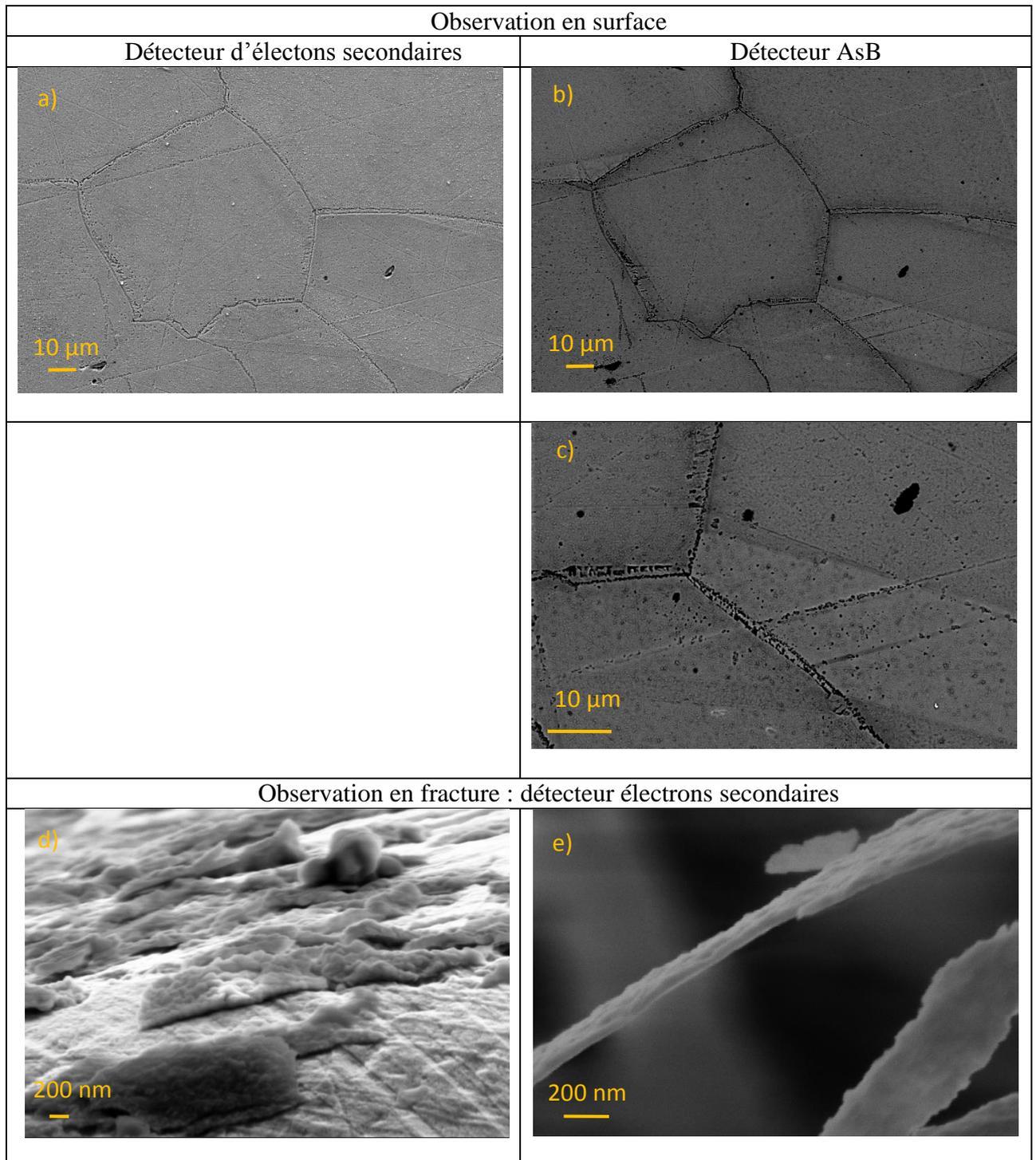
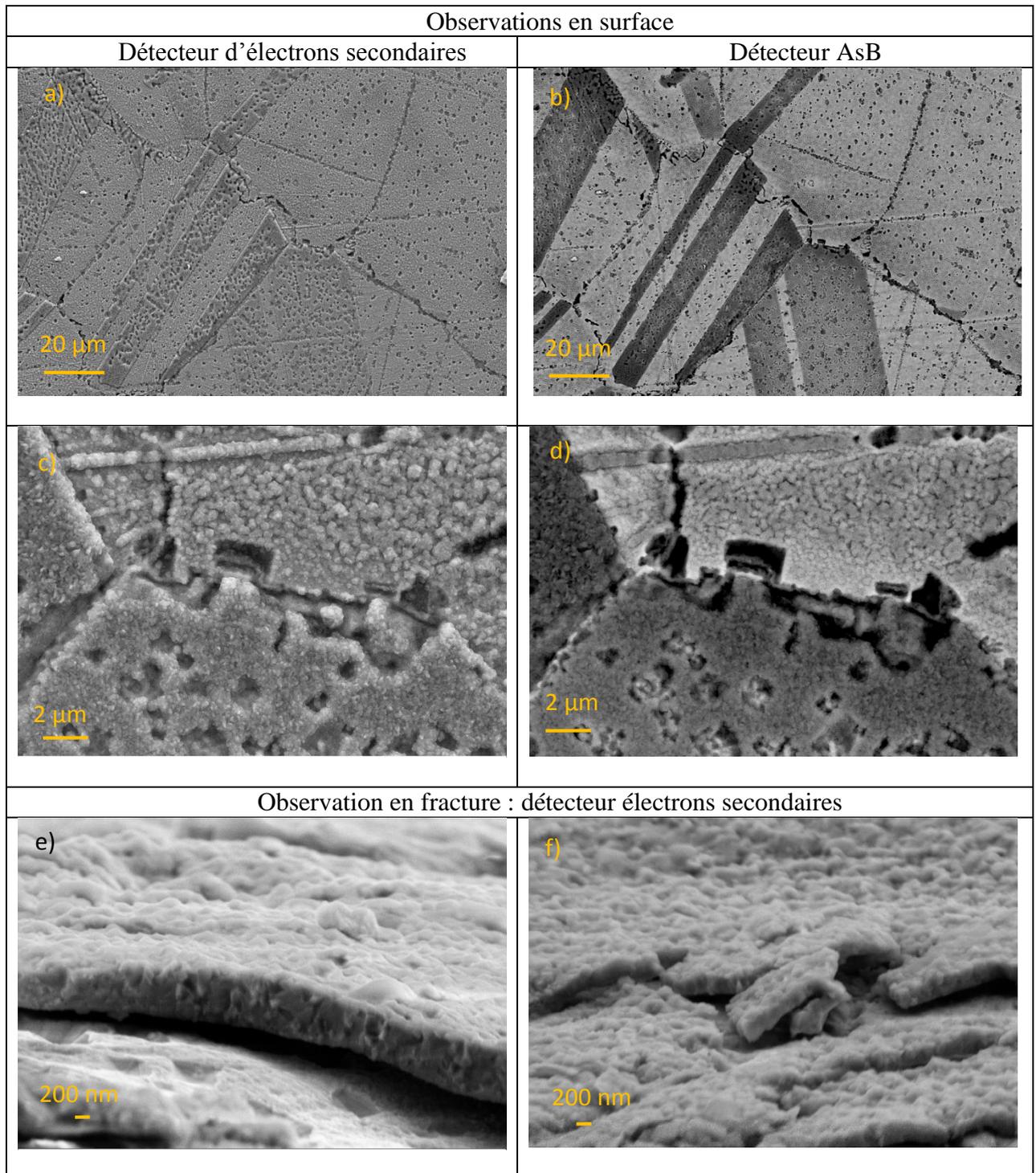


Figure IV. 7 : observations au MEB de la surface et de la fracture d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.



Pour les quatre durées d'oxydation 30 min, 1 h, 5 h, et 50 h, on constate des différences d'épaisseur suivant l'orientation des grains du substrat, ce qui révèle la microstructure du substrat sous-jacent. Cet effet de différence d'épaisseur d'oxyde est particulièrement visible sur les images en détecteur AsB. Le contraste visible sur les images en AsB indique la présence plus ou moins importante du substrat métallique dans la poire d'interaction des électrons incidents avec l'échantillon. Le contraste observé correspond donc bien à une différence d'épaisseur de couche d'oxyde.

La croissance des couches d'oxyde avec le temps est visible si l'on compare les images MEB e) et f) des Figures IV.4, IV.5, et IV.7, et les images d) et e) de la Figure IV. 6. Cependant ces comparaisons ne peuvent-être que qualitatives car il est difficile d'établir des mesures fiables d'épaisseurs à partir de ces observations.

La morphologie de la couche d'oxyde semble perturbée au niveau des joints de grains du métal avec une structure poreuse dont les contours sont irréguliers (images c) et d) de la Figure IV. 7). Les rayures de polissage caractéristiques de la préparation de l'échantillon sont également visibles en surface et se manifestent par des sillons dans la couche d'oxyde (images c) et d) de la Figure IV. 7).

Au vu de ces observations de surface, il est envisagé que la croissance de la couche d'oxyde soit influencée d'une part par l'orientation cristalline du substrat et, d'autre part, par la présence d'hétérogénéités, notamment au niveau des joints de grains du métal.

Les couches d'oxyde formées sont très fines, de l'ordre de la centaine de nanomètres pour la durée d'oxydation la plus importante. Ces couches d'oxyde très fines sont particulièrement difficiles à caractériser et à observer en microscopie électronique à balayage. Des observations plus poussées ont été réalisées, notamment avec une préparation en coupe plus adéquate, par faisceau d'ions (Cross-Polisher ou FIB (Focus Ion Beam)). Ces observations sont présentées dans la suite de ce chapitre.

3. Caractérisation de la microstructure de la couche de chromine formée sur l'échantillon oxydé 50 h à 700 °C.

3.1. Observations complémentaires en microscopie électronique.

La morphologie des grains d'oxyde a été observée sur l'échantillon oxydé 50 h à l'interface oxyde/gaz (Figure IV. 8.a) et à l'interface métal/oxyde (Figure IV. 8.b). Cette dernière a été observée sur une écaille d'oxyde obtenue suite à une étape de fracture. A l'issue de l'oxydation, l'échantillon ne présentait naturellement pas d'écaillage, la couche d'oxyde était uniformément adhérente au substrat.

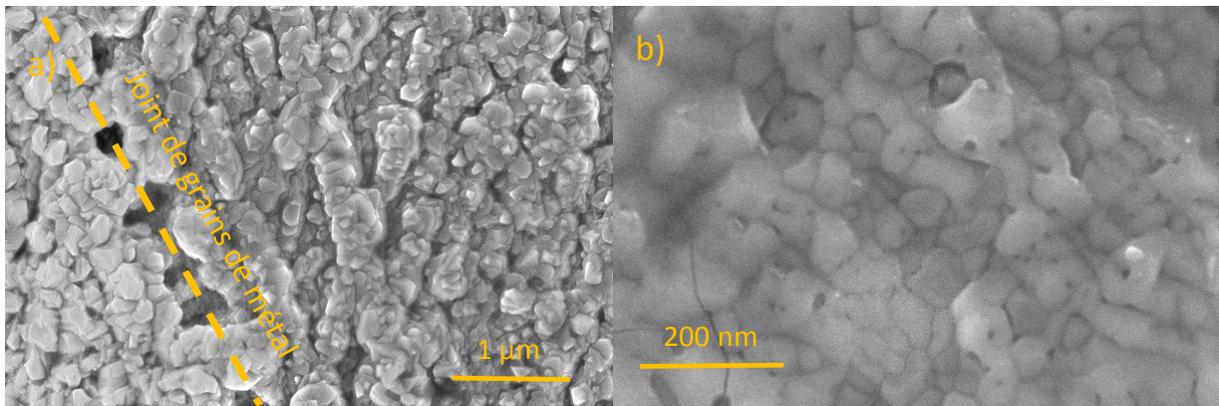


Figure IV. 8 : observation au MEB de la couche d'oxyde formée sur un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C, a) image SE en surface de la couche d'oxyde b) image SE de l'interface métal/oxyde sur une écaille d'oxyde décollée de l'échantillon.

A l'interface oxyde/gaz (Figure IV. 8.a), les grains d'oxyde ont des morphologies différentes selon les zones de l'échantillon, de part et d'autre du joint de grains. La couche d'oxyde présente des pores alignés de forme circulaire au niveau du joint de grains. A l'interface métal/oxyde (Figure IV. 8.b) les grains d'oxyde sont également équiaxes, et leur surface est facettée.

La couche d'oxyde formée après 50 h d'oxydation a été également observée en coupe après une préparation par polissage ionique dite « cross-polisher » (Figure IV. 9).

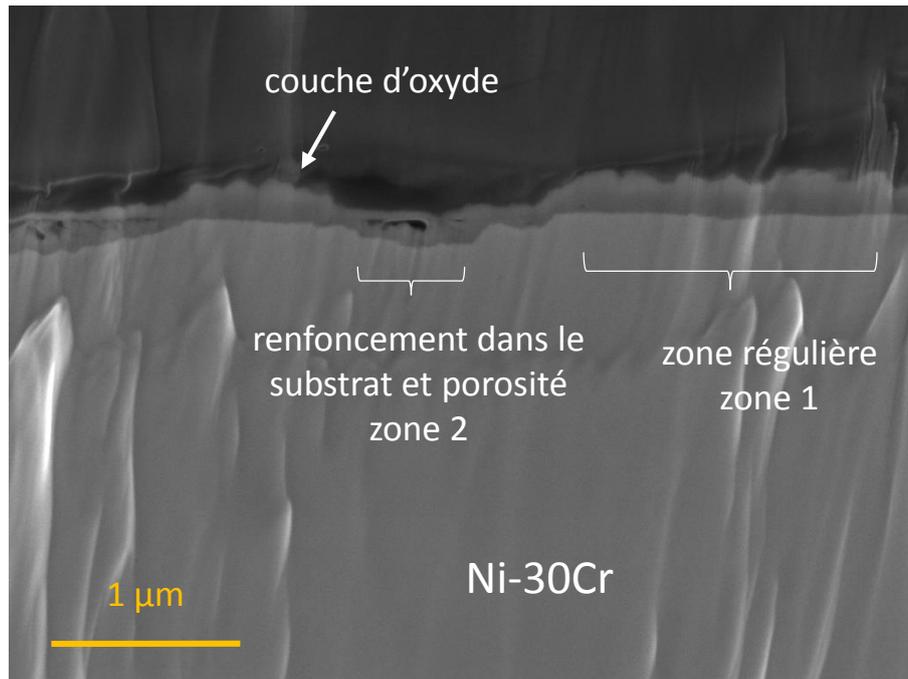


Figure IV. 9 : images en coupe obtenues au MEB après une préparation en cross-polisher d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.

Les images en coupe de la couche (Figure IV. 9) révèlent deux types de zones. La zone 1 (repérée Figure IV. 9) présente une couche d'oxyde parfaitement compacte avec une interface métal/oxyde plane et régulière. La zone 2 (repérée Figure IV. 9) montre une interface métal/oxyde non plane et irrégulière qui présente un renforcement vers le substrat métallique. Ces zones de type « zone 2 », d'épaisseur d'oxyde plus importante présentent des pores localisés à l'interface métal/oxyde et au sein de la couche. Elles correspondent systématiquement à la présence d'un joint de grains ou d'une rayure dans le substrat métallique.

Des cratères FIB ont été réalisés au niveau d'un joint de grains du métal, ce qui a permis l'observation locale de la couche d'oxyde en coupe à l'aplomb de deux grains et du joint de grains du métal. Les images SE correspondantes sont présentées Figure IV. 10.

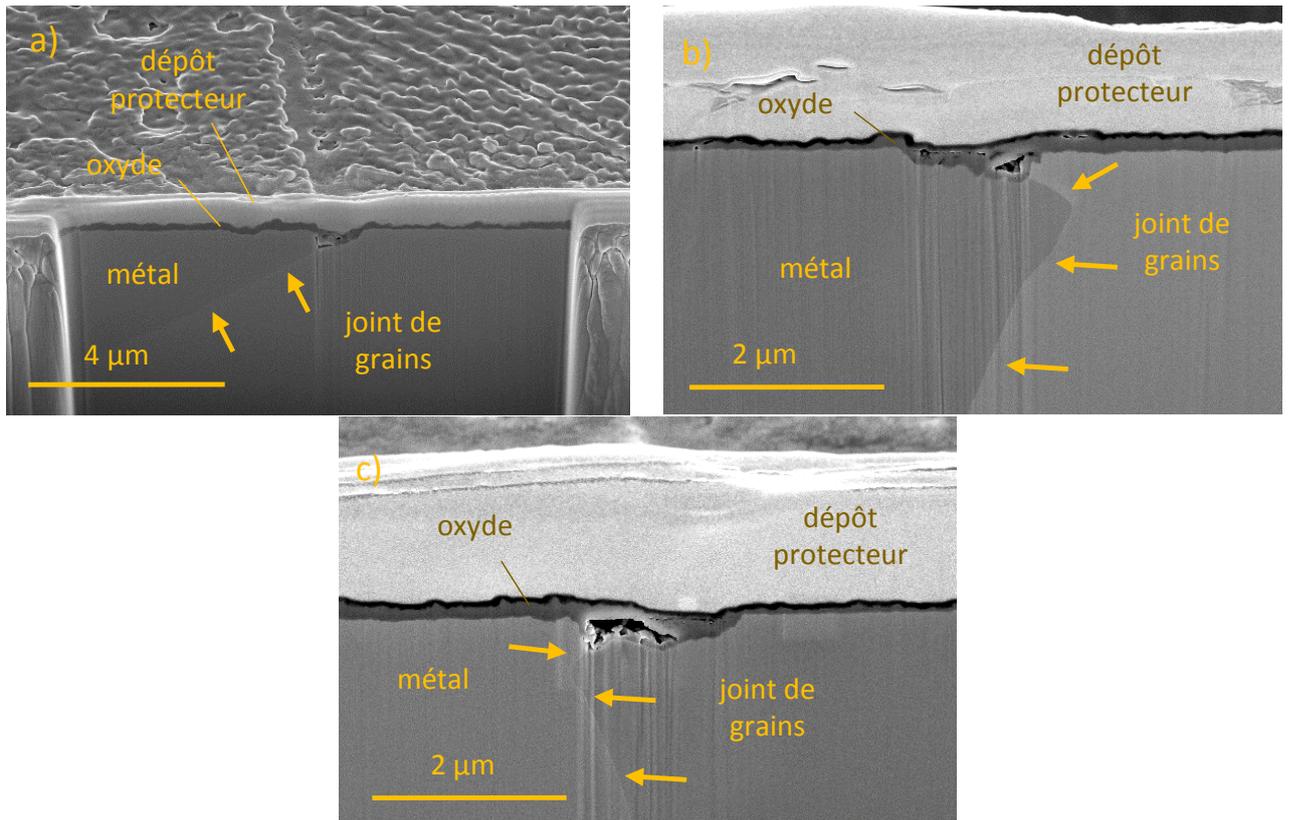


Figure IV. 10 : observation au MEB de la coupe transverse d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C, images SE faites au niveau de trois cratères FIB réalisés dans l'échantillon au niveau de différents joints de grains de l'alliage.

Les observations des couches d'oxyde dans les cratères FIB mettent en évidence que la couche d'oxyde est compacte à l'aplomb des grains de métal et poreuse au niveau du joint de grains du métal. Les couches d'oxyde ont été observées à l'aplomb de trois joints de grains du métal. Les pores sont visibles dans la couche pour ces trois observations. Ils sont assez peu nombreux mais de tailles importantes par rapport à l'épaisseur d'oxyde. Ils sont plutôt localisés vers l'interface métal/oxyde. L'épaisseur d'oxyde est plus importante à l'aplomb du joint de grains du substrat, avec une pénétration plus profonde dans l'alliage de l'interface métal/oxyde en comparaison aux grains adjacents. Par ailleurs, les épaisseurs d'oxyde sont différentes à l'aplomb des deux différents grains de métal, de part et d'autre du joint de grains, sur chacune des images présentées Figure IV. 10. Cette dernière observation est en cohérence avec les hétérogénéités d'épaisseur d'oxyde mises en évidence par les observations en surface des échantillons Figure IV. 4 à IV. 7.

Des observations MET viennent compléter l'observation de l'échantillon oxydé 50 h. Une lame mince a été prélevée au niveau d'un joint de grains de métal. La lame mince a été observée localement selon trois zones, le grain 1, le joint de grains, et le grain 2. Une vue d'ensemble avec les différentes zones d'observations repérées est donnée Figure IV. 11. Préalablement au prélèvement de la lame mince, la zone à prélever a été recouverte d'un dépôt de carbone, puis d'un dépôt de platine repérés sur la Figure IV. 11. Les observations MET réalisées suivant les différentes zones sont présentées Figure IV. 12.

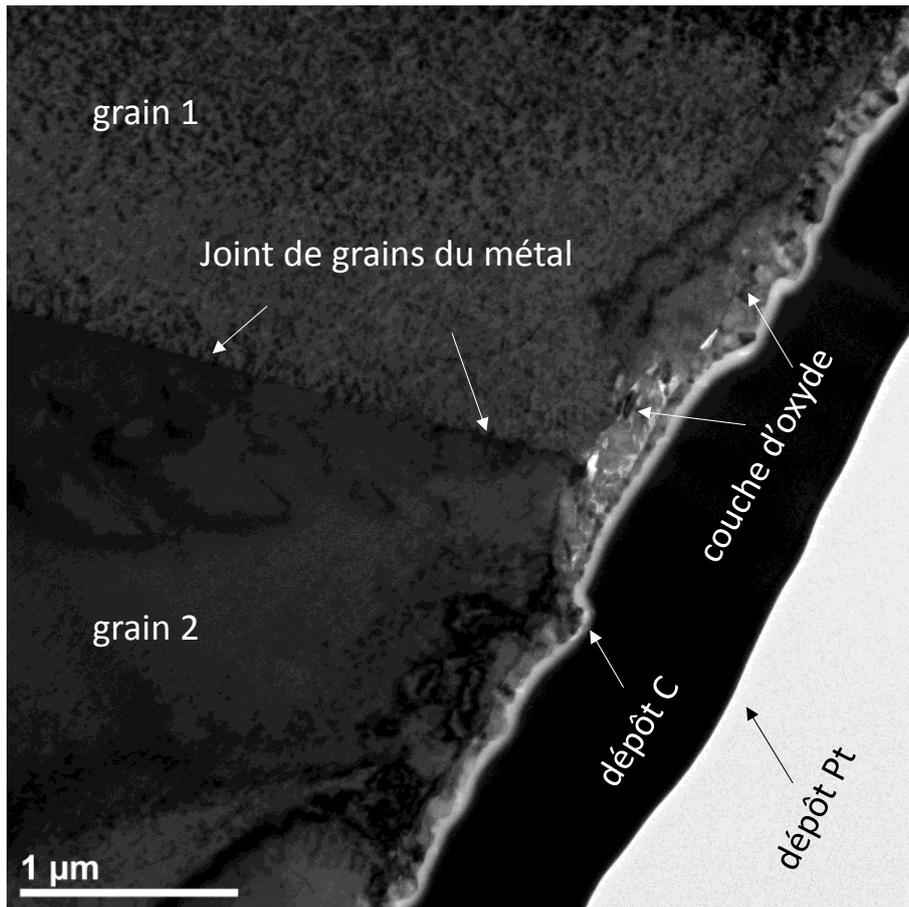
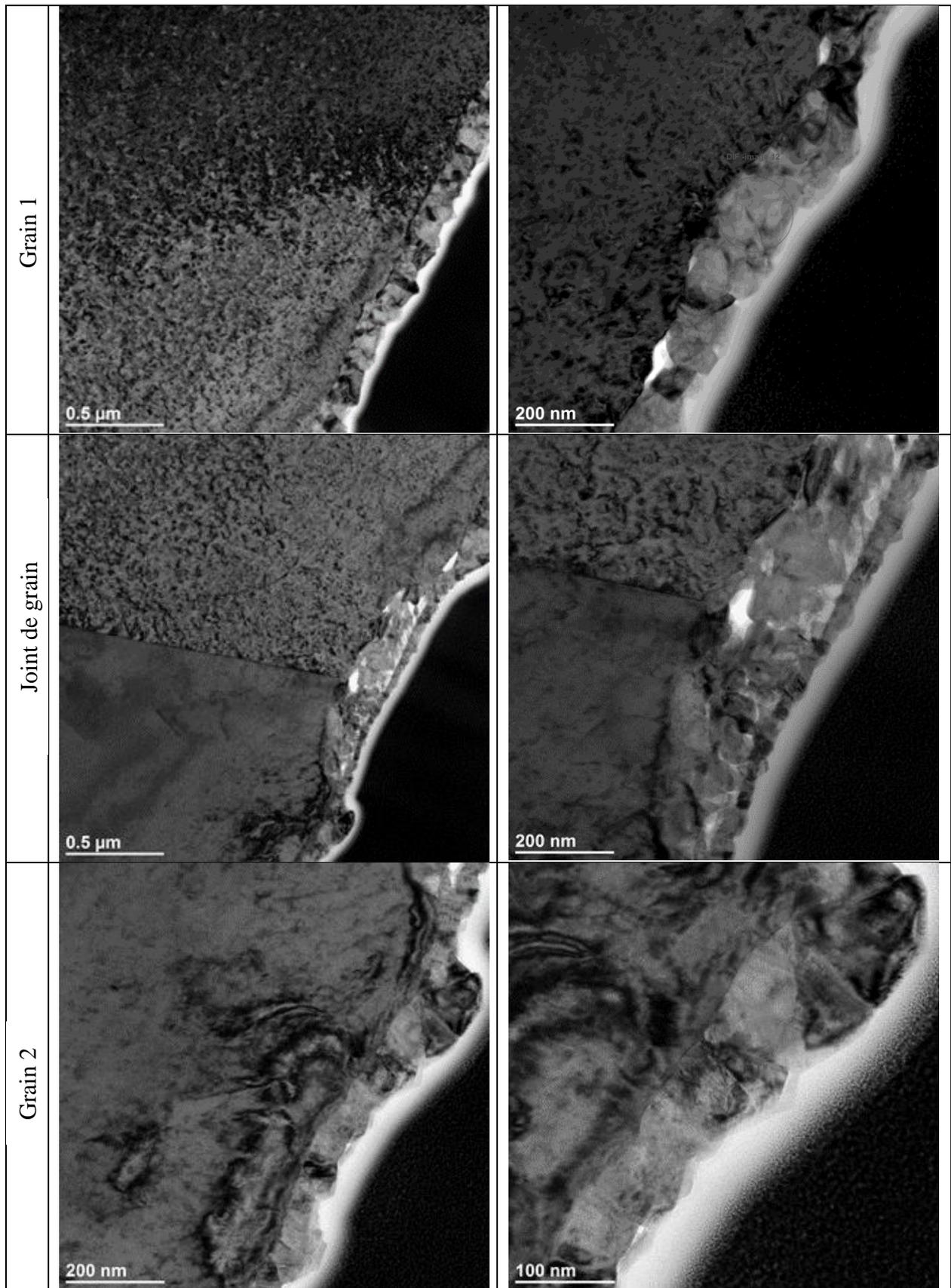


Figure IV. 11 : observation au MET d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h en thermobalance sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C. La lame mince a été prélevée au niveau d'un joint de grains du substrat métallique.

Figure IV. 12 : observations MET d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm à 700 °C selon les différentes zones observées.



A l'aplomb des grains 1 et 2 (Figure IV. 12) la couche d'oxyde est dense et présente une monocouche de grains équiaxes dont la taille caractéristique est la centaine de nm. Les observations révèlent une épaisseur hétérogène de la couche d'oxyde avec deux épaisseurs différentes à l'aplomb des grains 1 et 2. A la surface du grain 1, l'épaisseur d'oxyde mesurée est de 130 nm environ, à la surface du grain 2, l'épaisseur d'oxyde mesurée est de 100 nm environ.

Au niveau du joint de grains (Figure IV. 12) la structure de la couche d'oxyde est différente et plus épaisse (200 nm environ) qu'au-dessus des grains adjacents avec une interface métal/oxyde plus profonde. La couche d'oxyde présente une structure duplex. A la surface on observe une fine couche dense formée par une seule rangée de grain dans l'épaisseur qui semble être en continuité avec les couches d'oxyde observées à l'aplomb des grains 1 et 2, mais formée de grains plus petits (de l'ordre de la vingtaine de nm). La couche interne plus épaisse et poreuse est formée de plusieurs couches de grains. Les porosités sont localisées à l'interface entre les couches d'oxyde interne et externe et à l'interface métal/oxyde. Enfin, l'interface oxyde/gaz est concave au niveau du joint de grains, alors que la couche est plus épaisse que sur les grains adjacents. Cette particularité sera interprétée dans le Chapitre V

L'observation en coupe de l'échantillon oxydé 50 h montre la présence de deux types de structure de couche d'oxyde, une première structure dense avec une interface métal/oxyde rectiligne à l'aplomb des grains du substrat, une deuxième structure duplex avec une couche externe dense et rectiligne, de taille bien inférieure (vingtaine de nm), et une couche interne poreuse au niveau du joint de grains métallique. L'interface métal/oxyde de cette structure duplex n'est pas rectiligne, et présente un renforcement dans le métal (concavité).

3.2. Détermination de l'orientation cristalline de l'oxyde par EBSD.

Des analyses EBSD en transmission nommées TKD (Transmission Kikuchi Diffraction) ont été réalisées sur une autre lame mince issue du même échantillon.

Les analyses EBSD-TKD permettent de déterminer l'orientation cristalline des grains d'oxyde et de mettre en évidence un effet de texture au sein de la couche. Cette technique présente en effet l'avantage de pouvoir faire diffracter les grains d'oxyde qui sont de taille très faible grâce à une bonne résolution spatiale. Les cartographies EBSD-TKD sur la zone analysée sont données Figure IV. 13, et regroupent une cartographie en contraste de bandes, une cartographie de phases, et trois cartographies d'orientations cristallines selon les trois directions de l'espace.

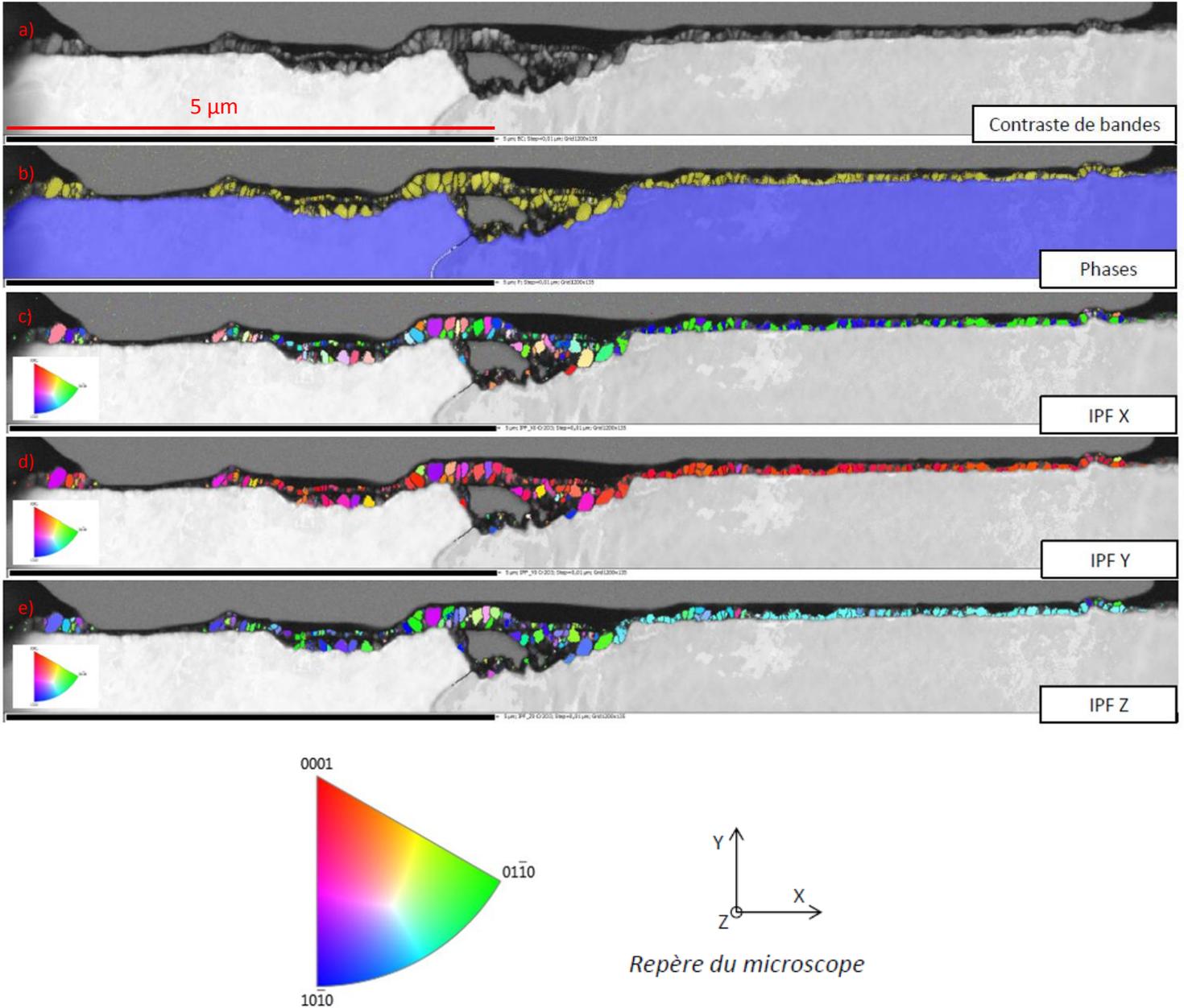


Figure IV. 13 : cartographies EBSD-TKD réalisées sur lame mince en coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C, et triangle standard pour la structure corindon.

La cartographie des phases (Figure IV. 13.b) confirme la composition de la couche d'oxyde comme étant exclusivement de la chromine. La cartographie d'orientation selon Y (Figure IV. 13.d) indique une forte orientation des grains d'oxyde selon la direction $\langle 0001 \rangle$ de la maille corindon. Les orientations cristallines des deux grains de métal n'ont pas été déterminées lors de ces analyses.

Les figures de pôles correspondant aux familles de plan $\{100\}$, $\{110\}$, $\{001\}$ et $\{011\}$ sont données Figure IV. 14.

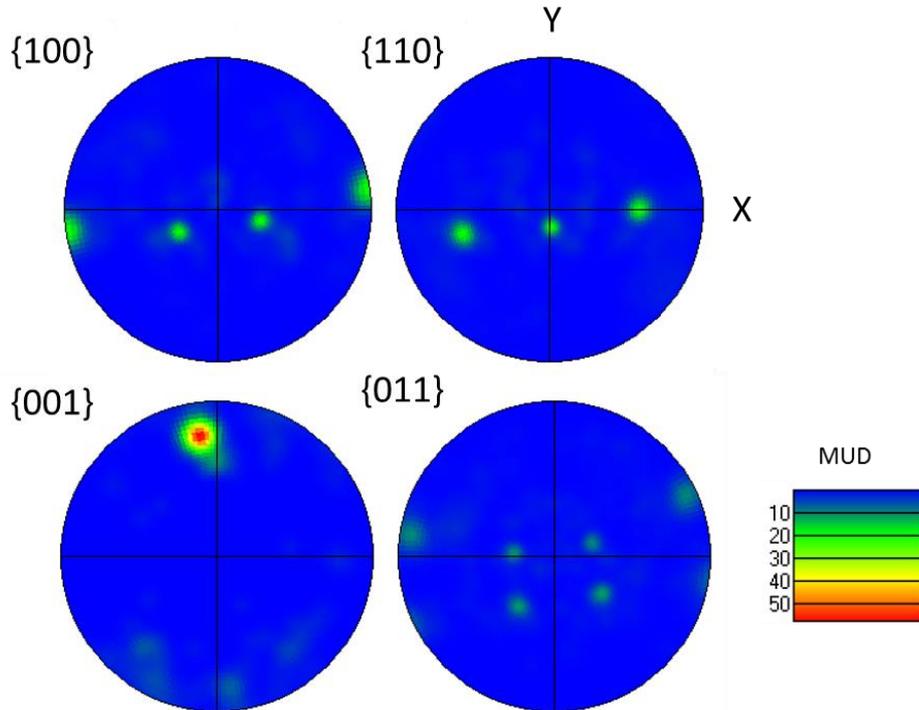


Figure IV. 14 : cartes de figures de pôles pour la couche d'oxyde formée sur un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C. L'analyse est effectuée sur 135 grains de chromine de taille moyenne 72 nm formés à l'aplomb de deux grains de métal.

Les figures de pôle indiquent une forte texture des grains de chromine dont les plans {001} sont perpendiculaires à l'axe Y.

La même orientation préférentielle de la couche de chromine a été observée récemment par Parsa [33] et Latu-Romain [36] pour la couche d'oxyde formée dans les premiers instants d'oxydation sur un substrat de chrome pur comportant différentes orientations cristallines à l'interface métal/oxyde. Il est intéressant de noter que la même orientation de la couche de chromine a été observée sur des substrats de chrome pur, de structure cristalline cubique centrée, et d'alliage Ni-30Cr de structure cristalline cubique faces centrées. Ce constat mériterait des études complémentaires pour mieux comprendre l'origine et les conséquences de cette orientation privilégiée.

4. Variation d'épaisseur d'oxyde selon l'orientation cristalline du substrat métallique.

Les morphologies des couches d'oxyde observées en surface ainsi que les mesures locales d'épaisseur mettent en évidence une dispersion spatiale de l'épaisseur d'oxyde. Les observations de surface révèlent que les zones d'épaisseur d'oxyde homogènes correspondent aux grains du substrat métallique. Chaque grain d'alliage est revêtu d'une couche d'oxyde de morphologie et d'épaisseur uniformes : à la surface d'un même grain, la nuance de gris observée

est la même, en revanche la nuance de gris diffère d'un grain à l'autre ou sur des macles (image b) Figure IV. 7).

L'influence de l'orientation du substrat sur les épaisseurs d'oxyde est souvent reportée dans la littérature dans les premiers stades de croissance des couches d'oxyde [95].

Afin d'approfondir ce point dans le cas de l'oxydation de l'alliage modèle Ni-30Cr oxydé à 700 °C, des analyses EBSD ont été réalisées sur les grains de surface du substrat, et l'épaisseur d'oxyde a été mesurée à l'aplomb de ces mêmes grains métalliques. Ces caractérisations ont été réalisées sur un échantillon oxydé 50 h préparé en coupe par cross polisher sur deux zones (zone 1 et zone 2) correspondant à 15 et 17 grains métalliques respectivement. Une vue de la zone 1 analysée est présentée Figure IV. 15.

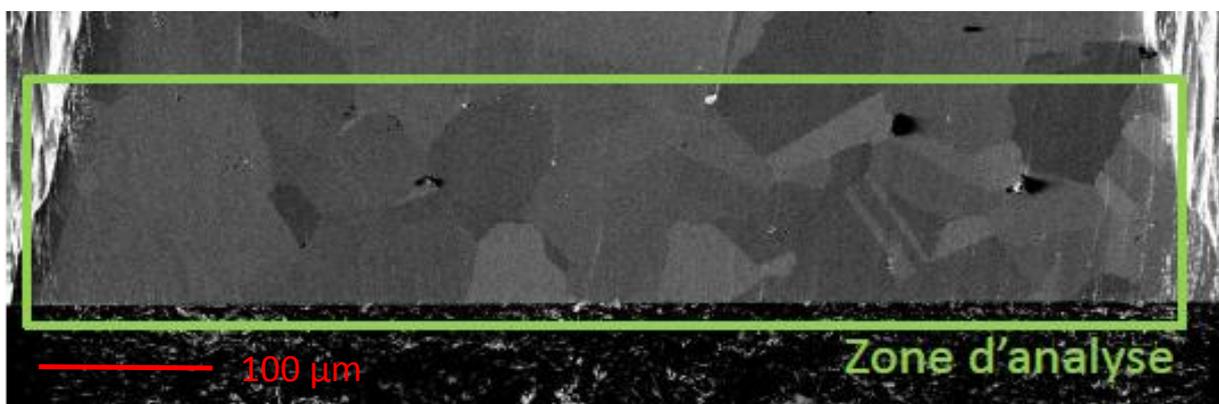


Figure IV. 15 : observation de la coupe transverse d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($p_{O_2} = 10^{-5}$ atm) à 700 °C correspondant à la première zone analysée pour la mise en relation de l'épaisseur d'oxyde et de l'orientation des grains de substrat.

Les cartographies EBSD correspondant à la zone 1 sont données Figure IV. 16.

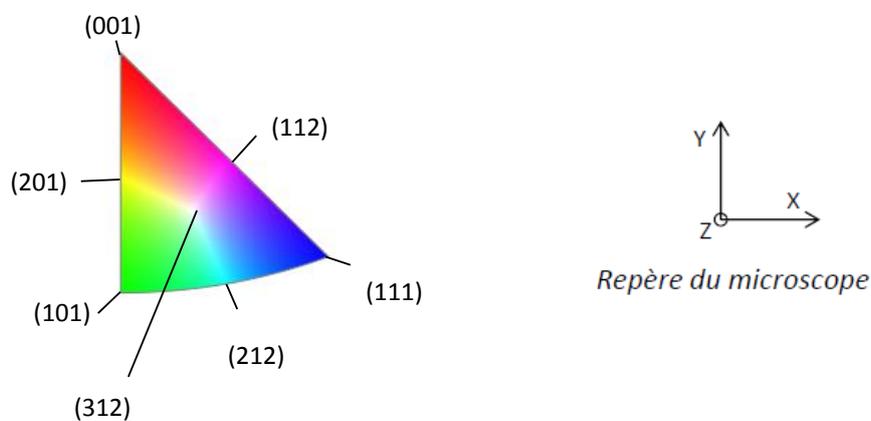
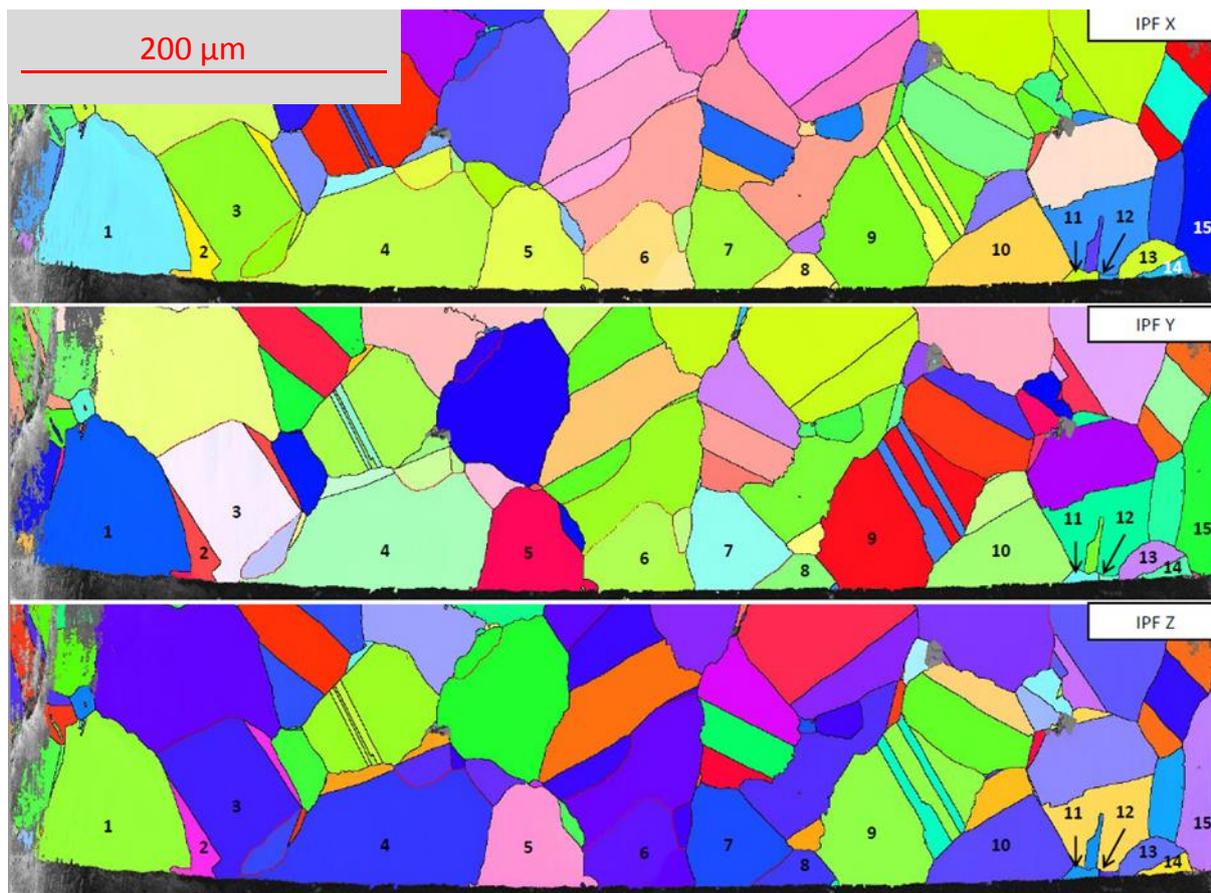


Figure IV. 16 : cartographies EBSD correspondant à la zone 1 de l'échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C repérée pour mettre en évidence l'influence de l'orientation des grains de substrat sur l'épaisseur d'oxyde formée. Les grains de substrat y sont repérés et numérotés de 1 à 15. Le triangle standard pour l'austénite et le repère donnant les axes normaux aux cartographies EBSD sont donnés.

Les cartographies EBSD pour la zone 2 analysée sont similaires et ne sont donc pas présentées ici.

Le substrat métallique ne présente pas de texture particulière.

Pour les deux zones analysées, la mise en relation entre l'orientation cristalline et l'épaisseur d'oxyde a été réalisée pour les cartographies IPF Y, car il s'agit du plan normal à la direction de croissance de l'oxyde. Afin de pouvoir mettre en relation les différentes orientations cristallines observées sur les cartographies EBSD (Figure IV. 16) et les épaisseurs d'oxydes mesurées pour chaque grain de métal, les couleurs des cartographies EBSD ont été rapportées à sept orientations de référence représentées sur le triangle standard pour l'austénite donnée Figure IV. 16.

Pour chaque grain de métal, l'orientation cristalline a été associée à l'épaisseur d'oxyde mesurée à la surface de ce grain.

Les densités des plans normaux aux orientations cristallines de référence choisies comme référence ont été calculées et sont données Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : plan de référence et densités des plans pour l'exploitation des cartographies EBSD.

Plan	Densité du plan (at maille ⁻¹)
(100)	0,5
(112)	0,75
(111)	1,875
(212)	0,125
(101)	1,5
(201)	0,75
(312)	0,125

L'épaisseur d'oxyde tracée en fonction de la densité du plan cristallin de substrat normal à la direction de croissance de la couche d'oxyde est présentée Figure IV. 17.

Chaque point correspondant à une épaisseur d'oxyde sur la Figure IV. 17 est une moyenne de dix mesures réalisées sur des images de l'observation MEB en coupe préparées au cross-polisher (telles que présentées Figure IV. 9). Les épaisseurs d'oxyde ont été mesurées à l'aplomb de chaque grain de métal.

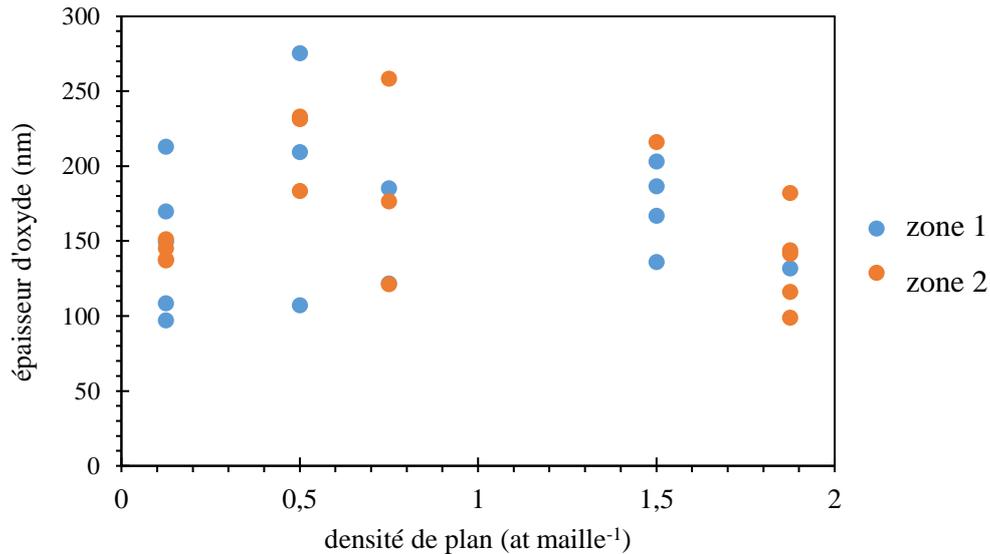


Figure IV. 17 : épaisseur d'oxyde en fonction de la densité du plan normal à la direction de croissance de la couche d'oxyde sur un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.

La Figure IV. 17 montre qu'il n'y a pas de corrélation entre l'épaisseur d'oxyde et la densité des plans cristallins austénitiques à l'interface métal/oxyde :

- pour une même densité de plan, la dispersion des épaisseurs d'oxyde correspond à la dispersion observée pour l'ensemble des mesures ;
- pour les deux zones analysées, aucune corrélation claire ne peut être établie entre l'épaisseur d'oxyde et la densité des plans cristallins de substrat dans le plan normal à la direction de croissance de la couche d'oxyde.

La forte dispersion des épaisseurs d'oxyde mesurées en coupe transverse est ici encore en cohérence avec la morphologie de surface de la couche d'oxyde observée au MEB (Figure IV. 7) dont les différences de contrastes suggèrent des différences d'épaisseurs.

5. Caractérisation de l'appauvrissement en chrome dans le substrat.

Les profils de concentration des différents éléments ont été obtenus par EDS au MET à partir de cartographies. Une cartographie contient 10 photons par pixels avec un pas d'acquisition de 3 nm. Afin d'extraire un profil de concentration pour les différents éléments, le signal de cartographie a été intégré sur une largeur de 200 nm. Chaque point des profils de concentration correspond donc à 2000 pixels. Ce signal statistique est très faible. Cette statistique faible peut permettre seulement de quantifier les raies très intenses, c'est-à-dire celles du nickel et du chrome. Ces conditions ne sont pas optimales pour quantifier précisément l'appauvrissement en chrome du substrat. Les informations concernant cette analyse sont donc à considérer de manière qualitative. Les profils EDS réalisés sont repérés Figure IV. 18. Des profils EDS ont été réalisés d'une part dans la direction parallèle au joint de grains du métal

(profils 1, 2, et 3 Figure IV. 18 et Figure IV. 19), dans le joint de grains et dans les deux grains adjacents, et d'autre part, dans la direction perpendiculaire au joint de grains du métal (profils 4, 5, et 6 Figure IV. 18 et Figure IV. 20). Deux profils EDS supplémentaires ont été réalisés dans la direction perpendiculaire à l'interface métal/oxyde au cœur des grains 1 et 2. Ces profils étant similaires aux profils 1 et 3 repérés Figure IV. 18, ils ne sont pas présentés.

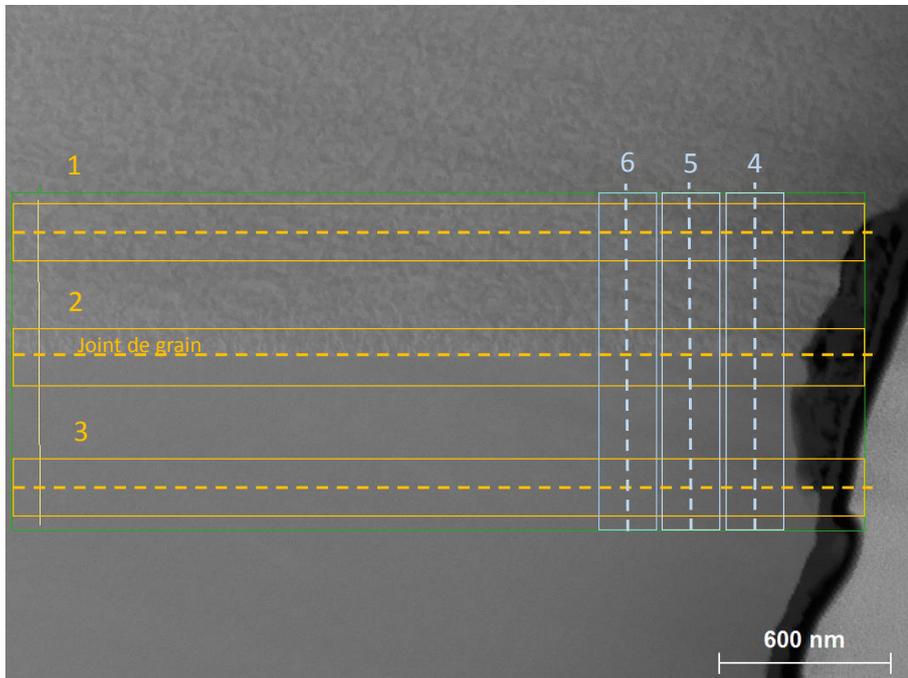


Figure IV. 18 : image MEB d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C préparé en lame mince avec les repères des zones cartographiées par EDS.

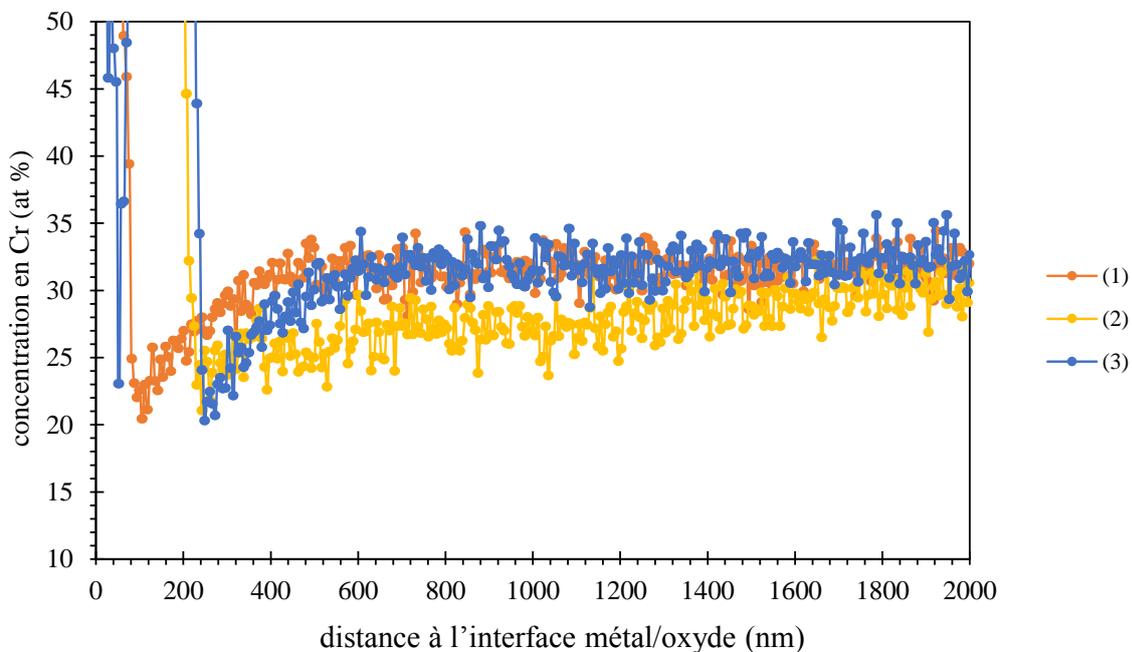


Figure IV. 19: profils de déchromisation mesurés par EDS au MET sur une lame mince d'un échantillon Ni-30Cr oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C. Les zones correspondant aux profils sont repérés Figure IV. 18.

Les profils de concentration ont été réalisés dans la direction parallèle au joint de grains du métal. Ce dernier n'est pas perpendiculaire à l'interface métal/oxyde (Figure IV. 18). La distance à l'interface métal/oxyde n'a pas été corrigée pour considérer la profondeur dans le substrat métallique (dans une direction perpendiculaire à l'interface métal/oxyde). Les profils de concentration seront comparés entre eux et exploités de manière qualitative.

Les profils de concentration en chrome obtenus dans le substrat métallique sont bruités du fait de la mauvaise statistique de cette analyse et ne permettent pas de faire une interprétation fine.

Les deux profils de Cr autour du joint de grains correspondant aux grains de métal (profils (1) et (3) Figure IV. 18 et Figure IV. 19) semblent équivalents. La comparaison du profil (2) dans la zone du joint aux profils (1) et (3) et Figure IV. 19 montre un appauvrissement en Cr au niveau du joint de grains sur une distance avoisinant la zone d'analyse.

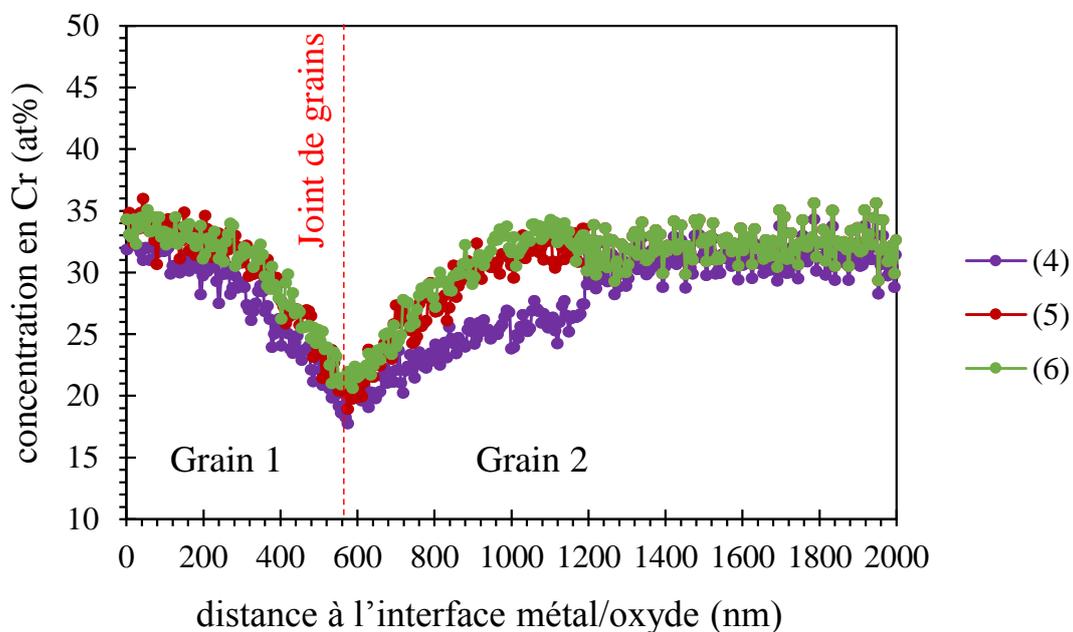


Figure IV. 20 : profils de déchromisation réalisés par EDS au MET sur une lame mince d'un échantillon Ni-30Cr oxydé en thermobalance 50 h sous Ar U ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C. Les zones correspondant aux profils sont repérées Figure IV. 18.

Les profils de concentration en chrome dans la direction perpendiculaire au joint de grains (Figure IV. 20) mettent également en évidence une déchromisation plus importante au niveau du joint de grains par rapport aux grains de métal.

6. Cinétiques d'oxydation.

6.1. Essais d'oxydation en thermobalance.

La cinétique d'oxydation a été mesurée par prise de masse en thermobalance. Les conditions d'essai choisies sont une température de 700 °C sous une atmosphère d'argon technique (ArU) avec une pression partielle de dioxygène de 10^{-5} atm. Les durées d'oxydation sont de 30 min, 1 h, 5 h et 50 h. La croissance de la chromine formée lors de ces essais étant particulièrement lente à cette température, les prises de masse mesurées sont très faibles, l'effet de la poussée d'Archimède est significatif sur les signaux de prise de masse enregistrés, il correspond à 50 % de la prise de masse mesurée. Cet effet a été corrigé afin de pouvoir interpréter correctement les cinétiques d'oxydation. Le principe de la correction de la poussée d'Archimède sur les signaux de prise de masse est détaillé en annexe 7.

Les cinétiques d'oxydation pour les différentes durées d'oxydation sont toutes reportées Figure IV. 21 à différentes échelles de temps et de gain de masse : Figure IV. 21.a jusqu'à 50 h et Figure IV. 21.b jusqu'à 6 h. Ces cinétiques ont été corrigées afin de retirer l'effet de la poussée d'Archimède. Les cinétiques présentées correspondent à l'isotherme à 700 °C. Les épaisseurs d'oxyde mesurées sur les images MEB en coupe avec une préparation au cross polisher pour une durée d'oxydation de 50 h ont été ajoutées à la Figure IV. 21.a. Il s'agit de valeurs moyennes des épaisseurs d'oxyde mesurées sur les deux zones analysées associées à un écart type.

Les cinétiques d'oxydation corrigées sont présentées seulement à partir de $t = 30$ min environ. Cette durée de 30 min est nécessaire à la montée en température de la thermobalance et à la stabilisation du signal. Le gain de masse initial correspond à la prise de masse durant la première demi-heure d'oxydation au cours des étapes de montée en température et de stabilisation du signal de prise de masse. Le signal de prise de masse a été converti en épaisseur d'oxyde en faisant l'hypothèse d'une couche de chromine parfaitement dense et dont la surface de l'échantillon correspond à la surface de contact métal/oxyde. La conversion a été faite selon l'équation (IV.6. 1).

$$e = \frac{M_{Cr_2O_3}}{3M_O \rho_{Cr_2O_3}} \frac{\Delta m}{s} \quad (IV.6. 1)$$

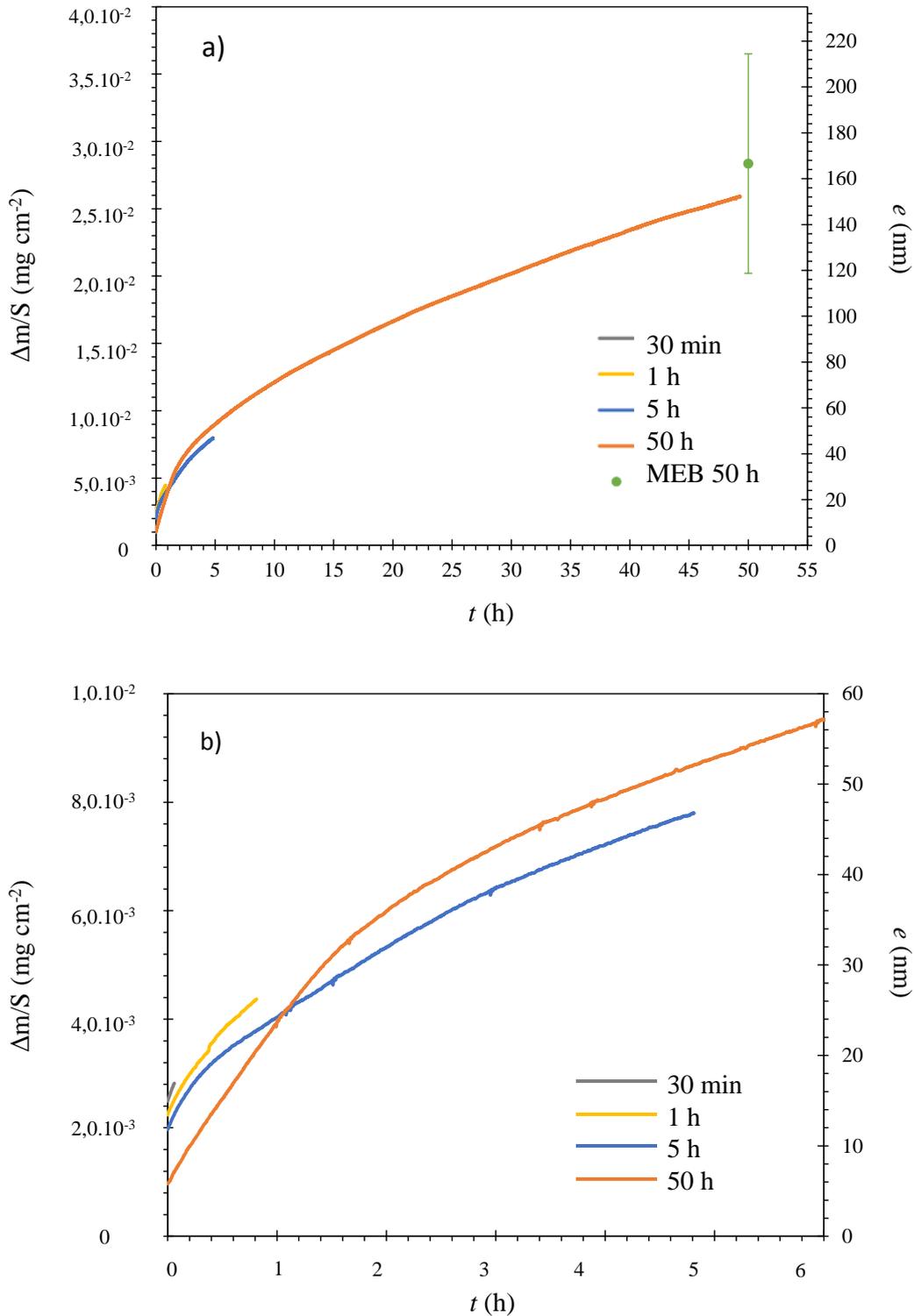


Figure IV. 21 : cinétiques d'oxydation a) de 0 à 50 h, b) de 0 à 6 h des échantillons de Ni-30Cr oxydés en thermobalance sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C pendant 30 min, 1 h, 5 h, et 50 h.

Les cinétiques d'oxydation obtenues pour différentes durées d'oxydation sont cohérentes entre elles et avec les mesures d'épaisseur mesurées sur les images MEB en coupe. Cependant, l'oxydation pendant la montée en température mène à des prises de masse différentes initiales. On remarque un facteur 3 au maximum entre les prises de masses initiales

pour les différents essais (Figure IV. 21.b). Les épaisseurs d'oxyde initiales ne dépassent pas 20 nm.

Les cinétiques d'oxydation sont d'allure plutôt parabolique, conformément aux résultats de la littérature (cf. chapitre I).

Dans le chapitre bibliographie, la méthode du k_p local a été présentée pour le traitement des cinétiques d'oxydation expérimentales. Cette technique permet de mettre en évidence l'existence d'un régime transitoire d'oxydation, et d'extraire la valeur de k_p correspondant au régime stationnaire. Cette méthode de k_p local a été appliquée aux cinétiques expérimentales obtenues dans cette étude.

6.2. Traitement des cinétiques d'oxydation avec la méthode du k_p local.

Les cinétiques d'oxydation expérimentales de 5 h et 50 h ont été traitées par la méthode du k_p local et sont présentées Figure IV. 22. Pour les cinétiques correspondant aux durées d'oxydation inférieures (30 min et 1 h), l'évolution du k_p local n'est pas exploitable en raison de la faible durée d'oxydation et du faible ratio signal/bruit.

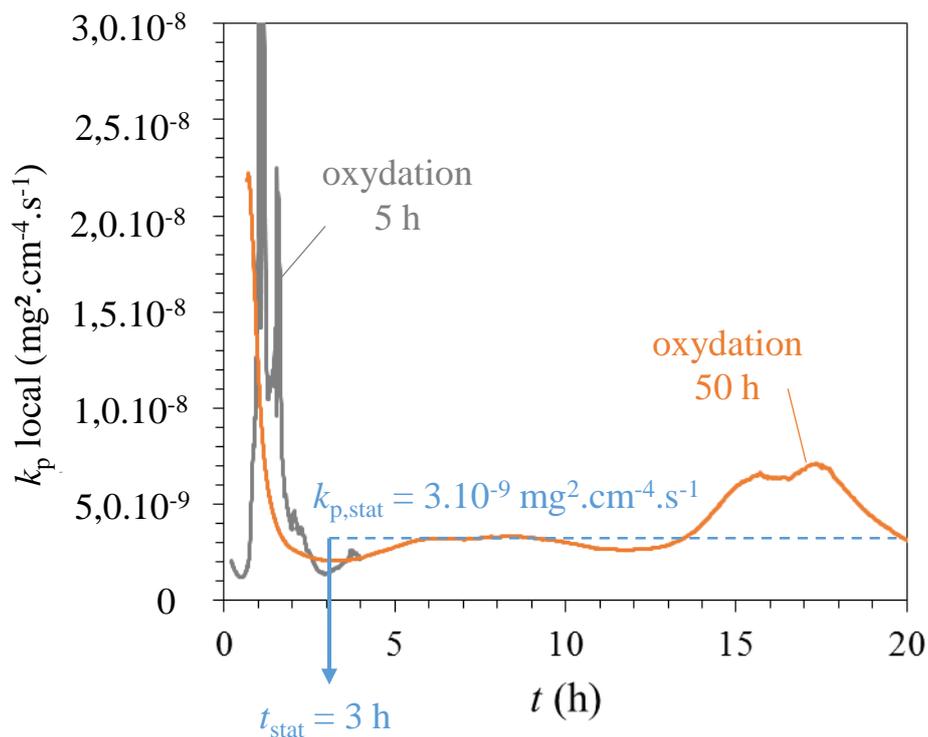


Figure IV. 22 : k_p locaux correspondant aux cinétiques d'oxydation expérimentales pour les essais d'oxydation de 5 h et 50 h.

Pour les durées d'oxydation de 5 h et 50 h, l'évolution de k_p est significative jusqu'à une durée de 3 h environ. La durée du régime transitoire est ainsi estimée à 3 h. Sur cette page de

temps (de 0 à 3 h) le k_p local décroît de plus d'un ordre de grandeur. Après 3 h le k_p local est considéré stationnaire, la cinétique d'oxydation est donc parabolique. Le k_p stationnaire est estimé à environ $3 \cdot 10^{-9} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, soit $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Cette valeur de k_p a été comparée avec des valeurs de la littérature pour la croissance de la chromine sur des substrats austénitiques (aciers inox et alliages Ni-Cr) et représentée sur un graphe d'Arrhenius Figure IV. 23.

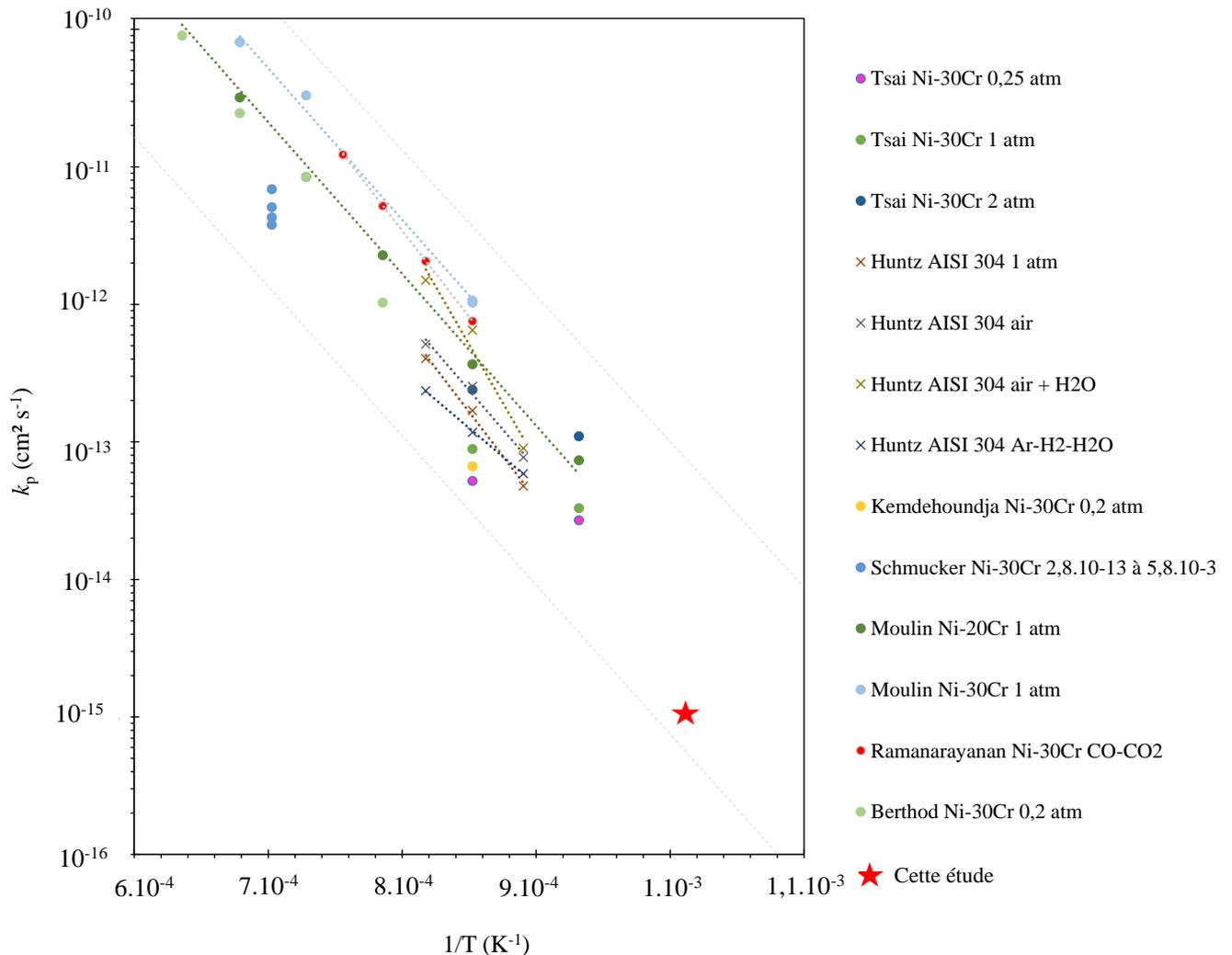


Figure IV. 23 : graphe d'Arrhenius représentant les valeurs de k_p pour la croissance de la chromine sur des substrats austénitiques, avec des valeurs de la littérature issues de [14,16,17,22,24,27,71] et la valeur expérimentale de cette étude.

La valeur de k_p stationnaire obtenue expérimentalement est en bon accord avec les valeurs de k_p pour la croissance de la chromine référencées dans la littérature.

6.3. Suivi de la pression partielle en dioxygène au cours de l'essai d'oxydation.

La pression partielle en dioxygène a été mesurée tout au long des essais d'oxydation à la fois *in situ* au niveau de l'échantillon et *ex situ* en sortie de la thermobalance.

Les signaux de pO_2 enregistrés *in situ* au niveau de l'échantillon durant les essais sont donnés Figure IV. 24. Les signaux de pO_2 mesurés en sortie de la thermobalance étant analogues, ils ne sont pas présentés ici.

Le montage pour la mesure de pO_2 au cours de l'essai est détaillé dans le chapitre II, le fonctionnement des sondes à oxygène est donné en annexe 4.

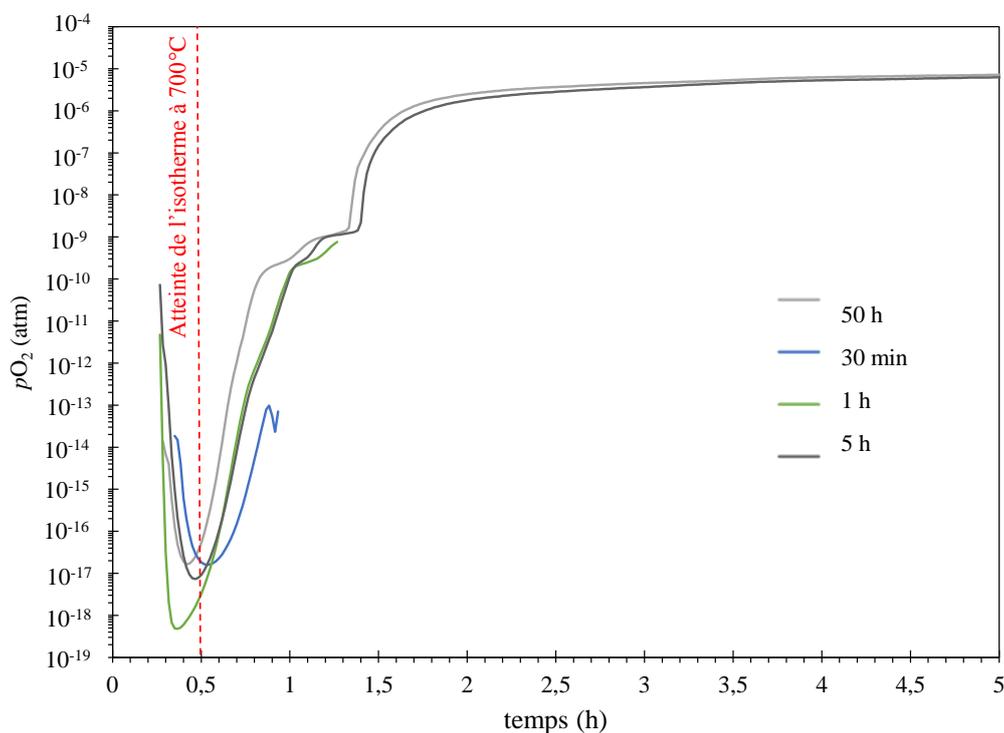


Figure IV. 24 : mesure de l'évolution de la pression partielle en dioxygène au niveau de l'échantillon pour les différentes durées d'essais d'oxydation, 30 min, 1 h, 5 h, et 50h.

Une forte décroissance de la pression partielle en dioxygène est observée en début d'essai (Figure IV. 24) pour toutes les durées d'oxydation. Il s'agit donc d'un effet significatif et reproductible.

Afin de déterminer si cet effet de forte consommation en dioxygène est dû au phénomène d'oxydation, un essai dit « blanc » a été réalisé. Il s'agit d'un essai comprenant deux cycles thermiques en thermobalance avec suivi de pO_2 . Cet essai est similaire aux essais précédents, mais avec un échantillon en platine positionné à la place de l'échantillon réactif. Pour cet essai, la thermobalance contient donc deux références de platine, inertes vis-à-vis de l'oxydation. Les deux cycles thermiques sont consécutifs et s'enchaînent sans réouverture de la thermobalance. Si l'effet de forte baisse de pO_2 observé en début d'essai est bien une conséquence du phénomène d'oxydation, la pO_2 devrait être constante tout au long du « blanc ».

Les évolutions de température et de pO_2 mesurées en sortie de la thermobalance pour le « blanc » sont présentées Figure IV. 25.

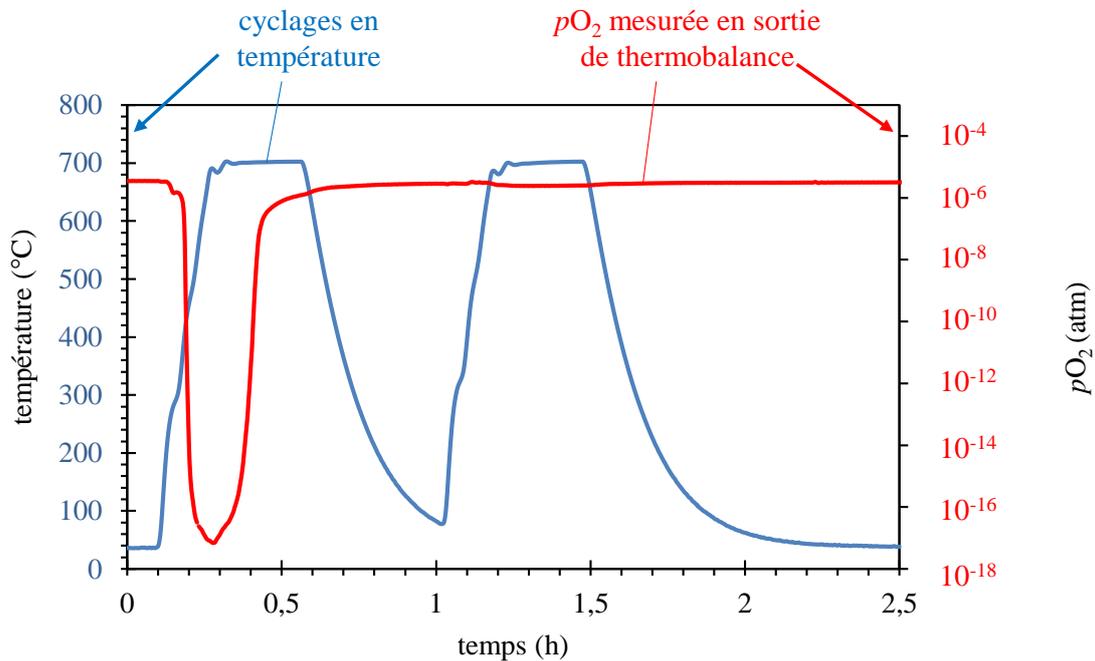


Figure IV. 25 : évolution de la température et de la pO_2 mesurée en sortie de la thermobalance pour l'essai « blanc » comprenant deux cycles thermiques successifs avec deux références de platine.

Le suivi de la pO_2 lors du « blanc » Figure IV. 25 montre que, lors de la première montée en température, une forte baisse de la pO_2 est observée, puis la pO_2 revient à sa valeur initiale après 0,5 h environ. Lors de la seconde montée en température en revanche, la pO_2 n'évolue pas. Le phénomène de forte baisse de pO_2 n'est donc pas lié au phénomène d'oxydation, et se produit lors de la première montée en température après l'ouverture de la thermobalance nécessaire à la mise en position de l'échantillon.

Afin de mieux comprendre ce phénomène de baisse de pO_2 lors de la première montée en température, un « blanc » a été réalisé une nouvelle fois avec un suivi de la composition du gaz en sortie de la thermobalance par spectrométrie de masse. Le signal donné par le spectromètre de masse est divisé par la pression totale mesurée afin de s'affranchir des variations de pression globale dans l'interprétation des signaux.

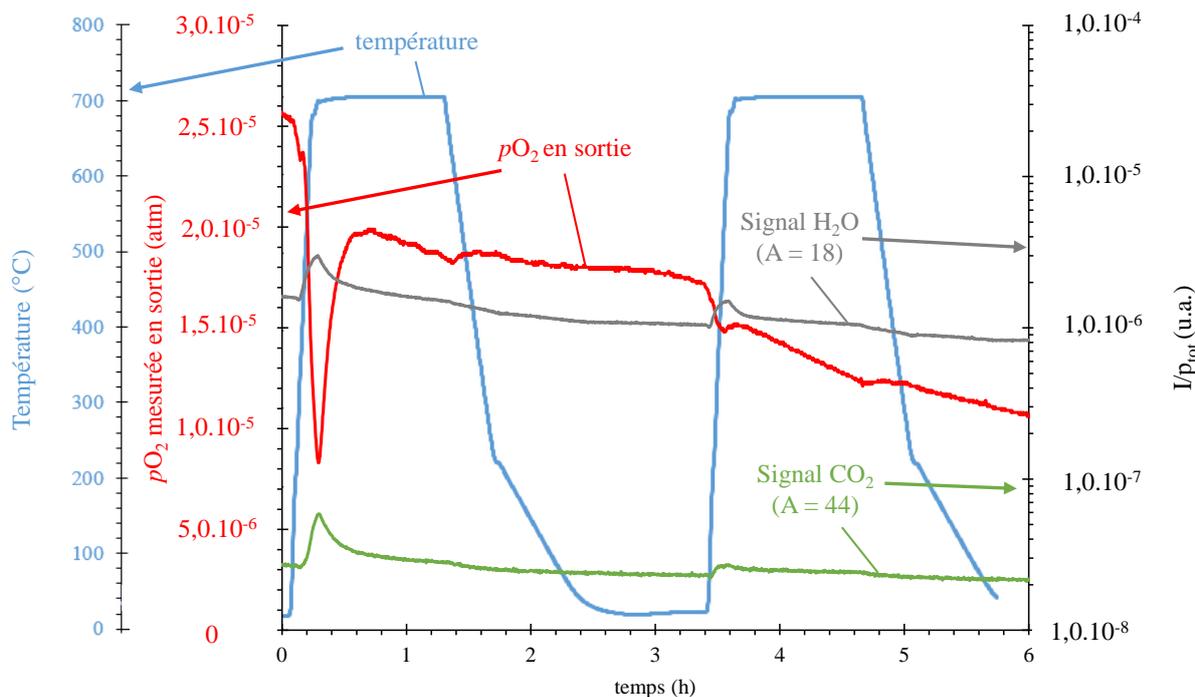


Figure IV. 26 : évolution de la température, signal de CO_2 et H_2O détectés par spectrométrie de masse, $p\text{O}_2$ mesurée en sortie de la thermobalance pour l'essai « blanc » comprenant deux cycles thermiques successifs avec deux références de platine.

L'analyse de composition du gaz en sortie de la thermobalance (Figure IV. 26) met en évidence, lors de la première montée en température, un pic de concentration en CO_2 correspondant au minimum du signal de $p\text{O}_2$ après une durée d'environ 0,3 h. L'augmentation de la concentration en CO_2 est ainsi associée à la consommation en O_2 . Ce dégagement de CO_2 , associé à cette consommation simultanée de O_2 , peut être dû à la combustion d'impuretés carbonées présentes dans la thermobalance.

Lors du « blanc » associé à l'analyse par spectrométrie de masse, la $p\text{O}_2$ décroît en début d'essai mais reste du même ordre de grandeur Figure IV. 26 alors que pour le « blanc » précédent (Figure IV. 25), la baisse de $p\text{O}_2$ est beaucoup plus importante. Cet effet est certainement en lien avec le raccordement du spectromètre de masse, dont l'étanchéité de la connexion limite les niveaux de vide lors de la phase de pompage, engendrant ainsi la présence de quantités différentes d'impuretés.

Une augmentation de la concentration en H_2O est également visible au-delà d'une température de 250 °C. Il s'agit vraisemblablement de l'évaporation de l'eau adsorbée dans la thermobalance.

Les résultats de suivi de $p\text{O}_2$ et d'analyse spectrométrique des « blancs » a permis de mettre en évidence que la forte baisse de $p\text{O}_2$ observée en début d'essai n'était pas due à l'oxydation des échantillons.

6.4. Conclusion sur les cinétiques d'oxydation.

Les cinétiques d'oxydation mesurées par thermogravimétrie pour différentes durées (30 min, 1 h, 5 h, et 50 h) sont cohérentes entre elles et très faibles. Après 50 h d'oxydation, la prise de masse mesurée est de $25 \mu\text{g cm}^{-2}$, ce qui correspond à une épaisseur d'oxyde de 155 nm. Pour des cinétiques d'oxydation aussi lentes, l'effet de la poussée d'Archimède est significatif et a été corrigé. Les cinétiques d'oxydation sont paraboliques après un régime transitoire d'une durée estimée à 3 h environ. Le k_p stationnaire est de $3.10^{-9} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$, ou $10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, cette valeur est en accord avec les valeurs de k_p obtenus pour la croissance de la chromine sur un substrat Ni-Cr disponibles dans la littérature. Le suivi de la $p\text{O}_2$ au cours des essais d'oxydation révèle une forte baisse de $p\text{O}_2$ en début d'essai. L'origine de cet appauvrissement en oxygène a été identifiée comme la combustion d'impuretés présentes dans la thermobalance. Même si cette brusque consommation d'oxygène n'est pas un effet de l'oxydation du matériau, elle peut avoir un impact sur la cinétique d'oxydation et le régime transitoire dont la durée est comparable avec la durée de stabilisation de la $p\text{O}_2$.

7. Résumé et conclusion.

7.1. Résumé.

L'étude de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation d'un alliage Ni-30Cr à 700 °C sous Ar U ($p\text{O}_2 = 10^{-5} \text{ atm}$) a permis de mettre en évidence les points suivants :

- une couche de chromine pure se forme à la surface de l'alliage ;
- l'épaisseur de chromine formée n'est pas homogène sur l'ensemble de l'échantillon, et les zones d'épaisseurs différentes correspondent à différents grains du substrat métallique ;
- aucune corrélation entre l'épaisseur d'oxyde et l'orientation cristalline du substrat n'a pu être mise en évidence ;
- la couche d'oxyde est dense et compacte à l'aplomb des grains de métal, elle est poreuse, plus épaisse et présente une récession de l'interface métal/oxyde plus marquée au niveau des joints de grains de métal (concavité de l'interface oxyde/gaz);
- les grains de chromine présentent une texture très marquée selon la direction $\langle 0001 \rangle$ de la structure corindon ;
- les analyses EDS au MET mettent en évidence une déchromisation de l'alliage qui est plus marquée au niveau des joints de grains du métal ;
- la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique avec un k_p stationnaire de $3.10^{-9} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ou $10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, suite à un régime transitoire d'une durée estimée à 3 h environ ;

- le suivi de pO_2 durant l'essai d'oxydation en thermobalance met en évidence une forte baisse de pO_2 due à la combustion d'impuretés présentes dans la thermobalance dans les premiers instants d'oxydation (environ 0,3 h) qui pourrait expliquer en partie le régime transitoire de la cinétique d'oxydation et masquer les effets liés à l'évolution de la microstructure de la couche d'oxyde.

7.2. Conclusions.

Dans ce chapitre, le traitement de la cinétique d'oxydation ainsi que la caractérisation de la couche de chromine formée lors des essais d'oxydation ont été réalisés. La cinétique d'oxydation parabolique renseigne sur une limitation diffusionnelle du phénomène d'oxydation. Afin de pouvoir proposer un mécanisme de croissance, il est nécessaire de pouvoir répondre à plusieurs questions :

- quelle(s) espèce(s) diffuse(nt) ?
- Par quelle voie (joints de grains ou volume) ?
- Quels défauts ponctuels sont associés à la diffusion (lacunes et/ou interstitiels) ?

Des essais et caractérisations complémentaires ont été réalisés afin de répondre à ces questions et proposer un mécanisme de croissance pour la chromine dans les conditions d'essai choisies. Ils font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V : Oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 700 °C : mécanisme d'oxydation et discussion.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier en premier lieu le mécanisme de croissance de la couche de Cr_2O_3 formée lors des essais d'oxydation, puis de déterminer l'étape cinétiquement limitante de ce mécanisme. Pour cela, des essais complémentaires associés à plusieurs techniques de caractérisation ont été mis en œuvre.

Dans la première partie de ce chapitre, la procédure expérimentale visant à déterminer le mécanisme d'oxydation est détaillée. Elle a consisté à réaliser des essais d'oxydation séquencée avec des isotopes $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ combinés à un marquage de l'interface de croissance par dépôt d'or. Une caractérisation des échantillons par SIMS et par photoélectrochimie a été réalisée. Une deuxième partie présente les résultats expérimentaux relatifs à l'identification de l'espèce diffusante, au mode de diffusion (diffusion en volume et/ou dans les joints de grains), et aux défauts ponctuels intervenant dans le phénomène de diffusion. La troisième partie est consacrée à l'identification de l'étape cinétiquement limitante pour la croissance de la couche de Cr_2O_3 . Enfin, une quatrième partie présente le résumé et les conclusions de ce chapitre.

Liste des symboles.

L'ensemble des symboles utilisés dans cette partie est explicité ci-dessous.

Liste des symboles :

A : nombre de masse (sans dimension).

C_{Cr}^A : concentration en chrome dans le milieu A, avec A pouvant être l'oxyde ou l'alliage (mol.cm^{-3}).

$C(x, t)$: concentration calculée comme une variable de la position et du temps (mol.cm^{-3}).

C_{Cr}^{ox} : concentration en chrome dans l'oxyde (mol.cm^{-3}).

C_X^0 : concentration initiale en élément X dans l'alliage Ni-30Cr à 700 °C (fraction atomique).

C_X^i : concentration en élément X à l'interface métal/oxyde (fraction atomique).

D : coefficient de diffusion considéré (en volume, effectif ou dans les joints de grains) ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

D_{app} : coefficient de diffusion apparent ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

$D_{vol}^{Ni-30Cr}$: coefficient d'interdiffusion dans l'alliage Ni-30Cr ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

D_{jg}^* : coefficient de diffusion de traceur dans les joints de grain ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

e : épaisseur d'oxyde (cm ou nm).

I : énergie du faisceau lumineux incident (eV).

I_A : intensité de l'élément A détecté par spectrométrie de masse (cp.s^{-1} ou u.a.).

k_c : constante parabolique de récession de l'interface métal/oxyde ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

k_p : constante parabolique de la couche d'oxyde ($\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

K : constante de proportionnalité entre le rapport d'intensités SIMS et la concentration en ^{18}O ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

l_{prof} : largeur du profil de concentration en chrome expérimental (nm).

M_A : masse molaire du composé A (g.mol^{-1}).

q : quantité de traceur par unité de surface (mol.cm^{-2}).

PBR : rapport de Pilling et Bedworth pour la croissance de chromine sur un alliage base Ni (sans dimension).

S_{ech} : surface de l'échantillon oxydé (cm^2).

t : temps (s).

T : température (K).

x : variable d'espace (cm).

X_{Cr}^A : fraction atomique de chrome dans le milieu A, avec A pouvant être l'oxyde ou l'alliage (fraction atomique).

δ : largeur d'un joint de grains (nm).

Ω_A : volume molaire du composé A, avec A pouvant être l'oxyde ou l'alliage ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

ρ_A : masse volumique du composé A, avec A pouvant être l'oxyde ou l'alliage (g.cm^{-3}).

1. Essais d'oxydation séquentielle avec deux isotopes de l'oxygène et essais avec marqueurs d'or.

1.1. Procédure expérimentale.

Afin de déterminer d'une part le sens de croissance de l'oxyde, et d'autre part la nature de l'espèce diffusante, des essais d'oxydation séquentielle avec les isotopes 16 et 18 de l'oxygène combinés avec une expérience de marquage par dépôt d'or ont été réalisés pour des durées totales de 7 h et 57 h d'oxydation. Les profils en ^{16}O et ^{18}O ainsi que le positionnement des plots d'or dans la couche sont obtenus par SIMS.

Préalablement aux essais d'oxydation séquentielle ^{16}O - ^{18}O , une étape de pré-oxydation courte (30 min) puis un dépôt d'or ont été réalisés sur une des deux faces des échantillons. L'étape de pré-oxydation est nécessaire pour empêcher le dépôt d'or de diffuser dans le substrat métallique lors de l'essai d'oxydation. Le dépôt d'or permet de marquer l'interface de croissance de la couche d'oxyde. Si l'oxyde croît par diffusion cationique, le dépôt d'or sera localisé à l'interface métal/oxyde à la fin de l'oxydation. Si l'oxyde croît par diffusion anionique, le dépôt d'or sera alors localisé à la surface de la couche d'oxyde à la fin de l'oxydation. Le marquage de l'interface de croissance par dépôt d'or est illustré Figure V. 1. Le dépôt d'or a été réalisé à l'aide d'un métalliseur à plasma, son épaisseur a été estimée par prise de masse à 6 nm environ.

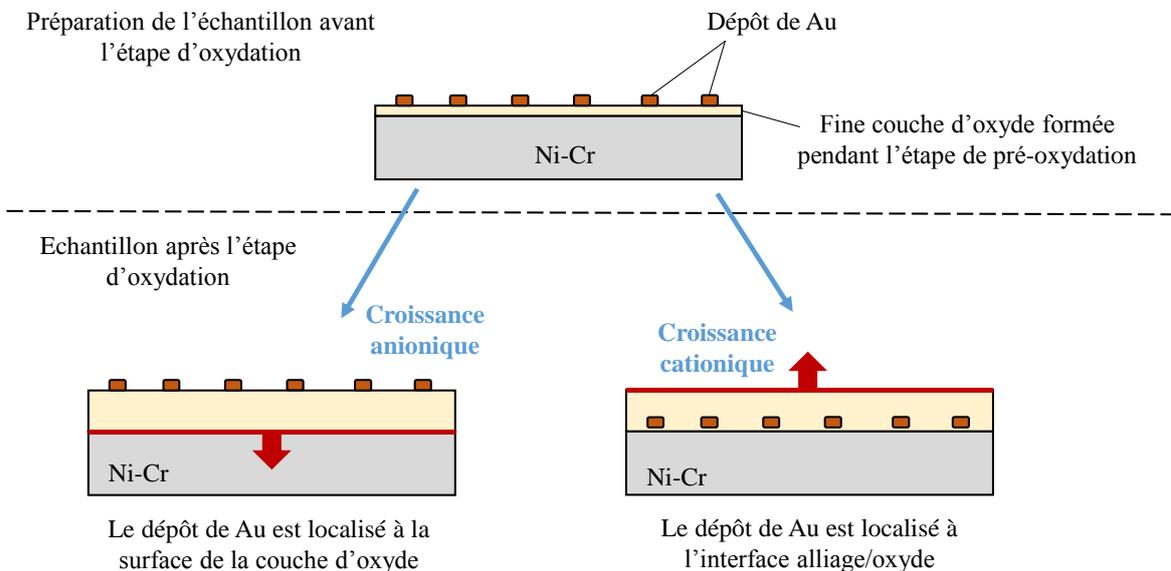


Figure V. 1 : schéma illustrant la méthode de marquage de l'interface de croissance par dépôt d'or.

Le dépôt d'or étant susceptible de modifier le mécanisme d'oxydation, il a été réalisé sur une seule face des échantillons. La comparaison des profils SIMS obtenus sur les deux faces

opposées, avec et sans dépôt d'or, permet de conclure quant à l'influence du dépôt d'or sur le mécanisme d'oxydation. Ce dernier point est développé dans la suite du chapitre.

Suite à l'étape préliminaire de préparation des échantillons (pré-oxydation puis dépôt d'or sur une des deux faces), les essais d'oxydation ont été réalisés en deux étapes :

- la première étape d'oxydation est réalisée en thermobalance dans les mêmes conditions que celles des essais d'oxydation présentés précédemment (700 °C sous ArU contenant l'isotope 16 de l'oxygène avec $p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) ;
- la deuxième étape est réalisée dans une atmosphère statique d'oxygène pur enrichi à 97,1 % en isotope 18 de l'oxygène. Cette seconde étape a été réalisée dans un dispositif expérimental développé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse du CEA Saclay nommé « Device for Reaction Analysis of Gas ON Solids » (DRAGONS).

Le dispositif DRAGONS est schématisé Figure V. 2. Il s'agit d'une enceinte réactionnelle en quartz chauffée par un four tubulaire, et connectée à une entrée de gaz réactif, une pompe et un spectromètre de masse [96]. Ce dispositif présente l'avantage de pouvoir analyser en temps réel au cours de l'essai la composition du gaz réactif. Le gaz utilisé pour l'étape d'oxydation dans DRAGONS est du dioxygène enrichi à 97,1 % en isotope 18.

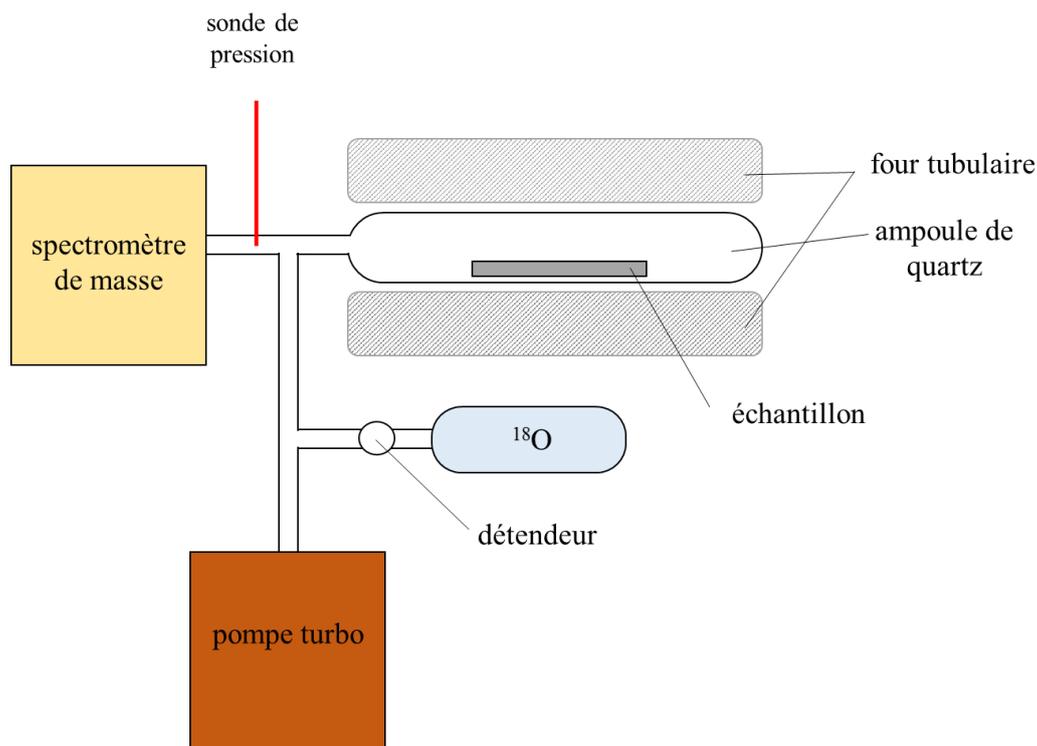


Figure V. 2 : schéma du dispositif DRAGONS utilisé pour l'oxydation des échantillons sous ^{18}O .

L'exploitation des essais d'oxydation séquentielle nécessite de faire l'hypothèse que la deuxième étape d'oxydation dans le dispositif DRAGONS ne modifie ni le mécanisme ni la cinétique de croissance de la chromine.

Contrairement à l'étape d'oxydation en thermobalance réalisée sous balayage de gaz auxiliaire, l'étape d'oxydation dans DRAGONS se déroule en atmosphère statique. Deux phénomènes sont alors susceptibles d'influer sur la croissance de la couche de chromine :

- le transport du dioxygène jusqu'à la surface de l'échantillon ;
- la quantité d'oxygène contenue dans l'ampoule de quartz.

Dans le cas du transport du dioxygène, l'utilisation de dioxygène pur permet de ne pas être limité par le transport de l'oxygène dans le gaz.

Dans le cas de la quantité de dioxygène, la pression de dioxygène dans le dispositif DRAGONS a été calculée afin d'une part d'être la plus faible possible pour ne pas former de spinelle ou d'oxyde de nickel au cours de l'oxydation des échantillons, et d'autre part, assez élevée pour que la quantité de dioxygène soit suffisante pour ne pas limiter la formation de chromine.

Dans un premier temps, la quantité d'oxygène consommée au cours de l'essai est calculée pour la durée d'oxydation la plus longue de 50 h :

D'après les cinétiques d'oxydation obtenues en thermobalance (chapitre IV, Figure IV.21), une durée d'oxydation de 50 h correspond à une épaisseur de 150 nm de chromine environ. Afin de faciliter l'interprétation, les durées d'oxydation pour chaque étape ont été choisies afin que chacune permette de former la moitié de l'épaisseur d'oxyde totale. L'épaisseur de 75 nm formée en thermobalance correspond à une durée d'oxydation de 15 h, et l'épaisseur de 75 nm formée dans DRAGONS correspond à une durée d'oxydation de 35 h.

Le calcul de la quantité d'oxygène consommé dans DRAGONS pour l'essai le plus long, est fondé sur une épaisseur de chromine de 75 nm. Les données nécessaires à ce calcul sont présentées Tableau V. 1.

Tableau V. 1 : données pour le calcul de consommation de ^{18}O lors de l'étape d'oxydation de 35 h dans DRAGONS.

Grandeur	Symbole	Valeur	Unité
Surface de l'échantillon	S_{ech}	5,51	cm ²
Masse volumique de la chromine	$\rho_{Cr_2O_3}$	5,22	g.cm ⁻³
Masse molaire de la chromine formée avec ^{18}O	$M_{Cr_2^{18}O_3}$	158	g.mol ⁻¹
Masse molaire de ^{18}O	$M_{^{18}O}$	18	g.mol ⁻¹
Température	T	973	K
Epaisseur d'oxyde formée dans DRAGONS	e	75	nm

Volume de l'ampoule de quartz du dispositif DRAGONS	$V_{DRAGONS}$	250	cm^3
-----------------------------------------------------	---------------	-----	---------------

Le nombre de moles d'oxyde formé est calculé à l'aide de l'expression (V.1. 1) et obtenu égal à $1,36.10^{-6}$ mol.

$$n_{ox} = \frac{eS_{ech}\rho_{Cr_2O_3}}{M_{Cr_2^{18}O_3}} \quad (V.1.1)$$

Le nombre de moles d'oxygène contenu dans la couche d'oxyde est de $3/2 n_{ox}$, soit $2,06.10^{-6}$ mol.

La pression de dioxygène consommée correspondante peut être calculée selon l'équation (V.1. 2) et vaut 65 Pa.

$$p_{O_2 \text{ consommée}} = \frac{n_{O_2 \text{ consommée}} RT}{V_{DRAGONS}} \quad (V.1.2)$$

La pression initiale de ^{18}O choisie dans DRAGONS a été choisie 3,5 fois supérieure à la pression consommée, soit environ 2,3 mbar.

Les différentes étapes des essais d'oxydation séquentielle sont récapitulées dans le Tableau V. 2.

Tableau V. 2 : Différentes étapes des essais d'oxydation séquentielle.

		Dispositif	T (°C)	gaz	durée	
préparation	1.Pré- oxydation	Thermobalance	700	ArU ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm)	30 min	
	2.Dépôt de marqueurs d'or sur une seule face de l'échantillon	Métalliseur à plasma				
oxydation	Etape 1 oxydation avec $^{16}\text{O}_2$	Thermobalance	700	ArU ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm)	Essai 7 h	Essai 57 h
	Etape 2 oxydation avec $^{18}\text{O}_2$	DRAGONS	700	^{18}O ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3}$ atm) (pression introduite à froid dans le dispositif)	2 h	15 h
					5 h	42 h

1.2. Validation de l'expérience d'oxydation séquentielle avec plots d'or.

Les échantillons oxydés par oxydation séquentielle sont analysés par SIMS de façon d'une part à déterminer la position du dépôt d'or, et d'autre part les positions relatives des éléments ^{16}O et ^{18}O dans la couche d'oxyde.

Cette partie vise à s'assurer de la bonne exploitabilité des essais d'oxydation séquentielle réalisés, en s'assurant : de la consommation correcte de ^{18}O (pendant la deuxième étape d'oxydation séquentielle), de la formation de chromine en surface des échantillons, de la planéité des cratères SIMS, et du fait que la présence d'or n'affecte pas le mécanisme d'oxydation.

Le suivi spectrométrique des isotopes d'oxygène au cours de l'essai d'oxydation dans DRAGONS est présenté Figure V. 3.

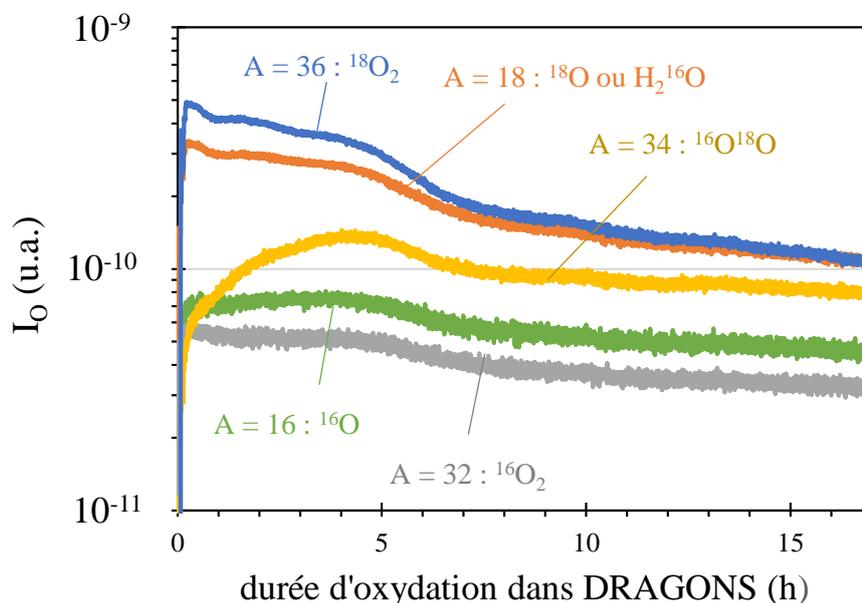


Figure V. 3 : suivi par spectrométrie de masse de l'évolution des pressions partielles des isotopes d'oxygène au cours de l'essai d'oxydation sous $^{18}\text{O}_2$ dans DRAGONS pour l'essai d'oxydation séquentielle de durée totale 57 h à 700 °C.

Le suivi spectrométrique des isotopes d'oxygène Figure V. 3 met en évidence la consommation d'oxygène 18 en début d'essai. Le signal de nombre de masse $A = 34$ correspond à une molécule de dioxygène mixte composée d'un ^{16}O et d'un ^{18}O . L'augmentation du signal du nombre de masse 34 en début d'essai est représentatif des échanges isotopiques entre l'atmosphère gazeuse et la couche d'oxyde déjà présente riche en ^{16}O .

En début d'essai, la quantité de ^{16}O augmente légèrement. L'origine de ce phénomène pourrait soit s'expliquer par une fuite dans le dispositif expérimental, soit témoigner, ici encore, de l'échange isotopique entre ^{18}O contenu dans le gaz et ^{16}O contenu dans la couche d'oxyde formée lors de la première étape d'oxydation. Cette deuxième interprétation est donc plus probable. L'atmosphère de la deuxième étape d'oxydation dans DRAGONS étant très majoritairement composée de ^{18}O , l'échange isotopique ne posera pas de problème pour l'interprétation des profils SIMS.

La pression de dioxygène dans l'ampoule de quartz du dispositif DRAGONS a été mesurée à l'aide d'une sonde à oxygène au cours de l'étape d'oxydation de 42 h à 700 °C (le fonctionnement des sondes à oxygène est détaillé annexe 4). Le suivi de pO_2 au cours de l'essai est présenté Figure V. 4.

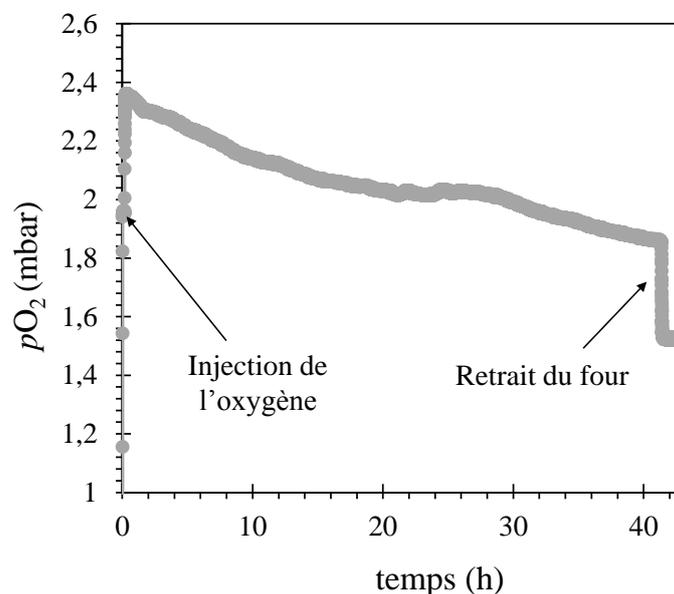


Figure V. 4 : suivi de pO_2 dans l'ampoule de quartz durant l'étape d'oxydation séquencée de 42 h à 700 °C dans le dispositif DRAGONS.

D'après le suivi de pO_2 dans le dispositif DRAGONS (Figure V. 5), au cours de l'essai, la pO_2 varie de 2,4 à 1,5 mbar, soit une baisse de 90 Pa. Cette baisse de pression correspond à la consommation de $2,8 \cdot 10^{-6}$ mol de dioxygène d'après l'équation (V.1. 2).

La baisse de pression attendue au cours de l'essai était de 65 Pa. Pour des raisons pratiques d'arrêt manuel de l'essai, l'étape d'oxydation dans DRAGONS a duré 42 h au lieu de 35 h. La consommation d'oxygène mesurée est donc logiquement légèrement supérieure à la consommation prévue initialement. Les valeurs de consommation de pO_2 expérimentales sont en bon accord avec les valeurs attendues. Celles-ci sont rassemblées Tableau V. 3.

Tableau V. 3 : données de consommation d'oxygène prévues et mesurées pour l'étape d'oxydation dans le dispositif DRAGONS pour l'essai le plus long.

	Durée d'oxydation	nO_2 consommé	pO_2 initiale	pO_2 consommée
Prévisions pour l'étape d'oxydation dans DRAGONS	35 h	$2,06 \cdot 10^{-6}$ mol	2,3 mbar	0,65 bar
Données de l'essai réel	42 h	$2,8 \cdot 10^{-6}$ mol	2,4 mbar	0,9 mbar

Le mécanisme et la cinétique d'oxydation sont considérés invariants dans le dispositif DRAGONS, par rapport à l'oxydation en thermobalance jusqu'à une durée de 42 h.

Suite aux essais d'oxydation séquentielle l'oxyde formé a été analysé par XPS (Figure V. 5) afin de s'assurer de l'absence de nickel en surface de la couche d'oxyde.

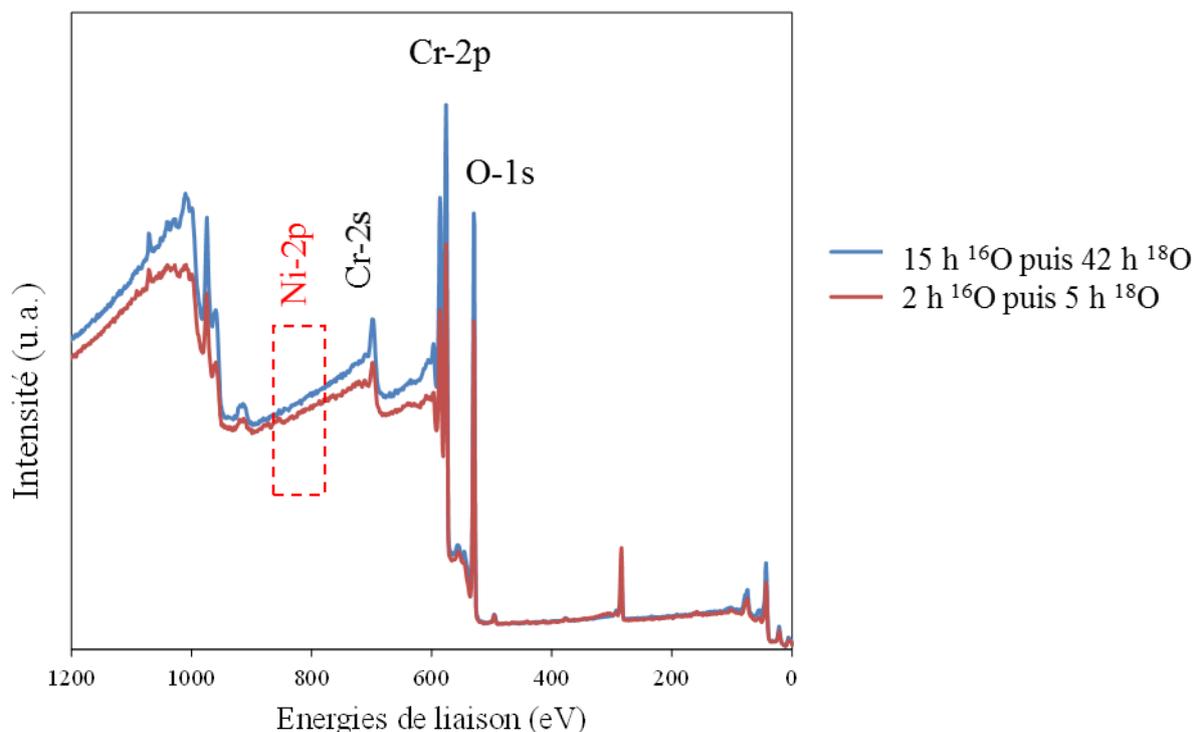


Figure V. 5 : spectres XPS obtenus sur les échantillons de Ni-30Cr suite à l'oxydation séquentielle à 700 °C 2 h en ^{16}O ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5} \text{ atm}$) puis 5 h en ^{18}O ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3} \text{ atm}$) et 15 h en ^{16}O ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5} \text{ atm}$) puis 42 h en ^{18}O ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3} \text{ atm}$).

Selon les spectres de la Figure V. 5, Ni n'est pas détecté en surface des échantillons, l'oxyde formé a été identifié comme de la chromine pour les deux durées d'oxydation séquentielle.

Les couches d'oxyde formées par oxydation séquentielle pour des durées totales de 7 h et 57 h ont été analysées par SIMS sur les faces avec et sans dépôt d'or. Les zones d'analyse d'un diamètre de 33 μm ont été choisies de façon à analyser la couche en surface d'un seul même grain d'alliage. Ainsi la zone analysée ne traverse pas de joint de grains métallique et l'interprétation des profils est facilitée.

Pour chaque face analysée, trois cratères ont été réalisés afin de s'assurer de la reproductibilité des profils de concentration obtenus. Ceux-ci étant similaires entre eux, un seul de ces trois profils sera présenté pour chaque cas étudié.

Un exemple de cratère formé après une analyse SIMS est donné Figure V. 6. Comme le montre cette figure, les cratères correspondant aux analyses SIMS sont plans et permettent une interprétation correcte des profils de concentrations. La profondeur moyenne des cratères SIMS a permis de convertir les temps d'érosion dans le SIMS en profondeur. Cette conversion est une

simple règle de proportionnalité et ne tient pas compte de la différence de vitesse d'abrasion entre l'alliage et l'oxyde.

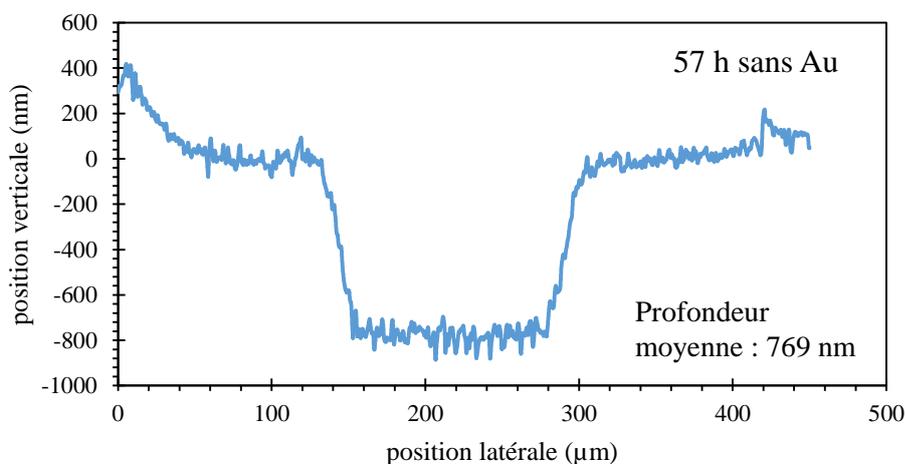


Figure V. 6 : profil du cratère SIMS correspondant à l'analyse d'un échantillon de Ni-30Cr après oxydation séquentielle à 700 °C 15 h en ^{16}O ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) puis 42 h en ^{18}O ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3}$ atm) sur la face sans dépôt d'or.

Les positions relatives des signaux ^{16}O et ^{18}O détectés par analyse SIMS sur un échantillon Ni-30Cr après une oxydation séquentielle d'une durée totale de 57 h sont présentées Figure V. 7 pour les faces avec et sans dépôt d'or.

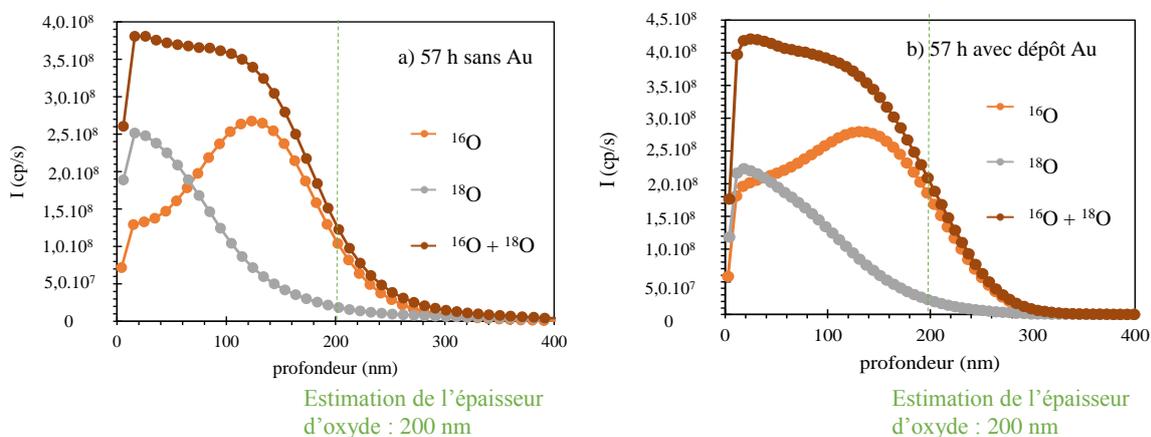


Figure V. 7: profils de concentration SIMS obtenus pour un échantillon Ni-30Cr après oxydation séquentielle à 700 °C 15 h en ^{16}O ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) puis 42 h en ^{18}O ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3}$ atm) a) sur la face sans or, b) sur la face avec or.

La répartition des profils d'oxygène ^{16}O et ^{18}O est similaire sur les faces avec et sans dépôt d'or (Figure V. 7).

L'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimée au niveau du point d'inflexion sur le profil d'oxygène total ($^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$) visible sur les profils de concentration Figure V. 7. Les épaisseurs d'oxyde ainsi estimées pour les six cratères réalisés sur les échantillons oxydés 7 h et 57 h sont données Figure V. 8.

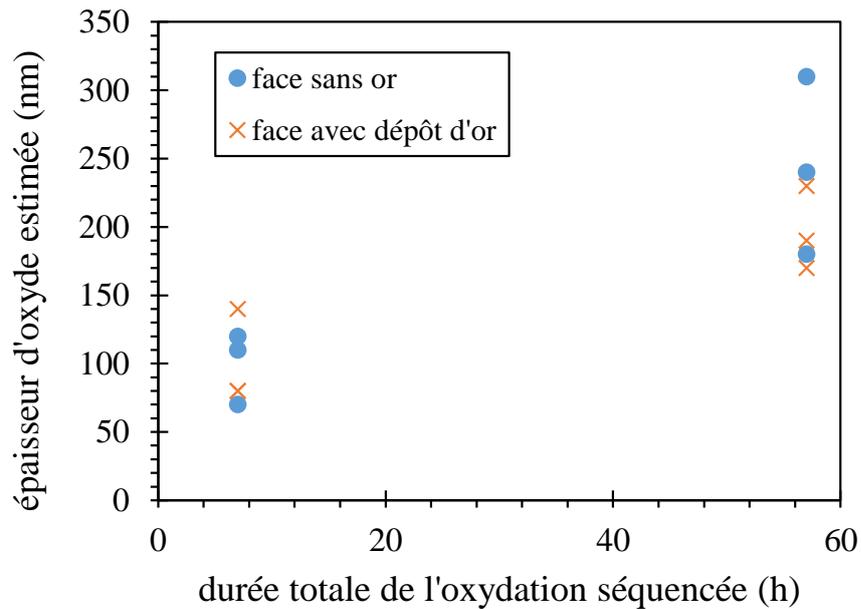


Figure V. 8 : épaisseurs d'oxyde estimées d'après les analyses SIMS pour des durées totales d'oxydation séquentiée de 7 h et 57 h, avec et sans dépôt d'or.

La Figure V. 8 montre que les épaisseurs d'oxyde ne sont pas significativement différentes sur les faces avec et sans or. Aussi, la présence du dépôt d'or n'influence ni la position relative des isotopes d'oxygène dans la couche d'oxyde (Figure V. 7), ni l'épaisseur d'oxyde formé (Figure V. 7, Figure V. 8). La présence du dépôt d'or n'affecte donc ni le mécanisme, ni la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Pour conclure, au cours de ces essais d'oxydations séquentiées, une couche de Cr_2O_3 est créée par consommation de ^{16}O dans un premier temps puis principalement de ^{18}O dans un second temps. Le mécanisme et la cinétique de croissance de la chromine ne sont pas modifiés lors de l'étape d'oxydation dans le dispositif DRAGONS, par rapport à l'oxydation en thermobalance. Les analyses SIMS semblent fiables et présentent des cratères plans. Enfin, la présence de plots d'or ne modifie ni le mécanisme, ni la cinétique d'oxydation.

2. Identification de l'espèce diffusante, du mode de diffusion, et des défauts ponctuels associés à la diffusion.

2.1. Résultats des essais d'oxydation séquentiée associée au marquage à l'or.

Afin d'interpréter la position du dépôt d'or après oxydation à l'aide des analyses SIMS, le rapport $I(\text{Au})/I(\text{Cr})$ a été calculé pour les analyses SIMS réalisées sur les faces avec et sans dépôt d'or, et pour les deux durées d'oxydation (Figure V. 9).

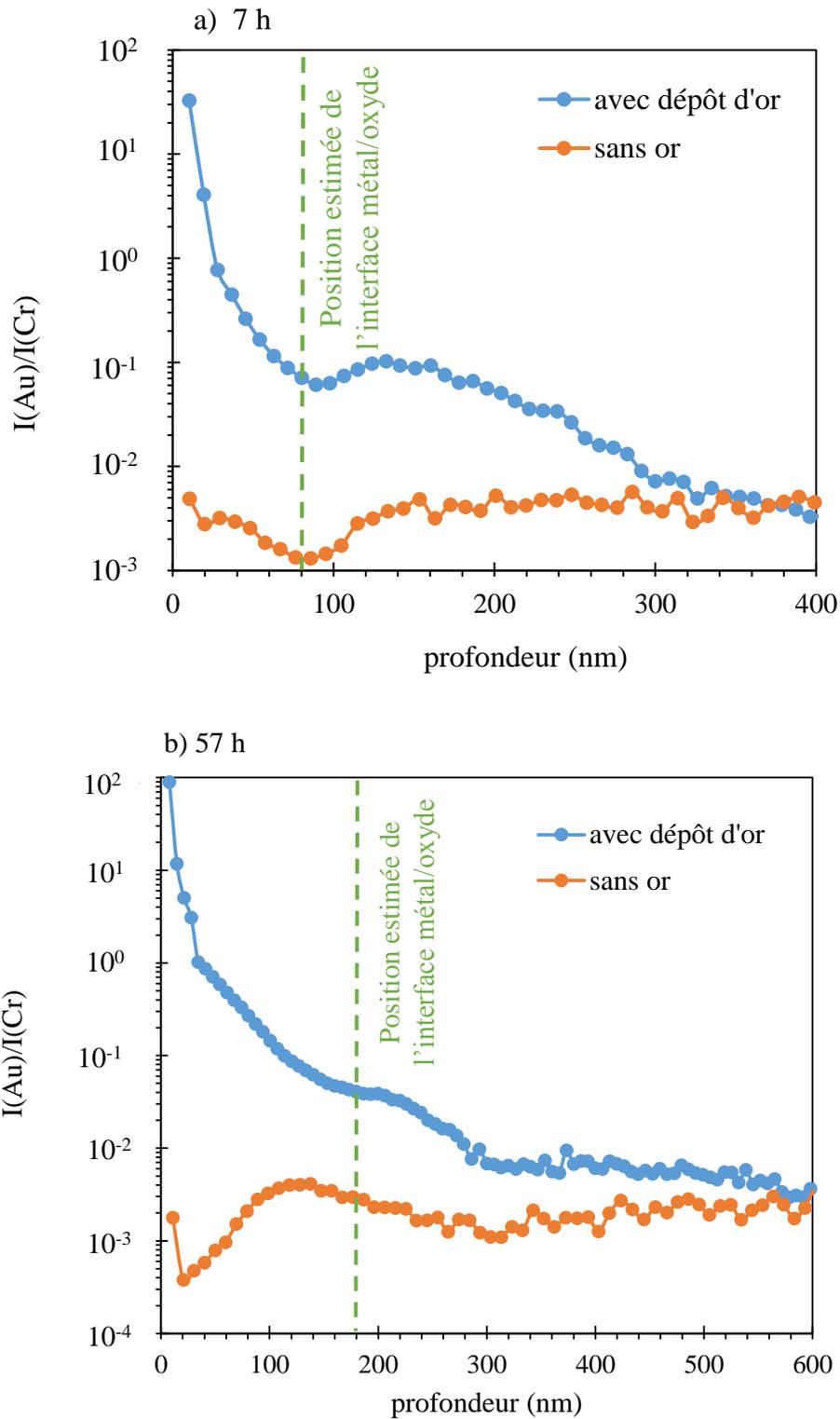


Figure V. 9 : rapports du signal de détection de Au sur le signal de détection de Cr sur les faces avec et sans dépôt d'or obtenus par analyses SIMS pour deux échantillons Ni-30Cr après oxydation séquentielle à 700 °C a) 2 h en $^{16}\text{O}_2$ ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) puis 5 h en $^{18}\text{O}_2$ ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3}$ atm) b) 15 h en $^{16}\text{O}_2$ ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) puis 42 h en $^{18}\text{O}_2$ ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3}$ atm).

La Figure V. 9 montre d'une part que la détection de l'or au SIMS est significative sur les faces avec le dépôt d'or par rapport aux faces sans dépôt d'or. De plus, les signaux $I(\text{Au})/I(\text{Cr})$ sont similaires pour des durées d'oxydation de 7 h et de 57 h ce qui indique que l'interface de

croissance est la même pour les deux durées d'oxydation. Enfin, le dépôt d'or est localisé à l'interface oxyde/gaz pour les deux durées d'oxydation. L'espèce diffusante lors de la croissance de la couche d'oxyde formée est donc l'oxygène.

2.2. Résultats des essais d'oxydation séquentielle associée à la position relative des isotopes d'oxygène dans la couche d'oxyde.

Les profils de concentration SIMS pour les isotopes d'oxygène sont présentés Figure V. 10 pour des durées d'oxydation séquentielles totales de 7 h et 57 h.

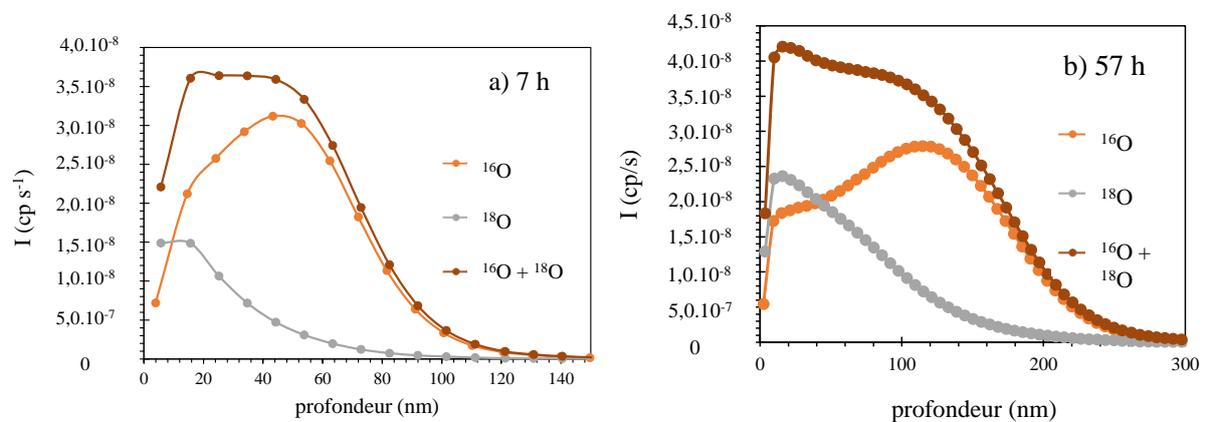


Figure V. 10 : profils de concentration obtenus par SIMS pour deux échantillons Ni-30Cr après oxydation séquentielle à 700 °C. a) 2 h en $^{16}\text{O}_2$ ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) puis 5 h en $^{18}\text{O}_2$ ($p^{18}\text{O}_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ atm). b) 15 h en $^{16}\text{O}_2$ ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}$ atm) puis 42 h en $^{18}\text{O}_2$ ($p^{18}\text{O}_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ atm).

Pour les deux durées d'oxydation, les profils de concentration SIMS (Figure V. 10) indiquent la présence d'oxygène 16 dans la partie interne de la couche d'oxyde, et la présence d'oxygène 18 dans la partie externe de la couche d'oxyde. La présence d'oxygène 18 n'est pas détectée à l'interface métal/oxyde.

Les positions relatives des pics d'oxygène 16 et 18, Figure V. 10, peuvent être comparées aux interprétations données par Jedlinski [97] et Mishin [98,99] dont les schémas ont été reproduit Figure V. 11 et Figure V. 12.

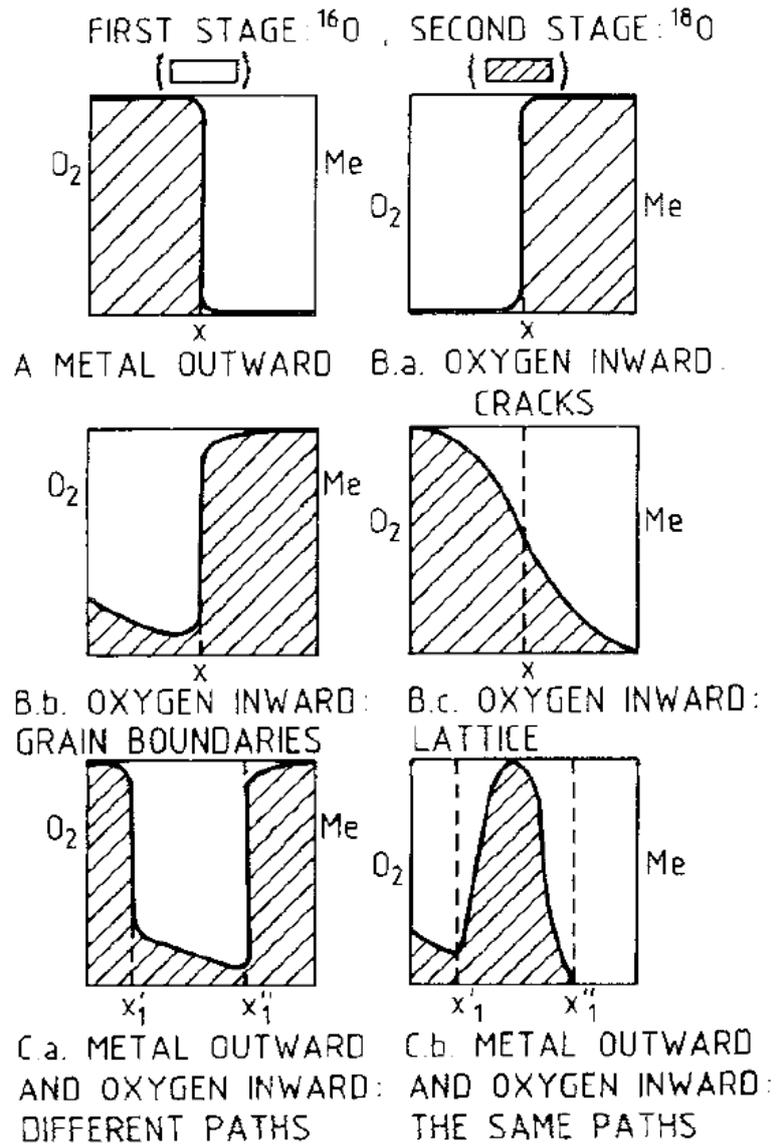


Figure V. 11 : schéma illustrant la relation entre les profils de concentration $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$ et le mode de transport dans une couche d'oxyde formée lors d'une expérience d'oxydation séquencée. Cette figure a été reproduite de [97].

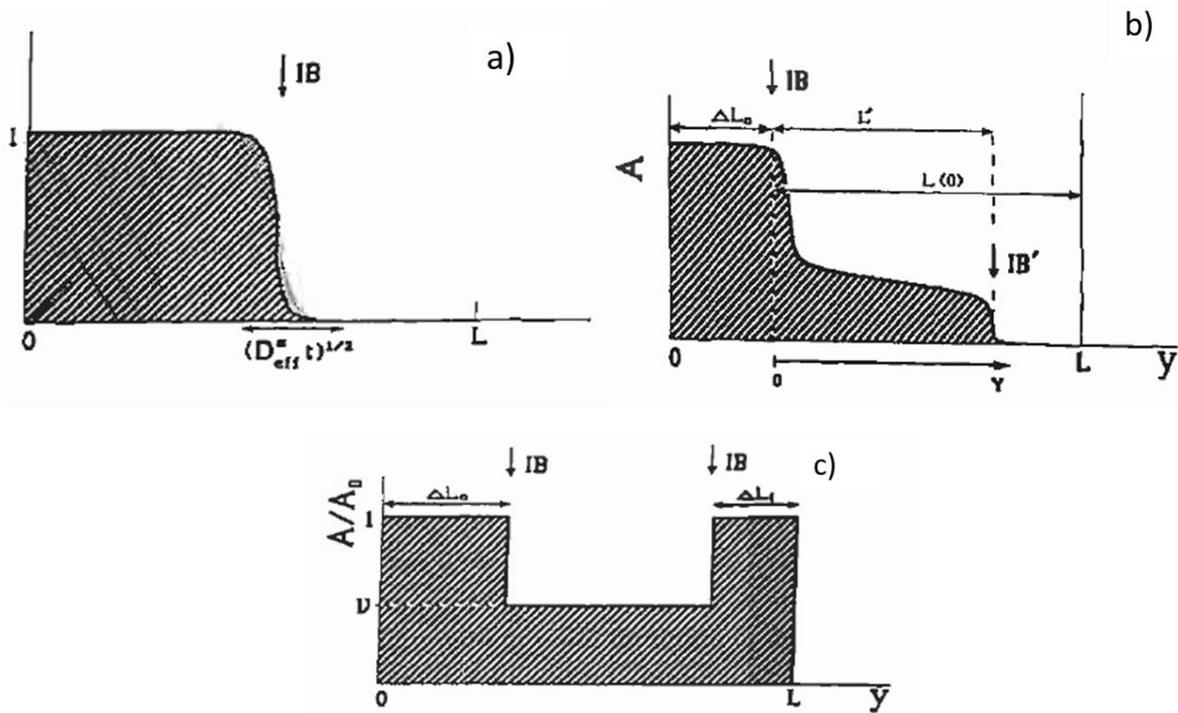


Figure V. 12 : schémas de profils de ^{18}O lors d'une oxydation séquencée avec ^{18}O comme deuxième oxydant et en considérant le cas d'un régime anionique de diffusion de l'oxygène par les joints de grains a) pour un régime de diffusion de type A, b) pour un régime de diffusion de type B, c) pour un régime de diffusion de type C. Cette figure a été reproduite de [98,99].

Les positions relatives des isotopes d'oxygène dans la couche d'oxyde observée Figure V. 10 peuvent être interprétées comme une diffusion de l'oxygène dans la chromine, soit par le réseau (Figure V. 11.B.c), soit par le réseau et les joints de grains, selon une diffusion de type A ou B (Figure V. 12.a et .b).

2.3. Diffusion dans la couche d'oxyde.

Le paragraphe précédent met en évidence que la couche de Cr_2O_3 croît par diffusion de l'oxygène via le réseau cristallin ou via une diffusion mixte, par le réseau et les joints de grains de l'oxyde. Afin de valider cette hypothèse, la valeur du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la chromine peut être estimée à partir des profils SIMS de l'oxygène.

Afin de simplifier le calcul, l'hypothèse d'un dépôt mince d'oxygène en surface est faite : $C(0,0) = \delta(q)$ (avec δ la distribution de Dirac). Elle est associée à l'équation (V.2. 1) permettant de calculer la concentration de l'oxygène en fonction de la profondeur x et du temps t [48]. Cette hypothèse de concentration de surface en film mince modifie peu la valeur de coefficient de diffusion calculée [100,101] par rapport à l'hypothèse plus réaliste d'une concentration de surface constante. En revanche, elle facilite le traitement des résultats.

Conditions initiales $C(x, t) = 0$ à $t = 0$ pour $x > 0$ et $C(0,0) = \delta(q)$ la quantité surfacique de traceur q est déposée à $t = 0$ à $x = 0$.

Conditions aux limites : solide semi infini

$$C(x, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi D_{app} t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{app} t}\right) \quad (V.2. 1)$$

En considérant que les rapports des intensités, I_{18O}/I_{tot} , obtenues par SIMS sont proportionnels à la concentration en oxygène 18 (eq. V.2. 2), l'équation (V.2. 3) est déduite de l'équation (V.2. 1).

$$\frac{I_{18O}}{I_{18O}+I_{16O}} = K C_{18O} \quad (V.2. 2)$$

Avec K le coefficient de proportionnalité entre la concentration et l'intensité SIMS.

$$\frac{I_{18O}}{I_{18O}+I_{16O}} = \frac{Kq}{\sqrt{\pi D_{app} t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{app} t}\right) \quad (V.2. 3)$$

Le coefficient de diffusion apparent est obtenu par régression linéaire de la courbe $\ln(I_{18O}/I_{tot})$ en fonction de x^2 comme la montre la Figure V. 13.

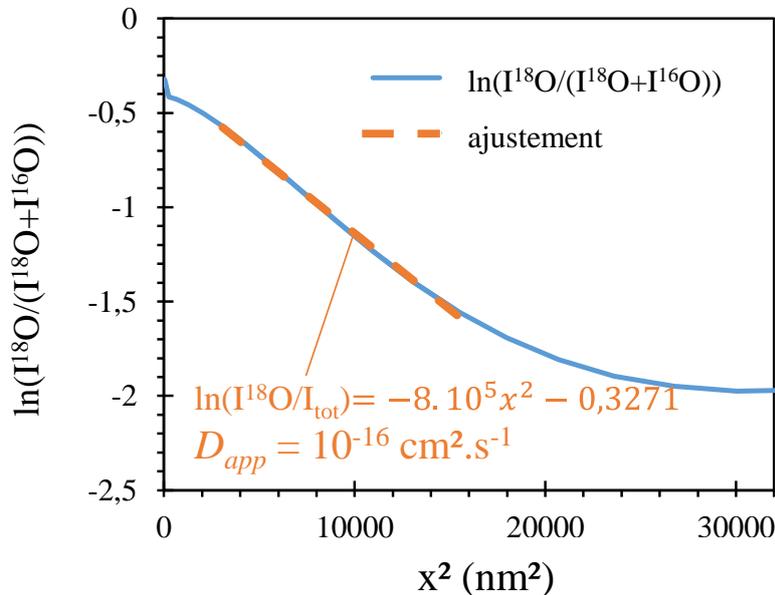


Figure V. 13 : profil d'intensité $\ln(I_{18O}/I_{tot})$ en fonction de x^2 , et ajustement affine.

Le profil de concentration calculé à partir du coefficient de diffusion apparent estimé Figure V. 13 a été comparé avec le profil de concentration expérimental Figure V. 14.

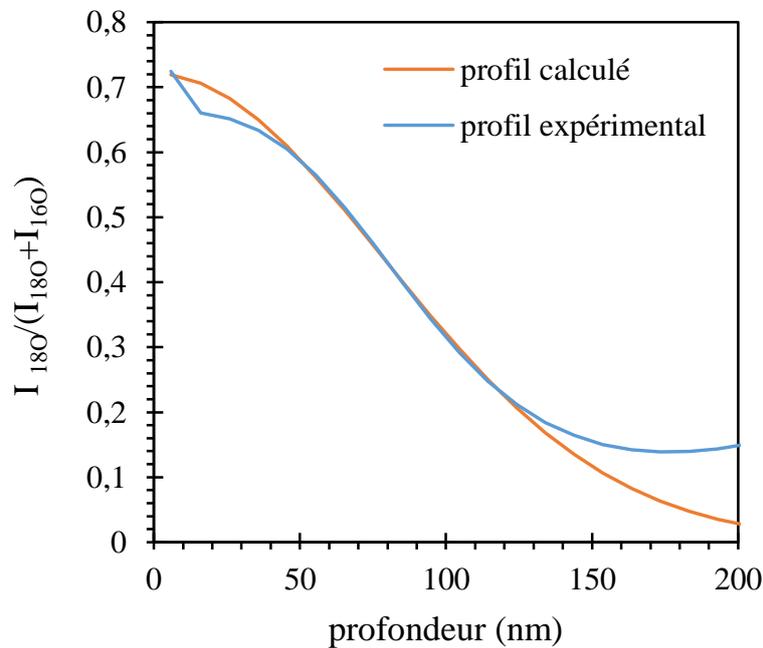


Figure V. 14 : comparaison entre le profil d'intensité calculé et le profil d'intensité expérimental de $^{18}\text{O}_2$ dans la chromine suite à une oxydation séquentielle à $700\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h en $^{16}\text{O}_2$ ($p^{16}\text{O}_2 = 10^{-5}\text{ atm}$) puis 42 h en $^{18}\text{O}_2$ ($p^{18}\text{O}_2 = 2.10^{-3}\text{ atm}$).

La Figure V. 14 montre que les deux profils d'intensité (expérimental et calculé) sont proches sur la quasi-totalité de la couche d'oxyde. La mauvaise correspondance des profils observée sur la partie de la courbe proche de l'interface oxyde/gaz pourrait s'expliquer par l'échange isotopique entre ^{16}O et ^{18}O mis en évidence par spectrométrie de masse Figure V. 3.

Le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la chromine a ainsi été estimé sur les 12 cratères. La valeur moyenne obtenue est de $10^{-16}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

La Figure V. 15 donne les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la chromine obtenus dans la littérature, ainsi que la valeur calculée dans cette étude.

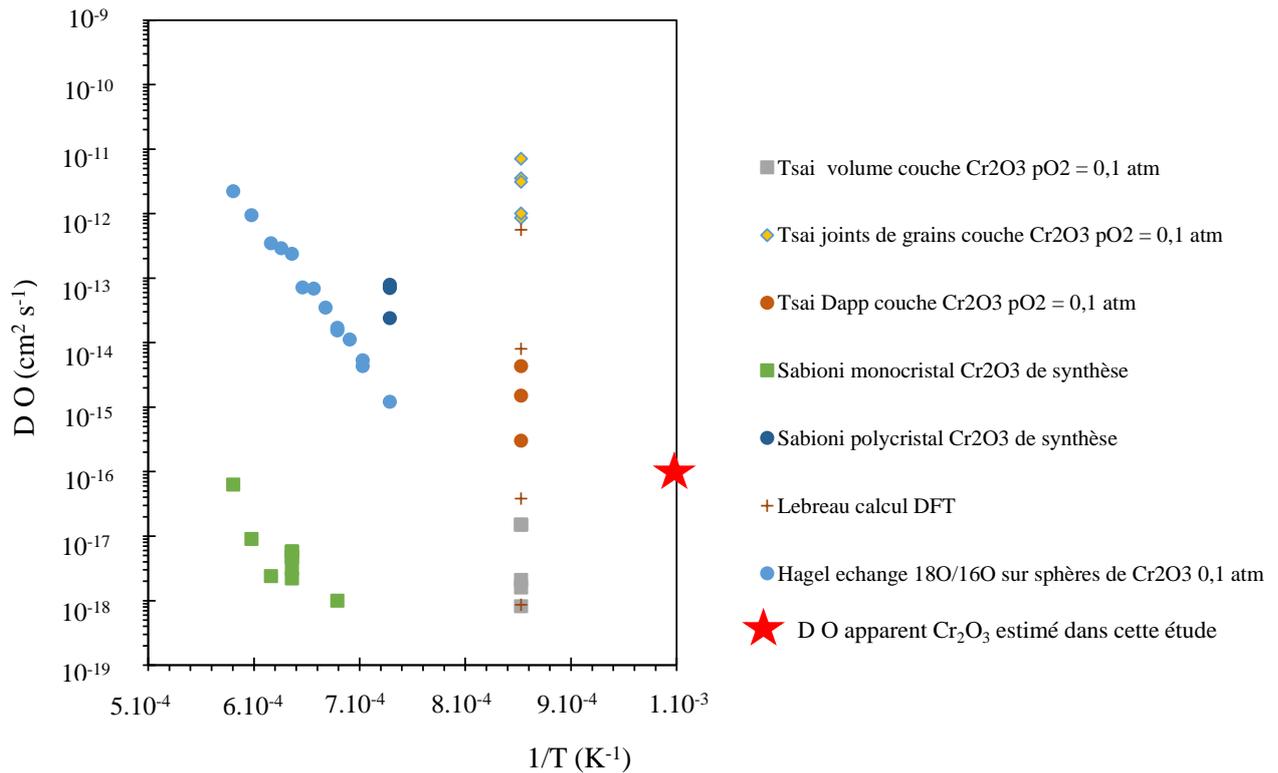


Figure V. 15 : coefficients de diffusion de l'oxygène dans la chromine obtenus dans la littérature [37,68,69,102–104] et ordre de grandeur du coefficient de diffusion apparent obtenu dans cette étude.

Les différentes valeurs de coefficient de diffusion données par Lebreau [37] correspondent à des calculs DFT pour différentes directions de diffusion dans le réseau de la chromine.

La valeur de coefficient de diffusion de l'oxygène calculée dans cette étude est en accord avec les valeurs de la littérature pour une diffusion mixte par le volume et les joints de grains. Le mécanisme de croissance de la chromine est alors proposé comme une diffusion de l'oxygène par le volume et les joints de grains de l'oxyde.

2.4. Détermination du type de semiconduction par photoélectrochimie.

Le défaut ponctuel associé à la diffusion de l'oxygène peut être la lacune d'oxygène ou l'oxygène interstitiel. Dans le premier cas, la chromine sera un semiconducteur de type *n* et dans le second cas, la chromine sera un semiconducteur de type *p*. De sorte à identifier ce défaut ponctuel, des analyses de photoélectrochimie ont été effectuées au laboratoire SIMaP à Grenoble.

Le type de semiconduction a été déterminé par photoélectrochimie sur des échantillons oxydés en thermobalance sous une atmosphère ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) durant 7 h et 50 h respectivement à 700 °C. Il ne s'agit pas ici des échantillons qui ont subi l'oxydation séquencée avec les isotopes d'oxygène.

Le principe de fonctionnement de la photoélectrochimie est détaillé dans les travaux de Petit [105] et Guillotte [106].

Le module normalisé ainsi que l'angle de déphasage du photocourant mesuré sur l'échantillon oxydé 7 h sont présentés Figure V. 16 en fonction de l'énergie du faisceau incident.

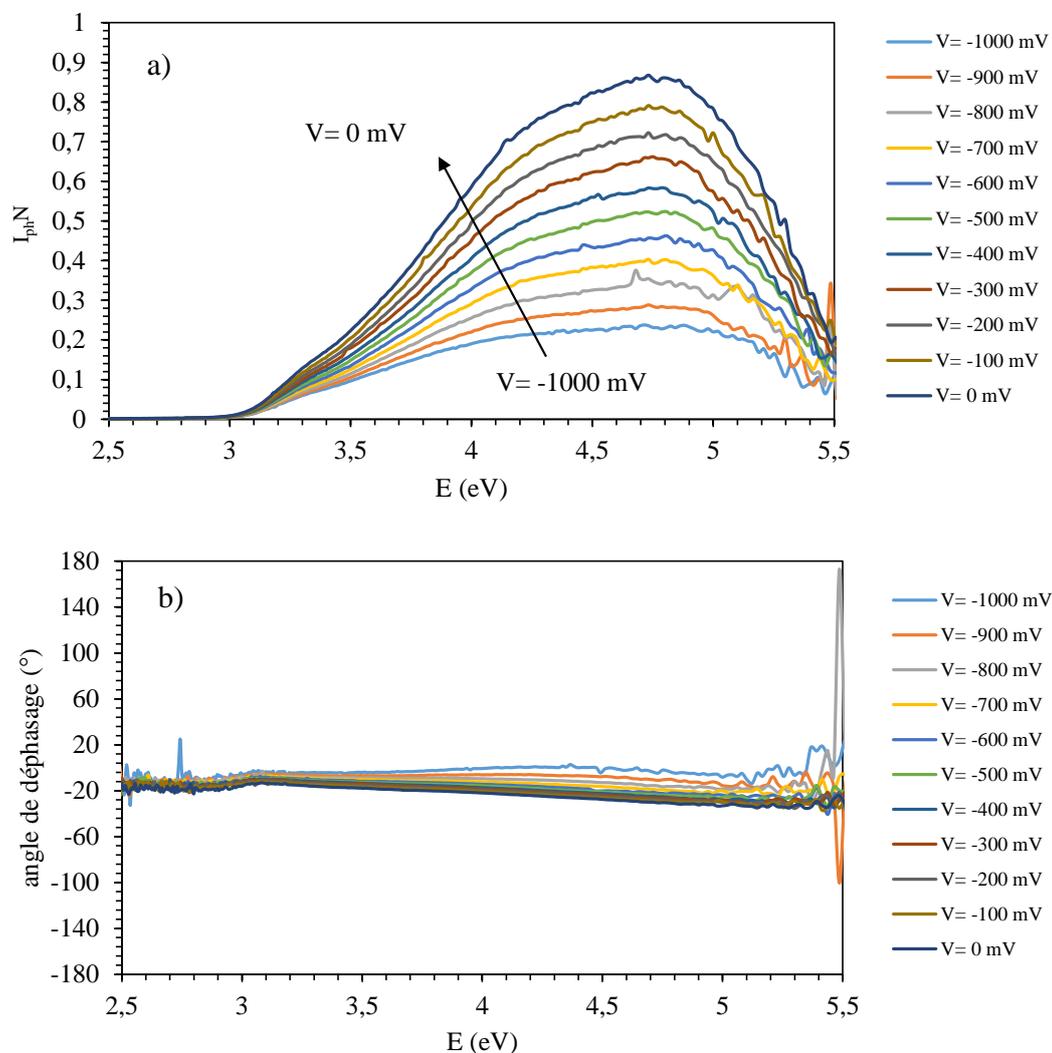


Figure V. 16 : module normalisé a) et angle de déphasage b) du photocourant mesuré en fonction de l'énergie du faisceau lumineux incident pour un échantillon oxydé 7 h à 700 °C sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm).

Pour les différents potentiels appliqués à l'échantillon, le photocourant adopte une courbe en cloche en fonction de l'énergie du faisceau lumineux. Pour l'échantillon oxydé 7 h (Figure V. 16.a), à énergie fixée, l'intensité du photocourant est croissante monotone avec le potentiel. Pour ce même échantillon (Figure V. 16.b), l'angle de déphasage ne présente pas de variation significative en fonction de l'énergie du faisceau lumineux quel que soit le potentiel imposé à l'échantillon.

Pour l'échantillon oxydé 7 h, on note une évolution en énergie du module de photocourant de forme analogue quel que soit le potentiel électrochimique appliqué. Ce photocourant est associée à un angle de déphasage qui demeure stable autour de 0°. Cela traduit la présence d'une phase semi-conductrice unique.

Le module normalisé ainsi que l'angle de déphasage du photocourant mesuré sur l'échantillon oxydé 50 h sont présentés Figure V. 17 en fonction de l'énergie du faisceau incident.

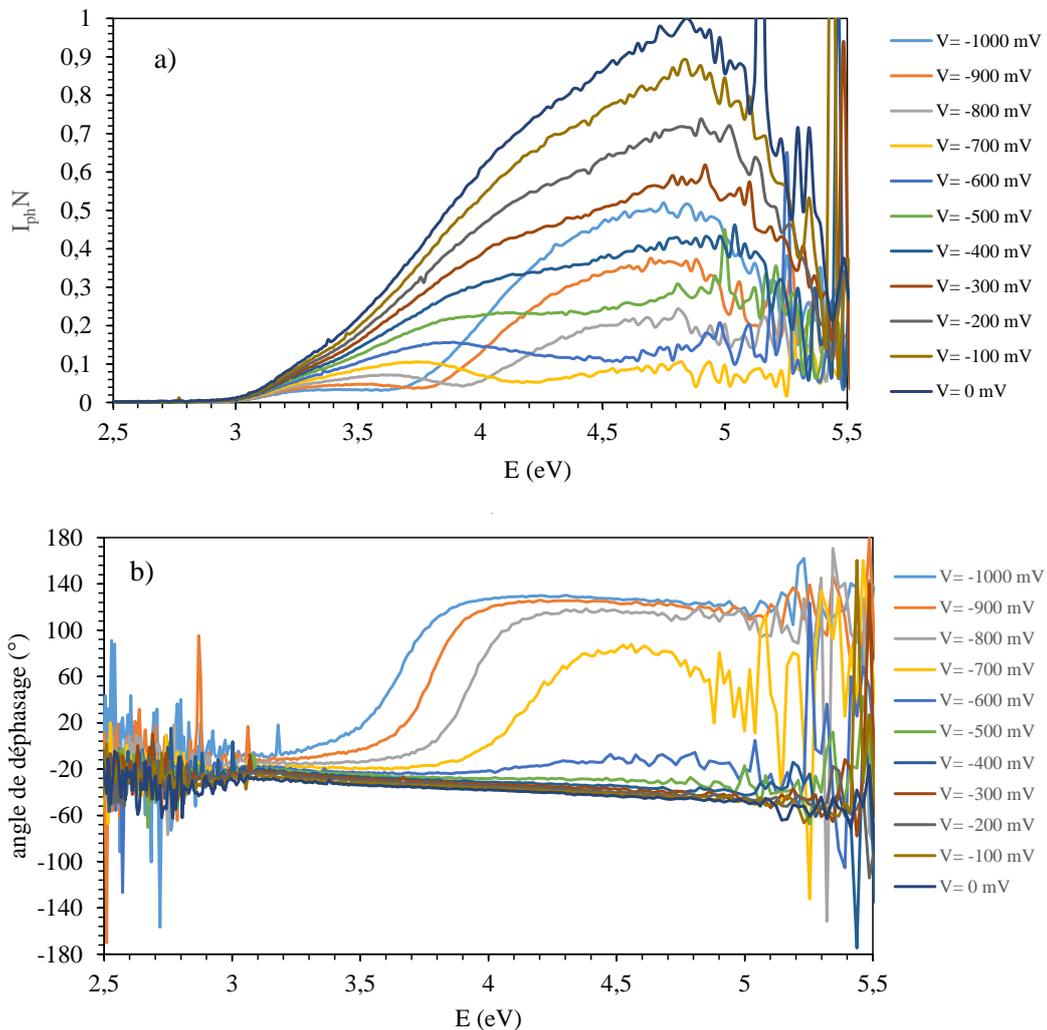


Figure V. 17 : module normalisé a) et angle de déphasage b) du photocourant mesuré en fonction de l'énergie du faisceau lumineux incident pour un échantillon oxydé 50 h à 700 °C sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm).

Pour l'échantillon oxydé 50 h (Figure V. 17) le comportement du photocourant est plus complexe. Le module du photocourant est croissant monotone avec le potentiel sur une plage d'énergie faible de 3 à 3,6 eV environ, alors que dans une gamme d'énergie de 3,6 à 5,5 eV environ, il est décroissant de -1000 à -700 mV, puis croissant de -700 à 0 mV. De plus, l'angle de déphasage associé varie d'environ 180 ° dans une gamme d'énergie entre 3,6 et 3,9 eV, et ce, en fonction du potentiel appliqué. Cela correspond à la présence de 2 phases semi-conductrices délivrant un photocourant de signe opposé.

Afin de déterminer les énergies de bande interdite de la chromine, la transformation linéaire $(I_{ph} E)^{1/2}$ a été tracée en fonction de E (Figure V. 18) pour les deux échantillons oxydés 7 h et 50 h.

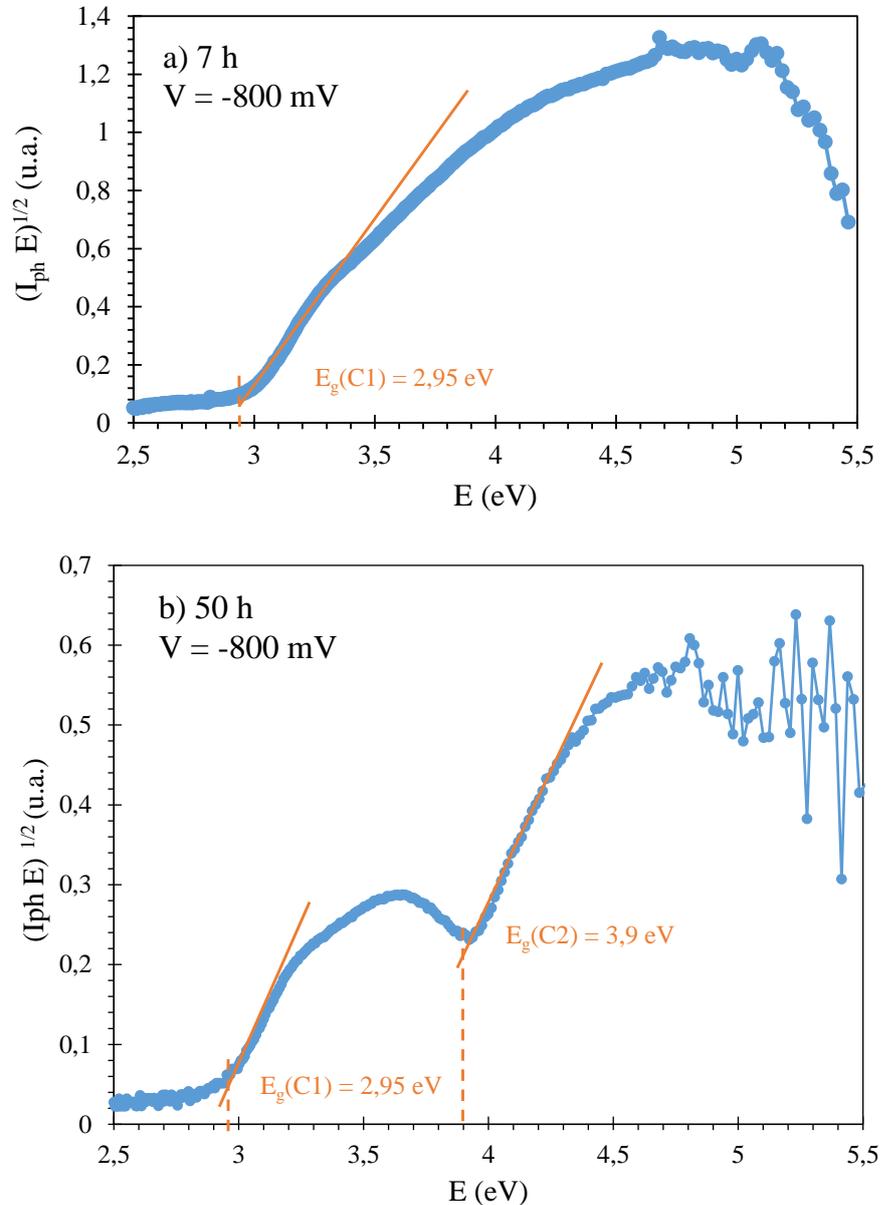


Figure V. 18 : transformation linéaire $(I_{ph} E)^{1/2}$ tracée en fonction de 'énergie de faisceau incident pour les échantillons oxydés sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C a) pour une durée d'oxydation de 7 h b) pour une durée d'oxydation de 50h.

Deux énergies de bande interdite peuvent être déterminées à partir de la Figure V. 18, pour les deux contributions observées. Pour la première contribution, l'énergie de bande interdite est de 2,95 eV, pour la seconde contribution, l'énergie de bande interdite est d'environ 3,9 eV. Ces énergies de bande interdite sont en accord avec celles déterminées par Parsa [33] pour la chromine. La valeur de bande interdite pour la seconde contribution (autour de 3,9 eV)

peut varier selon le potentiel appliqué. Celle-ci reste en accord avec les valeurs de la littérature [33].

Pour l'échantillon oxydé 7 h, l'intensité maximale de photocourant est atteinte pour une énergie de faisceau incident comprise entre 4,5 et 5 eV. Le photocourant et la phase ont été tracés, Figure V. 19, en fonction du potentiel pour une énergie de faisceau lumineux de 4,9 eV afin de déterminer le type de semiconduction.

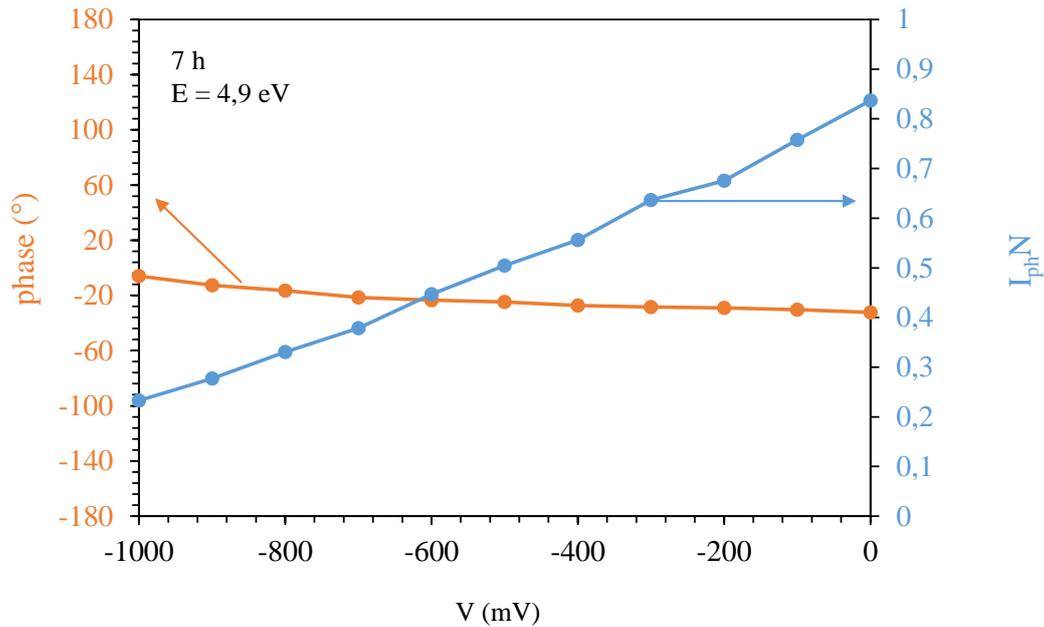


Figure V. 19 : photocourant normalisé et phase en fonction du potentiel électrique pour une énergie de faisceau incident de 4,9 eV pour l'échantillon oxydé 7 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.

Le photocourant est monotone croissant en fonction du potentiel électrique. La phase, quant à elle, est invariante en fonction du potentiel électrique. Ce comportement est caractéristique d'une conduction de type n [33,35,36,38].

Pour l'échantillon oxydé 50 h, le photocourant et la phase ont été tracés, Figure V. 20, en fonction du potentiel électrique pour des énergies de faisceau lumineux de 3,5 eV et 4,9 eV respectivement correspondant aux deux contributions semiconductrices.

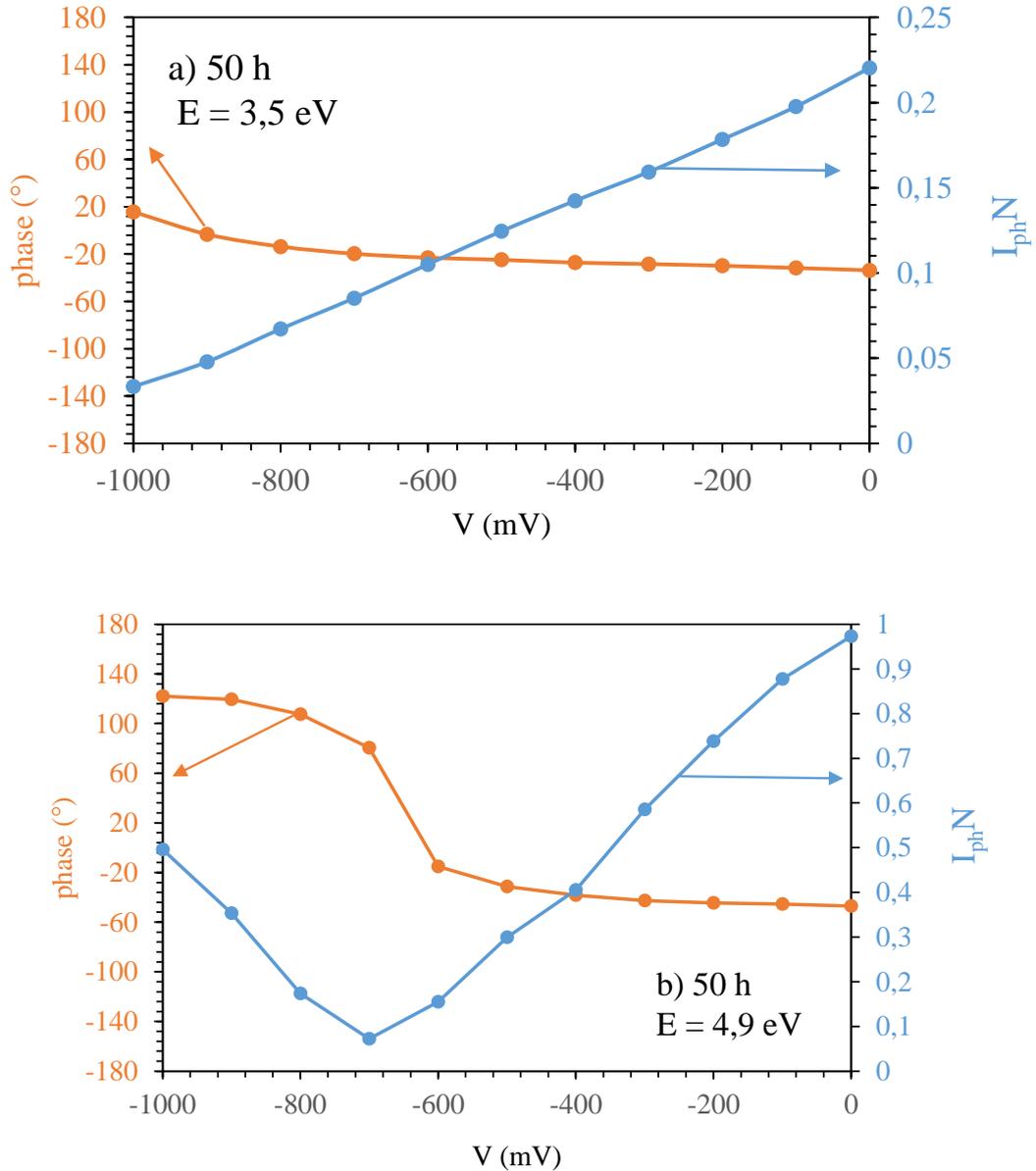


Figure V. 20 : photocourant normalisé et phase en fonction du potentiel électrique pour l'échantillon oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C. a) pour une énergie de faisceau incident de 3,5 eV. b) pour une énergie de faisceau incident de 4,9 eV.

Pour les faibles énergies de faisceau incident ($E = 3,5$ eV, Figure V. 20.a), le photocourant est monotone croissant avec le potentiel électrique, et la phase est invariante quel que soit le potentiel électrique. Ce comportement est caractéristique d'une conduction de type n [33,35,36,38].

Pour les fortes énergies de faisceau incident ($E = 4,9$ eV, Figure V. 20.b), le photocourant adopte une forme en V en fonction du potentiel avec un minimum à photocourant nul. Le photocourant est monotone décroissant avec le potentiel électrique jusqu'à -700 mV puis il est monotone croissant jusqu'à 0 mV. La phase présente une variation significative pour un potentiel d'environ -700 mV. Ce comportement est caractéristique d'une chromine isolante (concentration de trous = concentration d'électrons) [33,36].

La chromine formée sur l'échantillon oxydé 50 h à 700 °C sous une atmosphère ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) présente deux contributions de semi-conduction, une contribution de type n et un comportement isolant (np).

Les résultats de photoélectrochimie sur les échantillons oxydés 7 h et 50 h indiquent un changement du type de semi-conduction au cours de l'oxydation avec un passage d'une semi-conduction de type n en début d'oxydation (après 7 h) à une semiconduction de type n et un comportement isolant (np) pour une durée d'oxydation plus importante (50 h).

2.5. Interprétation et discussion des résultats obtenus par photoélectrochimie.

Le changement de type de semiconduction observé entre les durées d'oxydation de 7 h et de 50 h peut être mis en relation avec la forte variation de pO_2 détectée au cours de l'essai d'oxydation en thermobalance (voir Chapitre IV, Figure IV.19). Dans les premiers instants d'oxydation, la pO_2 chute brutalement pour atteindre des valeurs proches de 10^{-18} atm. Elle remonte ensuite, et se stabilise autour de 10^{-5} atm après 3 h d'oxydation environ.

Latu-Romain [36] et Parsa [33] ont mis en évidence un changement de type de semi-conduction lorsque la pO_2 externe évoluait, dans le cas de la formation de chromine par oxydation de chrome pur.

Pour les oxydations sous basses pressions de dioxygène, la chromine adopte une conduction de type n , pour les oxydations sous pressions de dioxygène intermédiaires, la chromine adopte une conduction de type n et isolante, et pour les oxydations sous plus fortes pressions de dioxygène, la chromine adopte une semi-conduction n et p . Les pressions de dioxygène de transition entre une chromine de type n et une chromine isolante d'une part, et une chromine isolante et une chromine de type p d'autre part, ont été déterminées égales à des plages de pO_2 de 10^{-14} - 5.10^{-14} atm et 5.10^{-13} - 10^{-12} atm respectivement pour des température de 800 à 900 °C (Figure V. 21) [33].

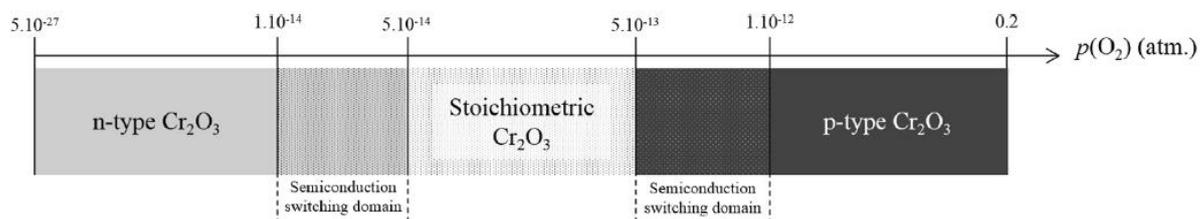


Figure V. 21 : diagramme des propriétés semi-conductrices de la chromine en fonction de la pO_2 , pour des températures comprises entre 800 et 900 °C. Cette figure a été reproduite de [33].

La publication récente de Parsa sur le sujet [33] indique, de plus, que l'effet de la pO_2 est prépondérant par rapport à l'effet de la température sur les propriétés semi-conductrices de la chromine.

Pour la pression partielle de cette étude (10^{-5} atm), le type de semi-conduction attendu dans la chromine à 700 °C est donc *n* et *p*.

Cependant, au début de l'essai d'oxydation, la pO_2 mesurée est très basse (10^{-18} atm au minimum selon la Figure IV. 20) à cause de la combustion d'impuretés dans la thermobalance. La couche de chromine adopte alors la structure de défauts d'équilibre qui est une semi-conduction de type *n*. La pO_2 remonte ensuite rapidement après 3 h d'oxydation environ à sa valeur dans le gaz oxydant (10^{-5} atm), devant entraîner, selon l'étude de Parsa [33], un changement de semi-conduction : la couche devrait être *n* et *p*. Cependant, la durée de mise à l'équilibre des structures de défauts dans la chromine peuvent être de plusieurs jours, comme observé par Holt [43]. Il est alors très probable que la semi-conduction de type *n* révélée pour une durée d'oxydation de 7 h corresponde à la structure de la couche d'oxyde formée à très basse pO_2 . La couche d'oxyde obtenue après 50 h d'oxydation révèle quant à elle une semi-conduction *n* et un comportement isolant. Deux scénarii sont alors possibles pour interpréter la nature des défauts ponctuels de l'échantillon oxydé 50 h :

-la nature des semi-conductions d'équilibre à 700 °C pour une $pO_2 = 10^{-5}$ atm est une semi-conduction *n* et isolante (*np*) qui a été atteinte après 50 h d'oxydation ;

- la nature des semi-conductions d'équilibre à 700 °C pour une $pO_2 = 10^{-5}$ atm est une semi-conduction *n* et *p*, mais celle-ci n'a pas encore été atteinte pour l'essai de 50 h d'oxydation.

En faisant l'hypothèse que ces plages de pression de transition sont peu modifiées à 700 °C, le scénario le plus plausible serait que les semiconductions d'équilibre soient *n* et *p* mais cet équilibre des défauts ne soit pas encore atteint à l'issue des 50 h d'oxydation.

Afin de vérifier cette interprétation, il conviendrait de réaliser un essai d'oxydation dans les mêmes conditions mais d'une durée plus importante, 100 ou 200 h par exemple, et ensuite de caractériser la couche d'oxyde formée par photoélectrochimie et de déterminer si une contribution de semiconduction de type *p* apparaît pour ces durées d'oxydation plus longues.

2.6. Résumé des résultats expérimentaux menant au mécanisme de croissance de la chromine.

La détermination du mécanisme de croissance de la couche de chromine fait appel à différentes techniques d'analyse : la photoélectrochimie (PEC), et le SIMS.

Les résultats de caractérisation permettant de comprendre le mécanisme de croissance de la chromine sont résumés Tableau V. 4.

Tableau V. 4 : récapitulatif des résultats expérimentaux menant à identifier le mécanisme de croissance de la chromine.

Technique de caractérisation	Type d'information	Indice sur le mécanisme
PEC oxydation 7 h	Semi-conduction	Défauts majoritaires : $V_O^{\bullet\bullet}$ ou $Cr_i^{\bullet\bullet}$
PEC oxydation 50 h	Semi-conduction	Défauts majoritaires type n : $V_O^{\bullet\bullet}$ ou $Cr_i^{\bullet\bullet}$ Défauts majoritaires type np : et $V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$ ou $V_O^{\bullet\bullet} + V_{Cr}^{\prime\prime\prime}$ ou $Cr_i^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$ ou $Cr_i^{\bullet\bullet} + V_{Cr}^{\prime\prime\prime}$
SIMS profils d'oxygène	Espèce diffusante	-diffusion de O par le volume et les joints de grains selon une diffusion de type A ou B
SIMS dépôt d'or	Interface de croissance	Croissance anionique

La combinaison des résultats des différentes techniques d'analyse utilisées (Tableau V. 4) a permis d'identifier le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde comme **la diffusion des lacunes d'oxygène par le réseau cristallin et les joints de grains de l'oxyde.**

3. Identification du mécanisme d'oxydation et de l'étape cinétiquement limitante.

Les paragraphes précédents mettent en évidence que la croissance de la couche d'oxyde s'effectue par la diffusion de l'oxygène par le réseau et les joints de grains de l'oxyde. Par ailleurs, des différences locales de morphologies de la couche d'oxyde ont été observées à l'aplomb des joints de grains et à l'aplomb des grains de l'alliage. Dans les conditions expérimentales de cette étude, l'épaississement de la couche d'oxyde ainsi que la récession de l'interface métal/oxyde sont accentués au niveau des joints de grains du métal (Chapitre IV, Figures IV.5). Cette croissance préférentielle de la couche d'oxyde au niveau des joints de grains d'un métal chromino-formeur a déjà été observée notamment par Schmucker [107] lors de l'oxydation d'un alliage modèle Ni-30Cr à 1150 °C.

Cette observation indique que les joints de grains du métal jouent un rôle dans la limitation cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

3.1. Limitation cinétique par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde.

Au cours de l'oxydation, la teneur en chrome à l'interface métal/oxyde diminue (Chapitre IV Figure IV.14). Cette modification de composition de l'alliage engendre une évolution de la pression partielle de dioxygène d'équilibre entre l'alliage et la chromine. Cette

évolution de la pO_2 d'équilibre à l'interface alliage/oxyde va jouer sur le gradient de pO_2 à travers la couche d'oxyde.

La Figure V. 22 montre que si la concentration en chrome diminue fortement au niveau du joint de grains par rapport à celle à l'aplomb des grains à l'interface métal/oxyde, la pO_2 d'équilibre $Cr_2O_3/Ni-Cr$ augmentera au niveau du joint de grains par rapport à celle au niveau du grain. Si la pO_2 à l'interface métal/oxyde augmente au cours de l'oxydation, le gradient de concentration en oxygène à travers la couche d'oxyde diminue, de ce fait, la force motrice pour l'oxydation diminue. Ce phénomène a donc pour effet de diminuer la différence de cinétique de croissance entre le grain et le joint de grains plutôt que de l'augmenter.

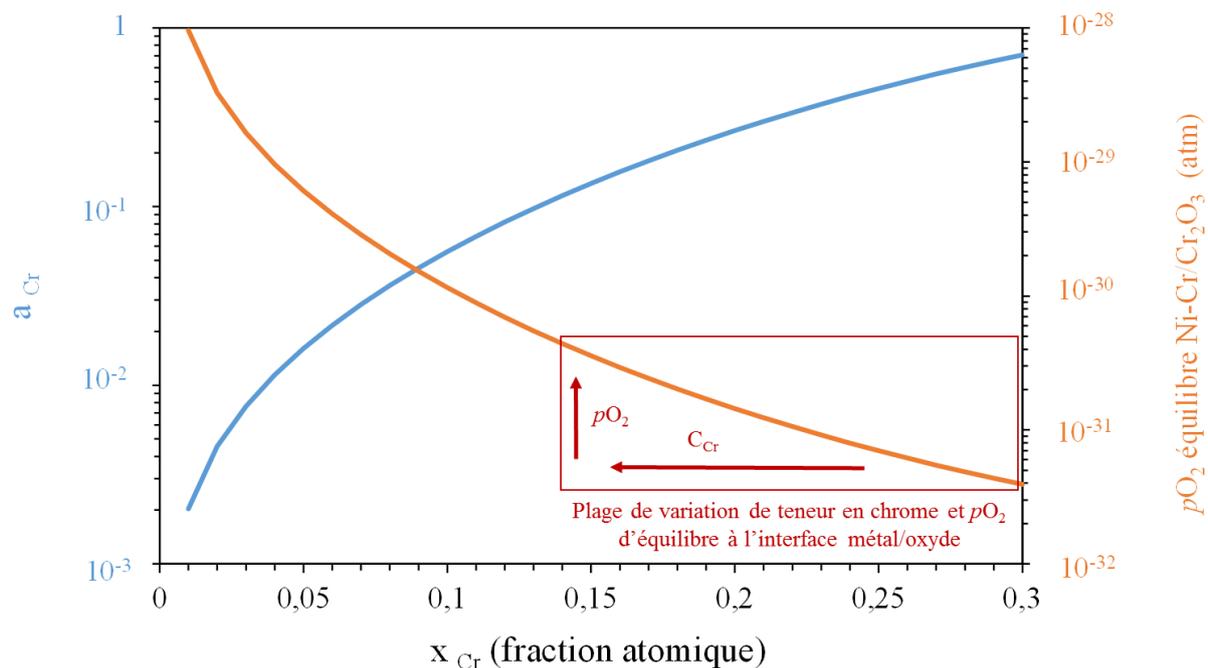


Figure V. 22 : activité en chrome et pO_2 d'équilibre entre Ni-Cr et Cr_2O_3 en fonction de la composition en chrome à 700 °C. La plage de variation de la teneur en chrome et de la pO_2 d'équilibre au cours de l'oxydation à l'interface métal/oxyde est indiquée. L'activité en chrome a été calculée à l'aide de la base TAF-ID [1] la pO_2 d'équilibre a été calculée à partir de la base de données du logiciel HSC Chemistry 7.1®.

L'épaississement préférentiel de la couche d'oxyde au niveau des joints de grains ne peut donc pas être expliqué par une modification locale de la force motrice pour la diffusion de l'oxygène.

Une autre interprétation est la présence d'une plus forte concentration locale de courts-circuits de diffusion dans la couche d'oxyde, à l'aplomb des joints de grains du métal. La présence d'une plus grande proportion de joints de grains mène à la formation de couches d'oxyde localement plus épaisses. Ces aspects ont été étudiés pour NiO dans les travaux de Peraldi [108]. Dans les zones à l'aplomb des joints de grains de métal, l'oxygène diffuse plus rapidement et la croissance de la couche d'oxyde est accélérée par rapport aux zones à l'aplomb du cœur des grains de métal.

3.2. Limitation cinétique mixte par le transport du chrome dans l'alliage et par le transport de l'oxygène dans l'oxyde.

Les observations en coupe des couches d'oxyde au niveau des joints de grains de métal montrent une couche d'oxyde plus épaisse avec une récession de l'interface métal/oxyde plus marquée par rapport à l'oxyde formé à l'aplomb des grains (chapitre IV, Figure IV.10).

Le PBR de la chromine sur un substrat à base de nickel peut être estimé à une valeur de 2,3 selon la relation (V.3. 1) avec $\Omega_{Cr_2O_3} = 29,12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $\Omega_{Ni} = 6,39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$PBR_{Cr_2O_3/Ni} = \frac{\Omega_{Cr_2O_3}}{2\Omega_{Ni}} \quad (V.3. 1)$$

Pour un oxyde dont le PBR est supérieur à 1, une surépaisseur locale de couche d'oxyde devrait se manifester par un bourrelet à l'interface oxyde/gaz, quel que soit le mécanisme d'oxydation. Les morphologies de couches de chromine attendues et observées à l'aplomb des joints de grains sont schématisées Figure V. 23.

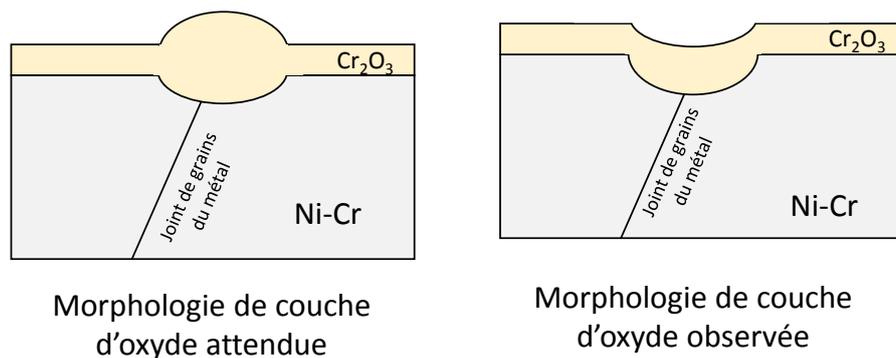


Figure V. 23 : schémas des morphologies de couches d'oxyde attendue et observée à l'aplomb des joints de grains de métal.

La récession de l'interface métal/oxyde au niveau des joints de grains du métal qui se manifeste par un renforcement de l'interface métal/oxyde vers le métal, indique un transport de chrome à l'interface métal/oxyde depuis les zones proches des joints de grains, vers les zones éloignées des joints de grains.

Cette diffusion du chrome à l'interface métal/oxyde depuis l'aplomb des joints de grains de métal vers les zones éloignées des joints de grains, indique la présence d'une force motrice pour le chrome entre ces deux zones. L'apport de chrome à l'interface métal/oxyde se fait via une diffusion par le réseau du métal dans les zones à l'aplomb des grains de métal, et via les joints de grains de métal dans les zones à l'aplomb des joints de grains de métal. Un phénomène de diffusion à l'interface métal/oxyde depuis les joints de grains vers les grains de métal indique donc que l'apport de chrome à l'aplomb des grains de métal participe à la limitation cinétique de la croissance de la couche d'oxyde.

En conclusion, la limitation cinétique pour la croissance de la chromine est identifiée comme un contrôle mixte par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde (par le volume et les joints de grains de la chromine), et par l'apport de chrome à l'interface métal/oxyde.

3.3. Discussion sur l'étape cinétiquement limitante.

3.3.a. Mode de transport du chrome dans l'alliage.

Afin de déterminer si les profils de déchromisation obtenus par MET-EDS sont représentatifs d'une diffusion du chrome dans le volume ou d'une diffusion mixte (volume et joint de grains) pour les zones déchromées au niveau du grain et au niveau du joint de grains respectivement, un calcul approximatif de la déchromisation dans l'alliage a été réalisé à partir des données de diffusion de la littérature [101,109].

Les hypothèses de ce calcul sont les suivantes :

- l'alliage est considéré comme un milieu semi-infini ;
- la concentration initiale (à $t = 0$) est homogène dans l'alliage ($x \geq 0$) et égale à 33 at % ;
- la concentration en chrome à l'interface métal/oxyde coté métal ($x = 0$) est constante et égale à la valeur expérimentale de 24 at % quel que soit le temps ($t > 0$) : le coefficient de diffusion au niveau d'un grain est constant (quels que soient la concentration en chrome et le temps), il est considéré égal au coefficient d'interdiffusion dans l'alliage Ni-30Cr, égal à $1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [96], et donné par l'équation (V.3. 2) ;

$$D_{vol}^{Ni-30Cr} = C_{Cr}^0 D_{Ni} + C_{Ni}^0 D_{Cr} \quad (V.3. 2)$$

avec C_{Cr}^0 et C_{Ni}^0 les concentrations initiales de Cr et de Ni dans l'alliage Ni-30Cr à 700 °C

- le coefficient de diffusion au niveau d'un joint de grains est constant (quels que soient la teneur en chrome et le temps), il est considéré égal à un coefficient de diffusion apparent tenant compte du coefficient d'interdiffusion dans un alliage Ni-Cr ($1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [109]) et d'un coefficient de diffusion de traceur dans les joints de grains ; il s'écrit selon l'équation (V.3. 3)

$$D_{app} = \frac{\delta}{l_{prof}} D_{Jg}^* + \left(1 - \frac{\delta}{l_{prof}}\right) D_{vol}^{Ni-30Cr} \quad (V.3. 3)$$

avec l_{prof} la largeur du profil de concentration expérimental (200 nm voir chapitre IV).

Afin de considérer l'importante dispersion des valeurs de coefficients de diffusion de la littérature dans les joints de grain, trois valeurs de coefficients de diffusion sont considérées. En effet, selon Gheno [63] qui a mesuré des coefficients de diffusion de traceur de Cr dans Ni pur sur des joints de grains individuels, la loi de Čermák [64] est une moyenne sur de nombreux joints de grains et deux ordres de grandeurs autour de cette valeur moyenne peuvent être considérés lorsque la mesure s'effectue sur un seul joint de grains. Aussi les trois valeurs à considérer sont :

- la valeur à 700 °C de la loi donnée par Čermák [64] pour la diffusion de Cr dans Ni pur entre 585 °C et 935 °C et qui correspond à : $\delta D_{jg}^* = 6.10^{-17} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$;
- les deux coefficients de diffusion représentant la dispersion des mesures et qui encadrent de deux ordres de grandeurs la valeur de Čermák et qui sont : $\delta D_{jg}^* = 6.10^{-15} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ et $\delta D_{jg}^* = 6.10^{-19} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

A partir de ces hypothèses, la solution des équations de la diffusion données par Crank [20] est donnée équation (V.3. 4).

$$C_{Cr} = C_{Cr}^i + (C_{Cr}^0 - C_{Cr}^i) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{V.3. 4})$$

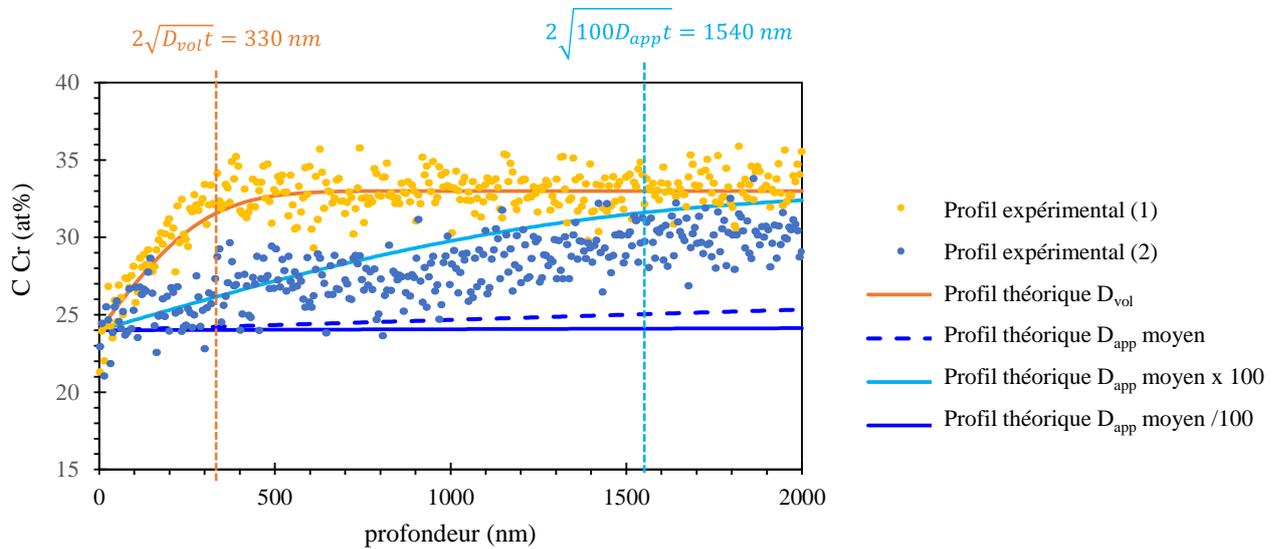


Figure V. 24 : profils de déchromisation théoriques et expérimentaux en volume (profil 1) et dans un joint de grains de l'alliage (profil 2), pour un échantillon oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5} \text{ atm}$) à 700 °C. Les profils théoriques sont calculés à partir de l'équation (V.3. 4) et des coefficients de diffusion de [63,64,101,109].

L'utilisation des coefficients de diffusion de la littérature pour le chrome en volume et dans les joints de grains dans les alliages Ni-Cr et l'équation (V.3. 4) permet de modéliser correctement les profils de déchromisation expérimentaux (Figure V. 24). La diffusion de Cr dans le centre des grains est donc liée à une diffusion en volume et celle au niveau des joints de grains d'alliage à une diffusion mixte volume et joint de grains.

3.3.b. Modèle de Wagner pour la déchromisation.

Wagner [47] propose une solution analytique pour calculer le profil de concentration d'un élément B oxydé à partir d'un alliage binaire A-B. Un calcul d'ordre de grandeur du profil de concentration en chrome dans l'alliage a été réalisé ici. Le calcul de Wagner se fonde sur les hypothèses suivantes :

- l'alliage binaire est semi-infini ;
- le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage est indépendant des concentrations de l'alliage, il est donc uniforme dans l'alliage ;
- l'oxyde présente une croissance purement parabolique ;
- la récession de l'interface métal/oxyde est totale, *i.e.* aucune lacune n'est injectée dans le métal au cours de l'oxydation.

Les équations de Wagner [47] sont données pour calculer la fraction atomique de chrome dans l'alliage Ni-Cr :

$$C_{Cr}(x, t) = C_{Cr}^i + (C_{Cr}^0 - C_{Cr}^i) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x + \sqrt{k_c t}}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{4D}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_c}{4D}}\right)} \quad (\text{V.3. 5})$$

$$C_{Cr}^i = \frac{C_{Cr}^0 - F\left(\sqrt{\frac{\pi k_c}{4D}}\right)}{1 - F\left(\sqrt{\frac{\pi k_c}{4D}}\right)} \quad (\text{V.3. 6})$$

avec k_c la constante parabolique de récession de l'interface métal/oxyde qui est calculée en fonction de la constante parabolique de croissance de l'oxyde Cr_2O_3 à partir de l'alliage Ni-30Cr selon :

$$k_c = \frac{1}{PBR_{Ni-Cr/Cr_2O_3}^2} k_p \quad (\text{V.3. 7})$$

Et la fonction $F(u)$, avec l'argument u , définie comme :

$$F(u) = \pi^{\frac{1}{2}} u (1 - \operatorname{erf}(u)) \exp(u^2) \quad (\text{V.3. 8})$$

Dans cette étude, $C_{Cr}(x, t)$ correspond à la concentration en chrome dans l'alliage à la distance x de l'interface métal/oxyde et au temps t . $PBR_{Ni-Cr/Cr_2O_3}^2$ correspond au rapport de Pilling et Bedworth pour un système NiCr/ Cr_2O_3 , (égal à 2,3) ; D est le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage Ni-Cr.

La concentration en Cr à l'interface métal/oxyde calculée à partir de l'équation (V.3. 6) et du coefficient d'interdiffusion (équation (V.3. 2)) est -1,17 frac at.

Cette valeur étant négative, la concentration de Cr à l'interface métal/oxyde calculée à partir de l'équation (V.3. 6) ne peut pas être utilisée pour représenter le profil de déchromisation. Cependant, en considérant la concentration à l'interface égale à sa concentration expérimentale (0,24 frac at), le profil de déchromisation calculé selon l'équation (V.3. 6) est tracé Figure V. 25 à partir du coefficient d'interdiffusion de la littérature (équation (V.3. 2) [109]) et du k_p expérimental égal à $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

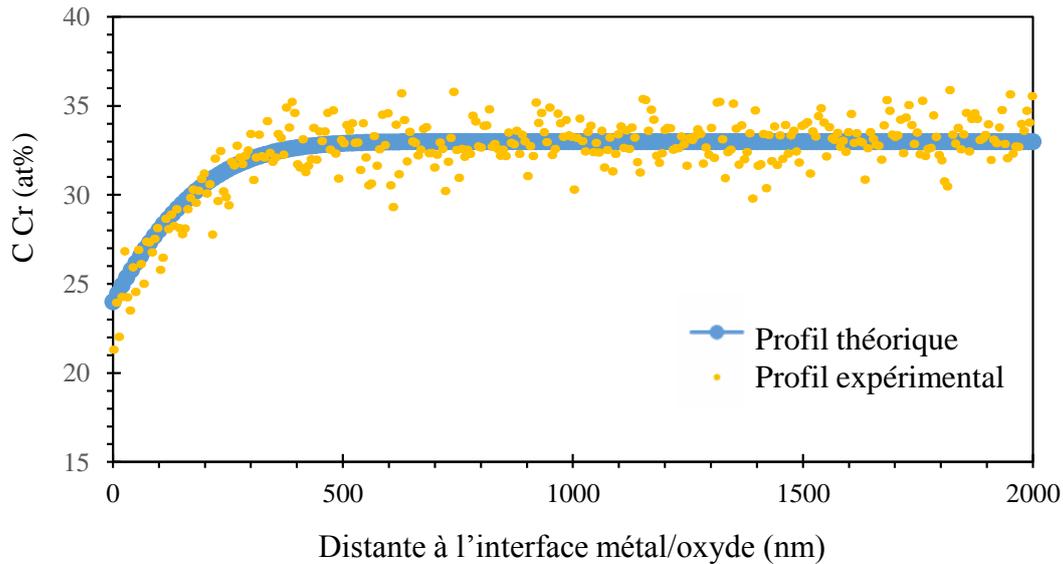


Figure V. 25 : profils de déchromisation calculé (eq. (V.3. 7)) et expérimental au niveau du centre d'un grain, pour un échantillon oxydé 50 h sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C. Le profil calculé à partir de l'équation (V.3. 7) considère la concentration en chrome à l'interface métal oxyde égale à sa valeur expérimentale de 24 at% et le coefficient d'interdiffusion du chrome de la littérature [109].

Les expressions (V.3. 4) et (V.3. 5) sont en accord avec les résultats expérimentaux de déchromisation. Aussi les coefficients de diffusion du chrome dans le volume et dans les joints de grains de l'alliage permettent d'estimer correctement les profils de déchromisation observés.

Cependant, le calcul de la concentration en chrome à l'interface donné par la loi de Wagner n'est pas en accord avec celle mesurée expérimentalement. Une proposition pour expliquer cette mauvaise correspondance entre la concentration en chrome à l'interface métal/oxyde expérimentale, et celle calculée selon la loi de Wagner serait la modification du coefficient de diffusion dans les premiers instants d'oxydation. Celle-ci peut être provoquée par de la recristallisation via un mouvement de dislocations, ou une injection de lacunes métalliques dans le substrat au cours de son oxydation. Ces propositions sont en accord avec les conclusions des travaux de modélisation de Desgranges [85].

4. Résumé et conclusion

4.1. Résumé.

Les essais dédiés à l'identification du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde et à l'identification de l'étape cinétiquement limitante ont permis d'aboutir aux points suivants :

- les essais d'oxydation séquencée associés avec un marquage par dépôt d'or ont montré une croissance anionique de la couche d'oxyde avec une diffusion de l'oxygène par le volume et les joints de grains de l'oxyde.
- La caractérisation par photoelectrochimie des couches de chromine formées a permis de mettre en évidence une semiconduction de type n pour une durée d'oxydation de 7 h, et une semiconduction de type n et isolante (np) pour une durée d'oxydation de 50 h. Le changement de type de semi-conduction au cours de l'essai est interprété comme un effet combiné de la forte variation de pO_2 en début d'essai, et un temps important de mise à l'équilibre de la teneur en défauts cristallins dans la chromine.
- L'observation de la morphologie des couches d'oxyde à l'aplomb des joints de grains du métal indique un transport du chrome à l'interface métal/oxyde depuis les joints de grains vers le centre des grains de métal. Il s'agit vraisemblablement d'un phénomène de diffusion à l'interface métal/oxyde. Cette diffusion surfacique suggère que l'apport de chrome à l'interface métal/oxyde participe à la limitation cinétique pour la croissance de la chromine à l'aplomb des grains de métal.
- La couche d'oxyde présente des surépaisseurs locales au niveau des joints de grains du substrat métallique, ce qui indique une croissance localement plus rapide en raison d'une plus grande concentration en courts circuits de diffusion dans la chromine.
- Ces deux dernières observations suggèrent que le mécanisme d'oxydation est contrôlé par une diffusion mixte de l'oxygène dans l'oxyde et du chrome dans l'alliage.

4.2. Conclusions.

En combinant les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, un mécanisme de croissance de la chromine est proposé et schématisé Figure V. 26.

O₂

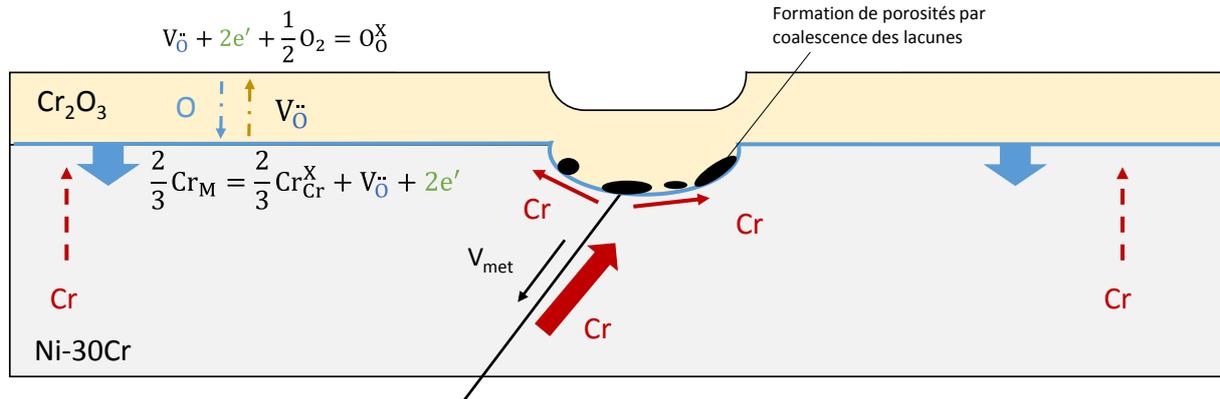


Figure V. 26 : schéma bilan du mécanisme de croissance proposé pour la chromine formée sur un alliage Ni-30Cr sous ArU ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C.

La couche d'oxyde croît par diffusion des lacunes d'oxygène dans le volume et les joints de grains de la chromine.

L'interface métal/oxyde au niveau des joints de grains du métal présente un renforcement par rapport aux grains adjacents. Ce renforcement traduit une récession accentuée de l'interface. Le joint de grains métallique pourrait ainsi agir comme un puit pour les lacunes métalliques formées lors de l'oxydation, et accentuer les phénomènes de récession de l'interface métal/oxyde et la formation de porosité. De plus, le phénomène de diffusion du chrome à l'interface métal/oxyde depuis les joints de grains vers le volume des grains de métal peut générer une surconcentration locale de lacunes métalliques, et leur coalescence sous forme de pores.

L'apport du chrome à l'interface métal/oxyde joue cependant un rôle vis-à-vis de la cinétique de croissance de l'oxyde. Un effet de transport du chrome depuis les joints de grains métalliques vers l'oxyde formé à l'aplomb des grains a été proposé d'après les observations de morphologie des couches d'oxyde.

Le mécanisme d'oxydation proposé dans cette étude est principalement fondé sur la caractérisation fine de la couche d'oxyde formée après 50 h d'oxydation. Afin de confirmer cette interprétation et d'établir le cas échéant une chronologie dans les événements, il conviendrait de procéder à une caractérisation fine des couches d'oxyde formées après plusieurs durées d'oxydation.

La proposition d'une limitation cinétique par le transport du chrome dans le substrat métallique est fondée simplement sur des observations de morphologie de couche d'oxyde. Afin de confirmer cette interprétation, une étude dédiée pourrait être réalisée.

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion générale.

Dans le cadre général des problématiques industrielles en lien avec la corrosion des alliages chromino-formeurs (dont un certain nombre concerne des applications nucléaires), ce travail avait pour objectif d'amener des éléments de compréhension fondamentaux liés aux phénomènes de croissance des couches de chromine. L'objectif de l'étude était d'une part de comprendre l'influence de la diffusion par les joints de grains de la couche d'oxyde sur les cinétiques d'oxydation et, d'autre part, de déterminer les mécanismes et la cinétique d'oxydation d'un alliage modèle Ni-30Cr à 700 °C sous faible pression partielle en dioxygène (10^{-5} atm). Ce travail s'est donc articulé autour de deux grandes parties complémentaires pour améliorer la compréhension globale du phénomène de croissance des couches de chromine.

La partie modélisation a permis d'étudier les aspects purement théoriques des cinétiques d'oxydation, elle a été utilisée comme un outil, pour améliorer la compréhension de l'influence de la diffusion aux joints de grains de l'oxyde sur les cinétiques d'oxydation. La partie expérimentale a permis de déterminer les mécanismes de croissance de la couche de chromine dans les conditions physico-chimiques particulières de cette étude.

Au cours du travail de modélisation, des modèles de cinétique d'oxydation qui prennent en compte le phénomène de diffusion par les joints de grains de la couche d'oxyde ont été étudiés. Ces modèles ont repris une simple loi de mélange avec les termes de diffusion en volume et par les courts-circuits. Plusieurs cas d'évolution de microstructures d'oxyde ont été considérés :

- une croissance de grains avec le temps suivant une loi parabolique ;
- une croissance de grains avec le temps suivant une loi cubique ;
- un gradient de taille de grain à travers la couche d'oxyde.

Pour le premier cas, un modèle cinétique analytique de la littérature a été utilisé [74]. Pour les deux autres cas, deux nouveaux modèles analytiques ont été proposés. Pour le cas plus complexe, combinant la croissance de grains (suivant une loi parabolique ou une loi cubique) et un gradient de taille de grain dans l'oxyde, aucune expression analytique n'a pu être exprimée. Ce cas a été traité à l'aide du code numérique EKINOX basé sur la résolution des équations de diffusion par un algorithme de calcul par différences finies. Pour cela, des développements du code EKINOX ont été réalisés afin de prendre en compte un terme de diffusion par les courts-circuits. Les développements réalisés sont validés par comparaison entre les cinétiques simulées et les cinétiques analytiques lorsqu'elles existent.

Ces calculs de cinétiques d'oxydation pour les différents cas traités ont permis de conclure que la prise en compte des courts-circuits de diffusion et de l'évolution de leur proportion dans le temps pouvaient entraîner une déviation de la cinétique d'oxydation par rapport à la loi parabolique simple. L'allure des cinétiques d'oxydation calculées varie avec la vitesse de croissance des grains d'oxyde, choisie comme donnée d'entrée du modèle. Les cinétiques d'oxydation ainsi simulées pour les différents cas traités peuvent être interprétées

selon les techniques de dépouillement classiques, comme sur-parabolique, parabolique, cubique et même puissance $\frac{1}{4}$ selon les valeurs d'entrées du modèle qui caractérisent la vitesse de croissance des grains d'oxyde. Lorsque ces cinétiques sont traitées à l'aide d'une constante parabolique qui évolue dans le temps, il est possible de déterminer la plage de temps pour laquelle l'évolution de taille de grains d'oxyde influence la cinétique d'oxydation de façon significative.

Il est apparu intéressant d'étudier comment de telles cinétiques pouvaient être extrapolées avec les méthodes classiquement utilisées dans le domaine de l'oxydation haute température. Deux méthodes d'extrapolation, la méthode log-log et une extrapolation basée sur la méthode du k_p local, ont été ainsi appliquées aux cinétiques d'oxydation calculées sur 30 h à l'aide des modèles analytiques, pour des extrapolations sur une période de 10 ans. Selon la loi de croissance, et la vitesse de croissance des grains d'oxyde choisies, l'une ou l'autre de ces deux méthodes d'extrapolation peut être la plus performante. Cependant, même si la méthode log-log est plus performante que la méthode du k_p local pour certains des cas traités, dans le cas de cinétiques expérimentales, il n'est pas possible de savoir *a priori* si ces conditions particulières sont bien remplies. En revanche, la méthode du k_p local présente l'avantage de mettre en évidence la durée du régime transitoire d'oxydation. Si le régime stationnaire n'est pas atteint à la fin de la cinétique expérimentale connue, il n'est pas pertinent d'avoir recours à une extrapolation, quelle que soit la méthode employée.

Les méthodes d'extrapolation utilisées pour le dépouillement des cinétiques d'oxydation expérimentales ont été appliquées aux cinétiques d'oxydation calculées dans cette étude théorique. Cette démarche a permis de montrer quantitativement les écarts pouvant être obtenus entre la cinétique attendue et la cinétique extrapolée.

Pour extrapoler une cinétique expérimentale, il est recommandé d'utiliser au préalable la méthode du k_p local afin de savoir si le régime stationnaire a été atteint. De plus, l'étude paramétrique présentée dans ce travail de modélisation permet d'accéder aux ordres de grandeurs de la durée d'un régime transitoire qui serait lié à une évolution microstructurale de la couche d'oxyde sous l'effet de la croissance des grains de chromine.

La partie expérimentale est dédiée à l'étude de la croissance de la couche d'oxyde formée à la surface d'un alliage modèle Ni-30Cr à 700 °C sous atmosphère d'argon technique contenant une pression partielle de dioxygène mesurée de 10^{-5} atm. Les couches d'oxyde formées ont été caractérisées du point de vue de leur nature, de leur cinétique de croissance, et de leur microstructure. Des essais complémentaires ont ensuite été réalisés afin de proposer un mécanisme de croissance.

Dans les conditions de l'étude, la cinétique de croissance de la couche de chromine suit une loi parabolique au terme d'un régime transitoire d'oxydation d'une durée estimée à 3 h. La valeur du k_p stationnaire a été déterminée égale à $3 \cdot 10^{-9} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Elle se situe dans le prolongement des données de la littérature sur un graphe d'Ahrrenius. Le suivi de $p\text{O}_2$ *in situ* au cours des essais d'oxydation par le biais d'une sonde à oxygène a révélé une baisse importante de la pression partielle en dioxygène en début d'essai. L'analyse du flux gazeux en sortie de thermobalance par spectrométrie de masse a permis d'attribuer cet effet à la combustion d'impuretés carbonées présentes dans la thermobalance dans les premiers instants d'oxydation.

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée est hétérogène, elle varie typiquement de 100 à 250 nm d'un grain du substrat à l'autre pour une durée d'oxydation de 50 h, mais reste uniforme au sein d'un même grain. Aucune corrélation entre l'épaisseur d'oxyde et l'orientation cristalline des grains de substrat n'a pu cependant être mise en évidence. En revanche, sur toutes les observations réalisées, la couche d'oxyde apparaît légèrement plus épaisse à l'aplomb des joints de grains de métal par rapport à l'aplomb du volume des grains. Ces surépaisseurs locales d'oxyde ont été expliquées par la présence d'une plus grande concentration de courts-circuits de diffusion dans l'oxyde entraînant localement une diffusion plus rapide à travers la chromine.

Quelle que soit l'orientation du grain de substrat, la couche d'oxyde formée a été identifiée comme de la chromine. Les grains de chromine adoptent une orientation cristalline préférentielle très marquée selon la direction $\langle 0001 \rangle$ de la structure corindon.

Une déchromisation est observée dans le substrat métallique sous la couche d'oxyde. Cette déchromisation est plus marquée au niveau des joints de grains du substrat par rapport au volume des grains.

Une caractérisation de la couche d'oxyde par photoélectrochimie a permis d'identifier les défauts ponctuels majoritaires présents dans les couches de chromine formées lors des essais en thermobalance sous argon U ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) à 700 °C. Une semi-conduction de type n a été identifiée pour une durée d'oxydation de 7 h (correspondant à une épaisseur d'oxyde d'environ 70 nm) alors qu'une semi-conduction de type n et isolante a été identifiée pour une durée d'oxydation de 50 h (correspondant à une épaisseur d'oxyde d'environ 150 nm). Ce résultat diffère des résultats de la littérature obtenus pour des couches de chromine formées sur du chrome pur à 800 °C et 900 °C. Un tel changement de type de semiconduction entre l'échantillon oxydé 7 h et l'échantillon oxydé 50 h a été associé à la forte baisse de pO_2 mise en évidence en début d'essai en thermobalance. Le type de semiconduction attendu pour une pO_2 externe de 10^{-5} atm est de type n dans la partie interne de la couche, proche de l'interface métal/oxyde et de type p dans la partie externe proche de la surface de l'oxyde. La durée de mise à l'équilibre des défauts ponctuels dans la chromine pouvant être importante, une explication possible pour ces résultats expérimentaux est que la conduction de type n correspondrait à la chromine formée dans les tous premiers instants d'oxydation lorsque la pO_2 très basse a été mesurée. Cette semiconduction aurait persisté après 7 h d'oxydation. La semiconduction de type n et isolante observée après 50 h d'oxydation correspondrait quant à elle à une étape de transition vers la structure d'équilibre constituée des semiconductions n et p attendue pour une pO_2 externe de 10^{-5} atm.

Des essais d'oxydations séquencées avec les isotopes 16 et 18 de l'oxygène associés à un marquage de l'interface de croissance de l'oxyde par dépôt d'or révèlent une croissance anionique de la couche de chromine associée à une diffusion mixte de l'oxygène par les joints de grains et le volume de l'oxyde. Ces derniers résultats combinés à la caractérisation par photoélectrochimie indiquent que la diffusion en volume de l'oxygène a lieu via les lacunes anioniques. Un coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans la chromine a pu être estimé à 10^{-16} cm².s⁻¹ à l'aide d'analyses SIMS. Cette valeur est cohérente avec les données de la littérature pour une diffusion mixte de l'oxygène par le volume et les joints de grains de la chromine.

Les profils de déchromisation qualitatifs obtenus sur une lame MET en volume des grains, et au niveau d'un joint de grains de métal, ainsi que les différences de morphologie de

la couche d'oxyde observées à l'aplomb du volume des grains et à l'aplomb des joints de grains du métal suggèrent la possibilité d'un contrôle partiel de la cinétique de croissance de la chromine par la diffusion du chrome dans l'alliage. La récession préférentielle de la couche d'oxyde observée à l'aplomb des joints de grains de métal a été interprétée par la diffusion du chrome à l'interface métal/oxyde, depuis l'aplomb des joints de grains de métal, vers les zones éloignées des joints de grains de métal. Ces deux derniers points restent cependant à éclaircir à l'aide d'études dédiées.

2. Perspectives.

Les perspectives pour le travail de modélisation mené dans cette thèse portent sur l'amélioration du code EKINOX afin de prendre en compte de plus en plus de phénomènes physiques élémentaires, et de progresser vers la représentation de systèmes réels plus complexes. Parmi ces améliorations, la diffusion de défauts ponctuels sur plusieurs sous-réseaux permettrait de simuler la croissance de plusieurs types de couches d'oxyde sous différentes conditions d'oxydation.

Le passage en 2D du code, associé à des différences locales de coefficients de diffusion, permettrait de représenter les différences d'épaisseurs d'oxyde locales observées expérimentalement, à l'aplomb des différents grains de substrat, et à l'aplomb des joints de grains.

Certaines données d'entrée des calculs réalisés dans ce travail sont issues de bases de données thermodynamiques de type CALPHAD. Un couplage systématique du modèle cinétique EKINOX à ce type de modèle thermodynamique pourrait également permettre d'étendre le champ d'application des calculs. Une telle démarche a déjà été réalisée pour la modélisation de l'oxydation des alliages de zirconium avec EKINOX.

Enfin, l'ajout de l'élément fer dans le système permettrait de traiter l'oxydation des alliages Fe-Ni-Cr, ainsi que la formation de multicouches d'oxydes, et ferait progresser vers la problématique de corrosion des aciers austénitiques en milieu REP.

Au niveau expérimental, le travail de caractérisation de la couche d'oxyde a porté en majorité sur une couche de chromine formée après 50 h d'oxydation menant à une épaisseur moyenne de couche d'oxyde d'environ 150 nm. Un même travail de caractérisation sur les durées d'oxydation plus longues permettrait de mettre en évidence un éventuel changement de mécanisme d'oxydation et/ou de morphologie des couches d'oxyde.

La détermination du type de semi-conduction par photoélectrochimie a révélé un changement de semi-conduction entre les échantillons oxydés 7 h et 50 h. L'interprétation donnée pour ce changement de semi-conduction est une transition lente de la structure des défauts dans la chromine vers un état d'équilibre. Afin de vérifier cette interprétation, une couche de chromine formée lors un essai d'oxydation plus long (100 h ou 200 h) pourrait être caractérisée. La structure de défauts de la chromine formée pour les essais longs serait alors comparée avec la structure de l'état d'équilibre. Les défauts majoritaires associés à la semi-conduction de type p (lacunes de Cr et interstitiels de O) devront être identifiés le cas échéant, et pourraient révéler un changement de mécanisme d'oxydation.

Pour aller plus loin dans cette démarche, les cinétiques de mise à l'équilibre des défauts ponctuels dans la chromine pourraient être établies pour différentes températures et différents gradients de pO_2 à travers la couche d'oxyde.

Les grains de chromine formés sur un substrat de structure cfc d'après cette étude, mais aussi sur un substrat de structure cc d'après la littérature [36], adoptent une orientation préférentielle selon la direction $\langle 0001 \rangle$ de la structure corindon. L'origine de cette orientation préférentielle ainsi que les conséquences sur le mécanisme et la cinétique de croissance de la couche d'oxyde pourraient être étudiés, afin d'en déterminer l'origine et les conséquences sur les propriétés de diffusion dans la chromine.

De futures études pourraient également porter sur l'évolution du substrat métallique lors de la croissance d'une couche de chromine, par le biais de caractérisations expérimentales mais aussi par un travail de modélisation.

Annexe 1 : Démonstration de l'expression du k_p selon le modèle de Wagner

Symboles utilisés

a_o : activité en oxygène (sans unité).

a_o^{int} et a_o^{ext} : activités en oxygène aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz respectivement (sans unité).

C_X : concentration en espèce diffusante X ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$).

C_X^{int} et C_X^{ext} : concentrations en espèce X aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz respectivement (fraction atomique).

Cr_{Cr}^X : atome de chrome dans un site cristallographique de chrome avec une charge ponctuelle nulle.

D_X : coefficient de diffusion de l'espèce X ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

e : épaisseur d'oxyde (cm).

E : potentiel électrique d'équilibre de formation des défauts ponctuels dans la couche d'oxyde (V).

J_X : flux de l'espèce X ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

k_p : constante parabolique pour une cinétique d'oxydation en régime diffusionnel ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

M_X : mobilité de l'espèce X, décrite comme la vitesse de dérive divisée par la force appliquée (sans unité).

O_O^X : atome d'oxygène dans un site cristallographique d'oxygène avec une charge ponctuelle nulle.

t : temps (s).

V_m : volume molaire par mole d'oxygène ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

x : variable d'espace (cm).

z : degré d'oxydation de l'espèce X (sans unité).

δ : épaisseur du joint de grains (cm).

ε : écart à la stœchiométrie de l'oxyde $M_\gamma O_2$ (sans dimension).

γ : coefficient stœchiométrique de la réaction de formation de l'oxyde $M_\gamma O_2$ ou MO_γ (sans dimension).

λ : coefficient d'activité (sans dimension).

η_X : potentiel électrochimique de l'espèce X ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

μ_x : potentiel chimique de l'espèce X ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

μ_x^0 : potentiel chimique standard de l'espèce X ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

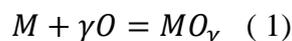
Cette démonstration a été rédigée à l'aide des ouvrages de Young [6] et Galerie [7].

Le modèle de Wagner permet de décrire les cinétiques d'oxydation des systèmes dans le cadre des hypothèses suivantes :

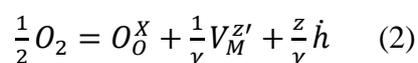
- la cinétique d'oxydation est limitée par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde ;
- la couche d'oxyde est plane, compacte, adhérente au substrat et d'épaisseur uniforme ;

- la solubilité de l'oxygène dans le métal peut être quantitativement négligée;
- les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz sont à l'équilibre chimique local.

La réaction d'oxydation considérée est donnée ci-dessous (réaction. 1).



Dans les hypothèses du modèle de Wagner, le phénomène limitant la cinétique d'oxydation est la diffusion en volume des cations et des anions à travers la couche d'oxyde. Pour permettre la diffusion des espèces, le réseau doit contenir des défauts ponctuels. Plusieurs types de défauts peuvent être impliqués dans la diffusion et, selon la charge et le type de défaut prépondérant, les concentrations et les flux des espèces s'expriment différemment. Ces aspects sont développés dans le chapitre bibliographique. Le cas traité ici est celui de la conduction de type p par les lacunes métalliques $V_M^{z'}$. La démarche peut néanmoins être adaptée à la nature de défauts souhaitée. Les lacunes métalliques se forment selon la réaction (2).



La vitesse de croissance de l'oxyde correspond au flux des lacunes métalliques exprimé selon l'équation (3) donnée ci-dessous.

$$\frac{1}{v_m} \frac{de}{dt} = -J_{V_M^{z'}} \quad (3)$$

Pour pouvoir calculer le flux de lacunes métalliques, il est nécessaire de faire des hypothèses permettant d'aboutir à une résolution analytique. Ces hypothèses sont usuellement appelées hypothèses de stationnarité et d'électroneutralité :

- Le flux d'espèces est conservatif. L'exemple est donné pour le métal dans l'équation (4) ;

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = -\frac{\partial J_M}{\partial x} \quad (4)$$

- Le courant électrique au sein de la couche d'oxyde est nul (eq. 5) ;

$$J_{\dot{h}} = -zJ_{V_M^{z'}} \quad (5)$$

- L'électroneutralité est établie dans la couche d'oxyde sauf au voisinage des interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz (eq. 6).

$$C_{\dot{h}} = zC_{V_M^{z'}} \quad (6)$$

Le flux de lacunes métalliques et de porteurs de charges libres (ici des trous) sont exprimés selon les deux équations ci-dessous (7) et (8).

$$J_{V_M^{z'}} = -C_{V_M^{z'}} M_{V_M^{z'}} \left(\frac{\partial \mu_{V_M^{z'}}}{\partial x} + zFE \right) \quad (7)$$

$$J_{\dot{h}} = -C_{\dot{h}} M_{\dot{h}} \left(\frac{\partial \mu_{\dot{h}}}{\partial x} - FE \right) \quad (8)$$

Les hypothèses d'un équilibre chimique local ainsi que d'un courant électrique nul sont faites dans la couche d'oxyde. Cela conduit à pouvoir exprimer un potentiel électrique d'équilibre

pour la formation des défauts ponctuels. Celui-ci est donné équation (9) à partir des équations (7) et (8), et (5).

$$E = \frac{1}{(M_h + zM_{V_M^{z'}})F} \left(M_{V_M^{z'}} \frac{\partial \mu_{V_M^{z'}}}{\partial x} - M_h \frac{\partial \mu_h}{\partial x} \right) \quad (9)$$

L'expression du flux de lacunes peut donc être donnée (9) en substituant l'expression du potentiel électrique E donné équation (10) et en faisant l'hypothèse $M_h \gg M_V$.

$$J_{V_M^{z'}} = -C_{V_M^{z'}} M_{V_M^{z'}} \left(\frac{\partial \mu_{V_M^{z'}}}{\partial x} + z \frac{\partial \mu_h}{\partial x} \right) \quad (10)$$

Le flux des défauts ponctuels peut être exprimé en fonction du potentiel chimique de l'oxygène plutôt qu'avec les potentiels chimiques des défauts ponctuels et des porteurs de charge. Pour cela, la réaction chimique de formation des défauts ponctuels doit être considérée (réaction 2). Cet équilibre peut être décrit selon la relation de Gibbs donnée ci-dessous (11).

$$\sum_i \gamma_i d\eta_i = 0 \quad (11)$$

Avec le potentiel électrochimique défini comme ci-dessous (12) :

$$\eta_i = \mu_i + q_i F E \quad (12)$$

L'équation (11) amène à écrire l'égalité des potentiels électrochimiques selon l'équation (13).

$$d\mu_O = \frac{1}{\gamma} d\eta_{V_M^{z'}} + \frac{z}{\gamma} d\eta_h \quad (13)$$

Dans l'équation (13) les charges ponctuelles des lacunes et des trous s'annulent en raison de la condition d'électroneutralité (eq. 6). Cette équation peut donc être réécrite avec des potentiels chimiques selon l'équation (14).

$$d\mu_O = \frac{1}{\gamma} d\mu_{V_M^{z'}} + \frac{z}{\gamma} d\mu_h \quad (14)$$

L'expression du flux de lacunes (eq. 10) peut alors être modifiée pour exprimer le flux de lacunes en fonction du potentiel chimique de l'oxygène (eq. 15-17).

$$J_{V_M^{z'}} = -C_{V_M^{z'}} M_{V_M^{z'}} \gamma \frac{\partial \mu_O}{\partial x} \quad (15)$$

$$J_{V_M^{z'}} = -\frac{C_{V_M^{z'}} D_{V_M^{z'}} z_O}{RT z_M} \frac{\partial \mu_O}{\partial x} \quad \text{avec } \gamma = \frac{z_O}{z_M} \text{ et } M_V = \frac{D_V}{RT} \quad (16)$$

$$J_{V_M^{z'}} = -C_{V_M^{z'}} D_{V_M^{z'}} \frac{z_O}{z_M} \frac{\partial \ln a_O}{\partial x} \quad (17)$$

Une fois que le flux d'espèces (ions ou défauts ponctuels) est exprimé en fonction du coefficient de diffusion et de l'activité en oxygène, il peut être relié à la cinétique d'oxydation selon l'équation suivante (eq. 18).

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{e} = -V_m J_{V_M^{z'}} = V_m J_M \quad (18)$$

Lorsque l'expression du flux (eq. 17) est remplacée dans la loi de vitesse (eq. 18), le produit de la concentration et du volume molaire vaut 1, ce qui conduit aux expressions suivantes de k_p

(eq. 19 –21). Les activités en oxygène $a_{O,int}$ et $a_{O,ext}$ apparaissant dans l'équation (21) sont représentées Figure 1.

$$\frac{k_p}{e} = D_{V_M'} \frac{z_O}{z_M} \frac{\partial \ln a_O}{\partial x} \quad (19)$$

$$k_p = D_{V_M'} \frac{z_O}{z_M} \frac{d \ln a_O}{dy} \quad \text{avec } y = x/e \quad (20)$$

$$k_p = D_{V_M'} \frac{z_O}{z_M} \int_{a_{O,int}}^{a_{O,ext}} \frac{d \ln a_O}{dy} \quad (21)$$

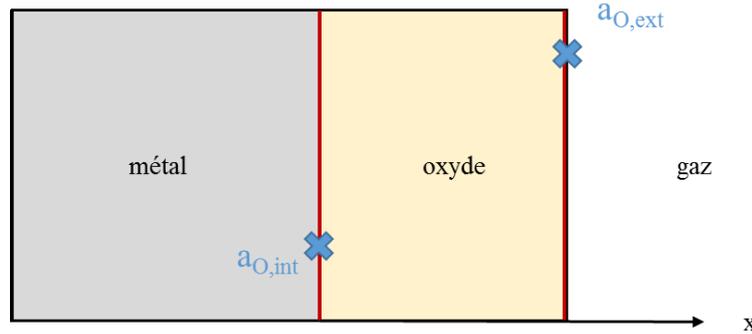


Figure 1 : schéma représentant le système métal/oxyde avec les activités en oxygène aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz.

La constante parabolique k_p peut également être exprimée en fonction du coefficient de diffusion et des concentrations en espèce métallique aux interfaces selon les expressions données ci-dessous (eq. 22 et 23).

$$k_p = -D_M \int_{a_{M,int}}^{a_{M,ext}} d \ln a_M \quad (22)$$

$$\text{Si } a_M = \lambda C_M \quad \text{avec } \lambda = cte \quad d \ln a_M = \frac{d C_M}{C_M} = V_m d C_M$$

en considérant C_M constant dans l'intégralité de la couche

$$k_p = -D_M V_m \int_{C_{M,int}}^{C_{M,ext}} d C_M = -D_M V_m [C_M^{ext} - C_M^{int}] \quad (23)$$

C_M est exprimé comme une concentration volumique c'est-à-dire : $C_M = \frac{n_M(\text{dans } MO_V)}{V_m} = \frac{1-\varepsilon}{V_m}$.

Si l'oxyde présente un écart à la stœchiométrie $M_{1-\varepsilon}O_\gamma$, ε est la fraction atomique de lacunes de cations dans le sous-réseau cationique. La concentration en lacunes cationiques dans l'oxyde et la fraction atomique de lacunes cationiques dans le sous-réseau cationique ε sont donnés ci-dessous (eq. 24 et 25).

$$C_V = \frac{\varepsilon}{1+\gamma} \quad (24) \quad \text{concentration en lacunes métalliques dans l'oxyde}$$

$$\varepsilon = C_V(1 + \gamma) = C_V \left(1 + \frac{z_M}{z_O}\right) \quad (25) \quad \text{concentration en lacunes métalliques dans l'oxyde}$$

Finalement la concentration en métal dans l'oxyde s'exprime selon l'équation (26).

$$C_M = \frac{1}{V_m} \left(1 - C_V \left(1 + \frac{z_0}{z_M} \right) \right) \quad (26)$$

Ainsi k_p peut être exprimé en fonction de la concentration en lacunes cationiques en remplaçant l'expression de la concentration en métal C_M dans l'expression du k_p (eq. 27, 28).

$$k_p = -D_M V_m \frac{1}{V_M} \left[\left(1 - C_{V,ext} \left(1 + \frac{z_0}{z_M} \right) \right) - \left(1 - C_{V,int} \left(1 + \frac{z_0}{z_M} \right) \right) \right] \quad (27)$$

$$k_p = D_M (C_{V,ext} - C_{V,int}) \left(1 + \frac{z_M}{z_0} \right) \quad (28)$$

Annexe 2 : Régimes de diffusion

Symboles utilisés

\tilde{D}_{eff} : coefficient de diffusion chimique effectif ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

\tilde{D}_{ig} : coefficient de diffusion chimique par les joints de grains ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

\tilde{D}_{vol} : coefficient de diffusion chimique en volume ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

f : fraction volumique de joints de grains, ici définie comme $2\delta/g$ avec $\delta = 5\text{\AA}$ (sans unité).

g : taille de grain (cm).

J_x : flux de l'espèce X ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

t : temps (s).

x : variable d'espace (cm).

δ : épaisseur du joint de grains (cm).

ΔC : différence de concentration à travers la couche d'oxyde ($\text{atome} \cdot \text{cm}^{-3}$).

La prise en compte de courts-circuits dans la description du phénomène de diffusion apporte une complexification des modèles de diffusion utilisés. Il est possible, dans certains cas de simplifier cette description en faisant des approximations. Dans le cas de la diffusion par les courts-circuits, trois régimes de diffusion ont été différenciés, les régimes A, B, et C. Ces régimes de diffusion ont été formalisés dans le cadre de la détermination de cinétiques de diffusion pour des expériences de diffusion de traceurs ou de couples de diffusion avec un dépôt mince par exemple.

Les régimes A et C sont des cas particuliers du régime B qui correspond à un cas général. Ces trois régimes de diffusion ont été formalisés par Harrison [110] en considérant les dislocations comme court-circuit de diffusion, cependant ce formalisme convient pour décrire la diffusion par les joints de grains [48,111].

1. Régime de diffusion A.

En régime de diffusion A, le parcours des atomes diffusants est assimilé à un parcours moyen entre le volume et les joints de grains. Ce régime permet de décrire une diffusion à haute température, pour une durée importante, pour un système avec des coefficients de diffusion dans le volume et dans les joints de grains assez proches ou pour des grains de petite taille. Le critère pour ce régime de diffusion donné équation (29), est un libre parcours moyen des atomes diffusant en volume supérieur à la taille de grain. Ainsi, au cours de l'expérience de diffusion les atomes traversent plusieurs grains et joints de grain.

$$\sqrt{\tilde{D}_{\text{vol}} t} < g \quad (29)$$

Pour ce régime de diffusion, un coefficient de diffusion effectif est calculé d'après la loi de Hart [70] comme une moyenne pondérée des coefficients de diffusion en volume et dans les joints de grains comme donné équation (30).

$$\tilde{D}_{eff} = \tilde{D}_{vol}(1 - f) + \tilde{D}_{jg}f \quad (30)$$

Pour des grains équiaxes, la proportion de joints de grain f s'exprime selon l'équation (31). Il est possible de trouver différentes expressions de f correspondant à d'autres géométries de grains.

$$f = 2\delta/g \quad (31)$$

En régime de diffusion A, les concentrations et les flux des espèces diffusantes sont calculés avec le coefficient de diffusion effectif selon les deux lois de Fick présentées équations (32) et (33) avec l'hypothèse que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration. Un schéma du front de diffusion pour ce régime est présenté Figure 2.

$$J_x = -\tilde{D}_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (32)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \tilde{D}_{eff} \Delta C \quad (33)$$

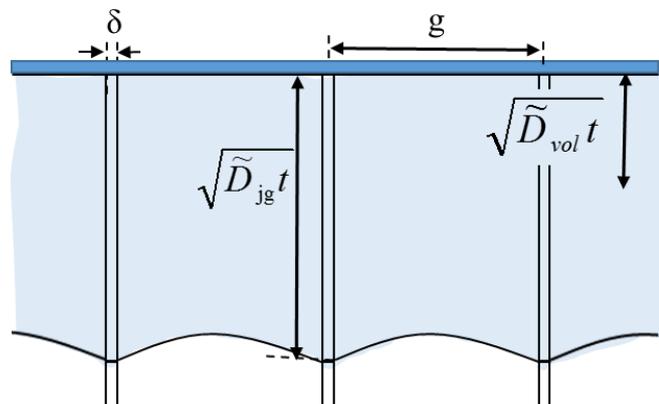


Figure 2 : schéma représentant le front de diffusion dans un polycristal pour la diffusion de type A dans le cas d'un dépôt de film mince (ce schéma ne respecte pas la proportion de taille entre la taille de grain g et le libre parcours moyen des atomes dans le volume).

2. Régime de diffusion C.

Le régime de diffusion C est assez peu rencontré expérimentalement et correspond au cas très particulier de la diffusion exclusive par les joints de grains sans diffusion latérale depuis les joints de grains vers le volume. Le critère pour ce régime est donné selon l'équation (34) et correspond à un libre parcours moyen dans le volume inférieur à l'épaisseur de joint de grains.

Certains auteurs prennent en compte un effet de ségrégation aux joints de grains [111] qui intervient pour ce régime de diffusion. Cet effet ne sera pas détaillé ici. Pour ce régime de diffusion, c'est le coefficient de diffusion dans les joints de grains qui est utilisé pour le calcul des flux et des concentrations. Un schéma du front de diffusion pour ce régime est présenté Figure 3.

$$\sqrt{\tilde{D}_{vol}t} < \delta \quad (34)$$

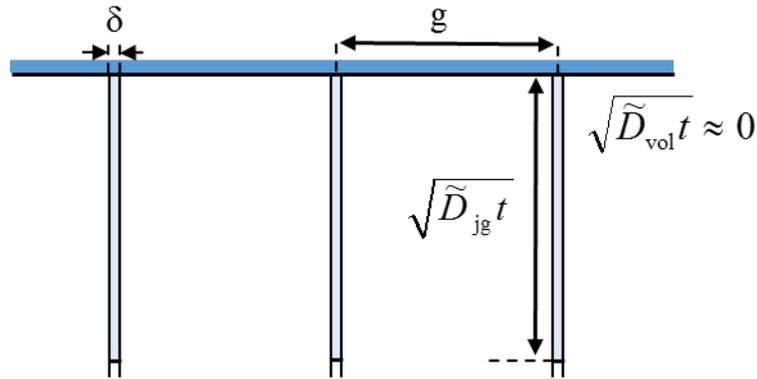


Figure 3 : schéma représentant le front de diffusion dans un polycristal pour la diffusion de type C dans le cas d'un dépôt de film mince.

3. Régime de diffusion B.

Le régime de diffusion B est un intermédiaire entre les régimes A et C. Il s'agit du cas général de diffusion dans lequel se produit une accélération de la diffusion par les joints de grains dans la direction perpendiculaire à l'interface de diffusion, combinée à une diffusion latérale, depuis les joints de grains vers le volume. Le critère pour ce régime de diffusion est donné équation (35) : le libre parcours moyen des atomes dans le volume doit être compris entre l'épaisseur du joint de grains et la taille des grains. Le régime de diffusion B est le plus complexe à traiter. Habituellement le modèle de Fisher est utilisé pour décrire les concentrations en atomes diffusants [48,70,112]. Il s'agit d'un traitement mathématique complexe qui ne sera pas détaillé ici. Un schéma du front de diffusion pour ce régime est présenté Figure 4.

$$\delta < \sqrt{\tilde{D}_{vol}t} < g \quad (35)$$

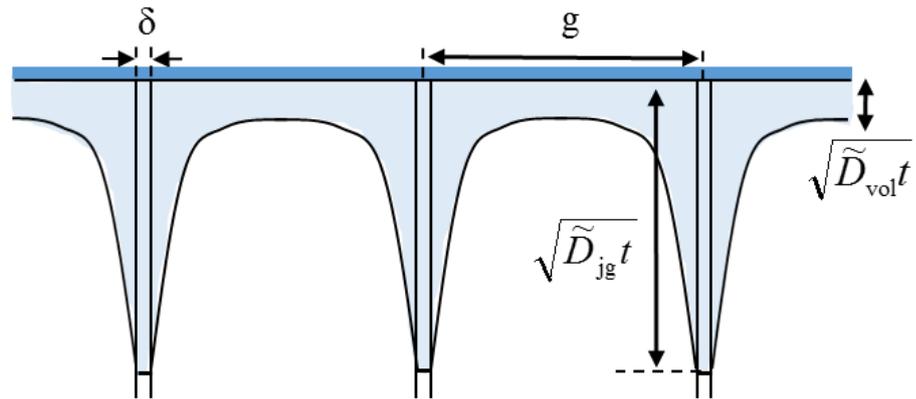


Figure 4 : schéma représentant le front de diffusion dans un polycristal pour la diffusion de type B dans le cas d'un dépôt de film mince.

Les trois régimes présentés ici correspondent au cas d'un traceur déposé en surface d'un substrat et non au cas de l'oxydation.

Annexe 3 : Présentation de la thermogravimétrie.

La thermogravimétrie est une technique qui permet de réaliser le suivi de la prise de masse d'un échantillon au cours de son oxydation à haute température.

Les thermobalances utilisées pour cette étude sont des thermobalances symétriques de la gamme Setaram TAG 24. La limite de détection de variation de masse est d'environ 5 μg . Le fonctionnement de la thermobalance est illustré Figure 5 par un schéma de principe et Figure 6 par une photographie montrant une Setaram TAG 24.

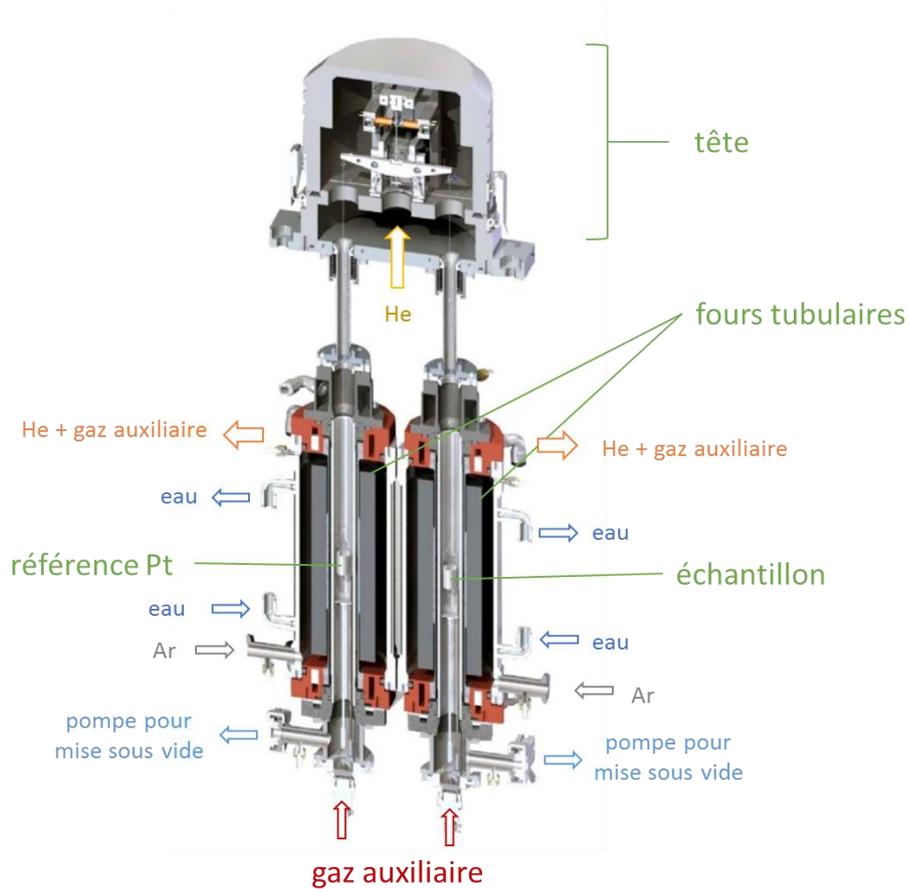


Figure 5 : schéma de principe d'une thermobalance symétrique.



Figure 6 : thermobalance Setaram TAG 24 avec les fours et la tête en positions ouvertes.

L'échantillon à oxyder ainsi qu'une référence de platine ou d'alumine sont suspendus de part et d'autre d'un fléau au moyen de lignes de suspensions en platine (pour la partie la plus chaude, zone centrale des fours) et acier réfractaire (pour la zone la plus froide, partie haute des fours).

L'essai de corrosion est réalisé sous un flux de gaz contrôlé en débit et en composition. La température des deux fours est réglée de manière synchronisée selon un programme choisi par l'expérimentateur. L'échantillon et la référence sont chauffés par deux fours tubulaires verticaux indépendants auxquels la même programmation en température est appliquée. La régulation en température est faite à l'aide de thermocouples de type S (Pt/Pt-Rh) avec une précision de ± 1 °C et selon une régulation type PID.

La masse de l'échantillon est mesurée par rapport à l'échantillon de référence via le fléau. La référence doit donc être totalement inerte vis-à-vis de la température et du gaz corrosif. La configuration symétrique permet de limiter la perturbation de la mesure due à la poussée d'Archimède. L'échantillon et la référence doivent avoir des volumes aussi proches que possible afin de limiter l'erreur liée à la poussée d'Archimède.

La thermobalance comporte trois circuits de gaz indépendants :

-Le circuit d'argon, au niveau des résistances graphites des deux fours tubulaires, permet de protéger les résistors.

-Le circuit de gaz porteur permet d'acheminer celui-ci au niveau de la tête de la thermobalance et permet de protéger le module de pesée des gaz chauds oxydants. En raison de sa faible densité, l'hélium présente l'avantage de rester au niveau de la tête et de ne pas se mélanger avec le gaz auxiliaire utilisé pour l'oxydation.

-Le circuit de gaz auxiliaire, achemine à l'intérieur des deux fours tubulaires au niveau de la référence et de l'échantillon le gaz corrosif choisi par l'expérimentateur pour oxyder ou corroder l'échantillon.

La tête de la thermobalance abrite le fléau ainsi que son système de régulation en position. Une illustration de la tête est présentée Figure 7.

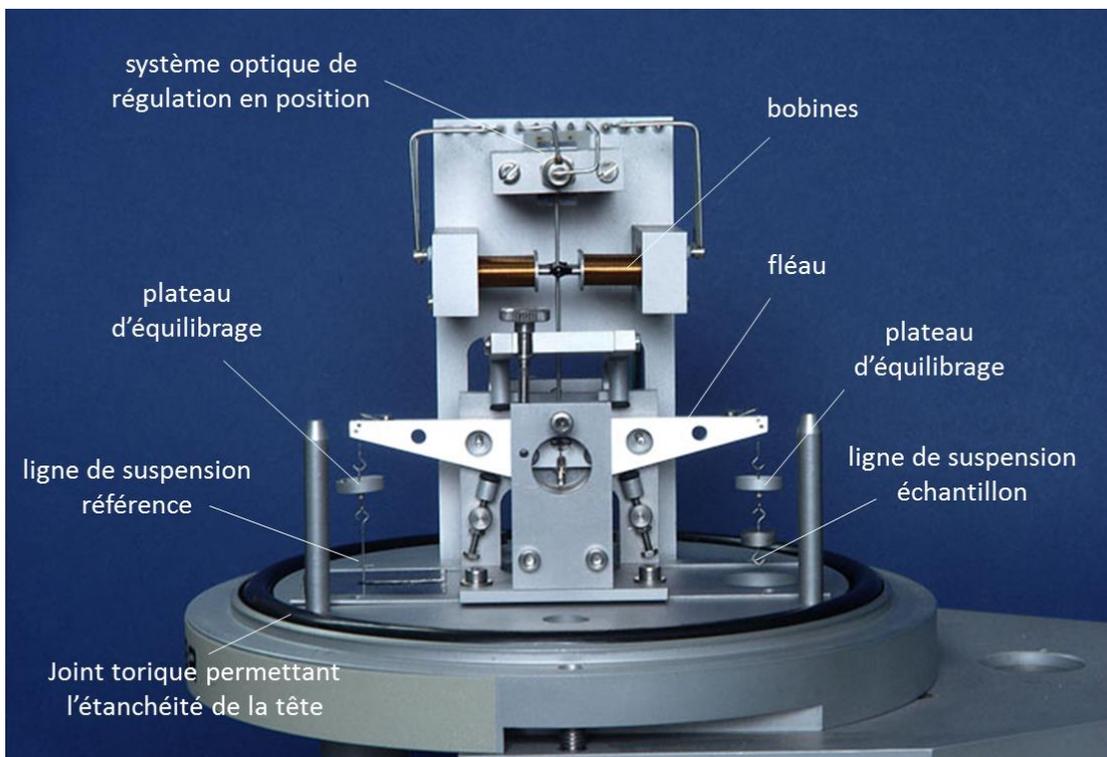


Figure 7 : illustration de la tête d'une thermobalance symétrique.

Le principe de la mesure repose sur une régulation de la position du fléau pour que ce dernier reste toujours parfaitement horizontal. La mesure de position du fléau est réalisée au moyen d'une LED placée dans l'alignement d'un détecteur optique. La led et le détecteur sont fixés sur la tête de la thermobalance. Une plaquette munie d'une fente est fixée quant à elle au centre du fléau, à la verticale de celui-ci. Lorsque le fléau est en position horizontale la fente se trouve dans l'alignement LED-détecteur. Le détecteur optique reçoit alors le signal lumineux maximal. Lorsque le fléau oscille autour de sa position horizontale, la fente se déplace latéralement et la puissance lumineuse reçue par le détecteur fluctue. La régulation de la position du fléau est faite

à l'aide de bobines défectrices qui génèrent un champ électromagnétique permettant de piloter la position d'une barrette magnétique fixée au fléau de la thermobalance. La mesure en continu du courant circulant dans les bobines permet de remonter à la connaissance de la prise de masse au cours de l'essai d'oxydation. Le courant est proportionnel à la force à compenser entre l'échantillon et la référence.

La cinétique d'oxydation est quantifiée par rapport à la surface réactive d'échantillon, celle-ci doit donc être mesurée précisément. L'état de surface est contrôlé via un polissage réalisé sur les six faces de l'échantillon. De plus, il est recommandé de polir les arêtes et les coins car ces zones d'hétérogénéité géométrique peuvent être le siège de réactions d'oxydation parasites.

Plusieurs étapes sont préliminaires au lancement de l'essai d'oxydation proprement dit. Après l'installation de l'échantillon et de la référence dans la thermobalance, celle-ci doit être équilibrée au moyen de petites masses disposées sur les plateaux d'équilibrage positionnés en haut des lignes d'accroche, de façon à ce que la différence de prise de masse mesurée avant l'essai soit la plus petite possible.

Un réglage de la répartition des flux de gaz entrant dans la thermobalance entre les deux fours symétriques doit être réalisé afin de limiter au maximum la perturbation du signal de prise de masse lors de l'introduction du gaz auxiliaire. Cette étape est communément appelée « flow adjustment ».

Avant le lancement d'un essai d'oxydation, un pompage d'une heure environ est effectué afin de retirer l'air qui est entré au moment de la mise en place de l'échantillon et de la référence. La pression dans la thermobalance atteinte après le pompage est de l'ordre de 10^{-2} mbar selon la pompe utilisée et selon la thermobalance. Une étape de stabilisation à basse température sous gaz auxiliaire est ensuite nécessaire afin de s'assurer que la prise de masse mesurée est stable et ne présente pas de dérive.

Dans le cas de mesures de prise de masses très faibles, l'expérimentateur devra, autant que possible, limiter les facteurs de bruits qui jouent sur le signal de prise de masse tels que les vibrations, les oscillations en température dans la pièce, les variations de puissance électrique.

Annexe 4: Principe de fonctionnement d'une sonde à oxygène et étalonnage des sondes à oxygène

Tous les symboles mathématiques utilisés sont explicités dans la liste des symboles ci-dessous.

Liste des symboles

a : paramètre d'étalonnage de la sonde à oxygène indépendant de la température (V).

b : paramètre d'étalonnage de la sonde à oxygène proportionnel à la température (V.K⁻¹).

E_X : potentiel électrique d'équilibre à l'interface entre la zircone et le milieu X, avec X le gaz dans lequel la teneur en dioxygène est mesurée (V).

$E_{O_2/O^{2-}}^0$: potentiel électrique standard du couple O₂/O²⁻ (V).

F : constante de Faraday 96500 (C.mol⁻¹).

pO_2^X : pression partielle de dioxygène dans le gaz X, avec X le gaz dans lequel la teneur en oxygène est mesurée (bar).

R : constante des gaz parfaits 8,314 (J.mol⁻¹.K⁻¹).

T : température (K).

$[O_{ZrO_2, X}^{2-}]$: concentration en ions O²⁻ dans la zircone à l'interface avec le milieu X (fraction atomique).

ΔE_X : différence de potentiel électrique mesuré aux interfaces ZrO₂/milieu entre un milieu X et la référence Pd/PdO, avec X le gaz dans lequel la teneur en dioxygène est mesurée (V).

$\Delta_r G_{Pd/PdO}^0$: enthalpie libre standard de formation de PdO (J.mol⁻¹).

1. Principe de fonctionnement des sondes à oxygène.

Le principe de fonctionnement des sondes à oxygène est basé sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes situées aux interfaces électrolyte/milieu de deux milieux A et B séparés par le même électrolyte. Un schéma de principe de la sonde à oxygène est donné Figure 8.

La sonde est composée d'un électrolyte solide de zircone dopée à l'yttrium (ZrO₂ + Y₂O₃). L'yttrium agit comme un dopant dans la zircone et permet d'assurer une sursaturation en lacunes d'oxygène qui sont les défauts ponctuels prépondérants dans la zircone. La forte teneur en défauts ponctuels autorise la conduction ionique dans l'électrolyte solide, par ailleurs isolant électronique, lorsque la température est suffisamment élevée (à partir de 450 °C).

Deux électrodes de platine sont positionnées aux deux interfaces électrolyte/milieu et permettent la mesure de la différence de potentiel entre ces deux interfaces.

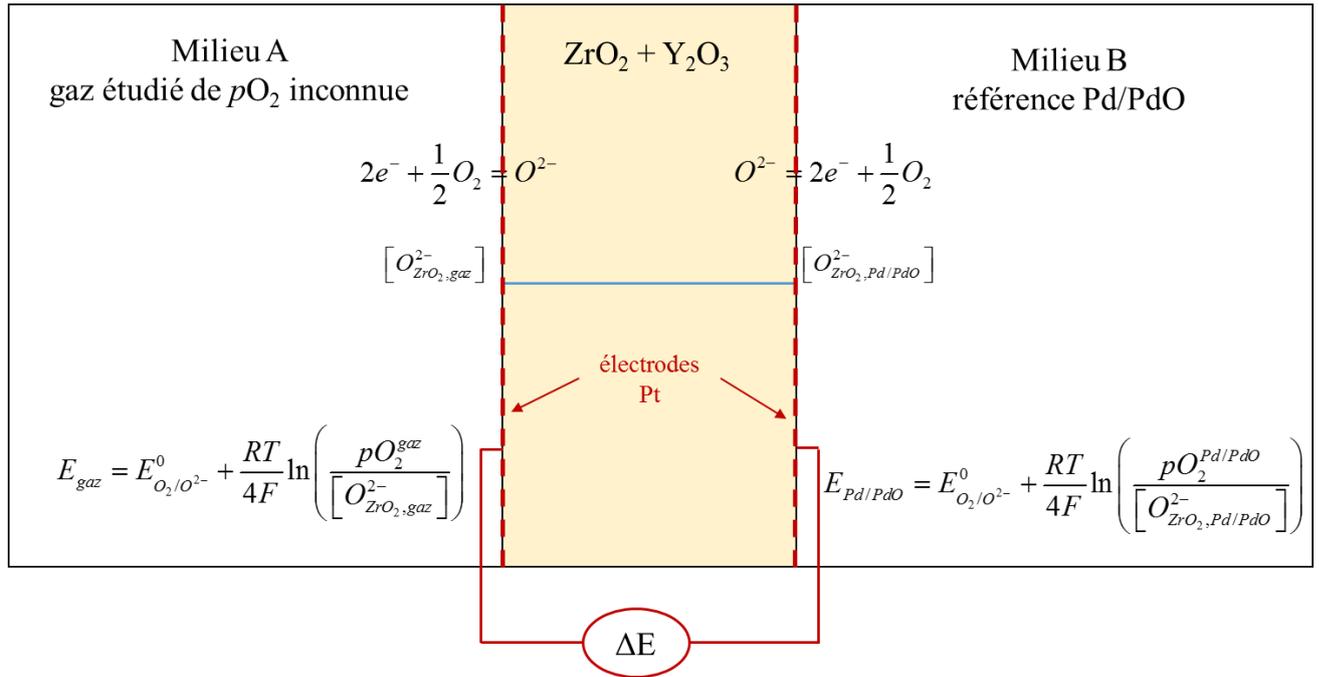
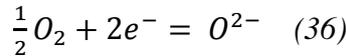


Figure 8 : schéma de principe de la sonde à oxygène.

Lorsqu'un gaz contenant du dioxygène est mis en contact avec la zircone, il se produit une réaction d'équilibre à l'interface électrode/électrolyte explicitée selon la réaction (36).



Si deux gaz de teneurs différentes en dioxygène sont placés aux deux interfaces de la zircone, les pressions partielles aux deux interfaces sont différentes. La sonde fonctionne à courant nul, ce qui correspond à un équilibre électrochimique aux interfaces électrode/électrolyte. La relation de Nernst donnée pour les milieux A et B selon les équations (37) et (38) permettent d'exprimer le potentiel électrique à l'interface électrode/électrolyte pour chaque milieu.

$$E_A = E_{O_2/O^{2-}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^A}{[O_{ZrO_2,A}^{2-}]} \right) \quad (37)$$

$$E_B = E_{O_2/O^{2-}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^B}{[O_{ZrO_2,B}^{2-}]} \right) \quad (38)$$

La conduction ionique très élevée dans la zircone permet d'homogénéiser la concentration en ions O^{2-} dans tout l'électrolyte. L'égalité des concentrations en ions O^{2-} aux interfaces électrode/électrolyte peut alors être exprimée équation (39).

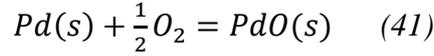
$$[O_{ZrO_2,A}^{2-}] = [O_{ZrO_2,B}^{2-}] \quad (39)$$

La différence de potentiel entre les électrodes de platine dans les deux milieux A et B peut ainsi être exprimée selon l'équation (40).

$$E_A - E_B = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^A}{pO_2^B} \right) \quad (40)$$

En connaissant la pression partielle de dioxygène dans l'un des deux milieux et en mesurant la différence de potentiel aux interfaces électrode/électrolyte, il est possible de déterminer la pression partielle en oxygène du milieu gazeux étudié.

Afin de fixer la pression partielle de dioxygène dans l'un des deux milieux, un milieu tampon est utilisé. Dans notre cas un mélange métal/oxyde Pd/PdO est utilisé : il permet de maintenir une pression de dioxygène à la pression d'équilibre entre le métal Pd et l'oxyde PdO. La réaction d'équilibre entre le métal Pd et l'oxyde PdO est donnée selon la réaction (41).



La différence de potentiel et la pression partielle de dioxygène dans le milieu A peuvent être exprimées en fonction de l'enthalpie libre standard de formation de PdO, $\Delta rG_{Pd/PdO}^0$ pour la réaction (41), ou bien de la pression partielle de dioxygène du milieu de référence $pO_2^{Pd/PdO}$. Lorsque le mélange Pd/PdO est à l'équilibre thermodynamique, la pression partielle de dioxygène peut être exprimée selon l'équation (42).

$$pO_2^{Pd/PdO} = \exp\left(\frac{2\Delta rG_{Pd/PdO}^0}{RT}\right) \quad (42)$$

La différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes de platine est exprimée selon l'équation (43) ou l'équation (44). La pression partielle d'oxygène dans le gaz étudié est calculée selon l'équation (45) ou l'équation (46).

$$\Delta E^{gaz} = E_{gaz} - E_{Pd/PdO} = \frac{-RT}{4F} \left[\frac{2\Delta rG_{Pd/PdO}^0}{RT} - \ln(p_{O_2}^{gaz}) \right] \quad (43)$$

$$\Delta E^{gaz} = E_{gaz} - E_{Pd/PdO} = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{O_2}^{gaz}}{p_{O_2}^{Pd/PdO}}\right) \quad (44)$$

$$p_{O_2}^{gaz} = \exp\left(\frac{4F\Delta E^{gaz}}{RT} + \frac{2\Delta rG_{Pd/PdO}^0}{RT}\right) \quad (45)$$

$$p_{O_2}^{gaz} = p_{O_2}^{Pd/PdO} \exp\left(\frac{4F\Delta E^{gaz}}{RT}\right) \quad (46)$$

L'équation (45) montre que la mesure de la p_{O_2} du gaz ne nécessite que de connaître l'enthalpie libre de formation de PdO qui s'écrit selon la base de données du logiciel HSC 7.1 (eq. 47).

$$\Delta G_{Pd/PdO}^0 = 105.2T - 114188 \quad (47)$$

Cependant, la différence de potentiel mesurée expérimentalement peut varier légèrement selon la sonde utilisée mais également au cours de l'utilisation d'une même sonde en raison des variations de résistance électrique de l'appareil de mesure. Un étalonnage de la sonde est nécessaire afin de déterminer avec précision l'équivalence entre la différence de potentiel mesurée et la pression de dioxygène.

2. Etalonnage des sondes à oxygène.

La différence de potentiel mesurée expérimentalement diffère légèrement de la différence de potentiel théorique telle qu'elle est exprimée dans l'équation (43) ou l'équation (44).

Un gaz étalon, dont la pression partielle de dioxygène est connue, est placé en contact avec la sonde, et la différence de potentiel est mesurée pour différentes températures comprises dans la gamme de fonctionnement de la sonde. Les paramètres a et b de l'équation (48) sont déterminés en traçant la droite d'étalonnage qui correspond à la différence de potentiel mesurée en fonction de la température. Un exemple de droite d'étalonnage est donné Figure 2.

$$\Delta E_{etalon} = E_{etalon} - E_{Pd/PdO} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^{etalon}}{pO_2^{Pd/PdO}} \right) = a + bT \quad (48)$$

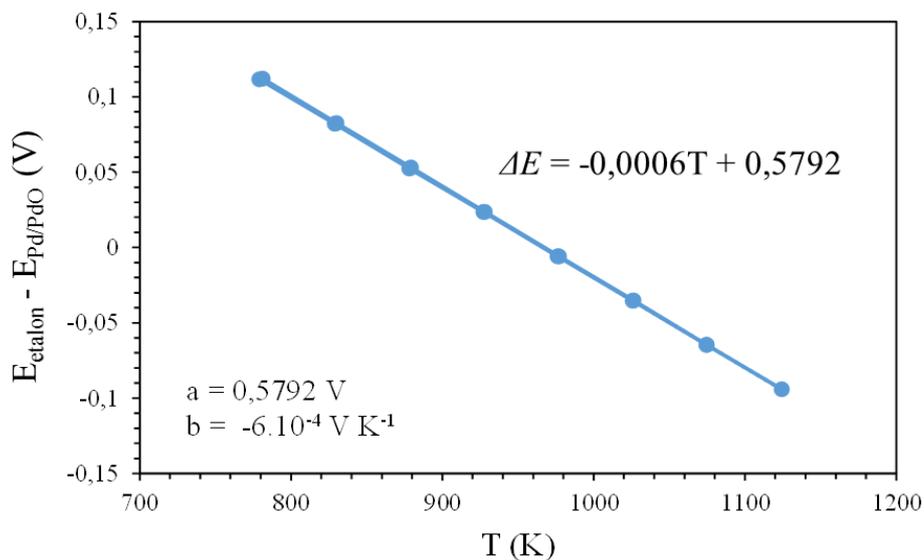


Figure 9 : droite d'étalonnage de la sonde Pd-14502 sous azote contenant 1vol% d'O₂.

Une fois que les paramètres d'étalonnage a et b sont déterminés, la pression partielle de dioxygène du gaz étudié peut être calculée. Ce calcul fait appel à une astuce mathématique qui consiste à ajouter et retrancher le potentiel électrique correspondant au gaz étalon dans l'expression de la différence de potentiel entre le gaz étudié et la référence (49).

$$\Delta E_{gaz} = E_{gaz} - E_{Pd/PdO} = E_{gaz} - E_{etalon} + E_{etalon} - E_{Pd/PdO} \quad (49)$$

La différence de potentiel entre le milieu d'étude et la référence s'exprime donc selon l'équation (50).

$$\Delta E_{gaz} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^{gaz}}{pO_2^{etalon}} \right) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^{etalon}}{pO_2^{Pd/PdO}} \right) \quad (50)$$

La différence de potentiel mesurée expérimentalement peut donc s'écrire à partir des équations (50) et (48) comme ci-dessous (eq. 51).

$$\Delta E_{gaz} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^{gaz}}{pO_2^{etalon}} \right) + a + bT \quad (51)$$

La pression partielle d'oxygène du gaz étudié peut finalement être calculée à l'aide de l'équation (52).

$$pO_2^{gaz} = pO_2^{etalon} \exp \left[\frac{4F}{RT} (\Delta E_{gaz} - a) - \frac{4F}{R} b \right] \quad (52)$$

Annexe 5 : Origine des écarts entre les cinétiques d'oxydation EKINOX et analytiques.

Dans EKINOX, les concentrations en défauts sont fixées, non pas réellement aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz, mais au milieu des tranches d'interface. Ce formalisme est à l'origine d'une légère différence de gradient de concentration en défauts entre le modèle EKINOX et le modèle analytique.

Il est possible de borner le gradient de concentration en défauts dans l'oxyde dans EKINOX par deux gradients de concentration utilisables dans les modèles analytiques. Les gradients de concentration appliqués à EKINOX et aux modèles analytiques sont illustrés Figure 10 au temps initial après un temps long. Le gradient de concentration minimal pour le modèle analytique (gradient (1) Figure 10), correspond à l'attribution des concentrations EKINOX aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz. Le gradient de concentration extrapolé (gradient (2) Figure 10), correspond au gradient maximal, pour lequel les concentrations de milieu de tranches EKINOX ont été extrapolées aux interfaces.

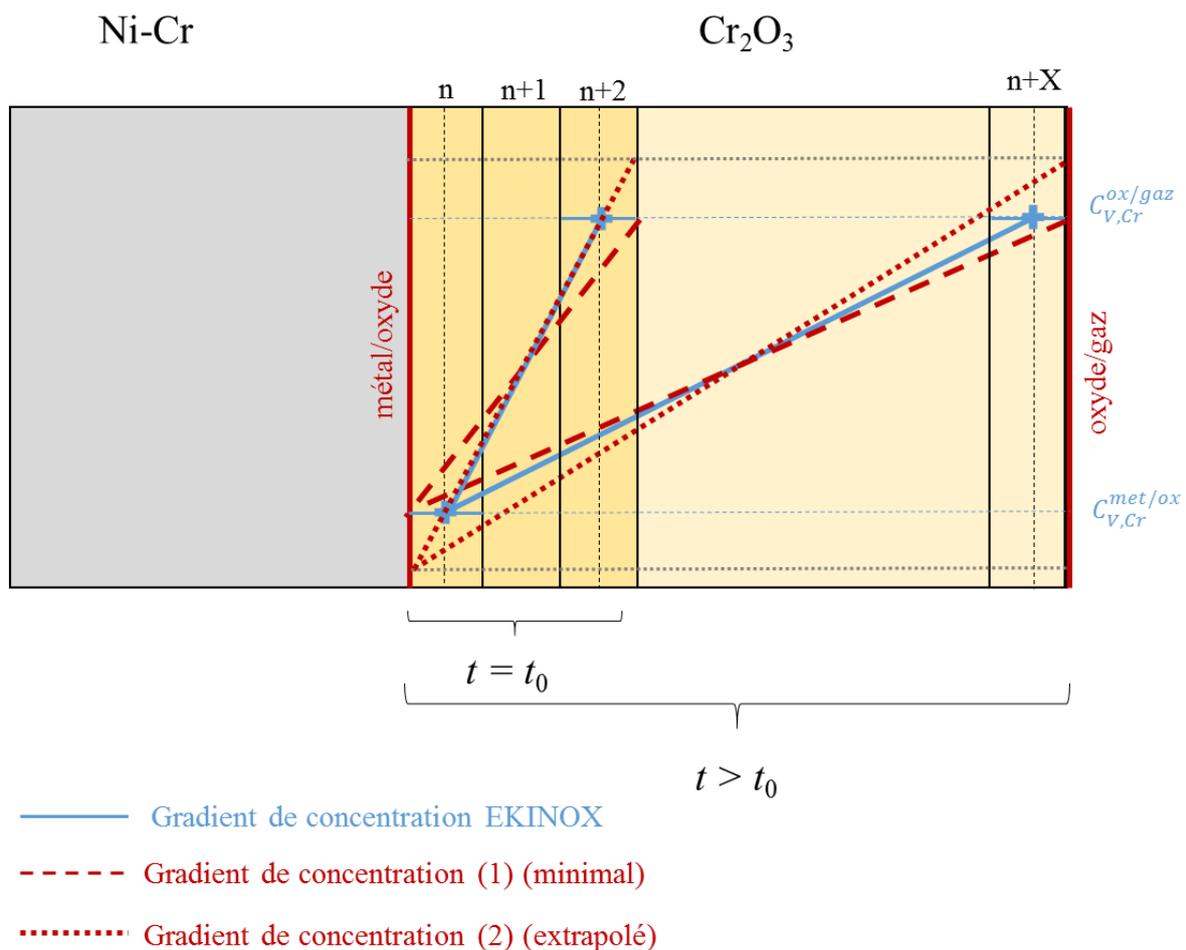


Figure 10 : schéma représentant le gradient de concentration en défauts considéré calculé dans EKINOX et les deux gradients de concentration utilisables pour les modèles analytiques.

Au temps initial ($t = t_0$), le gradient de concentration analytique extrapolé (gradient (2) Figure 10) correspond parfaitement au gradient de concentration EKINOX.

Après un temps de calcul pour lequel la couche d'oxyde s'est épaissie de façon significative ($t > t_0$), c'est le gradient de concentration sans extrapolation (gradient (1) Figure 10) qui correspond le mieux au gradient de concentration EKINOX.

Les valeurs de différences de concentration en défauts aux interfaces, ainsi que les valeurs de $k_{p,vol}$ correspondantes sont données dans le Tableau 1 pour le modèle EKINOX et pour les modèles analytiques considérant ces deux gradients de concentration en défauts.

Tableau 1 : valeurs de concentration en défauts aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz et valeurs correspondantes de $k_{p,vol}$ pour le modèle EKINOX et pour les modèles analytiques considérant deux gradients différents de concentration en défauts.

Modèle	$X_v^{met/ox}$ (fraction atomique dans le sous-réseau cationique)	$X_v^{ox/gaz}$ (fraction atomique dans le sous-réseau cationique)	Différence de concentration en défauts (fraction atomique dans le sous-réseau cationique)	$k_{p,vol}$ ($cm^2.s^{-1}$)
EKINOX	0,327	0,331	$4,61.10^{-3}$	-
Analytique gradient (1) sans extrapolation des concentrations	0,327	0,331	$4,61.10^{-3}$	8.10^{-15}
Analytique gradient (2) avec extrapolation des concentrations	0,325	0,332	$6,92.10^{-3}$	$1,2.10^{-14}$

Des calculs analytiques de cinétique d'oxydation ont été réalisés avec les deux gradients de concentration et ont été comparés avec la cinétique EKINOX, pour un cas de croissance de grains parabolique (cas P1) et pour un cas de croissance de grains cubique (cas C1). Ces cinétiques d'oxydation sont présentées Figure 11 et Figure 12.

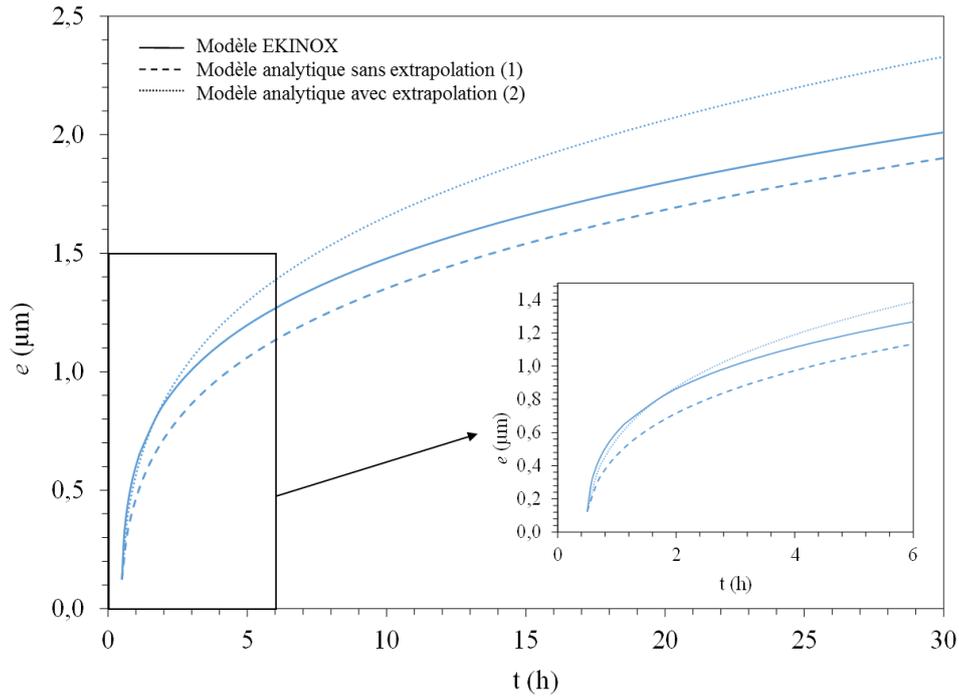


Figure 11 : cinétiques d'oxydation dans le cas d'une croissance de grains d'oxyde parabolique (P1) avec $k_g = 1,7.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$ avec le modèle EKINOX et deux modèles analytiques correspondant à des gradients de concentrations en défauts différents : gradient (1) avec $k_{p,vol} = 8.10^{-15} \text{ cm}^2.s^{-1}$ et gradient (2) avec $k_{p,vol} = 1,2.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$.

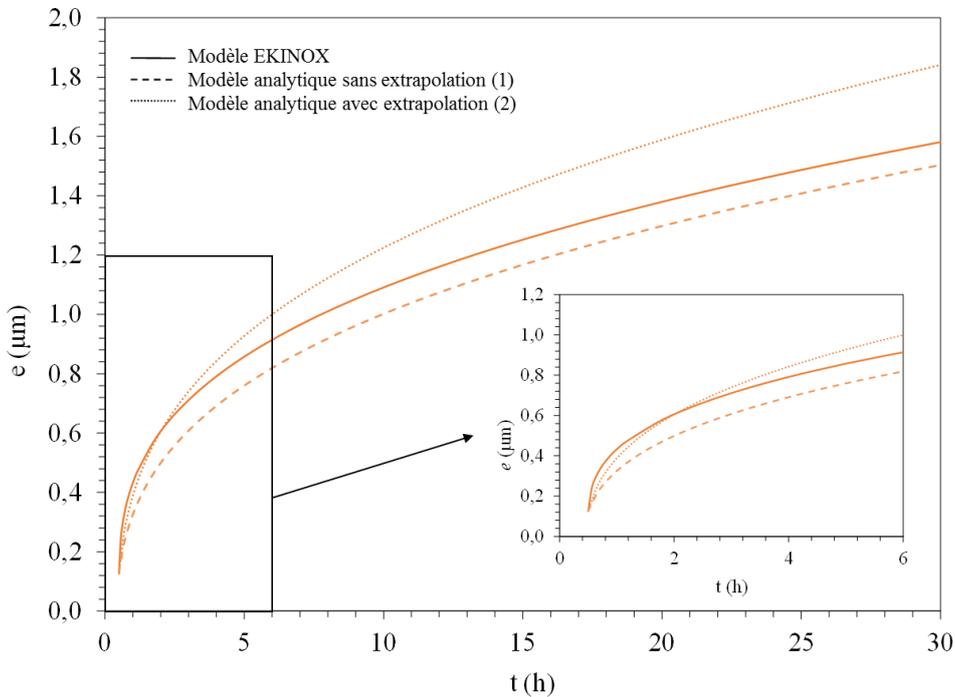


Figure 12 : cinétiques d'oxydation dans le cas d'une croissance de grains d'oxyde cubique (C1) avec $k_h = 1,7.10^{-18} \text{ cm}^2.s^{-1}$ avec le modèle EKINOX et deux modèles analytiques correspondant à des gradients de concentrations en défauts différents : gradient (1) avec $k_{p,vol} = 8.10^{-15} \text{ cm}^2.s^{-1}$ et gradient (2) avec $k_{p,vol} = 1,2.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$.

Pour les cas de croissance de grains parabolique (Figure 11) et cubique (Figure 12), les cinétiques EKINOX ont pu être bornées par deux cinétiques analytiques correspondant à deux gradients de concentration en défauts aux interfaces. Un bon accord entre le modèle EKINOX et les modèles analytiques est ainsi mis en évidence. Le modèle analytique ne faisant pas d'extrapolation sur les concentrations en défauts, il est plus proche du modèle EKINOX pour les temps longs, c'est à dire à partir de 10 h environ avec le jeu de paramètres choisis.

Annexe 6 : Variations des valeurs de k_g^{tr} et k_h^{tr} au cours du temps, et comparaison avec les valeurs choisies pour les différents cas de calcul.

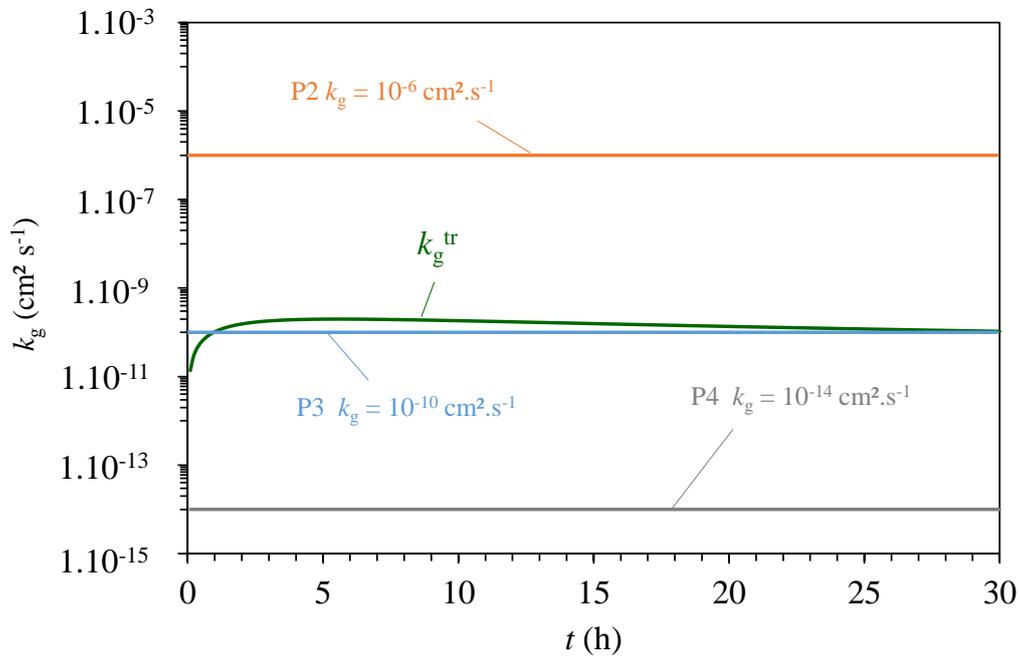


Figure 13 : valeur de k_g^{tr} en fonction du temps et valeurs de k_g pour les différents cas de croissance de grains parabolique P2 ($k_g = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), P3 ($k_g = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et P4 ($k_g = 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

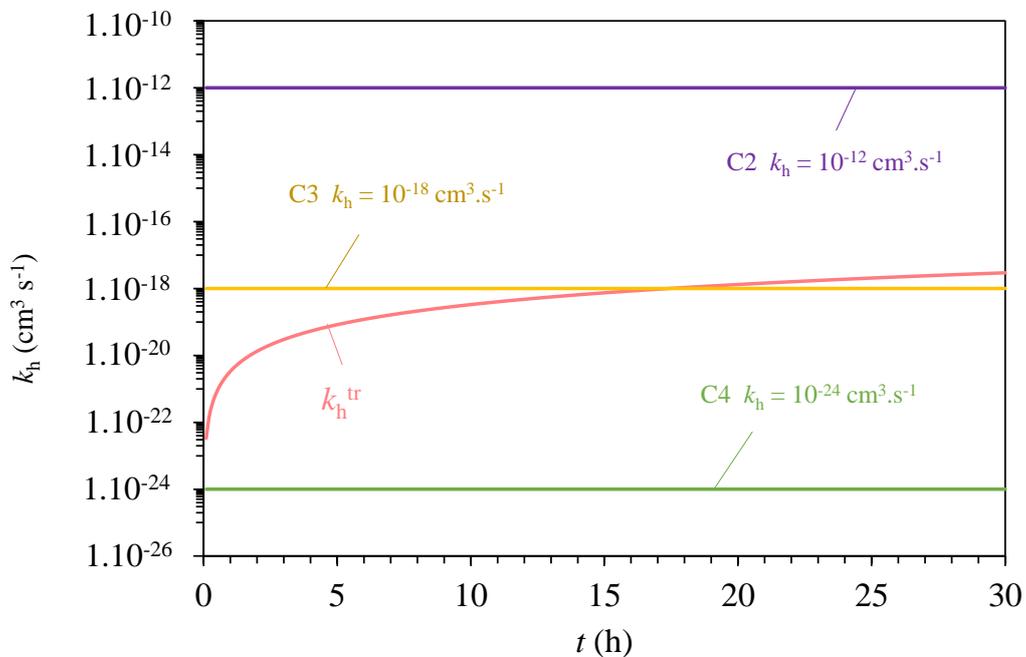


Figure 14 : valeur de k_h^{tr} en fonction du temps et valeurs de k_h pour les différents cas de croissance de grains cubique C2 ($k_h = 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), C3 ($k_h = 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et C4 ($k_h = 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Annexe 7 : Correction de l'effet de la poussée d'Archimède sur les cinétiques d'oxydation obtenues en thermobalance.

Symboles utilisés

M_{gaz} : masse molaire du gaz ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

P : pression (Pa).

R : constante des gaz parfaits $8,314$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

S : surface de l'échantillon (m^2).

T : température (K).

T_{amb} : température ambiante (K).

V_{ech} : volume de l'échantillon (m^3).

V_{ref} : volume de la référence (m^3).

Δm : prise de masse (g).

Lors d'essais d'oxydation en thermobalance, lorsque la cinétique d'oxydation des échantillons est très faible, l'effet de la poussée d'Archimède sur la prise en masse enregistrée est significatif. Il est nécessaire de corriger cet effet pour avoir une interprétation correcte de la cinétique d'oxydation.

Un exemple de courbes de prise de masse brute et avec la correction de la poussée d'Archimède est présenté Figure 15.

L'effet de la poussée d'Archimède est visible sur les courbes de thermobalance brutes (courbe bleue) au refroidissement. Lors de la baisse de température, une importante perte de masse est visible en raison du changement de densité du gaz dans la thermobalance. La tare de la thermobalance étant faite à température ambiante avant la montée en température, il est nécessaire de retrancher la prise de masse attribuée à la poussée d'Archimède sur l'ensemble de la courbe de prise de masse.

Si les cinétiques d'oxydation sont traitées seulement à l'isotherme il est suffisant de retrancher l'écart de prise de masse observé au refroidissement sur l'ensemble de la cinétique d'oxydation pour corriger l'effet de la poussée d'Archimède.

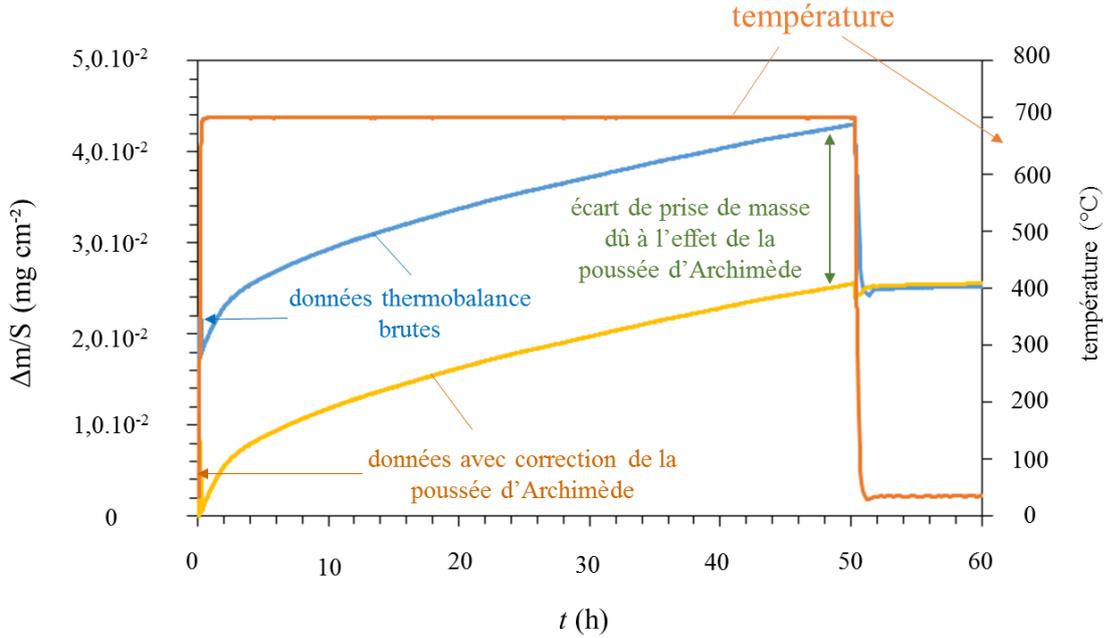


Figure 15 : données brutes de prise de masse obtenues durant l'essai d'oxydation 50 h en thermobalance et données corrigées pour supprimer l'effet de la poussée d'Archimède.

Une méthode plus complexe a cependant été développée par Monceau *et al.*[113], et permet d'ajuster la correction de la poussée d'Archimède en fonction de la température. Cette méthode est utile pour l'exploitation de données cinétiques comprenant des variations de température.

La prise de masse due à l'effet de la poussée d'Archimède enregistrée par la thermobalance vient de la différence de volume entre l'échantillon et la référence de platine.

A la montée en température, la prise de masse due à l'oxydation est cumulée avec la prise de masse due à la poussée d'Archimède. En revanche, lors de la descente en température, à la fin de l'essai d'oxydation, la variation de prise de masse due à l'oxydation peut être considérée comme négligeable.

Lors de la descente en température, il est alors possible d'exprimer la différence de prise de masse entre la température T et la température ambiante due à la poussée d'Archimède selon l'équation (53).

$$\Delta_m(T) - \Delta_m(T_{amb}) = -\frac{1}{T}(V_{ech} - V_{ref})\frac{PM_{gaz}}{R} + \frac{1}{T_{amb}}(V_{ech} - V_{ref})\frac{PM_{gaz}}{R} \quad (53)$$

En traçant $\Delta_m(T) - \Delta_m(T_{amb})$ en fonction de $1/T$ à la descente en température, et en ajustant cette courbe expérimentale sur une fonction affine, il est possible de retrouver par identification les paramètres $(V_{ech} - V_{ref})\frac{PM_{gaz}}{R}$ (pente) et $\frac{1}{T_{amb}}(V_{ech} - V_{ref})\frac{PM_{gaz}}{R}$ (ordonnée à l'origine).

La variation de masse due à la poussée d'Archimède peut alors être calculée en fonction de la température et retranchée à la prise de masse expérimentale.

Afin de vérifier que la correction de la poussée est correcte, on peut tracer Δ_m ou Δ_m/S en fonction de T . Un exemple est donné Figure 16.

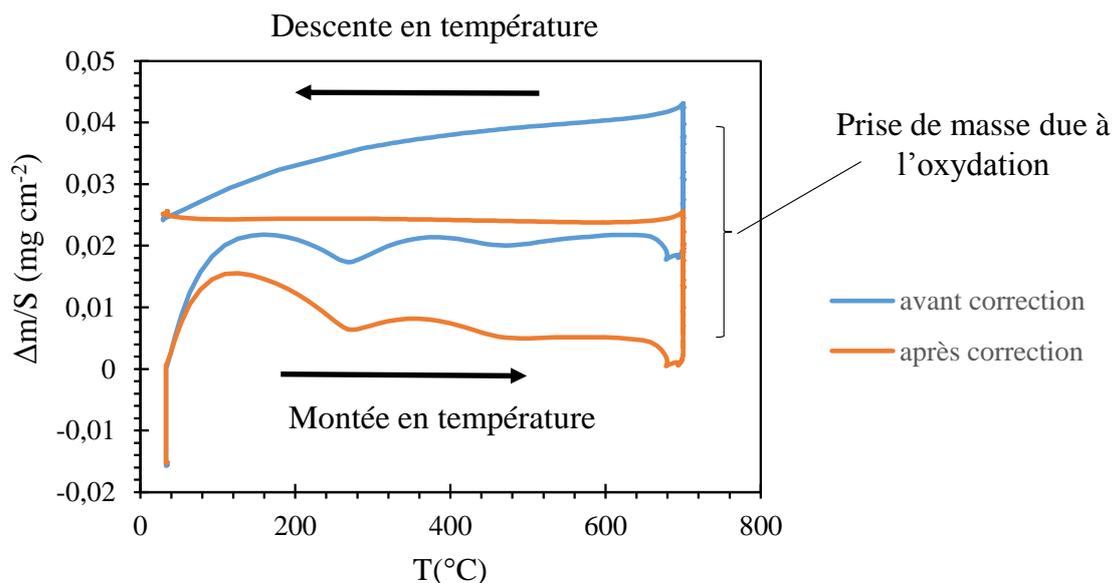


Figure 16 : exemple de prise de masse tracé en fonction de la température avec et sans correction de la prise de masse due à la poussée d'Archimède.

Les oscillations observées lors de la montée en température Figure 16 correspondent à la régulation en température des deux fours de la thermobalance. Sur la courbe de prise de masse avant correction, une perte de masse est observée à la descente en température, alors que sur la courbe de prise de masse corrigée, la prise de masse est stabilisée à la descente en température. Si la correction de la poussée d'Archimède est correctement réalisée, la variation de masse doit être nulle à la descente en température.

Références Bibliographiques

1. NEA Nuclear Science Committee - Thermodynamics of Advanced Fuels – International Database (TAF-ID). Available at: <https://www.oecd-nea.org/science/taf-id/>. Accessed October 8, 2018.
2. Kjellqvist L, Selleby M. Adding C to the thermodynamic description of the Cr–Fe–Ni–O system. *Calphad*. 2009;33:393–397.
3. Balbaud F, Desgranges C, Duhamel C, et al. *Corrosion et protection des matériaux à haute température*. Presses Mines ParisTech; 2011.
4. Tammann G. Über Anlauffarben von Metallen. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 1920;111:78–89.
5. Wagner C. *Zeitschrift für Physik*. 1933;
6. Young DJ. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier; 2008.
7. Galerie A, Fouletier J, Sarrazin P. *Les mécanismes de la corrosion sèche - Une approche cinétique: Une approche cinétique*. EDP Sciences; 2012.
8. Atkinson A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Rev. Mod. Phys.* 1985;57:437–470.
9. Deal BE, Grove AS. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.* 1965;36:3770–3778.
10. Monceau D, Pieraggi B. Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves. *Oxid. Met.* 1998;50:477–493.
11. Pieraggi B. Calculations of Parabolic Reaction-Rate Constants. *Oxid. Met.* 1987;27:177–185.

12. Taneichi K, Narushima T, Iguchi Y, Ouchi C. Oxidation or nitridation behavior of pure chromium and chromium alloys containing 10 mass% ni or Fe in atmospheric heating. *Mater. Trans.* 2006;47:2540–2546.
13. Sabioni ACS, Souza JNV, Ji V, Jomard F, Trindade VB, Carneiro JF. Study of ion diffusion in oxidation films grown on a model Fe-15%Cr alloy. *Solid State Ion.* 2015;276:1–8.
14. Tsai SC, Huntz AM, Dolin C. Growth mechanism of Cr₂O₃ scales: Oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 1996;212:6–13.
15. Huntz AM, Reckmann A, Haut C, et al. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007;447:266–276.
16. Kemdehoundja M, Dinhut JF, Grosseau-Poussard JL, Jeannin M. High temperature oxidation of Ni₇₀Cr₃₀ alloy: Determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by Raman spectroscopy. *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 2006;435:666–671.
17. Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Ben Lagha S, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. *Corros. Sci.* 2016;111:474–485.
18. Lillerud K, Kofstad P. On High-Temperature Oxidation of Chromium .1. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800-Degrees-1100-Degrees-C. *J. Electrochem. Soc.* 1980;127:2397–2410.
19. Young D, Cohen M. Oxidation Behavior of Chromium Between 300degreesc and 600degreesc. *J. Electrochem. Soc.* 1977;124:769–774.
20. Caplan D, Sproule G. Effect of Oxide Grain Structure on High-Temperature Oxidation of Cr. *Oxid. Met.* 1975;9:459–472.

21. Gulbransen E, Andrew K. Kinetics of the Oxidation of Chromium. *J. Electrochem. Soc.* 1957;104:334–338.
22. Ramanarayanan TA, Mumford JD, Chun CM, Petkovic RA. Transport through chromia films. *Solid State Ion.* 2000;136:83–90.
23. Atkinson A, Taylor RI. Diffusion of ^{51}Cr tracer in Cr_2O_3 and the growth of Cr_2O_3 films. *Transp. Nonstoichiometric Compd.* 1985;285–295.
24. Moulin P, Huntz A, Lacombe P. Effect of Diffusional Phenomena on Oxidation Mechanism of Ni-Cr Alloys. *Acta Metall.* 1980;28:745–756.
25. Calvarin G, Molins R, Huntz AM. Oxidation mechanism of Ni-20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure. *Oxid. Met.* 2000;53:25–48.
26. Hagel W, Seybolt A. Cation Diffusion in Cr_2O_3 . *J. Electrochem. Soc.* 1961;108:1146–1152.
27. Berthod P. Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy. *Oxid. Met.* 2005;64:235–252.
28. Zurek J, Young DJ, Essuman E, et al. Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low- $p\text{O}_2$ gases. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008;477:259–270.
29. Hansel M, Quadackers WJ, Young DJ. Role of water vapor in chromia-scale growth at low oxygen partial pressure. *Oxid. Met.* 2003;59:285–301.
30. Simon D, Gorr B, Haensel M, Shemet V, Christ H-J, Quadackers WJ. Effect of in-situ gas changes on thermally grown chromia scales formed on Ni-25Cr alloy at 1000 degrees C in atmospheres with and without water vapour. *Mater. High Temp.* 2015;32:238–247.
31. Sabioni ACS, Malheiros EA, Ji V, Jomard F, de Almeida Macedo WA, Gastelois PL. Ion Diffusion Study in the Oxide Layers Due to Oxidation of AISI 439 Ferritic Stainless Steel. *Oxid. Met.* 2014;81:407–419.

32. Ramanarayanan T, Petkovicluton R. Investigations on the Growth Mechanisms of Alpha-Cr₂O₃ on Ni-Base Alloys with and Without Y₂O₃ Dispersions. *Berichte Bunsen-Ges.-Phys. Chem. Chem. Phys.* 1985;89:402–409.
33. Parsa Y, Latu-Romain L, Wouters Y, Mathieu S, Perez T, Vilasi M. Effect of oxygen partial pressure on the semiconducting properties of thermally grown chromia on pure chromium. *Corros. Sci.* 2018;141:46–52.
34. Hallström S, Halvarsson M, Höglund L, Jonsson T, Ågren J. High temperature oxidation of chromium: Kinetic modeling and microstructural investigation. *Solid State Ion.* 2013;240:41–50.
35. Latu-Romain L, Parsa Y, Mathieu S, et al. Duplex n- and p-Type Chromia Grown on Pure Chromium: A Photoelectrochemical and Microscopic Study. *Oxid. Met.* 2016;86:497–509.
36. Latu-Romain L, Parsa Y, Mathieu S, Vilasi M, Galerie A, Wouters Y. Towards the growth of stoichiometric chromia on pure chromium by the control of temperature and oxygen partial pressure. *Corros. Sci.* 2017;126:238–246.
37. Lebreau F, Islam MM, Diawara B, Marcus P. Structural, Magnetic, Electronic, Defect, and Diffusion Properties of Cr₂O₃: A DFT+U Study. *J. Phys. Chem. C.* 2014;118:18133–18145.
38. Latu-Romain L, Mathieu S, Vilasi M, et al. The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy. *Oxid. Met.* 2017;88:481–493.
39. Ledoux X, Mathieu S, Vilasi M, Wouters Y, Del-Gallo P, Wagner M. Oxide Growth Characterization During Short-Time Oxidation of a Commercially Available Chromia-Forming Alloy (HR-120) in Air at 1,050 degrees C. *Oxid. Met.* 2013;80:25–35.

40. Guillou S, Cabet C, Desgranges C, Marchetti L, Wouters Y. Influence of Hydrogen and Water Vapour on the Kinetics of Chromium Oxide Growth at High Temperature. *Oxid. Met.* 2011;76:193–214.
41. Poulain C, Seyeux A, Voyshnis S, Marcus P. Volatilization and Transport Mechanisms During Cr Oxidation at 300 °C Studied In Situ by ToF-SIMS. *Oxid. Met.* 2017;88:423–433.
42. Holt A, Kofstad P. Electrical-Conductivity and Defect Structure of Cr₂O₃ .1. High-Temperatures (greater-Than-Similar-to-1000-Degrees-C). *Solid State Ion.* 1994;69:127–136.
43. Holt A, Kofstad P. Electrical-Conductivity and Defect Structure of Cr₂O₃ .2. Reduced Temperatures (less-Than-Similar-to-1000-Degrees-C). *Solid State Ion.* 1994;69:137–143.
44. Hindam H, Whittle D. Microstructure, Adhesion and Growth-Kinetics of Protective Scales on Metals and Alloys. *Oxid. Met.* 1982;18:245–284.
45. Giggins CS, Pettit FS. Oxidation of Ni-Cr alloys between 800° and 1200°C. *Metall. Trans.* 1970;1:1088–1088.
46. Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Lagha B, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys. *Corros. Sci.* 2016;111:467–473.
47. Wagner C. Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1952;99:369–380.
48. Philibert J. *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Éd. de Physique; 1985.
49. Thorvaldsson T, Salwen A. Measurement of Diffusion-Coefficients for Cr at Low-Temperatures in a Type 304 Stainless-Steel. *Scr. Metall.* 1984;18:739–742.
50. Chetroui B-A. Corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire des REP: étude de la diffusion du chrome. Paris, ENMP; 2015.

51. Pruthi D, Anand M, Agarwala R. Diffusion of Chromium in Inconel-600. *J. Nucl. Mater.* 1977;64:206–210.
52. Li B, Gleeson B. Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys. *Oxid. Met.* 2006;65:101–122.
53. Pillai R, Ackermann H, Hattendorf H, Richter S. Evolution of carbides and chromium depletion profiles during oxidation of Alloy 602 CA. *Corros. Sci.* 2013;75:28–37.
54. Whittle DP, Evans DJ, Scully DB, Wood GC. Compositional changes in the underlying alloy during the protective oxidation of alloys. *Acta Metall.* 1967;15:1421–1430.
55. Hodgkiess T, Wood G, Whittle D, Bastow B. The Oxidation of Ni-70 Wt-Percent-Cr in Oxygen Between 1073-Degrees-K and 1473-Degrees-K. *Oxid. Met.* 1980;14:263–277.
56. Chen T, Iijima Y, Hirano K, Yamauchi K. Diffusion of Chromium in Nickel-Base Ni-Cr-Fe Alloys. *J. Nucl. Mater.* 1989;169:285–290.
57. Ostwald C, Grabke HJ. Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9–20% Cr steels. *Corros. Sci.* 2004;46:1113–1127.
58. Mundy JN, Hoff HA, Pelleg J, Rothman SJ, Nowicki LJ, Schmidt FA. Self-diffusion in chromium. *Phys. Rev. B.* 1981;24:658.
59. Million B, Ruzickova J, Vrestal J. Diffusion in Fe-Ni-Cr Alloys with an Fcc Lattice. *Mater. Sci. Eng.* 1985;72:85–100.
60. Ruzickova J, Million B. Self-Diffusion of the Components in the Fcc Phase of Binary Solid-Solutions of the Fe-Ni-Cr System. *Mater. Sci. Eng.* 1981;50:59–64.
61. Monma K, Suto H, Oikawa H. *J Jpn Inst Met.* 1964;28:188–192.
62. Rothman SJ, Nowicki LJ, Murch GE. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys. *J. Phys. F Met. Phys.* 1980;10:383.
63. Gheno T, Jomard F, Desgranges C, Martinelli L. Grain boundary diffusion of chromium in polycrystalline nickel studied by SIMS. *Materialia.* in press.

64. Cermak J. Grain-Boundary Self-Diffusion of Cr-51 and Fe-59 in Austenitic Ni-Fe-Cr Alloys. *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 1991;148:279–287.
65. Sabioni A, Huntz A, Philibert J, Lesage B, Monty C. Relation Between the Oxidation Growth-Rate of Chromia Scales and Self-Diffusion in Cr₂O₃. *J. Mater. Sci.* 1992;27:4782–4790.
66. Hoshino K, Peterson N. Cation Self-Diffusion in Cr₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983;66:C202–C203.
67. Park J-H, King WE, Rothman SJ. Cation Tracer Diffusion in Cr₂O₃ and Cr₂O₃-0.09 wt% Y₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987;70:880–885.
68. Tsai SC, Huntz AM, and Dolin C. Diffusion of ¹⁸O in massive Cr₂O₃ and in Cr₂O₃ scales at 900° C and its relation to the oxidation kinetics of chromia forming alloys. *Oxid. Met.* 1995;43:581–596.
69. Hagel W. Anion Diffusion in Alpha-Cr₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965;48:70-.
70. Hart E. On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion. *Acta Metall.* 1957;5:597–597.
71. Huntz AM, Reckmann A, Haut C, et al. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007;447:266–276.
72. Sabioni ACS, Barbosa Ramos RP, Ji V, et al. About the Role of Chromium and Oxygen Ion Diffusion on the Growth Mechanism of Oxidation Films of the AISI 304 Austenitic Stainless Steel. *Oxid. Met.* 2012;78:211–220.
73. Atkinson H. A Review of the Role of Short-Circuit Diffusion in the Oxidation of Nickel, Chromium, and Nickel Chromium-Alloys. *Oxid. Met.* 1985;24:177–197.
74. Perrow JM, Smeltzer WW, Embury JD. The role of structural defects in the growth of nickel oxide films. *Acta Metall.* 1968;16:1209–1218.
75. Rhines F, Connell R. Role of Grain-Growth in Oxidation of Nickel. *J. Electrochem. Soc.* 1977;124:1122–1128.

76. Young DJ, Naumenko D, Niewolak L, Wessel E, Singheiser L, Quadackers WJ. Oxidation kinetics of Y-doped FeCrAl-alloys in low and high pO(2) gases. *Mater. Corros.-Werkst. Korros.* 2010;61:838–844.
77. Naumenko D, Gleeson B, Wessel E, Singheiser L, Quadackers WJ. Correlation between the Microstructure, Growth Mechanism, and Growth Kinetics of Alumina Scales on a FeCrAlY Alloy. *Metall. Mater. Trans. A.* 2007;38:2974–2983.
78. Hussey R, Sproule G, Caplan D, Graham M. Growth and Structure of Oxide-Films Formed on Fe in O₂ and Co₂ at 550degreesc. *Oxid. Met.* 1977;11:65–79.
79. Rhines F, Connell R, Choi M. Microstructural Evolution of the Inner Layer of the High-Temperature Oxide Scale on Nickel. *J. Electrochem. Soc.* 1979;126:1061–1066.
80. Davies D, Evans U, Agar J. The Oxidation of Iron at 175-Degrees-C to 350-Degrees-C. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. -Math. Phys. Sci.* 1954;225:443–462.
81. Smeltzer WW, Haering RR, Kirkaldy JS. Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen. *Acta Metall.* 1961;9:880–885.
82. Panicaud B, Chemkhi M, Roos A, Retraint D. Theoretical modelling of iron nitriding coupled with a nanocrystallisation treatment. Application to numerical predictions for ferritic stainless steels. *Appl. Surf. Sci.* 2012;258:6611–6620.
83. Bertrand N, Desgranges C, Nastar M, Girardin G, Poquillon D, Monceau D. Chemical Evolution in the Substrate due to oxidation: A Numerical Model with Explicit Treatment of Vacancy Fluxes. In: Steinmetz P, Wright IG, Galerie A, Monceau D, Mathieu S, eds. *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Pts 1 and 2.* Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd; 2008:595–598:463–472.
84. Desgranges C, Bertrand N, Abbas K, Monceau D, Poquillon D. Numerical model for oxide scale growth with explicit treatment of vacancy fluxes. In: Steinmetz P, Wright IG, Meier G, Galerie A, Pieraggi B, Podor R, eds. *High Temperature Corrosion and Protection of*

- Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*. Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd; 2004:461–464:481–488.
85. Desgranges C, Lequien F, Aublant E, Nastar M, Monceau D. Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni-Cr Alloys. *Oxid. Met.* 2013;79:93–105.
 86. Bertrand N. Prévision de la corrosion s echre des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : Etude des m echanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde. Institut national Polytechnique de Toulouse; 2006.
 87. Mazères B. *Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation à haute température et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium*. Toulouse, INPT; 2013.
 88. Chart T, Putland F, Dinsdale A. Calculated Phase-Equilibria for the Cr-Fe-Ni-Si System .1. Ternary Equilibria. *Calphad-Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 1980;4:27–46.
 89. Desgranges C. *Comprehension et prediction du comportement sous irradiation neutronique d'alliages absorbants a base d'argent*. Paris 11; 1998.
 90. Smeltzer WW. The Influence of Short-Circuit Grain Boundary Diffusion on the Growth of Oxide Layers on Metals. *Mater. Sci. Forum.* 1988;29:151–172.
 91. Kofstad P, Lillerud K. On High-Temperature Oxidation of Chromium .2. Properties of Cr₂O₃ and the Oxidation Mechanism of Chromium. *J. Electrochem. Soc.* 1980;127:2410–2419.
 92. Atkinson HV. Evolution of grain structure in nickel oxide scales. *Oxid. Met.* 1987;28:353–389.

93. Unveren E, Kemnitz E, Hutton S, Lippitz A, Unger WES. Analysis of highly resolved x-ray photoelectron Cr 2p spectra obtained with a Cr₂O₃ powder sample prepared with adhesive tape. *Surf. Interface Anal.* 2004;36:92–95.
94. Payne BP, Biesinger MC, McIntyre NS. X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2011;184:29–37.
95. Peraldi R, Monceau D, Pieraggi B. Correlations Between Growth Kinetics and Microstructure for Scales Formed by High-Temperature Oxidation of Pure Nickel. I. Morphologies and Microstructures. *Oxid. Met.* 2002;58:249–273.
96. Anghel C, Dong Q. A gas phase analysis technique applied to in-situ studies of gas-solid interactions. *J. Mater. Sci.* 2007;42:3440–3453.
97. Jedlinski J, Borchardt G. On the Oxidation Mechanism of Alumina Formers. *Oxid. Met.* 1991;36:317–337.
98. Mishin Y, Borchardt G. Theory of oxygen tracer diffusion along grain boundaries and in the bulk in two-stage oxidation experiments. Part I: formulation of the model and analysis of type A and C regimes. *J. Phys. III.* 1993;3:863–881.
99. Mishin YM, Borchardt G. Theory of oxygen tracer diffusion along grain boundaries and in the bulk in two-stage oxidation experiments. Part II: analysis of type B regime. *J. Phys. III.* 1993;3:945–960.
100. Ngujio Nguimatsia J. Processus diffusionnels à l'origine de l'évolution de la composition d'un alliage au cours de l'oxydation sélective en pointe de fissures intergranulaires. Application à la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP. Paris Sciences et Lettres; 2016.
101. Gheno T, Jomard F, Desgranges C, Martinelli L. Volume Diffusion of Cr in Ni and Ni-22Cr at low temperature from tracer experiments. *Materialia.* in press.

102. Sabioni A, Lesage B, Huntz A, Pivin J, Monty C. Self-Diffusion in Cr₂O₃ .1. Chromium Diffusion in Single-Crystals. *Philos. Mag. -Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop.* 1992;66:333–350.
103. Sabioni A, Huntz A, Millot F, Monty C. Self-Diffusion in Cr₂O₃ .2. Oxygen Diffusion in Single-Crystals. *Philos. Mag. -Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop.* 1992;66:351–360.
104. Sabioni A, Huntz A, Millot F, Monty C. Self-Diffusion in Cr₂O₃ .3. Chromium and Oxygen Grain-Boundary Diffusion. *Philos. Mag. -Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop.* 1992;66:361–374.
105. Petit JP, Boichot R, Loucif A, Srisrual A, Wouters Y. Photoelectrochemistry of Oxidation Layers: A Novel Approach to Analyze Photocurrent Energy Spectra. *Oxid. Met.* 2013;79:249–359.
106. Guillotte I. Films passifs formés par voie industrielle sur aciers inoxydables : relations entre propriétés physicochimiques et électroniques et résistance à la corrosion localisée. Grenoble; 2014.
107. Schmucker É. *Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires*. Université de Lorraine; 2016.
108. Peraldi R. Relations entre cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température du nickel de haute pureté. Toulouse, INPT; 2000.
109. Barbe V. Défauts atomiques et diffusion dans les alliages : effets des corrélations. Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris; 2006.
110. Harrison LG. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Trans. Faraday Soc.* 1961;57:1191–1199.

111. *Diffusion in Solids - Fundamentals, Methods, Materials, / Helmut Mehrer / Springer.*
2007.
112. Fisher JC. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *J. Appl. Phys.* 1951;22:74–77.
113. Monceau D, Poquillon D. Continuous thermogravimetry under cyclic conditions. *Oxid. Met.* 2004;61:143–163.