

Modélisation de l'évolution de la composition du substrat au cours de l'oxydation sélective des alliages à haute température

Etienne Marrier

► To cite this version:

Etienne Marrier. Modélisation de l'évolution de la composition du substrat au cours de l'oxydation sélective des alliages à haute température. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015. Français. NNT: 2015EMSE0810. tel-01451055

HAL Id: tel-01451055 https://theses.hal.science/tel-01451055

Submitted on 31 Jan 2017 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



NNT : 2015 EMSE 0810

THÈSE

présentée par

Etienne MARRIER

pour obtenir le grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DU SUBSTRAT AU COURS DE L'OXYDATION SÉLECTIVE DES ALLIAGES À HAUTE TEMPÉRATURE

soutenue à Saint-Etienne, le 17 décembre 2015

Membres du jury

| Président : | Henri Buscail | Professeur, Univ. Auvergne, Le Puy-en-Velay |
|--------------------------|------------------|--|
| Rapporteurs : | Patrice Berthod | Maître de Conférences, Univ. Lorraine, Nancy |
| | Jérôme Favergeon | Professeur, UTC, Compiègne |
| Directeur de thèse : | Krzysztof Wolski | Directeur de Recherche, EMSE, Saint-Étienne |
| Co-encadrants de thèse : | Patrick GANSTER | Chargé de Recherche, EMSE, Saint-Étienne |
| | Nicolas Moulin | Maître Assistant, EMSE, Saint-Étienne |
| Invités : | Thierry COUVANT | Docteur, EDF R&D, Moret-sur-Loing |
| | Clara Desgranges | Docteur, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette |

Spécialités doctorales

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX MECANIQUE ET INGENIERIE GENIE DES PROCEDES SCIENCES DE LA TERRE SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT Responsables :

| K. Wolski Directeur de recherche |
|----------------------------------|
| S. Drapier, professeur |
| F. Gruy, Maître de recherche |

F. Gruy, Maître de recherche B. Guy, Directeur de recherche D. Graillot, Directeur de recherche

Spécialités doctorales

| MATHEMATIQUES APPLIQUEES | O. Roustant, Maître-assistant |
|--------------------------|-------------------------------|
| INFORMATIQUE | O. Boissier, Professeur |
| IMAGE, VISION, SIGNAL | JC. Pinoli, Professeur |
| GENIE INDUSTRIEL | A. Dolgui, Professeur |
| MICROELECTRONIQUE | S. Dauzere Peres, Professeur |
| | |

Responsables

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

| 1 DOI | | ŝ | | C C |
|----------------------|-------------------------------|---|--|-----------------------|
| ABSI | Nabii | CR | Genie industriel | CMP |
| AVRIL | Stéphane | PR2 | Mécanique et ingénierie | CIS |
| BALBO | Flavien | PR2 | Informatique | FAYOL |
| DAGGEDEAU | | DD. | | GMG |
| BASSEREAU | Jean-François | PR | Sciences et genie des materiaux | SMS |
| BATTAIA-GUSCHINSKAYA | Olga | CR | | FAYOL |
| BATTON-HUBERT | Mireille | PR2 | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| | ivincence | 112 | Sciences et genie de renvironnement | THIOL |
| BERGER DOUCE | Sandrine | PR2 | Sciences de gestion | FAYOL |
| BIGOT | Jean Pierre | MR(DR2) | Génie des Procédés | SPIN |
| BILAI | Feenid | PP. | Sciences de la Terre | SDIN |
| BILAL | Essaid | DK | Sciences de la Terre | SFIN |
| BLAYAC | Sylvain | MA(MDC) | Microélectronique | CMP |
| BOISSIER | Olivier | PR1 | Informatique | FAYOL |
| DONNEFOY | 01 | MANDO | | CDD |
| BONNEFUY | Olivier | MA(MDC) | Genie des Procedes | SPIN |
| BORBELY | Andras | MR(DR2) | Sciences et génie des matériaux | SMS |
| BOUCHER | Xavier | PR2 | Génie Industriel | FAYOL |
| PROPULC | | 55 | | FUNCT |
| BRODHAG | Christian | DR | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| BRUCHON | Julien | MA(MDC) | Mécanique et ingénierie | SMS |
| DUDI AT | Detriel | DD 1 | Gánia Industrial | EAVOI |
| BURLAI | Faulck | FKI | Genie industrier | TATOL |
| COURNIL | Michel | PR0 | Génie des Procédés | DIR |
| DARRIEULAT | Michel | IGM | Sciences et génie des matériaux | SMS |
| DAUZEDE DEDEG | G (1) | DD 1 | | CM |
| DAUZERE-PERES | Stephane | PRI | Genie Industriel | СМР |
| DEBAYLE | Johan | CR | Image Vision Signal | CIS |
| DEL AFOSSE | David | PRO | Sciences et génie des matériaux | SMS |
| DEEM ODDE | David | 110 | Sciences et genie des materialix | 51415 |
| DELORME | Xavier | MA(MDC) | | FAYOL |
| DESRAYAUD | Christophe | PR1 | Mécanique et ingénierie | SMS |
| DOLCUI | A 1 | DD() | Cária Industrial | EAVOL |
| DOLGUI | Alexandre | PRO | Genie industriel | FAIOL |
| DRAPIER | Sylvain | PR1 | Mécanique et ingénierie | SMS |
| FAVERGEON | Loïc | CR | Génie des Procédés | SPIN |
| | 2010 | DD I | | ci (ii |
| FEILLET | Dominique | PRI | Genie Industriel | CMP |
| FRACZKIEWICZ | Anna | DR | Sciences et génie des matériaux | SMS |
| GARCIA | Daniel | MP(DP2) | Gánia das Procádás | SDIN |
| GARCIA | Daniel | MR(DR2) | Genie des l'Iocedes | 5111 |
| GAVET | Yann | MA(MDC) | Image Vision Signal | CIS |
| GERINGER | Jean | MA(MDC) | Sciences et génie des matériaux | CIS |
| COEUDIOT | Deminiana | DB | S-i | CMC |
| GOEURIOT | Dominique | DR | Sciences et genie des materiaux | SMS |
| GRAILLOT | Didier | DR | Sciences et génie de l'environnement | SPIN |
| GROSSEAU | Philippe | DR | Génie des Procédés | SPIN |
| CRUN | T minppe | DDI | | GDD |
| GRUY | Frédéric | PRI | Génie des Procédés | SPIN |
| GUY | Bernard | DR | Sciences de la Terre | SPIN |
| ITAN | Waa Sual | MD | Méreziene et in cérimie | CMC |
| nan | woo-suck | MK | Mecanique et ingemerie | 51415 |
| HERRI | Jean Michel | PR1 | Génie des Procédés | SPIN |
| KERMOUCHE | Guillaume | PR2 | Mécanique et Ingénierie | SMS |
| WI OGWED | | 55 | | 0110 |
| KLOCKER | Helmut | DR | Sciences et genie des materiaux | SMS |
| LAFOREST | Valérie | MR(DR2) | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| LEDICHE | Podolnha | CP | Mácanique et ingánierie | FAVOL |
| LERICITE | Rodolphe | ek | Wiceanique et ingenierie | TATOL |
| LI | Jean-Michel | | Microélectronique | CMP |
| MALLIARAS | Georges | PR1 | Microélectronique | CMP |
| MAUDDUE | DI 11 | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | CM |
| MAURINE | Philippe | Ingenieur de recherche | | CMP |
| MOLIMARD | Jérôme | PR2 | Mécanique et ingénierie | CIS |
| MONTHEILLET | Frank | DR | Sciences et génie des matériaux | SMS |
| MONTHELEEL | Trank | DR | Sciences et genie des materialix | SNID |
| MOUTTE | Jacques | CR | Génie des Procédés | SPIN |
| NEUBERT | Gilles | PR | | FAYOL |
| NIKOLOVSKI | Ioon Diamo | Ingénieur de recharche | | CMD |
| NIKOLOVSKI | Jean-Fielle | ingenieur de recherche | | CMF |
| NORTIER | Patrice | PR1 | | SPIN |
| OWENS | Rosin | MA(MDC) | | CMP |
| DIGUDD | G 11 | NU ADO | | FUNCT |
| PICARD | Gauthier | MA(MDC) | | FAYOL |
| PIJOLAT | Christophe | PR0 | Génie des Procédés | SPIN |
| PHOLAT | Michèle | PR 1 | Génie des Procédés | SPIN |
| TBOLM | Michele | | Genie des l'Iocedes | 5111 |
| PINOLI | Jean Charles | PR0 | Image Vision Signal | CIS |
| POURCHEZ | Jérémy | MR | Génie des Procédés | CIS |
| ROBISSON | Bruno | Ingénieur de recherche | | CMP |
| KODIODOIN | BIUIO | ingenieur de recherche | | CMP |
| ROUSSY | Agnès | MA(MDC) | Génie industriel | CMP |
| ROUSTANT | Olivier | MA(MDC) | Mathématiques appliquées | FAYOL |
| POINT | <u> </u> | | The Martin and Martin and Martin | |
| KUUX | Christian | PK | image vision Signal | CIS |
| STOLARZ | Jacques | CR | Sciences et génie des matériaux | SMS |
| TRIA | Assia | Ingániaur de recherche | Microélectronique | CMP |
| | | m _b emeur de recherene | a la concercita de la c | CIVIE |
| VALDIVIESO | François | PR2 | Sciences et génie des matériaux | SMS |
| VIRICELLE | Jean Paul | DR | Génie des Procédés | SPIN |
| WOLSKI | Kronstof | DD. | Sciences et gánia dos motária | CMC |
| WOLSKI | rzystor | DK | sciences et genie des materiaux | SMS |
| XIE | Xiaolan | PR1 | Génie industriel | CIS |
| YUGMA | Gallian | CR | Génie industrie! | CMP |
| | Suman | | | |
| ENISE : Ense | agnants-chercheurs et cherche | eurs autorises à diriger des thèses de de | octorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR |) |
| BERGHEAU | Jean-Michel | PU | Mécanique et Ingénierie | ENISE |
| REPTDAND | Dhilinno | MCE | Gánia das procédés | ENICE |
| DEKIKAND | r muppe | MCF | Genie des procedes | ENISE |
| DUBUJET | Philippe | PU | Mécanique et Ingénierie | ENISE |
| FEULVARCH | Eric | MCF | Mécanique et Ingénierie | ENISE |
| EODELDUED | p. 1. 1 | DD | Seimere et Cá : 1 | ENICE |
| FUKTUNIEK | Koland | РК | Sciences et Genie des materiaux | ENISE |
| GUSSAROV | Andrey | Enseignant contractuel | Génie des procédés | ENISE |
| HAMDI | Hadi | MCE | Mécanique et Ingénierie | ENICE |
| HAMDI | neui | MCF | wiecanque et nigemene | ENISE |
| LYONNET | Patrick | PU | Mécanique et Ingénierie | ENISE |
| RECH | Joël | PU | Mécanique et Ingénierie | ENISE |
| CMUDOW | | | | ENICE |
| SMUKOV | τ | DI I | Advantage at 1 | 2 - M - 1 - 1 - 1 - 2 |
| | Igor | PU | Mecanique et Ingenierie | ENISE |
| TOSCANO | Igor Rosario | PU PU | Mecanique et Ingenierie Mécanique et Ingénierie | ENISE |
| TOSCANO | Igor Rosario Hassan | PU PU DI | Mécanique et Ingénierie Mécanique et Ingénierie | ENISE |

Remerciements

Ce travail de thèse a eu lieu au sein du Laboratoire Georges Friedel (LGF – UMR CNRS 5308) de l'École des Mines de St-Étienne, plus particulièrement en tant que membre de l'équipe de recherche Mécanique Physique et Interfaces (MPI) du centre Sciences des Matériaux et des Structures (SMS), focalisée sur l'étude de l'endommagement des matériaux sous les effets d'environnement. Je souhaite remercier ici l'ensemble des personnes qui ont, de près ou de loin, permis la réalisation de cette thèse et l'aboutissement de ce document.

Je voudrais remercier en premier lieu les personnes qui m'ont encadré dans la réalisation de ce travail et accueilli dans leur équipe, mon directeur de thèse Krzysztof WOLSKI, Directeur de Recherche à l'École des Mines de St-Étienne, ainsi que mes coencadrants Patrick GANSTER, Chargé de Recherche à l'École des Mines de St-Étienne, et Nicolas MOULIN, Maître Assistant à l'École des Mines de St-Étienne.

Je les remercie pour leur disponibilité, leurs conseils et leur soutien, et également pour les partages aussi bien scientifiques que sportifs. Merci à Nicolas pour les séances d'escalade qui ont permis de se défouler, et à Krzysztof pour la découverte du parapente qui a permis de s'évader et prendre de la hauteur.

Je tiens à remercier Henri BUSCAIL, Professeur à l'Université d'Auvergne, d'avoir présidé mon jury de soutenance. Je remercie vivement les rapporteurs de mon travail, Jérôme FAVERGEON, Professeur à l'UTC, qui fut mon professeur de "Métaux et Alliages" lors de ma formation d'ingénieur, et Patrice BERTHOD, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine. Je remercie également Clara DESGRANGES, chercheur au CEA Saclay, et Thierry COUVANT, chercheur chez EDF, d'avoir accepté d'examiner mes travaux, pour leur regard critique et pour les discussions enrichissantes lors de différents colloques.

Je remercie aussi toutes les personnes croisées à l'École des Mines de St-Étienne, techniciens, enseignants, chercheurs...quel que soit leur statut, pour leur investissement, leur gentillesse et leur bonne humeur.

Merci également à l'ensemble des co-thésards, plus particulièrement de l'étage K4, mais parfois aussi d'un peu plus loin, pour tous les très bons moments partagés et toutes les amitiés créées. Une pensée plus particulière pour Tanguy et Karolina, puis Robin et Matthieu, mes co-bureaux qui m'ont supporté et écouté, ou ont parfois bien fait semblant, pour Fred et les heures passées à parler de montagne, de grimpe, de ski, de parapente..., mais aussi à partager ces activités, pour Grégoire et Mélanie et les journées passées à dévaler le moindre carré de neige en station, pour Alix, Fiona et Natalia et leur soutien particulier à la fin de cette thèse, pour Vincent et la préparation des fameux TD de MMC, pour Adhish, Flavien, Loïc et Maxime et les conversations en C++ ou Zébulon, pour les anciens Rémi et CrisCast, amateurs de musique électronique, pour Guillaume et les débats du midi au R2C, pour JG et les conseils experts sur le marché chinois, pour Lisa et ses gourmandises, pour Clément, pour Aly, pour Ameth, pour Ernesto..., et pour vous tous pour les soirées mémorables! Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu jusqu'au bout sur le plan personnel, surtout dans la période de rédaction. Un grand merci à ma famille et mes proches.

Merci à vous tous!

Résumé

L'oxydation sélective des alliages à haute température conduit à un appauvrissement du substrat qui contribue aux phénomènes de corrosion sous contrainte (CSC). Afin de prédire cet appauvrissement en élément oxydable, un modèle basé sur la diffusion dans le substrat et l'équilibre des flux au niveau de l'interface alliage/oxyde a été développé. La cinétique d'oxydation du matériau est utilisée comme donnée d'entrée du modèle et permet de piloter le déplacement de l'interface alliage/oxyde lorsque l'élément oxydable est "consommé" de l'alliage.

Le modèle d'appauvrissement développé a été validé dans la cas de l'oxydation de l'alliage binaire Pt-Ni à 850 °C, en reproduisant la solution analytique du modèle de Wagner. L'utilisation de la méthode des différences finies a permis de lever les hypothèses d'une concentration constante au niveau de l'interface alliage/oxyde, mais aussi d'un coefficient d'interdiffusion homogène dans l'alliage et constant au cours de l'oxydation.

Plusieurs cas d'oxydation ont ensuite été étudiés grâce au modèle. L'appauvrissement initial en élément oxydable d'un alliage binaire (passivation, pré-oxydation) a peu d'influence sur l'évolution de l'appauvrissement de l'alliage lors de son oxydation à haute température. En revanche, lorsque le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est plus grand en subsurface qu'en volume de cet alliage (écrouissage), la concentration en élément oxydable au niveau de l'interface alliage/oxyde décroit au cours de l'oxydation. Les profils d'appauvrissement présentent alors un point d'inflexion dû à une diffusion plus rapide au voisinage de l'interface.

Enfin, le modèle a été appliqué à l'oxydation en milieu aqueux à une température de 290 °C pour étudier la déchromisation de l'alliage 690 en milieu primaire des REP. Ceci a permis de conforter la cinétique d'oxydation logarithmique directe proposée dans la littérature pour cet alliage. Le coefficient d'interdiffusion déterminé varie de $7 \times 10^{-19} \,\mathrm{cm^2/s}$ dans l'alliage à $7 \times 10^{-18} \,\mathrm{cm^2/s}$ près de la surface. Le profil de déchromisation prédit après 5000 h d'exposition au milieu primaire est alors proposé.

Abstract

High temperature selective oxidation of alloys usually results in substrate depletion. This phenomenon can be at the origin of stress corrosion cracking (SCC) initiation. To predict the depletion of the oxidizable element, a model based on diffusion in the substrate and fluxes balance at the oxide/alloy interface has been developed. The oxidation kinetics is used as input data of the model in order to drive the oxide/alloy interface displacement when the oxidizable element is "consumed" from the alloy.

The depletion model presented in this work has been validated in the case of the oxidation at 850 °C of the Pt-Ni binary alloy by reproducing the Wagner's analytical solution. The two assumptions of a fixed concentration at the oxide/alloy interface, and of a diffusion coefficient homogeneous in the substrate and constant during oxidation, have been relaxed using finite difference method.

Then, several cases of oxidation have been studied with the developed model. An initial depletion of a binary alloy in oxidizable element (passivation, pre-oxidation) has a low impact on the substrate depletion evolution during high temperature oxidation. However, when the interdiffusion coefficient in the alloy is greater in subsurface than in the bulk (work-hardening), the oxidizable element concentration at the oxide/alloy interface decreases during the oxidation. Depletion profiles show an inflexion point due to faster diffusion close to the interface.

Finally, the model has been applied to oxidation in aquaous media at a temperature of 290 °C to study Cr-depletion of alloy 690 in PWR primary water. The direct logarithmic oxidation kinetics proposed in the literature has been validated. In that case, the determined interdiffusion coefficient increases from $7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ in the bulk up to $7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ close to the surface. The Cr-depletion profile after 5000 h of exposure to primary water is predicted by the model.

Table des matières

| In | trod | uction | | 1 |
|----|------|--------------|---|----|
| 1 | Оху | datior | n à haute température des métaux et alliages | 5 |
| | 1.1 | Oxyda | ation à haute température | 6 |
| | | 1.1.1 | Oxydation des métaux | 6 |
| | | 1.1.2 | Oxydation des alliages | 11 |
| | 1.2 | Modifi | ication des propriétés du substrat | 16 |
| | | 1.2.1 | Évolution de la composition chimique | 16 |
| | | 1.2.2 | Évolution des propriétés mécaniques | 17 |
| | 1.3 | Métho | odes expérimentales pour l'étude de l'oxydation | 19 |
| | | 1.3.1 | Mesure de la cinétique d'oxydation | 19 |
| | | 1.3.2 | Analyse des produits de la réaction d'oxydation | 20 |
| | | 1.3.3 | Analyse du régime d'oxydation : formation interne ou externe | |
| | | | de l'oxyde | 22 |
| | 1.4 | Conch | usion | 23 |
| | | | | |
| 2 | Méo | canism | es et modèles d'oxydation | 25 |
| | 2.1 | Réacti | ion d'oxydation et germination de l'oxyde | 26 |
| | 2.2 | Phéno | mène de transport dans l'oxyde et réactions aux interfaces | 27 |
| | 2.3 | Phéno | mène de transport dans le substrat | 30 |
| | | 2.3.1 | Définitions du coefficient de diffusion dans les métaux et alliages | 33 |
| | ~ (| 2.3.2 | Modèle d'oxydation basé sur la diffusion et les flux de lacunes | 37 |
| | 2.4 | Modél | lisation des cinétiques de croissance des couches d'oxyde | 38 |
| | | 2.4.1 | Cinétique parabolique | 39 |
| | | 2.4.2 | Cinétique linéaire | 41 |
| | | 2.4.3 | Cinétique logarithmique | 43 |
| | | 2.4.4 | Cinétiques mixtes | 45 |
| | ~ ~ | 2.4.5 | Autres cinétiques | 47 |
| | 2.5 | Model | les d'appauvrissement du substrat | 47 |
| | | 2.5.1 | Modèle analytique d'appauvrissement du substrat : modèle de | |
| | | 0 F 0 | Wagner | 47 |
| | | 2.5.2 | Modele numerique d'appauvrissement du substrat | 51 |
| | 2.6 | Model | es "complets" d'oxydation | 54 |
| | | 2.6.1 | Modélisation de l'oxydation à l'échelle des milieux continus | 54 |
| | 0.7 | 2.6.2 | Modèle basé sur une approche thermodynamique de la diffusion | 56 |
| | 2.7 | Conclu | usion | 59 |
| 3 | Mo | délisat | ion de l'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation | 61 |
| | 3.1 | Modèl | e 1D d'appauvrissement du substrat | 62 |
| | | 3.1.1 | Diffusion des espèces chimiques dans le substrat | 62 |
| | | 3.1.2 | Mobilité de l'interface alliage/oxyde | 63 |
| | | 3.1.3 | Flux d'élément oxydable à travers l'interface alliage/oxyde | 65 |
| | | 3.1.4 | Appauvrissement du substrat lors de l'oxydation | 68 |
| | 3.2 | Résolu | ition numérique du modèle d'appauvrissement | 69 |

| | | 3.2.1 Discrétisation spatiale du substrat | 69 |
|---|------|--|-----|
| | | 3.2.2 Forme discrétisée de l'équation de diffusion | 71 |
| | | 3.2.3 Discrétisation temporelle | 71 |
| | | 3.2.4 Conditions limites | 72 |
| | 3.3 | Stabilité du schéma numérique et validation du modèle d'appauvris- | |
| | | sement | 73 |
| | | 3.3.1 Stabilité et convergence théoriques du schéma numérique | 73 |
| | | 3.3.2 Validation du modèle : Oxydation du Pt-30% _{at} Ni à 850 °C \dots | 76 |
| | | 3.3.3 Validation de la concentration à l'interface et extension à d'autre | s |
| | | alliages binaires | 77 |
| | 3.4 | Conclusion | 79 |
| 4 | Sim | ulation de l'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation | 81 |
| - | 4.1 | Oxydation d'un alliage binaire Pt-X à 850 °C | 82 |
| | 1.1 | 4.1.1 Effet d'un appauvrissement initial en élément oxydable du | 02 |
| | | substrat | 82 |
| | | 412 Augmentation locale de la vitesse de diffusion de l'élément | 02 |
| | | ovvdable dans le substrat | 84 |
| | 42 | Ovvdation de l'alliage base-Ni 690 en milieu BEP | 86 |
| | 1.2 | 4.2.1 Mesure de la déchromisation du substrat | 88 |
| | | 4.2.2 Cinétique d'oxydation parabolique | 88 |
| | | 4.2.3 Cinétique d'oxydation logarithmique | 93 |
| | | 4.2.4 Simulation de l'évolution de la déchromisation de 0 à 5000 h | |
| | | d'oxydation | 96 |
| | | 4.2.5 Discussion | 98 |
| | 4.3 | Conclusion | 99 |
| | | | |
| 5 | Cor | nclusion générale et Perspectives | 101 |
| | 5.1 | Conclusion générale | 101 |
| | 5.2 | Vers un modèle d'appauvrissement multidimensionnel | 103 |
| | | | |
| A | nnex | es | |
| Α | Élé | ments détaillés du modèle de Wagner | 111 |
| | A 1 | Rapport α | 111 |
| | | | *** |
| Β | Étu | des de stabilité | 113 |
| | B.1 | Interface mobile et choix du pas d'espace dx | 113 |
| | B.2 | Convergence du schéma numérique | 115 |
| | | | |
| С | Ap | proche thermodynamique de la diffusion et potentiel chimique | 119 |
| | C.1 | Flux de diffusion | 119 |
| | C.2 | Expression du potentiel chimique | 120 |
| R | blie | rranhie | 192 |
| | UNIO | Stabure | 140 |

Introduction

L'appauvrissement du substrat en élément oxydable est un phénomène observé lors de l'oxydation à haute température des alliages. Une zone fortement déchromée est observée sous l'oxyde de chrome formé à la surface des alliages chrominoformeurs [1]. C'est lors de l'oxydation sélective des alliages que l'appauvrissement d'un unique élément oxydable est le plus important et le plus problématique.

Cet appauvrissement chimique du substrat est à l'origine de l'endommagement en service des matériaux oxydés. En effet, la modification en subsurface de la composition de l'alliage altère ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Trois exemples peuvent illustrer l'importance de ce phénomène : la corrosion sous contrainte d'un matériau résulte des modifications chimiques du substrat, suite à l'action de l'environnement agressif, couplées aux contraintes mécaniques dans le matériau (contraintes appliquées ou résiduelles) ; l'appauvrissement excessif de l'élément oxy-dable le long des joints de grains peut conduire à la corrosion intergranulaire du matériau [2] ; ou encore, l'oxydation catastrophique (oxydation, spallation, puis ré-oxydation) peut conduire à un appauvrissement accéléré du substrat.

Pour éviter un appauvrissement du substrat et la modification de la composition chimique du matériau, l'oxydation peut être prévenue grâce à un revêtement appelé "coating". Il est important de considérer cette solution technologique mais, la plupart du temps, ce traitement constitue seulement une barrière qui ralentit la cinétique d'oxydation [3–5].

Prédire l'appauvrissement du substrat des alliages oxydés est donc une étape importante dans la détermination de leur durée de vie. Pourtant, les études de l'oxydation se concentrent essentiellement sur la détermination des cinétiques de croissance des oxydes.

Les méthodes d'investigations du phénomène d'appauvrissement sont difficiles à appliquer dans des conditions réelles d'oxydation à haute température et pour des durées aussi longues que les durées de service. En effet, les techniques expérimentales d'analyse des produits et des conséquences de l'oxydation (SDL, EDX, SIMS, XPS...) ne peuvent être utilisées sur les composants en service. De plus, les mécanismes d'endommagements des matériaux suite à l'appauvrissement de leur substrat sont relativement lents. Il existe donc un réel besoin de disposer de modèles prédictifs, en fonction de la composition de l'alliage et des propriétés de l'atmosphère oxydante.

Les modèles existants qui proposent une solution analytique pour déterminer l'appauvrissement du substrat, datant des années 50 pour le modèle de Wagner [6], sont encore largement utilisés aujourd'hui. Ces solutions analytiques sont cependant construites à partir d'hypothèses fortes : conditions isothermes d'oxydation et coefficient de diffusion constant. Leur domaine d'application reste donc limité à quelques alliages dans des conditions d'oxydation précises. Plus récemment, l'utilisation de méthodes numériques de résolution a permis de lever certaines hypothèses restrictives. Les modèles développés font ainsi appel à ces méthodes pour prédire l'appauvrissement du substrat, dans des conditions anisothermes et lorsque le coefficient de diffusion dans l'alliage n'est pas constant.

L'étude présentée dans cette thèse est basée sur les travaux de Wagner [6, 7], qui restent vérifiés dans de nombreux cas d'oxydation à haute température lorsque l'oxyde formé est épais, compact et homogène. Les premiers travaux proposent une modélisation des mécanismes d'oxydation qui conduisent à la formation de telles couches d'oxydes avec une cinétique parabolique, souvent observée pour de nombreux alliages. La solution analytique proposée dans le modèle de 1952 permet de prédire l'appauvrissement des alliages lors de leur oxydation sélective lorsque la cinétique d'oxydation est parabolique. Cette solution permet de bonnes prédictions quantitatives.

Nous nous intéresserons donc plus particulièrement aux alliages binaires obéissant, à haute température, à l'oxydation sélective d'un seul élément de l'alliage pour former un oxyde en surface, sans oxydation interne. Dans ce cas bien précis, un seul élément de l'alliage s'appauvrit pour réagir avec l'oxygène. L'étude est par la suite étendue aux alliages plus complexes ayant un comportement similaire, c'est-àdire dont un seul élément d'alliage s'oxyde sélectivement par rapport aux autres et formant un oxyde compact entièrement externe.

L'objectif de ce travail est de proposer un modèle d'appauvrissement du substrat qui lève les hypothèses de Wagner d'une concentration à l'interface alliage/oxyde fixée et d'un coefficient de diffusion dans l'alliage constant. Ainsi, des alliages ayant différentes cinétiques d'oxydation peuvent être étudiés, et l'utilisation de méthodes numériques permet de déterminer le profils d'appauvrissement au cours de l'oxydation sélective de l'alliage.

Ce rapport de thèse est ainsi structuré en quatre parties :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation du phénomène d'oxydation à haute température des métaux et alliages. Les différentes morphologies d'oxydes pouvant se former sont présentées et permettent de positionner le contexte de la thèse : l'oxydation sélective des alliages. Ainsi, les modifications du substrat de ces alliages durant leur oxydation sont plus particulièrement identifiées. Les méthodes expérimentales pour l'étude de l'oxydation sont également évoquées, des mesures de la cinétique d'oxydation aux analyses des produits de la réaction d'oxydation, afin de déterminer les mécanismes d'oxydation.
- Le deuxième chapitre s'attache à présenter l'aspect modélisation du phénomène d'oxydation à partir de la littérature. Les mécanismes élémentaires de formation des oxydes sont décrits; une attention particulière est portée sur les mécanismes de transport et de diffusion dans le substrat. L'ensemble de ces mécanismes permet d'expliquer et de modéliser les principales cinétiques d'oxydation des alliages observées. Enfin, les modèles permettant de simuler le phénomène d'oxydation en intégrant l'appauvrissement du substrat, la cinétique d'oxydation et les contraintes sont présentés.

- Le troisième chapitre présente le modèle d'appauvrissement en élément oxydable lors de l'oxydation sélective des alliages développé dans le cadre de cette thèse. Le formalisme est tout d'abord détaillé, puis la méthode numérique de résolution adoptée est décrite. La stabilité du schéma numérique de résolution et la validité du modèle sont également vérifiées dans ce chapitre.
- Le quatrième chapitre traite finalement différents cas d'oxydation à partir du modèle d'appauvrissement développé dans le chapitre précédent. Dans un premier temps, ce modèle permet d'étudier l'appauvrissement d'un alliage suite à une passivation avant oxydation à haute température et suite à un écrouissage initial en subsurface. Dans un second temps, le modèle est utilisé pour étudier l'oxydation de l'alliage base-Ni 690 en milieu primaire des REP. La cinétique logarithmique d'oxydation proposée dans la littérature a été confortée. Ensuite, le coefficient d'interdiffusion dans le substrat est déterminé et le profil de déchromisation de cet alliage est prédit à long terme.

Enfin, les perspectives de ce travail montrent les enjeux de développement futur du modèle présenté dans cette thèse. Les premières briques d'extension pour aller vers un modèle 3D y sont ainsi évoquées.

1 Oxydation à haute température des métaux et alliages

– Sommaire —

- 1.1 Oxydation à haute température
- 1.2 Modification des propriétés du substrat
- 1.3 Méthodes expérimentales pour l'étude de l'oxydation
- 1.4 Conclusion

Dans le cadre de notre étude, l'oxydation correspond à la corrosion sèche de matériaux métalliques, métaux ou alliages, au contact d'une atmosphère oxydante contenant de l'oxygène. Si l'on considère la réaction d'oxydation :

$$2\mathbf{A} + \mathbf{O}_2 = 2\mathbf{A}\mathbf{O} \tag{1.1}$$

où A est un métal pur ou un élément oxydable d'un alliage, l'oxydation correspond à la formation d'un oxyde en surface du matériau métallique.



Figure 1.1 – Coupe schématisée d'une couche d'oxyde formée à la surface d'un métal ou d'un alliage au contact d'une atmosphère gazeuse oxydante.

La Figure 1.1 représente une couche d'oxyde compacte et continue formée entre le matériau métallique et le gaz oxydant. La morphologie de l'oxyde formé peut être complexe, comme nous allons le voir dans ce chapitre, et la réaction d'oxydation est plus ou moins rapide en fonction des environnements dans lesquels se trouvent les réactants (élément A et oxygène O₂ dans l'Équation (1.1)), rarement présents sous des formes pures. L'élément oxydable A est un élément métallique sous forme solide qui peut être un élément d'alliage. L'oxydation aura alors pour conséquence de modifier la nature initiale de la surface de cet alliage [8]. L'élément oxydant est l'oxygène O₂ sous forme gazeuse au sein d'une atmosphère oxydante caractérisée par sa température et sa pression partielle en oxygène gazeux, notée p_{O_2} . Ainsi, pour prévoir le comportement d'un matériau face à l'oxydation, il est important d'identifier et de comprendre les mécanismes de formation de l'oxyde et les vitesses de croissance des couches d'oxyde. L'objectif de cette première partie bibliographique est de présenter le phénomène d'oxydation des métaux et alliages à haute température et ses conséquences sur le matériau oxydé.

La description de la nature des oxydes formés et de leurs morphologies permet dans un premier temps de définir les différents types d'oxydes. Ensuite, bien que l'oxydation soit une réaction en surface du matériaux, il est important de remarquer qu'elle affecte également les propriétés physico-chimiques et mécaniques du substrat. Enfin, les principales méthodes expérimentales pour l'étude de l'oxydation et de ses conséquences sur le matériau sont brièvement présentées.

1.1 Oxydation à haute température

Le terme "Haute température" désigne, en oxydation, un domaine de températures pour lesquelles les mécanismes mis en jeu sont accélérés par la température. Ce domaine n'est pas le même en fonction du matériau étudié; on parle par exemple d'oxydation à haute température de 400 à 650 °C pour l'aluminium [9] et de 450 à 1400 °C pour le nickel [10, 11].

Birks *et al.* [12] définissent cependant une température de 500 °C comme limite inférieure du domaine des hautes températures. Au-dessus de cette température, les conséquences de l'oxydation sur le matériau oxydé sont significatives, notamment car les mécanismes de diffusion sont activés thermiquement [13]. En effet, à température ambiante, les mécanismes d'oxydation sont très lents et l'oxydation n'altère généralement pas les propriétés des matériaux développés pour une meilleure résistance à l'oxydation (par exemple, les alliages chromino-formeurs ou alumino-formeurs [14]). Entre 100 et 500 °C, la plupart des alliages forment des couches d'oxyde très minces qui croissent très lentement, mais les oxydes formés à ces températures peuvent obéir aux mêmes mécanismes de formation qu'à une plus haute température (cas de l'aluminium cité ci-dessus). En conséquence, les modélisations des mécanismes d'oxydation à haute température peuvent être étendues à des températures inférieures à 500 °C, comme nous le verrons pour l'oxydation de l'alliage 690 (cf. Partie 4.2).

L'oxydation est influencée par de nombreux facteurs environnementaux tels la température, la nature et la pression de l'atmosphère oxydante. Lorsque ces derniers sont constants et/ou homogènes, la géométrie du substrat ou son état de surface peuvent également conduire à des comportements différents. Il est donc difficile de présenter une théorie générale sur l'oxydation des métaux et alliages à haute température.

L'étude de l'oxydation des métaux purs permet dans un premier temps d'identifier les couches d'oxydes les plus couramment rencontrées. On retrouve généralement ces couches d'oxydes à la surface des alliages sous des formes plus ou moins complexes, en fonction de l'affinité des différents éléments de l'alliage avec l'atmosphère oxydante.

1.1.1 Oxydation des métaux

Lorsque l'oxyde se forme sur la surface du métal, on parle d'**oxydation externe**. Au contraire, lorsque l'oxyde se forme sous la surface, on parle alors d'**oxydation interne**. Les oxydes formés peuvent avoir différentes morphologies ; les plus couramment rencontrées à la surface des métaux oxydés à haute température sont définis ici.

Oxydation externe

Dans la plupart des cas, l'oxyde, produit de la réaction d'oxydation, se forme à la frontière entre le métal et l'atmosphère oxydante pour créer une couche externe plus ou moins compacte et protectrice.

Lorsque la couche d'oxyde formée ne présente pas de porosité et constitue un film continu à la surface du métal, on parle de **couche compacte**.

Au sein des couches d'oxydes compactes, il faut alors distinguer les couches minces des couches épaisses. Les **couches minces** sont d'épaisseurs généralement inférieures à quelques dizaines de nanomètres, pour lesquelles les zones de charge d'espace¹ jouent un rôle important dans les mécanismes d'oxydation [12]. Les couches minces comprennent également la couche de germination qui correspond à la première couche d'oxyde entièrement recouvrante, ainsi que les couches de passivation², pour lesquelles se sont plutôt les mécanismes aux interfaces qui pilotent la cinétique d'oxydation. Ces dernières se forment généralement avant l'utilisation du matériau à haute température. Les **couches épaisses** sont d'épaisseur suffisamment élevée pour que les zones de charge d'espace ne recouvrent pas entièrement l'épaisseur de l'oxyde. Les effets électrostatiques deviennent négligeables et n'entrent généralement plus en jeu dans les mécanismes d'oxydation. On parle alors de couche épaisse à partir de 50 à 100 nm en fonction de l'oxyde étudié.

Il peut arriver que l'oxyde continu ne forme pas une couche compacte. On parle alors de **couche poreuse** dès lors que le transport de molécules auxquelles on peut appliquer l'équation d'état du gaz est possible en leur sein [15]. Une couche poreuse se forme généralement lorsque les contraintes induites dans l'oxyde par la réaction conduisent à la rupture ou au décollement de la couche [12].

Le **coefficient de Pilling et Bedworth**, noté PBR^3 , permet de déterminer, en première approximation, le caractère compact ou poreux de l'oxyde [15]. Ce coefficient est défini comme le rapport du volume de la maille élémentaire de l'oxyde par le volume de la maille élémentaire du métal oxydé [16] :

$$PBR = \frac{V_{ox}}{xV_{met}} \tag{1.2}$$

où V est le volume molaire de l'oxyde et du métal et x est le nombre d'atomes métalliques dans une molécule d'oxyde.

Pilling et Bedworth [16] ont montré que si le volume d'oxyde formé est inférieur au volume de métal consommé lors de l'oxydation, la probabilité que l'oxyde soit poreux est très élevée. Pour que l'oxyde soit compact, la condition nécessaire est PBR > 1. Mais à partir de $PBR \approx 1,5$ et une certaine épaisseur d'oxyde, les contraintes de compression dans l'oxyde peuvent devenir importantes et conduire à la rupture de la couche compacte; cette limite empirique est uniquement basée sur des observations. Le Tableau 1.1 résume les situations possibles en fonction de la valeur de PBR [15].

^{1.} Régions où se superposent deux zones de charge électrique différente, à l'origine d'un champ électrique ; zone également rencontrée dans les jonctions P-N en physique des semi-conducteurs.

^{2.} Films d'oxyde très fins qui se forment à température ambiante.

^{3.} *PBR* pour *Pilling-Bedworth Ratio*.

| Tableau 1.1 – Prévision du caractère compact ou poreux d'une couche d'oxyde | e en fonction |
|---|---------------|
| de la valeur du coefficient de Pilling et Bedworth [15]. | |
| | |

| PBR | Caractère de la couche |
|------------------------|---|
| PBR < 1 | Couche non couvrante, poreuse |
| $1 < PBR <\approx 1,5$ | Couche couvrante et compacte |
| $PBR > \approx 1,5$ | Couche initialement couvrante et compacte, puis fissurée et poreuse |

Enfin, on parle d'oxyde protecteur lorsque l'oxyde constitue une "barrière" entre l'atmosphère oxydante et la surface du matériau oxydé. Les réactants de la réaction d'oxydation (Équation (1.1)) doivent alors diffuser à travers la couche d'oxyde pour que la réaction d'oxydation ait lieu. Ainsi, plus la quantité de défauts ponctuels dans l'oxyde est élevée et plus le coefficient de diffusion du défaut majoritaire est grand, moins l'oxyde est protecteur. Si une couche d'oxyde continue vient à se rompre, l'oxygène gazeux pourra alors atteindre directement la surface du métal et un nouvel oxyde se formera, pouvant conduire à une oxydation "catastrophique"⁴ si le phénomène de rupture de couche – oxydation se reproduit plusieurs fois. Les oxydes les plus protecteurs sont l'alumine (Al₂O₃), la silice (SiO₂) et la chromine (Cr₂O₃) dans cet ordre [15].

Oxyde monocouche

Nous appelons ici **oxyde monocouche** toutes les couches d'oxyde formées d'un unique produit de la réaction d'oxydation (Équation (1.1)). C'est le cas, entre autre, de l'oxyde de nickel (NiO) à la surface de Ni, de l'oxyde de zinc (ZnO) à la surface de Zn, de Al_2O_3 à la surface de Al et de Cr_2O_3 à la surface de Cr, dans les conditions de température et de pression les plus courantes [12]. En revanche, malgré la formation d'un oxyde monocouche, l'oxyde n'est pas forcement homogène.

Prenons pour exemple l'oxyde de nickel NiO à la surface de Ni, très largement étudie [10, 11, 17], qui peut avoir une morphologie composée de plusieurs types d'oxydes parmi ceux présentés ci-dessus (compact et poreux). En effet, à la surface du nickel de haute pureté, il se forme une couche externe compacte et uniforme de NiO. Mais lorsque le nickel contient une faible concentration d'impuretés (à partir de 0,1% [12]), il est observé un oxyde compact NiO à l'extérieur et un oxyde poreux NiO au contact du métal.

Le mécanisme proposé pour expliquer la formation d'une telle couche suppose que la croissance rapide de l'oxyde de nickel conduit à son décollement au niveau l'interface métal/oxyde, suite à des phénomènes de flambement de la couche initiale compacte induits par des contraintes de compression et une plasticité insuffisante de l'oxyde [18]. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration en impuretés est élevée, ce qui augmente la concentration en lacunes cationiques et par conséquent la mobilité des ions nickel dans l'oxyde, et accélère la croissance de l'oxyde [19]. Après décollement de l'oxyde compact de la surface du métal, l'activité

^{4.} Succession d'une période de corrosion en régime protecteur et une période de corrosion très rapide (breakaway oxidation en anglais) [15].

et la pression partielle de l'oxygène au niveau de la surface interne de l'oxyde augmente, jusqu'au "détachement" sous forme gazeuse de l'oxygène. Celui-ci va ensuite diffuser à travers l'espace intermédiaire pour former un nouvel oxyde qui croît en formant une couche poreuse. La mobilité de l'oxygène gazeux à travers les pores et les espaces libres n'empêche pas la mobilité des cations métalliques dans l'oxyde formé; les deux morphologies d'oxyde continuent ainsi de se développer [12]. Le schéma de la Figure 1.2 illustre ce phénomène de croissance d'oxyde monocouche non-uniforme.



Figure 1.2 – Mécanismes de formation d'un oxyde MO "monocouche" composé de deux morphologies différentes suite au décollement à l'interface métal/oxyde : compact en surface ; poreux en sous-couche. Il est remarqué que les pores sont essentiellement présents le long des joints de grains qui favorisent la mobilité ionique [12].

Cas particulier : Oxydation du chrome

L'oxyde de chrome figure parmi les oxydes les plus protecteurs et les plus utilisés pour cette propriété [20]. En effet, l'alumine et la chromine constituent la majorité des oxydes protecteurs à la surface des alliages, SiO₂ n'étant jamais utilisée comme oxyde protecteur monocouche [15]. Par conséquent, grâce à sa forte affinité avec l'oxygène, le chrome est un élément d'alliage de choix pour élaborer des aciers inoxydables à haute température ou des alliages réfractaires; ce sont les alliages chrominoformeurs. Pour comprendre le comportement de cette couche de chromine, l'étude de l'oxydation du chrome pur est l'approche la plus simple.

En effet, le chrome pur s'oxyde en général en formant une monocouche compacte de chromine Cr_2O_3 [12]. Cette couche joue un rôle protecteur face à l'oxydation en formant une barrière entre l'atmosphère oxydante et la surface du chrome. En revanche, suivant les conditions de température et de pression partielle en oxygène de l'environnement oxydant, cette couche peut se dégrader, ce qui affecte son caractère protecteur. Les deux altérations de la couche de chromine les plus importantes sont la volatilisation de l'oxyde (cf. Partie 2.4.4 traitant de la cinétique paralinéaire de formation de la chromine) et le flambement de la couche d'oxyde suite au développement de contraintes de compression trop importantes (exemple ci-après). Au cours de sa formation, la couche de chromine peut donc présenter un flambement à cause des contraintes de compression développées dans l'oxyde. La Figure 1.3 illustre ce phénomène observé et étudié par Caplan et Sproule [21] pour des températures comprises entre 980 et 1200 °C sous 1 atm O₂. L'état de surface du substrat joue alors un rôle important sur la microstructure de l'oxyde, la vitesse de croissance de l'oxyde et, par conséquent, sur la valeur des contraintes dans l'oxyde. En effet, plus l'état de surface est poli, plus l'oxyde formé est polycristallin et épais. La présence de chemins de diffusion préférentielle, comme les joints de grains, pour le chrome dans l'oxyde (mécanismes détaillés dans la Partie 2.2) permet une croissance plus rapide, ce qui accroît la concentration de contraintes. De plus, ces défauts microstructuraux permettent une diffusion anionique de l'oxygène dans l'oxyde de l'ordre de 1% de la diffusion ionique dans la couche d'oxyde, ce qui induit des contraintes de compression supplémentaires au niveau de l'interface métal/oxyde et conduit au décollement de l'oxyde.



Figure 1.3 – Schématisation du flambement de la couche de chromine à la surface du chrome lorsque les contraintes de compression dans l'oxyde sont importantes [12].



Figure 1.4 – Multifeuillets de chromine formés à la surface du chrome oxydé pendant 21 h à 1090°C sous 1 atm O_2 ; morphologie obtenue sur une surface électropolie après flambement et décollement de la couche d'oxyde, rupture consécutive du film protecteur, puis ré-oxydations successives à la surface de Cr [21].

La couche de chromine non cohésive avec le substrat reste cependant compacte et protectrice tant que le film reste intacte. En revanche, la rupture du film d'oxyde permet à la surface métallique de s'oxyder à nouveau, et la croissance de l'oxyde peut suivre le même phénomène de flambement. Ceci conduit, dans le pire des cas, à un oxyde composé de multifeuillets de chromine comme le montre la Figure 1.4.

Oxyde multicouche

Par opposition aux oxydes monocouches définis ci-dessus, nous parlons ici d'**oxyde multicouche** lorsque le produit de la réaction d'oxydation n'est pas unique; c'est notamment le cas des oxydes formés à la surface du fer, du cobalt et du cuivre [12]. La formation des oxydes multicouches à la surface des métaux purs a été étudiée par Yurek *et al.* [22], qui ont énoncé une théorie pour prévoir l'épaisseur des différentes couches formées. L'oxydation du fer, très étudiée car le fer est très largement utilisé dans les aciers et autres alliages courants pour ses propriétés mécaniques, est prise en exemple. À la surface de Fe, il se forme à haute température dans l'air un oxyde multicouche composé de wustite (FeO), de magnétite (Fe₃O₄) et d'hématite (Fe₂O₃). La wustite n'est observée qu'à des températures supérieures à 570 °C. En dessous de cette température, l'oxyde de fer est un bi-couche composé de Fe₃O₄ au contact du métal et de Fe₂O₃ à la surface. Au dessus de 570 °C, une couche supplémentaire de FeO se place entre la couche de magnétite et le métal. Plus la température est élevée, plus l'oxyde est épais et composé majoritairement de wustite. Par ailleurs, la forte épaisseur d'oxyde conduit généralement à son décollement au niveau de l'interface métal/oxyde et à la formation supplémentaire de FeO poreux. Les mécanismes de formation de l'oxyde de fer multicouche suivent la théorie de Yurek *et al.* [23]; le détail de ces mécanismes est décrit par Birks *et al.* [12].

Plus succinctement, dans le cas du cuivre, il se forme une monocouche d'oxyde de cuivre (I) (Cu₂O) pour des pressions partielles en oxygène faibles, alors qu'une deuxième couche d'oxyde de cuivre (II) (CuO) est observée lorsque la pression en oxygène est élevée [24]. Les mécanismes de formation de l'oxyde de cuivre multicouche suivent également la théorie de Yurek *et al.* [25].

Oxydation interne

Par opposition à l'oxydation externe et à la formation en surface de l'oxyde, lorsque la solubilité de l'oxygène dans le métal est importante, on observe la formation de précipités d'oxyde au cœur du métal; on parle alors d'**oxydation interne**. Une dispersion régulière des précipités d'oxyde dans le substrat correspond à une oxydation intragranulaire, alors qu'une formation suivant les joints de grains du substrat depuis la surface du matériau correspond à une oxydation intergranulaire [2,26]. L'oxydation interne [12,27] n'est pas plus détaillée ici car elle sort du cadre de notre étude.

Par ailleurs, il est rare que le type d'oxydation soit complètement interne, mais plutôt combinée à la formation d'une couche externe. Ce type d'oxyde est couramment observé lors de l'oxydation du titane ou du zirconium à haute température [28].

1.1.2 Oxydation des alliages

L'utilisation d'alliages est généralement préférée à l'utilisation de métaux purs afin d'améliorer les propriétés du matériau (propriétés mécaniques, résistance à la corrosion...). Dans des conditions d'utilisation à haute température, certains éléments d'alliage, comme le chrome ou l'aluminium, s'oxydent préférentiellement pour former une couche protectrice à la surface du matériau. Le fer sera quant à lui utilisé pour son prix peu élevé et, allié au carbone sous forme d'acier, pour ses bonnes propriétés mécaniques. La présence de différents éléments chimiques rend alors l'oxydation des alliages plus complexe.

Il n'existe pas de théorie générale sur l'oxydation des alliages car leurs comportements face à l'oxydation sont très différents en fonction des compositions. Les alliages sont souvent étudiés individuellement et la littérature sur le sujet est très vaste [12, 27, 28]. Les différents types d'oxyde décrits précédemment à la surface des métaux purs sont également observés à la surface des alliages : oxydes compact ou poreux, monocouche ou multicouche. En revanche, les oxydes formés à la surface des alliages sont généralement plus complexes. Il peut y avoir formation d'un oxyde monocouche mais, dans de nombreux cas, on observe des oxydes multicouches composés des différents éléments métalliques présents dans l'alliage et ces couches peuvent parfois être solubles entre elles. Les oxydes formés à haute température dépendent alors principalement de [15] :

- l'oxydation sélective d'un élément de l'alliage, qui conduira à la formation d'un oxyde monocouche;
- la capacité protectrice de la couche d'oxyde, qui réduira la probabilité de formation d'oxydes multicouches ou préviendra d'une oxydation catastrophique de l'alliage;
- la formation externe ou interne de l'oxyde en fonction de la solubilité de l'oxygène dans l'alliage.

Oxydation sélective

L'oxydation sélective d'un alliage correspond à une plus grande affinité d'un élément d'addition à réagir avec l'oxygène que les autres constituants. C'est plus particulièrement le cas des alliages binaires à base d'un métal noble (Pt, Ag ou Au) qui ne forme pas d'oxyde dans des conditions normales, alliés à un élément réactif qui lui s'oxyde facilement [27].

En première approximation, les **diagrammes pression-température** de stabilité des systèmes métal-oxyde permettent de déterminer quel élément d'alliage s'oxydera sélectivement par rapport aux autres. Ces diagrammes représentent l'équilibre du système métal-oxyde en fonction de la température T et de la pression partielle en oxygène p_{O_2} dans le gaz oxydant. Au-dessus ou au-dessous de cet équilibre, seul l'une ou l'autre des phases solides du système est stable en présence du gaz. La Figure 1.5 présente les systèmes métal-oxydes les plus couramment rencontrés en oxydation à haute température [15]. En exemple, les lignes épaisses représentent les conditions d'équilibre dans le cas des oxydes de fer. En-dessous d'une certaines pression partielle en oxygène, seul Fe est stable et aucun oxyde ne se forme. Au-dessus de cette limite, plusieurs oxydes de fer sont susceptibles de se former en fonction de p_{O_2} et T. Enfin, on remarque que la température doit être suffisamment élevée pour que FeO se forme.

Pour analyser l'oxydation sélective des éléments d'alliages, les diagrammes pressiontempérature superposés permettent de renseigner sur le pouvoir réducteur des différents métaux [15]. Ainsi, le chrome est beaucoup plus réducteur que le fer; en d'autres termes, la chromine est beaucoup plus stable que les oxydes de fer et le chrome est susceptible de s'oxyder sélectivement par rapport au fer. Pour certains alliages comme Ti-Al, la différence de stabilité des oxydes est faible et il est difficile de prédire l'oxydation sélective d'un élément par rapport à l'autre.

L'affinité des différents éléments d'alliages avec l'oxygène et la stabilité des oxydes formés peut également être donnée par les **diagrammes d'Ellingham-Richardson** [29]. Ces diagrammes représentent, entre autres, l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde ΔG^0 en fonction de la température. L'enthalpie libre est exprimée en



Figure 1.5 – Diagramme pression-température de stabilité de différents systèmes métaloxyde rencontrés en oxydation à haute température [15].

 $kJ.mol_{O_2}^{-1}$ et permet ainsi une comparaison directe de la stabilité des oxydes formés : plus l'enthalpie libre standard de formation est faible, plus l'oxyde est stable.

En conséquence, l'oxydation sélective d'un élément de l'alliage conduit à un appauvrissement de cet élément dans le substrat. Ainsi, l'étude des mécanismes d'oxydation de ces alliages nécessite de considérer la diffusion des espèces métalliques dans l'alliage; ceci est développé dans la Partie 2.3.

Oxydation des alliages binaires

La morphologie des oxydes qui peuvent se former pendant l'oxydation à haute température d'un alliage binaire AB, où B représente l'élément d'addition susceptible de s'oxyder préférentiellement, sont décrits par Galerie et Antoni dans le schéma de la Figure 1.6 [15].

L'oxyde formé à la surface d'un alliage binaire peut donc être de morphologie variée en fonction des grandeurs thermodynamiques et cinétiques relatives à l'alliage AB, ses éléments constitutifs et aux oxydes possibles (BO, AO ou encore ABO_2). On retrouve les différents oxydes décrits à la surface des métaux purs dans la Partie 1.1.1 : oxyde externe, oxyde interne, oxyde multicouche; et la formation possibles d'oxydes mixtes : oxyde double ABO_2 , solution solide (A,B)O. Par extension, l'oxydation des alliages ayant plus d'un élément d'addition est alors d'autant plus complexe qu'il y a d'éléments d'alliages et d'oxydes possibles.



A élément constituant de l'alliage B élément d'addition

Figure 1.6 – Représentation des différentes morphologies d'oxydes possibles lors de l'oxydation à haute température d'un alliage binaire AB où l'élément B est l'élément d'addition [15]. La morphologie étudiée dans cette thèse est encadrée en rouge.

L'oxydation sélective et entièrement externe de l'élément B à la surface de l'alliage correspond au cas étudié dans cette thèse (encadré rouge sur le schéma de la Figure 1.6). On remarque que ce cas peut également correspondre à un alliage constitué de plus de deux éléments mais n'ayant qu'un seul élément qui s'oxyde sélectivement par rapport aux autres.

Cas particulier : Oxydation de l'alliage binaire nickel-chrome

L'oxydation de l'alliage binaire Ni-Cr [12, 27, 30], composé de deux éléments susceptibles de s'oxyder, est un bon exemple de la complexité rencontrée lors de l'oxydation des alliages. D'après le diagramme pression-température de la Figure 1.5, le chrome s'oxyde sélectivement par rapport au nickel si la pression partielle en oxygène est inférieure au minimum nécessaire pour former l'oxyde de nickel. Au dessus de cette p_{O_2} minimum, les deux éléments sont susceptibles de s'oxyder et l'oxyde peut présenter les morphologies schématisées dans la branche de droite de la Figure 1.6.

Une coupe isotherme du diagramme ternaire "alliage binaire – oxygène" Ni-Cr-O [31], présenté Figure 1.7, permet de connaître les composés susceptibles de se former à la surface de Ni-Cr. Dans l'hypothèse d'un équilibre local à 1000 °C, le diagramme ternaire étant invariant dans le temps, les oxydes simples NiO et Cr_2O_3 , ainsi qu'un oxyde de structure spinelle Ni Cr_2O_4 peuvent exister. Ceci indique que les 3 oxydes peuvent coexister à $p_{O_2} = 1$ atm, sous forme d'oxyde interne et/ou d'oxyde externe multicouche, parfois complexe en fonction de la composition de l'alliage Ni-Cr [12]. Les conditions de l'atmosphère oxydante seules n'informent cependant pas sur la morphologie finale.



Figure 1.7 – Coupe isotherme à 1000°C du diagramme ternaire "binaire-oxygène" Ni-Cr-O [31].

En connaissant la composition de l'alliage, une analyse du "chemin de diffusion" sur la coupe du diagramme ternaire permet de donner les différentes phases effectivement présentes à la surface de l'alliage binaire oxydé (sur la Figure 1.7, pour un alliage Ni-Cr de composition A, le "chemin de diffusion" correspond à la ligne discontinue AO). Il est remarqué, d'après ce diagramme, que tous les alliages Ni-Cr ayant une teneur $N_{Cr} \ge 0,03$ doivent former l'oxyde protecteur Cr₂O₃ à 1000 °C. En réalité, une teneur minimale de 10-20% est nécessaire pour assurer la formation de Cr₂O₃ [27, 28, 30]. En effet, lors de l'oxydation sélective du chrome dans l'alliage, celui-ci est fortement appauvri à la surface de l'alliage est n'est plus présent en quantité nécessaire pour former la chromine; il y a alors changement de régime d'oxydation [12]. Il est donc important de connaître la teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation afin de prévoir la morphologie de l'oxyde en surface de Ni-Cr.

1.2 Modification des propriétés du substrat

Le phénomène d'oxydation étant une réaction chimique entre le matériau métallique et l'oxygène présent dans l'atmosphère oxydante, il a pour conséquence première de modifier la composition chimique en surface des alliages, sur une profondeur plus ou moins élevée. Les propriétés physico-chimiques et, par conséquent, les propriétés mécaniques initiales du matériau sont donc généralement localement modifiées. En outre, l'oxyde formé en surface est un nouveau composé plus ou moins adhérent à l'alliage dont le comportement mécanique influence celui du substrat.

1.2.1 Évolution de la composition chimique

L'effet de l'oxydation sur la concentration des éléments d'alliages dans le substrat est tout d'abord un appauvrissement des éléments oxydables, qui s'oxydent sélectivement par rapport aux autres. Cet appauvrissement est illustré en rouge sur la Figure 1.8 pour l'oxydation d'un alliage binaire AB dont l'élément B s'oxyde préférentiellement. Les éléments B diffusent vers l'oxyde pour y réagir avec l'oxygène, formant un flux d'éléments oxydables vers l'interface alliage/oxyde. Suite à l'enrichissement des autres éléments dans le substrat, ces derniers "rétro-diffusent" vers l'intérieur de l'alliage.



Figure 1.8 – Représentation de l'évolution de la composition chimique du substrat lors de l'oxydation sélective de l'élément B dans l'alliage AB : appauvrissement de la surface de l'alliage en élément oxydable B (profil rouge), diffusion de l'élément B vers l'oxyde et diffusion de l'élément A et des lacunes V vers l'intérieur de l'alliage.

La migration des éléments métalliques dans les solutions solides s'effectue majoritairement par diffusion lacunaire [32] (détail dans la Partie 2.3). Des lacunes peuvent être injectées à l'interface alliage/oxyde dans le substrat lorsque les éléments oxydables sont ionisés dans l'oxyde [33–35]. Près de l'interface, le flux des éléments oxydables B vers l'oxyde étant généralement supérieur au flux inverse des éléments non-oxydables A, il en résulte un flux de lacunes V vers l'intérieur de l'alliage au cours de l'oxydation. Plus loin de l'interface alliage/oxyde dans la profondeur de l'alliage, les flux des constituants de l'alliage peuvent s'équilibrer ; lorsque la concentration en lacunes devient trop importante, on observe la formation de cavités jouant le rôle de puits lacunaires, également appelées porosités de Kirkendall [36].

En conséquence, l'appauvrissement en élément oxydable et le changement de composition chimique du substrat conduisent obligatoirement aux modifications des propriétés physico-chimiques en surface de l'alliage.

1.2.2 Évolution des propriétés mécaniques

La formation d'un nouveau composé en surface du matériau et l'évolution de la concentration des éléments dans le substrat induits par l'oxydation conduisent à une modification des propriétés mécaniques du matériau oxydé [37]. D'une part, l'oxyde en surface subit des contraintes mécaniques lors de sa formation et induit, en l'absence de sollicitations extérieures, des contraintes à la surface de l'alliage. D'autre part, le changement de composition chimique locale de l'alliage modifie son comportement mécanique face aux sollicitations extérieures. Les différents mécanismes à l'origine des contraintes lors de l'oxydation sont détaillés par Birks *et al.* [12] ; les contraintes induites par la différence de volume entre l'oxyde et le métal duquel est formé l'oxyde, et celles induites par les changements de compositions dans l'alliage sont plus particulièrement décrites ci-dessous.

Lors de l'oxydation d'un alliage, il se développe des contraintes internes dans l'oxyde, qui peuvent conduire à la formation de porosités à l'interface alliage/oxyde et à son décollement. Au niveau de l'interface alliage/oxyde, des contraintes de compression dans l'oxyde induisent des contraintes de traction dans le substrat. Ainsi, l'état de contrainte dans l'oxyde permet de connaître l'état des sollicitations internes dans les deux phases. Young fait remarquer l'importance de séparer les contraintes induites en deux catégories [27] : les contraintes développées pendant l'oxydation et celles développées pendant les changements de température. Considérons ici uniquement les contraintes développées pendant l'oxydation.

La différence de volume entre le métal oxydé et le métal qui est consommé de l'alliage est une première source de contrainte si l'expansion de l'oxyde est limitée par sa géométrie [38]. Le coefficient de Pilling et Bedworth *PBR* (rapport des volumes des mailles élémentaires de l'oxyde par celui du métal, Équation (1.2)) permet de comprendre la présence de contraintes de traction ou de compression dans la couche d'oxyde. En effet, Pilling et Bedworth [16] ont montré, pour les métaux purs dont l'oxyde croit au niveau de l'interface métal/oxyde par diffusion anionique de l'oxygène, que si *PBR* > 1, l'oxyde formé se retrouve sous contraintes de compression, alors que si *PBR* < 1, l'oxyde se retrouve sous contraintes de traction et peut être discontinu (les coefficients *PBR* des couples oxyde/métal les plus courants sont donnés dans le Tableau 1.2 [15]). Par ailleurs, dans le cas où l'oxyde se forme à l'extérieur au niveau de l'interface oxyde/gaz non-contrainte par diffusion cationique, aucune contrainte de croissance n'est induite dans l'oxyde même si *PBR* > 1 [27].

Tableau 1.2 – Coefficient de Pilling et Bedworth pour quelques systèmes oxyde/métal [15].

| MgO/Mg | $\rm ZrO_2/\rm Zr$ | NiO/Ni | ${\bf FeO}/{\bf Fe}$ | ${\rm TiO_2/Ti}$ | $\mathrm{Cr_2O_3/Cr}$ |
|--------|--------------------|----------|----------------------|------------------|-----------------------|
| 0,81 | 1,49 | $1,\!65$ | 1,70 | 1,74 | $2,\!07$ |

La déformation de l'oxyde ε_{ox} , lors de la croissance de l'oxyde à l'interface avec le substrat peut s'exprimer en fonction du coefficient de Pilling et Bedworth (Équation (1.2)) :

$$\varepsilon_{ox} = PBR^{1/3} - 1 \tag{1.3}$$

Si l'oxyde a un comportement purement élastique, les contraintes de croissance dans l'oxyde sont généralement exprimées [27] :

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \varepsilon_{ox} \tag{1.4}$$

où E_{ox} est le module d'Young et ν_{ox} le coefficient de Poisson de l'oxyde.

Le niveau de contrainte donné par ces équations est une première approximation, mais ne s'applique qu'au cas limite où la formation de l'oxyde s'effectue entièrement au niveau de l'interface métal/oxyde; croissance anionique de l'oxyde (détails dans la Partie 2.2). En réalité, le niveau de contrainte dans l'oxyde n'est jamais aussi élevé que celui donné par l'Équation (1.4) [27]. En effet, peu d'oxydes ont une croissance purement anionique; il faut considérer un double mécanisme de diffusion dans l'oxyde, anionique et cationique, pour le calcul des contraintes [39]. Ainsi, la contrainte dans l'oxyde varie en fonction des paramètres qui affectent le transport dans l'oxyde : T, p_{O_2} , taille des grains dans l'oxyde pour prendre en compte la diffusion intergranulaire, et l'état de surface du matériau oxydé [28]. On notera également qu'à la température d'oxydation, l'oxyde présente généralement un comportement viscoplastique qui conduit au relâchement des contraintes de croissance [40].

L'évolution de la concentration du substrat suite à l'oxydation sélective de certains éléments d'alliage (cf. Partie 1.2.1) peut conduire à des changements de volume du substrat. Ainsi, les déformations induites dans l'alliage par la différence de volume élémentaire des éléments d'alliage sont transmises à l'oxyde tant que la couche d'oxyde est intacte et parfaitement adhérente. Mais la plupart du temps, les contraintes induites par les changements de volume dans l'alliage sont négligeables devant celles induites par l'oxyde lors de sa croissance [27]. Le changement de composition chimique du substrat modifie en revanche les propriétés mécaniques locales de l'alliage et son comportement sous sollicitations mécaniques extérieures. La prévision de l'appauvrissement du substrat est donc importante pour anticiper ces changements de propriétés mécaniques.

Remarque : Les méthodes les plus efficaces pour déterminer les contraintes induites par l'oxydation sont celles basées sur les mesures de déformation qui permettent d'évaluer directement les contraintes, généralement au sein de l'oxyde, comme la diffraction des Rayons X (DRX) [41]. Les essais mécaniques ne sont pas très adaptés pour mesurer les déformations induites par l'oxydation car les épaisseurs mises en jeu sont trop fines [12].

1.3 Méthodes expérimentales pour l'étude de l'oxydation

L'étude de l'oxydation à haute température des métaux et alliages est la combinaison d'analyses expérimentales des produits de l'oxydation et de l'étude de la cinétique de croissance de l'oxyde [12]. Ces analyses permettent la compréhension et la modélisation des mécanismes d'oxydation. Une brève description des méthodes d'investigation les plus courantes dans l'étude de l'oxydation des matériaux métalliques est effectuée ici, en se concentrant sur leurs échelles d'analyses, et leurs avantages et inconvénients.

L'expérience d'oxydation la plus simple à mettre en œuvre consiste à placer un échantillon du matériau à étudier dans un four à température et atmosphère contrôlées, puis à le sortir une fois oxydé pour l'analyser grâce aux méthodes décrites ci-dessous. Cette expérience permet d'analyser aussi bien la cinétique d'oxydation que les produits de l'oxydation.

1.3.1 Mesure de la cinétique d'oxydation

La première étape de l'étude de l'oxydation d'un matériau est généralement la mesure de sa cinétique d'oxydation.

Méthodes discontinues de mesure de cinétique : Après sortie du matériau oxydé du four dans l'expérience décrite ci-dessus, il est possible de calculer la quantité de métal consommé lors de la formation d'oxyde en mesurant, après retrait de l'oxyde, la perte de masse ou l'épaisseur résiduelle du métal ou alliage. Si l'oxyde est très adhérent, il est possible de calculer la quantité d'oxyde formé en mesurant le gain de masse de l'échantillon ou l'épaisseur de l'oxyde après coupe métallographique et analyse par microscopie optique. Ces analyses ont l'avantage d'utiliser des techniques communes et faciles à mettre en œuvre, mais nécessitent plusieurs échantillons ayant subis différentes durées d'oxydation afin d'obtenir la cinétique d'oxydation du matériau. Le principal inconvénient de ces méthodes discontinues est que deux échantillons de même nature ne s'oxydent jamais exactement de la même manière, et n'ont donc pas exactement la même cinétique d'oxydation.

Méthodes continues de mesure de cinétique : Un suivi continu de l'oxygène consommé lors de l'oxydation, en maintenant une pression constante dans l'enceinte du four et en mesurant le débit de gaz injecté, permet une acquisition de la cinétique d'oxydation du matériau étudié. En revanche, ceci ne fonctionne bien que lorsque l'atmosphère oxydante est un gaz pur, car la composition d'une atmosphère composée est modifiée au cours de l'oxydation. Pour un suivi continu et plus précis de l'oxydation, il est possible d'utiliser une thermo-balance [12] au lieu d'utiliser un simple four. Cet appareil est très sensible et permet la mesure du gain de masse de l'échantillon au cours de l'oxydation, appelée analyse thermo-gravimétrique (ATG). C'est une méthode très courante qui permet de modéliser directement les cinétiques d'oxydation des métaux et alliages [42].

1.3.2 Analyse des produits de la réaction d'oxydation

L'étude des produits de la réaction d'oxydation permet ensuite d'analyser les processus d'oxydation qui conduisent à la cinétique d'oxydation observée.

Analyse en surface de l'oxyde : Les études en surface de l'oxyde permettent une analyse directe, sans préparation métallographique et sont souvent non destructives. L'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la nature extérieure de l'oxyde : compacte, nodulaire ou fissurée; et une analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la structure cristallographique permet de déterminer et identifier les phases formées dans l'oxyde. La composition ne peut, quant à elle, être déterminée de manière non destructive qu'en extrême surface de l'oxyde, ce qui apporte peu d'information si l'on dépasse l'étude des couches minces. Pour mesurer la composition chimique de l'oxyde dans sa profondeur, il faut effectuer des analyses après abrasion ionique successive ou par spectroscopie à décharge luminescente.

La spectroscopie à décharge luminescente (SDL) consiste à analyser les atomes arrachés à la surface par bombardement ionique; c'est la technique d'analyse chimique la plus simple à mettre en œuvre. Du fait de l'arrachement successif de l'oxyde, la résolution en profondeur se dégrade au cours de l'analyse à cause de la rugosité du cratère. Cette méthode d'analyse chimique est précise quantitativement mais a une résolution spatiale assez faible (les caractéristiques techniques principales des méthodes d'analyses sont données dans le Tableau 1.3). Pour une étude chimique plus poussée, elle est souvent complétée avec les analyses chimiques plus sophistiquées décrites ci-dessous.

La spectrométrie d'ions rétrodiffusés lents (ISS), la spectrométrie d'ions rétrodiffusés rapides de Rutheford (RBS) et la spectrométrie d'ions secondaires (SIMS) sont des techniques in situ qui permettent, suite à l'abrasion par flux ionique de la surface de l'oxyde, de réaliser des profils de concentration en profondeur grâce aux mesures de spectrométrie des ions arrachés. Ces analyses chimiques ont une excellente précision quantitative et sont également très utilisées pour réaliser des cartes de composition chimique.

Ainsi, les analyses en surface de l'oxyde ne permettent pas d'étudier la morphologie des couches d'oxydes épaisses supérieures à quelques µm mais permettent de tracer des profils de concentration en profondeur sans grande préparation métallographique. La quantification des phases présentes n'est en revanche précise que pour des oxydes homogènes sur toute la surface d'analyse qui est généralement assez large.

Analyse en coupe de l'oxyde : Une coupe de l'oxyde, analysée après préparation métallographique, permet d'observer la morphologie, la microstructure et la composition de l'oxyde avec une grande précision. De la microscopie optique la plus simple à la microscopie la plus fine par MEB ou microscope électronique à transmission (MET) après amincissement, la morphologie des différentes couches d'oxydes peuvent être étudiées avec précision. De nombreuses techniques d'analyse de surface permettent également d'effectuer des analyses chimiques plus ou moins quantitatives : EDX, XPS, AES, SIMS...

L'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS ou EDX), qui peut s'effectuer à l'intérieur d'un MEB, ou d'un MET pour des analyses plus fines, est une analyse chimique très courante qui permet de tracer les profils de concentration des

| Méthode | Analyse | Surface d'analyse | Résolution spatiale | Profondeur d'analyse | Résolution en profondeur | Quantification |
|---|---|---|--------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| MEB : Microscope élec- tronique à balayage | Imagerie de surface de l'oxyde | | $\approx 30\mathrm{nm}$ | | | T |
| MET : Microscope élec- tronique à transmission | Microstructure de l'oxyde | | à l'échelle du nm | | | ı |
| DRX : Diffraction des rayons X (classiques et aux angles rasants) | Structure cristalline de l'oxyde | | | 0,1 à 10 µm | | ı |
| SDL : Spectroscopie à dé- charge luminescente | Profils de concentrations en profondeur | | 2 mm mini. en surface | jusqu'à 150 µm | nm en surface, µm en profondeur | jusqu'à quelques dizaines de ppm |
| Abrasion par flux ionique + ISS, RBS, SIMS : Spectroscopie d'ions | Profils de concentration en profondeur, Carte de composition en surface | $10~{ m \mu m^2}$ | | | $\approx 5\mathrm{nm}$ | jusqu'à 10 ppb |
| EDS ou EDX : Analyse dispersive en énergie des rayons X | Profils de concentration en surface | $\begin{array}{l} \mathrm{MEB}: \varnothing \ 1 \ \mathrm{\hat{a}} \\ 2 \ \mathrm{\mu m}, \ \mathrm{MET}: \varnothing \\ 1 \ \mathrm{\hat{a}} \ 10 \ \mathrm{nm} \end{array}$ | | $\approx 1\mathrm{\mu m}$ | | jusqu'à 1%m |
| XPS : Spectroscopie de photoélectrons | Profils de concentration en surface | $pprox 1\mathrm{mm}^2$ | | | 1 à 10 nm fct. angle d'incidence | jusqu'à $0,1\%m$ |
| AES : Spectroscopie Au- ger | Mesure de concentration en surface | ø 10 à 100 nm | | | de l'ordre du nm | $0,1\%\mathrm{m}$ |

éléments chimiques. Pour obtenir une analyse quantitative plus précise en profondeur que par EDX, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) analyse les électrons éjectés par rayonnement photonique X, et pour obtenir une plus grande précision spatiale que par EDX ou XPS, il faut faire appel à la spectroscopie Auger (AES) dont la source d'excitation est un faisceau électronique [1]. Cette dernière technique analyse les électrons Auger éjectés avec la possibilité de détecter tous les éléments légers, sauf l'hydrogène et l'hélium, en combinant une excellente résolution spatiale et une excellente résolution en profondeur, mais l'analyse quantitative est longue car relativement complexe.

Le Tableau 1.3 reprend les méthodes d'analyses les plus couramment utilisées dans l'étude de l'oxydation. Dans ce tableau sont seulement données les caractéristiques techniques déterminantes dans le choix de la méthode d'analyse.

Ainsi, les analyses en coupe des oxydes sont très utilisées pour étudier puis modéliser les mécanismes d'oxydation, et permettent une quantification précise de la composition des différentes couches formées.

1.3.3 Analyse du régime d'oxydation : formation interne ou externe de l'oxyde

Pour compléter l'analyse de la formation de l'oxyde, l'utilisation de marqueurs placés avant oxydation à la surface du métal ou de l'alliage permet de déterminer le régime d'oxydation. Ces marqueurs sont des éléments nobles (plots d'or par exemple) qui ne diffusent pas dans l'oxyde ou le substrat. Après oxydation, trois cas peuvent se produire : les marqueurs se retrouvent en surface de l'alliage si le mécanisme d'oxydation a été purement anionique et qu'il y a eu formation interne de l'oxyde à l'interface oxyde/métal ou oxyde/alliage, par migration de l'oxygène à travers l'oxyde (à ne pas confondre avec "l'oxydation interne" évoquée précédemment qui consiste en la formation d'oxyde à l'intérieur de l'alliage); les marqueurs se retrouvent à la surface de l'oxyde si le mécanisme a été purement cationique et qu'il y a eu formation externe de l'oxyde au contact avec le gaz par migration du métal à travers l'oxyde; les marqueurs sont observés au sein de l'oxyde, ce qui traduit des mécanismes de formations interne et externe conduisant souvent à un oxyde multicouche ou, du moins, un oxyde composé de différentes morphologies.

Ce dernier cas est le cas du nickel où des marqueurs Pt se retrouvent après oxydation à l'interface entre une couche de NiO "externe" compacte et une couche de NiO "interne" poreuse [18,43,44].

Les analyses décrites ci-dessus permettent donc d'étudier la nature des oxydes formés et de mesurer ou calculer leur cinétique de croissance à la surface des matériaux métalliques. Les analyses thermo-gravimétriques permettent une acquisition précise des cinétiques de croissance des oxydes alors que l'utilisation de plusieurs échantillons oxydés dans un four classique permet une étude de la morphologie et de la composition des oxydes formés à différents temps d'oxydation. Le point le plus délicat de ces expériences d'oxydation correspond aux premiers instants d'oxydation et à la montée en température de l'échantillon, difficiles à contrôler. De plus, il faut savoir qu'un oxyde très fin peut se former à température ambiante avant mise en température, même sous une atmosphère protectrice qui n'est en réalité jamais totalement inerte, et jouer un rôle important dans la suite du processus d'oxydation du matériau. En revanche, pour mettre en évidence les mécanismes de transport lors de la formation de l'oxyde, des expériences supplémentaires utilisant des marqueurs sont nécessaires. Pour analyser les conséquences de l'oxydation sur le substrat, on cherche généralement à mesurer le profil de concentration des différents éléments dans la zone affectée par l'oxydation et, de manière plus précise, la concentration au niveau de l'interface alliage/oxyde. Pour cela, les techniques d'analyses chimiques sont les mêmes que celles décrites dans la partie précédente et le Tableau 1.3.

Par ailleurs, les analyses expérimentales présentées dans cette partie, ainsi que de nombreuses autres analyses non détaillées ici, permettent également de constituer une base de données pour les modèles développés et les simulations numériques des phénomènes au cours de l'oxydation (cinétique d'oxydation, coefficient de diffusion...).

1.4 Conclusion

Les oxydes qui se forment à la surface des matériaux métalliques dépendent de la nature du métal ou de l'alliage, de sa géométrie et de son état de surface, mais également des propriétés environnementales de l'atmosphère oxydante. L'oxydation des métaux et alliages est donc un phénomène complexe qui diffère pour chaque matériau et chaque condition d'utilisation.

Dans ce chapitre ont été présentés les différents types d'oxydes rencontrés, et il a été montré que l'oxydation étant une réaction chimique en surface du matériau, elle affecte aussi bien la composition chimique locale du substrat, que ses propriétés mécaniques. De nombreuses techniques expérimentales permettent d'observer et d'étudier le phénomène d'oxydation à haute température.

L'observation des conséquences de l'oxydation sur les matériaux métalliques n'est en revanche pas suffisante. Il est important de pouvoir prévoir la durée de vie de ces matériaux lors de leur utilisation à haute température. Ainsi, l'identification et l'étude des différentes morphologies d'oxydes et des modifications de propriétés du substrat permettent la compréhension et la modélisation des mécanismes d'oxydation des métaux et alliages.
2 Mécanismes et modèles d'oxydation

Sommaire -

- 2.1 Réaction d'oxydation et germination de l'oxyde
- 2.2 Phénomène de transport dans l'oxyde et réactions aux interfaces
- 2.3 Phénomène de transport dans le substrat
- 2.4 Modélisation des cinétiques de croissance des couches d'oxyde
- 2.5 Modèles d'appauvrissement du substrat
- 2.6 Modèles "complets" d'oxydation
- 2.7 Conclusion

Le chapitre précédent a montré la diversité des oxydes qu'il est possible de rencontrer à la surface des alliages en fonction des conditions d'oxydation. Il est important de pouvoir prévoir dans quelles circonstances apparaîtra tel ou tel type d'oxyde, avec quelle cinétique et quel mécanisme. Ceci permet ensuite un meilleur dimensionnement des matériaux susceptibles de s'oxyder, aussi bien leur design que leur composition, et de déterminer des limites d'utilisation (température et composition de l'atmosphère environnante potentiellement oxydante).

Les mécanismes à l'origine du phénomène d'oxydation sont multiples et dépendent de la composition du métal ou de l'alliage et de la nature de l'atmosphère oxydante. La formation d'un oxyde est un moyen d'atteindre un équilibre thermodynamique en surface d'un métal ou alliage au contact d'une atmosphère oxydante, grâce aux mécanismes de transport des espèces chimiques dans les différents milieux, gaz, oxyde et substrat, aux mécanismes de transferts aux interfaces et aux mécanismes de réactions dans l'oxyde. La compréhension des mécanismes de formation des oxydes et l'identification du ou des processus limitants permettent alors d'expliquer les modifications de propriétés du substrat et de modéliser les cinétiques d'oxydation observées expérimentalement.

L'objectif de cette partie est de décrire brièvement les mécanismes lors des différentes étapes de formation de l'oxyde. Une attention particulière est portée sur les mécanismes de transport et de diffusion dans le substrat. L'analyse de la contribution des différents processus permet alors d'expliquer et de modéliser les principales cinétiques d'oxydation observées. Les modélisations développées dans le contexte de l'oxydation sont donc présentées dans ce chapitre. Dans la suite, les notations de Kröger et Vink [45] sont utilisées pour décrire les défauts ponctuels, présents dans les structures cristallines de l'oxyde et du substrat, qui interviennent dans les mécanismes d'oxydation :

1

- M_M atome M en site M
- M_i atome M en site interstitiel
- N_M impureté N en site M
- V_M lacune en site M
- V_i lacune en site interstitiel

 $Exemple: V_{Ni}'' = lacune \ sur \ un \ site \ Ni^{2+}$

2.1 Réaction d'oxydation et germination de l'oxyde

Si l'on considère la réaction globale d'oxydation 1 :

$$xM(s) + \frac{y}{2}O_2(g) = M_xO_y(s)$$
 (2.1)

où M est un métal pur ou un élément oxydable d'un alliage, l'oxyde solide, produit de la réaction d'oxydation, se place entre le métal solide, ou l'alliage, et l'atmosphère oxydante gazeuse (cf. Figure 1.1).

La première étape de formation d'une couche d'oxyde externe est alors la germination de l'oxyde en surface du métal ou de l'alliage [15]. En effet, juste après le contact de l'oxygène avec la surface métallique idéalement propre, il y a dissociation ² et adsorption ³ de l'oxygène [12] :

$$O_2(g) \longrightarrow 2O(ad)$$
 (2.2)

puis s'ensuivent la chimisorption ⁴ et la ionisation ⁵ des éléments adsorbés pour donner les anions oxygènes qui réagissent avec les cations métalliques [12]:

$$O(ad) \longrightarrow O^{-}(chim) + h^{\bullet}$$
 (2.3)

$$O^{-}(chim) \longrightarrow O^{2-} + h^{\bullet}$$
 (2.4)

Du côté du métal ou de l'alliage, les éléments oxydables sont ionisés avant de pouvoir former l'oxyde. Dans le cas d'un élément métallique M se ionisant en cation divalent :

$$M \longrightarrow M^{2+} + 2e^{-} \tag{2.5}$$

Après réaction d'oxydation, qui est donc une réaction d'oxydoréduction, il se forme en surface du métal ou de l'alliage des germes d'oxyde qui croissent de manière bidimensionnelle. En effet, leur croissance est majoritairement latérale, jusqu'à former une couche de germination de quelques mono-couches d'oxyde [46]. Cette couche est plus ou moins compacte et son caractère protecteur dépend essentiellement de la nature et de l'orientation cristalline des germes initiaux [15], eux-mêmes dépendant de l'état de surface. L'étape de germination est considérée terminée lorsque la totalité de la surface du métal ou de l'alliage est recouverte. Les mécanismes de migrations des espèces dans l'oxyde doivent alors être considérés.

- e' électron sur la bande de conduction
- h• trou sur la bande de valence
 - charge négative
 - charge positive

^{1. (}s)=état solide; (g)=état gazeux.

^{2.} Séparation d'atomes formant une molécule.

^{3.} Fixation d'atomes gazeux sur une surface solide (inverse de la désorption); (ad)=adatome.

^{4.} Adsorption chimique accompagnée d'une modification de la répartition des charges électroniques (souvent irréversible); (chim)=atome "chimisorbé".

^{5.} Retrait ou ajout de charges à un atome.

2.2 Phénomène de transport dans l'oxyde et réactions aux interfaces

La couche de germination forme une "barrière" qui sépare l'atmosphère oxydante de la surface du métal ou de l'alliage. Pour que cette couche externe d'oxyde puisse continuer à croître, autrement dit pour que la réaction d'oxydation (Équation (2.1)) puisse se produire, un ou les deux réactants doivent pénétrer dans l'oxyde et leur migration à travers l'oxyde est nécessaire; le transport des espèces chimiques est donc le lien entre les réactions aux interfaces grâce auxquelles les réactants pénètrent dans l'oxyde. Ces deux processus, réaction et transport, s'effectuent plus ou moins rapidement, notamment en fonction de la température. Les mécanismes avec lesquels les réactants pénètrent dans l'oxyde et les mécanismes de transport dans l'oxyde sont donc importants et déterminants dans l'oxydation à haute température.

La pénétration des réactants dans l'oxyde s'effectue généralement par étapes comme décrit dans la partie précédente : adsorption et ionisation. L'oxyde est une solution ionique par nature, alors composé d'ions et d'électrons. Le transport ionique et électrique en son sein est assuré par le déplacement de défauts ponctuels lacunaires ou interstitiels.

Pour la compréhension des mécanismes d'oxydation, la structure exacte des matériaux est simplifiée. Toutes sortes de défauts ponctuels et électroniques sont présents dans l'oxyde [47], mais en fonction du matériau il y a généralement un type de défaut qui prédomine afin de permettre le transport à travers l'oxyde [48, 49]. La diffusion de la matière dans l'oxyde s'effectue grâce au transport des éléments chimiques par les défauts ponctuels.



Figure 2.1 – Réactions aux interfaces et mécanismes de transport dans l'oxyde lors de l'oxydation à haute température : (a) lorsque la diffusion est cationique et (b) lorsque la diffusion est anionique [12].

La Figure 2.1 présente deux cas limites des mécanismes de transport dans la couche d'oxyde et les réactions aux interfaces associées [12]. Si la réaction d'oxydation s'effectue à l'interface gaz/oxyde ("formation externe" de l'oxyde), le métal sous forme ionique doit être transporté à travers l'oxyde vers la surface; on parle alors de diffusion cationique dans l'oxyde ou d'oxydation cationique (Figure 2.1a), ce qui est le cas de NiO compact à haute température [50]. À l'opposé, si la réaction d'oxydation s'effectue à l'interface métal/oxyde ou alliage/oxyde ("formation

interne" de l'oxyde), l'oxygène sous forme ionique doit être transporté vers la surface métallique; on parle dans ce cas de diffusion anionique dans l'oxyde ou d'oxydation anionique (Figure 2.1b), ce qui est le mécanisme de transport majoritaire dans l'alumine Al_2O_3 [51]. Par ailleurs, lorsque l'oxyde formé est multicouche, la mobilité des espèces chimiques est souvent différente dans chaque couche, et lorsque l'oxyde multicouche est formé à la surface d'un alliage, les éléments de l'alliage ont généralement des vitesses de diffusion dans l'oxyde différentes.

Pour expliquer à la fois la migration des ions et des électrons, l'oxyde doit forcément être non-stœchiométrique [12]; c'est-à dire que le rapport entre les éléments métalliques et les éléments non-métalliques n'est pas exactement celui donné par la formule de l'oxyde, même si la couche est électriquement neutre. L'écart à la stœchiométrie est généralement majoritaire dans un des deux sous-réseaux cationique ou anionique [15], soit en ayant un excès ionique dans des sites interstitiels, soit en avant un déficit ionique en formant des lacunes. Pour que la neutralité électrique soit conservée, l'oxyde possède des défauts électroniques qui permettent la conduction électrique : soit les ions voient leur valence modifiée ; soit un excès d'électron est présent sur la bande de conduction. L'oxyde est alors analogue aux semi-conducteurs, avec un comportement positif (type P, transport par des porteurs de charges positives) ou négatif (type N, transport par des porteurs de charges négatives) suivant que le transport des charges électriques s'effectue respectivement par les trous électroniques, en ayant un déficit en cations métalliques ou un excès en anions oxygène, ou par les électrons, en ayant un excès en cations ou un déficit en anions [12, 15]. Ainsi, la chromine Cr_2O_3 à pression atmosphérique [52] ou l'oxyde de nickel NiO décrit en détail ci-dessous, possèdent un très petit déficit en cations métalliques (lacunes cationiques) et des trous électroniques sur les bandes de valences des cations; ils ont un comportement analogue aux semi-conducteurs de type P. La formule de ces oxydes peut s'écrire $M_{(1-\delta)}O$, où δ varie en fonction des oxydes ($\delta < 0,001$ pour NiO; écart à la stœchiométrie encore plus faible pour Cr_2O_3 [12]). À l'opposé, l'oxyde de zinc ZnO a un comportement analogue aux semi-conducteurs de type N. Il possède un excès cationique interstitiel et un nombre équivalent d'électrons sur la bande de conduction. Sa formule chimique s'écrit $M_{(1+\delta)}O$ [12].

Jusqu'ici, seul le transport par défauts ponctuels dans le volume a été considéré car la diffusion intragranulaire est souvent prédominante à haute température. En réalité, les oxydes sont très majoritairement polycristallins et les joints de grains, qui concentrent les défauts ponctuels, constituent des chemins de diffusion non négligeables; le transport intergranulaire peut donc être important, comme c'est le cas dans les mécanismes de formation de l'alumine Al_2O_3 où la diffusion des anions oxygènes dans l'oxyde s'effectue majoritairement le long des joints de grains [12].

Cas particulier : Formation de l'oxyde de nickel NiO

L'enchaînement des processus aux interfaces et des processus de transport dans l'oxyde au cours de la formation de l'oxyde de nickel NiO sont pris en exemple. La formation de cet oxyde a été étudiée par Wagner lors de l'oxydation de l'alliage Pt-Ni dans l'air à 1000 °C [6]. Le platine étant un élément noble, il se forme à la surface de l'alliage un oxyde NiO compacte et homogène. La diffusion des ions dans l'oxyde est alors très majoritairement cationique; l'oxyde a le comportement d'un semi-conducteur de type P ayant un déficit en cations métalliques qui conduit à la présence de lacunes V_{Ni}'' et une conduction électronique par trous h[•]. L'équilibre atomique et électronique au sein de l'oxyde peut donc s'écrire [15] :

$$(1-x) \operatorname{Ni}_{Ni} + O_O + x V_{Ni}'' + 2xh^{\bullet} \quad \text{avec} \quad x < 0,001 \ [12]$$
 (2.6)



Figure 2.2 – Représentation des différents mécanismes de formation de l'oxyde de nickel NiO à la surface de l'alliage Pt-Ni à haute température. Réaction de l'oxygène à l'interface gaz/oxyde : (a) dissociation et adsorption, (b) chimisorption, (c) ionisation; et réaction de ionisation du nickel à l'interface alliage/oxyde. Détail de la structure cristalline de l'oxyde permettant le transport ionique par les lacunes cationiques V''_{Ni} et la conduction électrique par trous électroniques h^{\bullet} .

Les processus à l'interface gaz/oxyde permettent d'expliquer la formation d'un oxyde contenant des lacunes cationiques et des sites Ni³⁺ ou trous électroniques, représenté sur la Figure 2.2. Tout d'abord à l'étape (a), l'oxygène gazeux opère une adsorption dissociative à la surface de l'oxyde (Équation (2.2)). Ensuite à l'étape (b), l'oxygène adsorbé chimisorbe (Équation (2.3)) en captant un électron sur un site Ni²⁺, formant ainsi Ni³⁺; ceci est possible car les énergies des deux valences de l'ion Ni sont proches. À l'étape (c), l'oxygène est complètement ionisé (Équation (2.4)) en formant un autre trou électronique. Enfin, un ion Ni²⁺ réagit avec O²⁻ pour former une nouvelle espèce moléculaire NiO à la surface de l'oxyde (formation externe), en laissant derrière lui une lacune cationique chargée de deux charges négatives V''_{Ni} . Ces lacunes permettent la diffusion des éléments métalliques vers la surface de l'oxyde. Le processus complet de formation de l'oxyde de nickel peut donc se résumer ainsi :

$$\frac{1}{2}O_2 + Ni \longrightarrow O_O + 2h^{\bullet} + V_{Ni}^{''} + Ni_{Ni}$$
(2.7)

Il est par ailleurs remarqué que l'oxyde de nickel est le plus souvent polycristallin. Le transport des cations métalliques dans l'oxyde compact s'effectue alors par trois chemins de diffusion : le long des joins de grains, le long des dislocations, et de manière intragranulaire (classés du plus rapide au plus lent) [50]. La contribution de ces trois chemins est donc à prendre en compte dans la détermination de la vitesse de diffusion de Ni dans NiO.

2.3 Phénomène de transport dans le substrat

Le substrat est une solution solide concentrée dont le réseau cristallin est composé des éléments d'alliages et de défauts du cristal (lacunes, dislocations et joints de grains). Le déplacement des éléments métalliques dans le substrat peut être dû à deux contributions [13] : la diffusion due aux gradients de concentration, qui s'effectue par sauts des atomes métalliques dans les défauts structuraux; et/ou sous l'action de forces extérieures, ou forces motrices, mode de transport qui est parfois appelé "transport" par opposition à la diffusion, ou "flux de matière", ou encore "drift" que nous utiliserons ici pour plus de commodité. À température ambiante, le premier mode de transport (la diffusion par les défauts) est très faible dans les métaux ou alliages. En revanche, la diffusion est un phénomène activé thermiquement, qui prend beaucoup d'importance dans les mécanismes d'oxydation pour des températures comprises entre $T_f/2$ et T_f , T_f étant la température absolue de fusion [53].

Diffusion et "drift"

La 1^{re} loi de Fick défini qu'un flux J de particules d'une certaine espèce, de concentration $c(\mathbf{x},t)$ exprimée en nombre de particules ou de moles par unité de volume, s'établit dans le sens "descendant" du gradient de concentration [13]. Ce flux de diffusion est alors proportionnel au gradient de concentration :

$$\boldsymbol{J} = -D\boldsymbol{\nabla}c \tag{2.8}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce en question, de dimension $[D] = L^2/T$, généralement exprimé en cm²/s, et ∇ est l'opérateur gradient. Le flux J est donc exprimé en nombre de particules ou nombre de moles par unité de surface par unité de temps (ceci correspondrait en toute rigueur à une densité de flux, communément abrégée flux).

L'action des forces extérieures, où $\langle \boldsymbol{v} \rangle$ est la vitesse moyenne des particules, donne naissance à un flux $\langle \boldsymbol{v} \rangle c$ [13]. Ainsi, l'expression générale du flux des éléments métallique dans le substrat est en toute rigueur :

$$\boldsymbol{J} = -\underbrace{\boldsymbol{D}\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{c}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{\langle \boldsymbol{v} \rangle \boldsymbol{c}}_{\text{drift}}$$
(2.9)

Deux termes composent le second membre : le premier est le flux de diffusion et le second est le terme de drift. La distinction de ces deux termes est un point de vue entièrement phénoménologique, en accord avec les observations expérimentales.

Forces motrices à l'origine du "drift"

Les forces de transport \mathbf{F} dites "extérieures" à l'origine du drift peuvent être de différentes natures. Seule la thermodynamique des processus irréversibles permet de déterminer la nature et l'expression analytique de ces forces de transport. L'équation de Nernst-Einstein donne la relation entre le drift et la diffusion tel que [13] :

$$\frac{\langle \boldsymbol{v} \rangle}{D} = \frac{\boldsymbol{F}}{k_B T} \tag{2.10}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. L'expression globale du flux (Équation (2.9)) peut donc s'exprimer en fonction des forces de transport F:

$$\boldsymbol{J} = -D\boldsymbol{\nabla}c + \frac{D}{k_B T} \boldsymbol{F}c \tag{2.11}$$

Le Tableau 2.1 présente les quatre types de forces de transport qui pourraient intervenir lors de l'oxydation à haute température de métaux ou alliages, ainsi que l'expression analytique correspondante de la force motrice F [13].

Tableau 2.1 – Forces de transport dites "forces extérieures" qui peuvent être à l'origine du "drift" des éléments métalliques dans le substrat [13].

| Nature de la force F | Expression de F | Remarques |
|---|--|--|
| Gradient de potentiel électrique $E = - d\Phi/dx$ | q^*E | q^* : charge effective |
| Gradient de température dT/dx | $-\frac{Q^*}{T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$ | Q^* : chaleur de transport |
| Gradient de potentiel chi- mique (seulement la partie non-idéale) | $-k_B T \mathbf{\nabla} (\ln \gamma)$ | γ : coefficient d'activité thermodynamique |
| Gradient de contrainte | $-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}$ | U: énergie d'interaction élastique dans le champ de contrainte $\sigma(x)$ |

Ainsi, suivant le degré d'approximation de la modélisation du transport dans le substrat, l'expression du flux (Équation (2.11)) permet de prendre en compte les différents phénomènes à l'origine du déplacement des éléments du substrat. De manière générale, le flux des éléments métalliques est toujours proportionnel au gradient du potentiel chimique généralisé (Annexe C).

Transport en régime instationnaire

En régime transitoire, la conservation des éléments métalliques dans le substrat est donnée par l'équation :

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J} = -\frac{\partial c}{\partial t} \tag{2.12}$$

où J est le flux décrit par l'Équation (2.9) et $\nabla \cdot$ correspond à l'opérateur divergence. On obtient alors l'équation générale de la diffusion [13] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \boldsymbol{\nabla} \cdot (D\boldsymbol{\nabla}c) - \boldsymbol{\nabla} \cdot (\langle \boldsymbol{v} \rangle c)$$
(2.13)

Cette équation est une équation aux dérivées partielles de second ordre; elle n'a donc pas de solution analytique si D et $\langle \boldsymbol{v} \rangle$ dépendent de la concentration $c(\boldsymbol{x},t)$. Des méthodes numériques peuvent alors être utilisées afin de déterminer les profils de concentrations dans la substrat lorsque D est variable (cf. Chap. 3). En revanche, si D et $\langle \boldsymbol{v} \rangle$ sont indépendant de la concentration, l'Équation (2.13) s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \langle \boldsymbol{v} \rangle \boldsymbol{\nabla} c \qquad (2.14)$$

En l'absence de drift, on retrouve l'équation de diffusion en régime instationnaire classique :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \tag{2.15}$$

également appelée 2^{nde} loi de Fick.

Effet de la microstructure sur la diffusion

Comme au sein des oxydes, la microstructure du substrat joue un rôle important dans la diffusion des éléments métalliques. En effet, la migration s'effectue par plusieurs modes de diffusion : diffusion en volume grâce aux défauts ponctuels du réseau et notamment les lacunes, c'est la **diffusion intragranulaire**; diffusion aux joints de grains, c'est la **diffusion intergranulaire**; et diffusion le long des lignes de dislocation [15]. La diffusion en surface n'est à considérer qu'aux premiers instants d'oxydation; ce mode de diffusion est négligé pour l'étude de l'oxydation à haute température.

Lors de l'oxydation à haute température, plus particulièrement à partir de 0, $7T_f$ [53], la diffusion en volume prend beaucoup d'importance. Elle est fortement activée par la température et devient le mécanisme majoritaire du fait de la prépondérance de ce chemin de diffusion dans le réseau cristallin. En revanche, les joints de grains et les lignes de dislocations constituent toujours des chemins de diffusion préférentiels, ou courts-circuits de diffusion, qui ne peuvent être négligés. Le coefficient de diffusion d'un élément dans le substrat, souvent appelé **coefficient de diffusion effectif** D_{eff} [13,27], correspond donc à la combinaison pondérée de ses coefficients de diffusion en volume D_v , aux joints de grains D_j et le long des lignes de dislocations D_d .

Le **coefficient de diffusion en volume** D_v dépend de la concentration en défauts ponctuels : lacunes ou interstitiels. Dans le cas de l'oxydation des métaux ou alliages, la diffusion en volume est majoritairement lacunaire [32,53]. Pour que le déplacement d'un atome s'effectue, il faut qu'il soit voisin d'une lacune et qu'il ait suffisamment d'énergie pour quitter sa position actuelle. D_v dépend donc de la concentration de lacunes et de leur mobilité [54].

Au niveau des joints de grains, la concentration de défauts ponctuels est plus importante que dans le volume. Ces défauts étendus forment donc des courts-circuits de diffusion où la diffusion est plus rapide qu'au travers des grains [32,54,55]. L'ordre de grandeur du **coefficient de diffusion aux joints de grains**, comparé aux coefficients de diffusion d'un même élément dans les différents chemins de diffusion d'un métal pur, est donnée par rapport à la température de fusion des éléments purs T_m sur la Figure 2.3. La diffusion le long des joints de grains est toujours plus rapide que la diffusion en volume (bulk), mais on remarque que l'écart diminue avec l'augmentation de la température.

La compréhension des mécanismes de diffusion le long des joints de grains a conduit au développement de nombreux modèles [32, 56–61]. Ces modèles permettent de déterminer la valeur de D_j , ce qui peut s'avérer fastidieux en raison des différentes orientations de joints de grains possibles dans les matériaux polycristallins oxydés.

Enfin, les dislocations sont des défauts étendus au cœur du réseau cristallin qui constituent également des court-circuits de diffusion. La Figure 2.3 montre que le **coefficient de diffusion le long des lignes de dislocations** et d'environ un



Figure 2.3 – Ordre de grandeur des coefficients de diffusion d'un élément métallique pur dans les différents chemins de diffusion de son propre réseau en fonction de la température de fusion du métal T_m [54].

ordre de grandeur plus grand que dans le volume. En revanche, les dislocations sont généralement concentrées à certains endroits du réseau et leur concentration peut varier au cours de l'oxydation. La diffusion préférentielle le long des dislocations a été observée et mesurée de nombreuses fois, ce qui a permis d'élaborer des modèles simples pour déterminer D_d [32,62–64].

2.3.1 Définitions du coefficient de diffusion dans les métaux et alliages

Le coefficient de diffusion D est caractéristique de la mobilité des entités considérées (éléments chimiques, lacunes, électrons...) à une température définie [53]. Dans les métaux et alliages, le coefficient de diffusion à prendre en compte dépend du système étudié et notamment de sa composition chimique. L'ensemble des définitions et notations du coefficient de diffusion reprisent dans ce document suivent les conventions décrites maintenant, posées par Philibert [13].

Lorsque l'on s'intéresse à la diffusion d'un élément métallique A dans un réseau constitué des mêmes éléments (*métal pur*), on parle d'autodiffusion et le **coefficient** d'autodiffusion de A se note D_A^A . Le métal est de composition chimique homogène ; il n'y a pas de gradient de concentration. Expérimentalement, l'utilisation de traceurs A^{*}, qui sont en général des éléments isotopes de A radioactifs introduit en très faible quantité dans le réseau, permet de déterminer D_A^A , connaissant le facteur de corrélation f:

$$D_{\mathcal{A}^*}^{\mathcal{A}} = f D_{\mathcal{A}}^{\mathcal{A}} \quad \text{avec} \quad f \leqslant 1 \tag{2.16}$$

où $D_{A^*}^A$, coefficient de diffusion du traceur, est également appelé **coefficient d'au**todiffusion. Les effets de corrélation entre $D_{A^*}^A$ et D_A^A viennent du fait que A^* est un élément repérable qui n'a pas exactement la même probabilité de saut vers un défaut ponctuel que A, ni exactement la même masse, et que la probabilité de saut dépend alors du saut précédent. Ainsi, la géométrie cristalline et le mécanisme de diffusion des éléments mesurés déterminent le facteur de corrélation f [13]. La diffusion est généralement homogène dans toutes les directions du réseau dans les métaux cubiques, mais dans d'autres réseaux cristallins, la diffusion est généralement anisotrope [32]. Le facteur de corrélation peut être considéré égal à 1 si les effets de corrélation sont négligés.

La diffusion d'impuretés B dans un corps pur A est appelée hétérodiffusion à dilution infinie; $D_{\rm B}^{\rm A}$ est le **coefficient d'hétérodiffusion** de B dans A. De la même manière que pour le coefficient d'autodiffusion, l'utilisation d'isotopes radioactifs de B permet de retrouver $D_{\rm B}^{\rm A}$, une fois déterminé le facteur de corrélation propre à ce système [13].

Cependant, si B est faiblement concentré pour former un alliage dilué AB, il faut considérer le coefficient d'autodiffusion du solvant A dans AB — D_A^{AB} — et le coefficient d'hétérodiffusion du soluté B dans AB — D_B^{AB} . On remarque ici qu'aucune distinction directe n'est faite entre les notations des coefficients d'autodiffusion et d'hétérodiffusion. Les coefficients d'autodiffusion des traceurs A* et B* varient alors en fonction de la concentration en soluté B. Pour déterminer expérimentalement ou théoriquement les coefficients de diffusion dans les alliages dilués, les coefficients d'autodiffusion des traceurs sont donc exprimés en fonction de la fraction molaire du soluté B [13].

Dans les alliages concentrés AB homogènes, où la composition chimique est invariante, seuls des calculs théoriques approchés, en raison du nombre élevé de possibilités de déplacement et d'interactions des éléments, permettent de relier la diffusion de traceurs A^{*} et B^{*} à la diffusion des éléments d'alliage A et B. Puisque ces traceurs sont dilués, il est possible d'étudier leurs coefficients d'autodiffusion $D_{A^*}^{AB}$ et $D_{B^*}^{AB}$ (dont l'exposant ^{AB} peut être retiré une fois que le système étudié est clairement défini). L'étude d'une série d'alliages de plusieurs compositions permet de tracer la variation de ces coefficients d'autodiffusion en fonction de la fraction molaire des éléments d'alliage [13]. Ainsi, dans ces systèmes concentrés homogènes, les méthodes d'étude appliquées pour les solutions diluées sont également applicables et permettent de retrouver les coefficients de diffusion D_A^{AB} et D_B^{AB} , aussi appelés coefficients d'autodiffusion de A ou B dans l'alliage.

Si l'alliage AB étudié n'est pas chimiquement homogène, le flux des éléments dans l'alliage est fonction du gradient de potentiel chimique qui induit un terme de diffusion et un terme de drift (Équation (2.11)). En effet, le terme de drift correspond à la partie non-idéale de l'expression du potentiel chimique (cf. Tableau 2.1). Il faut alors introduire le **coefficient de diffusion intrinsèque** des éléments, notés $\bar{D}_{\rm A}$ et $\bar{D}_{\rm B}$ (l'exposant ^{AB} est facultatif, les coefficients intrinsèques sont exprimés dans l'alliage étudié), qui permet de regrouper les termes de diffusion et de drift de l'Équation (2.11). Le flux des éléments A dans AB devient :

$$\boldsymbol{J}_{\boldsymbol{A}} = -D_{\mathrm{A}}\boldsymbol{\nabla}c_{\mathrm{A}} \tag{2.17}$$

avec le coefficient de diffusion intrinsèque $\bar{D}_{\rm A}$:

$$\bar{D}_{A} = D_{A} \left(1 - \frac{c_{A}}{k_{B}T} \frac{F_{A}}{\nabla c_{A}} \right)$$
(2.18)

où D_A est le coefficient d'autodiffusion de A dans l'alliage et F_A est la force extérieure à l'origine du drift exprimée dans le Tableau 2.1. On remarque qu'en l'absence de force $\mathbf{F}_{\mathbf{A}}$, $\overline{D}_{\mathbf{A}} = D_{\mathbf{A}^*}$, le coefficient d'autodiffusion de A dans l'alliage de composition $c_{\mathbf{A}}$, si les effets de corrélation sont négligés. Lorsqu'il y a interdiffusion des éléments métalliques A et B dans l'alliage AB, c'est-à-dire qu'ils sont tous les deux mobiles dans l'alliage, la force motrice induite par le gradient de la partie non-idéale du potentiel chimique est :

$$\boldsymbol{F}_{\mathbf{A}} = -k_B T \boldsymbol{\nabla} \left(\ln \gamma_{\mathbf{A}} \right) \tag{2.19}$$

ou encore :

$$\boldsymbol{F}_{\mathbf{A}} = -k_B T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\mathbf{A}}}{\partial \ln N_{\mathbf{A}}} \right) \frac{1}{c_{\mathbf{A}}} \boldsymbol{\nabla} c_{\mathbf{A}}$$
(2.20)

Cette formulation conduit, lorsque les effets de corrélation sont négligés, à l'expression du coefficient intrinsèque suivante :

$$\bar{D}_{\rm A} = D_{\rm A^*} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\rm A}}{\partial \ln N_{\rm A}} \right) \tag{2.21}$$

On remarque que D_A , D_{A^*} et γ_A peuvent être fonction de la composition de l'alliage.

Dans un couple métallique A/B, c'est-à-dire lorsque deux métaux distincts sont mis en contact, le **coefficient d'interdiffusion** est défini pour mesurer le taux d'avancement de l'interdiffusion (également appelée diffusion mutuelle) des éléments A et des éléments B [13]. Les flux des éléments A et B, qui s'établissent dans le sens "descendant" du gradient de leur concentration et sont proportionnels aux coefficients de diffusion intrinsèques \bar{D}_A et \bar{D}_B , ne sont en général pas égaux. Il y a donc un flux net de matière $\Delta J = |J_A| - |J_B|$ dans le sens du flux le plus élevé. Ce flux net varie en fonction de la position dans le couple métallique et s'annule aux extrémités; ceci n'est possible que par un mécanisme de diffusion par défauts ponctuels comme les lacunes. La conservation du nombre de sites par unité de volume impose donc un flux de lacunes J_V tel qu'à chaque point :

$$\boldsymbol{J}_{\mathbf{V}} + \boldsymbol{J}_{\mathbf{A}} + \boldsymbol{J}_{\mathbf{B}} = \boldsymbol{0} \tag{2.22}$$

Puisque ce flux $J_{\mathbf{V}}$ n'est pas conservatif dans l'ensemble du matériau, les lacunes doivent êtres créés et annihilées dans l'échantillon (présence de sources et puits de lacunes). Ceci est appelé l'Effet Kirkendall [65].

L'Effet Kirkendall, ou le flux de lacunes qui en découle, induit un déplacement global, par rapport aux extrémités du matériau, des plans atomiques normaux à la direction de diffusion, avec une vitesse v. Deux référentiels sont alors à considérer : un référentiel mobile accroché au réseau se déplaçant à la vitesse v, dans lequel sont écrits les flux J_A et J_B ; et un référentiel fixé sur l'extrémité du matériau, également appelé référentiel du laboratoire. Ainsi, les flux des éléments peuvent être exprimés dans ce deuxième référentiel fixe grâce à l'équation de Fick et le coefficient d'interdiffusion unique \tilde{D} :

$$\begin{cases} \boldsymbol{J}_{\mathbf{A}}^{\mathbf{0}} = -\tilde{D}\boldsymbol{\nabla}c_{\mathbf{A}} \\ \boldsymbol{J}_{\mathbf{B}}^{\mathbf{0}} = -\tilde{D}\boldsymbol{\nabla}c_{\mathbf{B}} \end{cases}$$
(2.23)

C'est dans ce référentiel fixe que sont généralement déterminés les profils de concentration des éléments métalliques. Le passage dans le référentiel mobile, sans entrer dans les détails, permet d'exprimer les flux des éléments dans le référentiel fixe J^0 , en fonction des coefficients intrinsèques \overline{D}_i et des fractions molaires des éléments N_i [13]. Ceci permet de poser l'équation de Darken [66] qui détermine le coefficient d'interdiffusion tel que :

$$\tilde{D} = N_{\rm B}\bar{D}_{\rm A} + N_{\rm A}\bar{D}_{\rm B} \tag{2.24}$$

Tableau 2.2 – Définition et notation des différents coefficients de diffusion utilisés pour décrire les flux de matière dans les métaux et alliages, d'après Philibert [13].

| Notation | Définition du coefficient | Expression |
|---------------------------------|--|---|
| $D_{\mathrm{A}}^{\mathrm{A}}$ | Autodiffusion de A dans le métal pur A | |
| $D^{\mathrm{A}}_{\mathrm{A}^*}$ | Autodiffusion du traceur A [*] dans A pur $(D_{A}^{A} = D_{A^{*}}^{A}$ aux effets de corrélation près, contenus dans le facteur f) | $D^{\rm A}_{{\rm A}^*}=fD^{\rm A}_{\rm A}$ |
| D_{A^*} | Autodiffusion du traceur A^* dans le le système étudié (exposant ^A ou ^{AB} facultatif) | |
| $D_{ m B}^{ m A}$ | Hétérodiffusion d'impuretés B diluées dans le corps pur A | |
| $D_{\mathrm{A}}^{\mathrm{AB}}$ | Autodiffusion du solvant A dans l'al- liage dilué AB | |
| $D_{\rm B}^{\rm AB}$ | Hétérodiffusion du soluté B dans l'al- liage dilué AB | |
| $D_{\mathrm{B}}^{\mathrm{AB}}$ | Diffusion de l'élément B dans l'alliage concentré AB | |
| $ar{D}_{ m A}$ | Coefficient de diffusion intrinsèque de A dans l'alliage AB (exposant AB facultatif) | $\bar{D}_{\rm A}^{\rm AB} = D_{\rm A^*}^{\rm AB} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\rm A}}{\partial {\rm ln} N_{\rm A}} \right)$ |
| $	ilde{D}$ | Interdiffusion dans un couple métal- lique A/B ou un alliage AB | $\tilde{D} = N_{\rm B}\bar{D}_{\rm A} + N_{\rm A}\bar{D}_{\rm B}$ |

Le Tableau 2.2 reprend et résume les différents coefficients de diffusion définis cidessus et donne leur expression lorsqu'ils sont une combinaison d'autres coefficients de diffusion. Ainsi, lors de l'oxydation à haute température, on identifie la diffusion dans les métaux purs grâce au coefficient d'autodiffusion de l'élément métallique, la diffusion dans les alliages dilués grâce au coefficient d'autodiffusion du solvant ou au coefficient d'hétérodiffusion du soluté, et la diffusion dans les alliages concentrés grâce aux coefficients de diffusion de chaque élément ou au coefficient d'interdiffusion en fonction du référentiel d'étude. Expérimentalement, les coefficients de diffusion sont déterminés soit à partir de la mesure des coefficients d'autodiffusion de marqueurs radioactifs dans les métaux et alliages [32,67] et calcul des effets de corrélation pour retrouver les coefficients de diffusion des éléments, soit à partir de la mesure dans le référentiel du laboratoire des profils de concentrations des éléments dans un alliage et calcul du coefficient d'interdiffusion [1,32]. Enfin, pour l'ensemble des coefficients de diffusion, le couplage de différents flux de la même espèce dans le matériau peut conduire à déterminer un coefficient effectif comme ceci est décrit dans la partie précédente sur les effets microstructuraux.

2.3.2 Modèle d'oxydation basé sur la diffusion et les flux de lacunes

Le modèle EKINOX (Estimation KINetics OXidation), développé en premier lieu par Desgranges *et al.* [68–71], est un modèle unidimensionnel (1D) qui propose une approche mésoscopique de l'oxydation des métaux en considérant les flux de lacunes dans l'oxyde et le substrat. En prenant en compte la diffusion cationique et anionique dans l'oxyde, ce modèle permet de prévoir la croissance de l'oxyde et ainsi la cinétique d'oxydation du métal étudié. Il permet également de calculer les profils de concentration des espèces chimiques (cations et anions) et de leurs défauts ponctuels (lacunes) dans l'oxyde et le substrat. De plus, la connaissance du coefficient de diffusion des lacunes cationiques ou anioniques en fonction des défauts microstructuraux permet de prendre en compte les courts-circuits de diffusion dans le calcul de la cinétique d'oxydation.

L'utilisation de la méthode des différences finies explicites permet le calcul des profils de concentration des lacunes et des espèces chimiques sur un espace discrétisé. La Figure 2.4 représente la "boîte de simulation" discrétisée en N_s tranches d'égales épaisseurs initiales [70]. L'épaisseur des tranches et leur nombre N_s sont variables au cours du calcul en fonction de la croissance de l'oxyde. La concentration, en fraction de site, de chacune des entités (cations, anions et lacunes correspondantes) est uniforme dans chaque tranche et recalculée à chaque itération. Dans chaque tranche, la somme des concentrations d'une espèce chimique et de ses lacunes est égale à 1.



Figure 2.4 – Représentation schématique de la discrétisation unidimensionnelle du système en N_s tranches, pour la résolution numérique des équations du modèle EKINOX [70]. Les flux de lacunes cationiques — J_{V_M} — et anioniques — J_{V_O} — sont représentés séparément car calculés dans leurs sous-réseaux respectifs; la concentration dans chaque tranche étant uniforme (traits horizontaux).

L'algorithme numérique de déplacement des interfaces [68] et le choix d'une discrétisation spatiale où la concentration est considérée constante sur chaque tranche du domaine restreignent l'application aux cas unidimensionnels. De plus, pour étudier le flux des lacunes dans l'oxyde, une couche d'oxyde doit exister, ce qui ne permet pas d'étudier les premiers instants d'oxydation.

Cette approche basée sur les flux de lacunes et leur conservation dans le substrat permet également d'étudier la déchromisation lors de l'oxydation sélective de l'alliage Ni-30Cr à 1273 K, et l'influence sur le profil de déchromisation d'un écrouissage de la surface de l'alliage [72].

2.4 Modélisation des cinétiques de croissance des couches d'oxyde

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'oxydation d'un matériau, différents types d'approches sont utilisées. La thermodynamique permet de prévoir les produits de la réaction, et une analyse des transferts de matière permet d'évaluer les taux de réaction; l'ensemble pouvant permettre de déterminer la cinétique d'oxydation. Il faut donc considérer chaque étape élémentaire des mécanismes d'oxydation décrits ci-dessus :

- l'adsorption et la chimisorption du gaz oxydant;
- la réaction de ionisation à l'interface gaz/oxyde qui incorpore l'oxygène adsorbé dans l'oxyde;
- le transport ionique et électronique dans la couche d'oxyde;
- la réaction de ionisation à l'interface oxyde/métal ou oxyde/alliage qui incorpore le métal dans l'oxyde;
- la formation interne (à l'interface oxyde/métal ou oxyde/alliage) ou externe (à l'interface gaz/oxyde) de l'oxyde suivant que le transport est anionique ou cationique;
- le transport des éléments oxydants dans l'atmosphère et des éléments oxydables dans le substrat.

La cinétique de croissance de l'oxyde dépend alors des étapes limitantes; c'est-à-dire que la vitesse de la réaction globale de formation de l'oxyde s'identifie aux processus lents parmi ceux énoncés ci-dessus [31]. Les autres processus étant plus rapides, ils se trouvent à l'état d'équilibre thermodynamique local. Suivant le(s) processus limitant(s), les conditions d'oxydation et le matériau soumis à oxydation, il existe de nombreuses lois cinétiques pour décrire la croissance de l'oxyde.

La croissance de l'oxyde est généralement exprimée en fonction des coordonnées spatiales mesurables d'extension de l'oxyde ou de consommation du métal ou alliage X [27] :

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = f\left(t\right) \tag{2.25}$$

Les lois les plus courantes sont la loi parabolique, la loi linéaire et la loi logarithmique, détaillées dans cette partie.

Deux théories principales, largement vérifiées et approuvées, s'appliquent aux cas limites des oxydes épais (Wagner, 1933) et des oxydes fins (Cabrera et Mott, 1949) [50].

La théorie de Wagner [7, 12] s'applique à la croissance des oxydes compacts et adhérents d'épaisseur supérieure à 1 µm, et démontre une cinétique parabolique de croissance de ces oxydes. Elle suppose que le processus limitant des mécanismes d'oxydation est la diffusion au travers de la couche d'oxyde. Le flux des particules est alors démontré par Wagner comme étant proportionnel au seul gradient de pression partielle en oxygène dans l'oxyde, en supposant un régime quasi-stationnaire établi qui induit un comportement idéal; l'effet des charges d'espaces sur les particules chargées étant négligé pour des oxydes d'épaisseur supérieure à 20 nm.

Tous les autres mécanismes se trouvant à l'équilibre local, comme les réactions aux interfaces, cette théorie ne peut en toute rigueur s'appliquer aux premiers instants d'oxydation (germination et oxyde très fin). Malgré cela, la théorie de Wagner s'applique à de nombreux matériaux et a permis la compréhension des mécanismes au sein des couches d'oxyde à haute température, donnant la possibilité de prévoir l'effet sur la cinétique d'oxydation d'un changement de température d'oxydation ou d'une composition différente de l'oxyde (c.-à-d. en fonction du type de défaut contribuant au transport) [27].

Lorsque l'oxyde a une épaisseur inférieure à 1 µm, le concept de neutralité électrique n'est généralement plus applicable. Il faut considérer la mobilité atomique dans l'oxyde en présence de forts champs électriques [50]. Il existe plusieurs théories pour la croissance des oxydes fins, qui démontrent différentes cinétiques d'oxydation. Parmi elles, la **théorie de Cabrera et Mott** [73] est la plus reconnue. Elle montre que la migration des éléments métalliques dans les oxydes de moins de 20 nm d'épaisseur est assistée par le champs électrique créé par le flux des électrons dans la couche. À une échelle atomistique, un raisonnement basé sur l'injection des défauts permettant la migration ionique au niveau des interfaces démontre une cinétique d'oxydation de ces oxydes fins qui suit une loi logarithmique inverse.

Depuis ces théories, de nombreux modèles s'attachent à lever les hypothèses qui restreignent leur application aux cas limites des oxydes très fins ou très épais. La théorie de Wagner reste applicable en première approximation pour prévoir la formation de nombreux oxydes épais, mais la théorie de Cabrera et Mott suppose un fort déplacement électronique dans les oxydes fins, ce qui n'est pas toujours vérifié [50]. Les modèles les plus récents [74,75] s'appliquent pour la plupart à un métal ou un alliage en particulier, afin de prévoir plus précisément leur comportement face à l'oxydation.

2.4.1 Cinétique parabolique

Lorsque l'étape limitante de formation de l'oxyde est la diffusion à travers la couche d'oxyde, on obtient généralement une cinétique de croissance qui suit une loi parabolique [50] :

$$X \propto \sqrt{t} \tag{2.26}$$

C'est le cas le plus courant à haute température lorsque l'oxyde formé est compact [21,76].



Figure 2.5 – Modèle simplifié d'oxydation contrôlée par la diffusion dans la couche d'oxyde. A chaque interface sont décrites les réactions lorsque la diffusion dans la couche d'oxyde est supposée purement cationique [12].

Afin de retrouver la loi parabolique, reprenons le modèle simplifié proposé par Birks *et al.* [12], illustré dans la Figure 2.5. Sur cette figure sont représentées la direction de diffusion des espèces en mouvement à travers l'oxyde d'épaisseur X_{ox} , la réaction de ionisation du métal à l'interface métal/oxyde 2 et la réaction d'oxydation à l'interface oxyde/gaz ①. Ce modèle suppose que la diffusion cationique à travers la couche d'oxyde soit majoritaire, il est alors possible de négliger la diffusion anionique. La cinétique d'oxydation est ainsi contrôlée par le transport cationique des ions métalliques; l'équilibre thermodynamique étant supposé établi à chaque interface puisque les processus aux interfaces sont rapides comparés à la diffusion dans l'oxyde. C'est le cas de beaucoup d'oxydes compactes et épais; c'est notamment le cas majoritaire lors de la formation de NiO [50, 76].

Le flux unidimensionnel $J_{M^{2+}}$ des cations métalliques vers la surface de l'oxyde est alors égal et opposé au flux de lacunes cationiques J_{V_M} , défauts majoritaires, vers le métal ou l'alliage. Le flux d'ions métalliques peut donc s'exprimer comme :

$$J_{\rm M^{2+}} = -J_{\rm V_M} = D_{\rm V_M} \frac{C_{\rm V_M}^1 - C_{\rm V_M}^2}{X_{ox}}$$
(2.27)

où $D_{\rm V_M}$ est le coefficient de diffusion des lacunes cationiques et $C_{\rm V_M}^1$ et $C_{\rm V_M}^2$ sont respectivement les concentrations de lacunes cationiques à l'interface gaz/oxyde et à l'interface oxyde/métal ou oxyde/alliage. Puisque l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque interface, la valeur de $\left(C_{\rm V_M}^1 - C_{\rm V_M}^2\right)$ est constante, ce qui donne :

$$J_{\rm M^{2+}} = \frac{1}{V_M^{ox}} \frac{\mathrm{d}X_{ox}}{\mathrm{d}t} = D_{\rm V_M} \frac{C_{\rm V_M}^1 - C_{\rm V_M}^2}{X_{ox}}$$
(2.28)

et par conséquent, la cinétique de croissance de l'oxyde vaut :

$$\frac{\mathrm{d}X_{ox}}{\mathrm{d}t} = \frac{k_p}{X_{ox}} \quad \text{avec} \quad k_p = D_{\mathrm{V}_{\mathrm{M}}} V_M^{ox} \left(C_{\mathrm{V}_{\mathrm{M}}}^1 - C_{\mathrm{V}_{\mathrm{M}}}^2 \right) \tag{2.29}$$

où V_M^{ox} est le volume molaire de l'oxyde. Ce résultat important a été énoncé pour la première fois par Wagner [7]. L'intégration de l'Équation (2.29), en notant que $X_{ox} = 0$ pour t = 0, donne :

$$X_{ox}^2 = 2k_p t \tag{2.30}$$

qui est la loi parabolique classique, où k_p est appelée la **constante d'oxydation parabolique**, de dimension $[k_p] = L^2/T$. Cette constante k_p , propre à chaque métal ou alliage, dépend de la température et de l'atmosphère d'oxydation.

En admettant une consommation uniforme du métal lors de l'oxydation d'une surface plane, l'épaisseur de métal consommé X_{met} est reliée à l'épaisseur d'oxyde formé par l'intermédiaire de la relation :

$$X_{met} = \frac{V_M^{met}}{V_M^{ox}} X_{ox} \tag{2.31}$$

où V_M^{met} est le volume molaire du métal. Ainsi, l'épaisseur d'alliage consommé au cours de l'oxydation vaut :

$$X_{met}^2 = 2k_c t \quad \text{avec} \quad k_c = \left(V_M^{met}/V_M^{ox}\right)^2 k_p \tag{2.32}$$

où k_c est souvent appelée la **constante de corrosion**, de même dimension que k_p .

Il est important de remarquer que les mêmes résultats peuvent être obtenus en considérant la diffusion anionique dans l'oxyde; ceci a été développé dans la théorie de Wagner [7].

2.4.2 Cinétique linéaire

Lorsque l'oxydation est contrôlée par les étapes de réaction aux interfaces, une cinétique d'oxydation qui suit une loi linéaire est généralement observée [12] :

$$X \propto t$$
 (2.33)

et les oxydes formées suivant cette cinétique sont des couches minces. En effet, durant les premiers instants d'oxydation par exemple, lorsque l'oxyde est très fin, la diffusion à travers l'oxyde n'est logiquement pas le processus limitant. En revanche, les cas où la réaction à l'interface métal/oxyde, ou alliage/oxyde, correspond à l'étape limitante sont rares ; la ionisation du métal (Équation (2.5)) est supposée rapide dans le mécanisme d'oxydation. Ainsi, pour déterminer les processus conduisant à une cinétique d'oxydation linéaire, il faut s'intéresser aux étapes en surface de l'oxyde, c'est-à-dire les réactions à l'interface gaz/oxyde. En outre, la loi linéaire de croissance de l'oxyde est aussi observée lors de l'oxydation sous atmosphère diluée, lorsque le processus limitant est l'étape de diffusion de l'oxygène dans la phase gazeuse [12].

A l'interface gaz/oxyde, le processus de réaction est composé de nombreuses étapes, comme il l'a été montré dans le Partie 2.2 : adsorption et dissociation de la molécule de gaz oxydant puis chimisorption et ionisation de l'atome d'oxygène dans la structure de l'oxyde. Les réactions à cette interface sont généralement rapides sous atmosphère O_2 , lorsque la pression partielle en oxygène est suffisamment élevée, et ne conduisent pas à une cinétique constante. Mais dans les cas de très faibles pressions partielles en oxygène, ou lorsque l'atmosphère oxydante est composée de $CO-CO_2$, une cinétique linéaire est observée. Dans le second cas, c'est l'étape de dissociation de la molécule CO_2 à la surface de l'oxyde qui correspond à l'étape la plus lente de la réaction, pour obtenir une molécule CO et un atome O adsorbé [12] :

$$CO_2(g) = CO(g) + O(ad)$$
(2.34)

Ceci a été démontré par Pettit *et al.* [77] dans le cas de l'oxydation du fer sous atmosphère $CO-CO_2$ à 1 atm, pour des températures comprises entre 900 et 1000 °C.

Sous atmosphère diluée, lorsque l'oxygène est mélangé à un gaz inerte ou nonréactif, les molécules réactives sont rapidement appauvries dans la couche de gaz directement adjacente à l'oxyde. Pour que la réaction d'oxydation ait lieu, les molécules oxydantes O₂ doivent donc diffuser à travers cette couche de gaz inerte, ou non-oxydante, pour atteindre la surface de l'oxyde. L'étape de diffusion dans la phase gazeuse inerte devient alors le processus lent du mécanisme d'oxydation, et le taux d'oxydation est contrôlé par les propriétés du gaz : p_{O_2} et la température. En effet, comme démontré par Birks *et al.* [12], le flux normal à la surface de l'oxyde J_{O_2} des éléments oxydants diffusant à travers la couche appauvrie d'épaisseur δ représentée sur la Figure 2.6, peut s'exprimer en fonction des pressions partielles en oxygène $p_{O_2}^{int}$ et $p_{O_2}^{gaz}$, correspondant respectivement aux pressions partielles à l'interface gaz/oxyde et dans l'atmosphère loin de l'interface.



Figure 2.6 – Schéma simplifié de la couche de gaz appauvrie en élément oxydant : couche "inerte ou non-oxydante" d'épaisseur δ , adjacente à la surface de l'oxyde lorsque l'atmosphère est diluée. p_{O_2} correspond à la pression partielle en élément oxydant présent dans le gaz et $p_{O_2}^{int}$ et $p_{O_2}^{gaz}$ correspondent aux valeurs limites.

On obtient donc le flux en élément oxydant O_2 à travers la couche de gaz appauvrie :

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \frac{p_{O_2}^{gaz} - p_{O_2}^{int}}{\delta}$$
(2.35)

où D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'élément oxydant dans le gaz. Ce flux régit le taux de réaction maximum dans ces circonstances. Dans la plupart des cas, et plus particulièrement aux premiers instants d'oxydation, la valeur de $p_{O_2}^{int}$ est très faible et peut être négligée, ce qui donne :

$$J_{O_2} \approx -D_{O_2} \frac{p_{O_2}^{gaz}}{\delta} \tag{2.36}$$

Ceci signifie que le taux de réaction est directement proportionnel à la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère oxydante, $p_{O_2}^{gaz}$, et conduit à une vitesse d'oxydation constante.

Par ailleurs, il existe d'autres cas pour lesquels une cinétique d'oxydation linéaire est observée, comme sous atmosphère raréfiée ou vides partiels [12]. Dans ce cas, p_{O_2} est très faible et le processus limitant est directement lié au contact des molécules contenant de l'oxygène avec la surface du matériau. La cinétique d'oxydation linéaire est décrite par une loi de la forme :

$$X_{ox} = k_l t \tag{2.37}$$

où X_{ox} est l'épaisseur de l'oxyde, $X_{ox} = 0$ pour t = 0, et k_l est appelée la **constante** d'oxydation linéaire, de dimension $[k_l] = L/T$.

2.4.3 Cinétique logarithmique

A basse et moyenne température (jusqu'à 400 °C [12]), lorsque les mécanismes contribuant à l'oxydation sont lents, l'oxyde peut rester fin (quelques dizaines de nm [27]) pendant une longe période. Dans ces conditions, une cinétique d'oxydation suivant une loi logarithmique est observée :

$$X \propto \ln t \tag{2.38}$$

Cette cinétique se caractérise par une vitesse de croissance de l'oxyde très rapide aux premiers instants, puis très faible aux temps longs (forme mathématique de la fonction ln).

Il existe de nombreuses et diverses interprétations pour expliquer une cinétique logarithmique [12, 27, 28]. Les théories les plus courantes sont : lorsque l'adsorption des espèces réactives est l'étape limitante de formation de l'oxyde; si les effets du champ électrique développé dans l'oxyde sont importants et affectent la migration des espèces à travers la couche d'oxyde; lorsque les électrons à travers la couche d'oxyde migrent par effet tunnel; ou si les conditions sont non-isothermes dans l'oxyde. Ces points sont expliqués rapidement ci-dessous.

Tout d'abord, lors des premiers instants de formation de l'oxyde, l'adsorption de l'oxygène (Équation (2.2)) est considérée comme le processus lent contrôlant l'oxydation. En effet, durant l'étape de germination, qui consiste à former la première couche d'oxyde entièrement recouvrante, l'oxygène entre en contact avec la surface vierge du métal ou de l'alliage pour réagir. Des germes d'oxydes se forment et leur croissance est majoritairement latérale [46], diminuant ainsi la surface libre pour la formation de nouveaux germes. Une cinétique logarithmique est alors observée durant la germination de l'oxyde.

Lors de l'étape de chimisorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde, décrite dans la Partie 2.1, des électrons sont capturés par les atomes d'oxygène :

$$\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow O(ad) \xrightarrow{e^-} O^-(chim)$$
(2.39)

Cela crée des trous électroniques supplémentaires à la surface des oxydes semiconducteurs de type P ou réduit le nombre d'électrons libres à la surface des oxydes semi-conducteurs de type N. La zone affectée électroniquement est d'environ 10 nm d'épaisseur au maximum, et la différence de potentiel dans cette zone induit un fort champs électrique, appelée zone de charge d'espace [12]. C'est le concept développé par Cabrera et Mott [73] pour expliquer la cinétique d'oxydation logarithmique inverse des oxydes fins stœchiométriques à basse température. En effet, du fait de leur très faible quantité de défauts, ces oxydes stœchiométriques ont une diffusion ionique très faible; la mobilité électronique est plus importante que la mobilité ionique. La cinétique est donc contrôlée par la diffusion ionique dans l'oxyde, processus lent des mécanismes décrits ici. Cependant, l'ensemble des mécanismes de transport dans l'oxyde sont accélérés car le transport ionique est assistée par le champs électrique et la migration des électrons s'effectue alors par effet tunnel à travers l'oxyde depuis le métal ou l'alliage [12]. Ainsi, si la différence de potentiel entre le substrat et les atomes d'oxygène adsorbés est considérée constante, plus la couche d'oxyde est fine, plus le champs électrique dans l'oxyde est élevé et, par conséquent, plus la diffusion ionique est rapide. Lorsque l'oxyde croit, la diffusion ionique diminue, et lorsque l'épaisseur de l'oxyde est supérieure à 10 nm, la migration électronique n'est plus assistée par effet tunnel; la vitesse de formation de l'oxyde devient alors rapidement très faible.

Par ailleurs, Mott [78] puis Hauffe et Ilschner [79] ont démontré qu'aux premiers instants d'oxydation à basse température, la cinétique est entièrement contrôlée par la migration par effet tunnel des électrons dans la fine couche d'oxyde. Par conséquent, la vitesse de croissance de l'oxyde est étonnamment élevée aux premiers instants lorsque l'oxyde est très fin. Pour traduire cela, contrairement au cas cidessus, ils proposent de décrire les cinétiques observées par un loi logarithmique directe.

Enfin, d'autres interprétations des cinétiques logarithmiques supposent une diffusion ionique à travers l'oxyde par des chemins préférentiels, qui diminuent au cours de la croissance de l'oxyde et conduisent à une réduction rapide de la cinétique d'oxydation [80] : le long des joints de grains, qui sont de moins en moins nombreux après croissance des grains; le long des dislocations par pipe-diffusion, qui disparaissent par recristallisation; par la surface des pores dans les couches poreuses, qui deviennent de plus en plus compactes lorsque les porosités sont bloquées par les contraintes dans l'oxyde, ou qui voient leurs pores croître par piégeage des lacunes pour former des cavités larges qui augmentent le chemin de diffusion.

La cinétique d'oxydation logarithmique est souvent décrite par une loi logarithmique directe de la forme :

$$X_{ox} = k_{log} \ln (t + t_0) + C_A \tag{2.40}$$

où X_{ox} est l'épaisseur de l'oxyde, k_{log} est appelée la **constante d'oxydation logarithmique**, de dimension $[k_{log}] = L/T$, et t_0 et C_A sont des constantes à température constante. Dans certains cas, ce n'est pas la forme la plus adaptée, et l'on préfère la loi logarithmique inverse de la forme :

$$\frac{1}{X_{ox}} = C_B - k_{ilog} \ln t \tag{2.41}$$

où k_{ilog} , appelée la constante d'oxydation logarithmique inverse, et C_B sont des constantes à température constante.

2.4.4 Cinétiques mixtes

Parfois, les cinétiques d'oxydation observées ne suivent pas de lois simples comme décrites ci-dessus. Ceci est notamment le cas lorsque les processus lents changent au cours de l'oxydation et conduisent à des cinétiques d'oxydation mixtes; en voici deux exemples courants.

Transition d'une cinétique linéaire à une cinétique parabolique

À haute température, une cinétique d'oxydation linéaire est souvent observée lorsque la couche d'oxyde est fine (cf. Partie 2.4.2). C'est entre autres le cas aux premiers instants de formation de l'oxyde, qui durent plus ou moins longtemps en fonction des conditions d'oxydation. En revanche, la cinétique d'oxydation peut ensuite passer du régime linéaire à un régime parabolique par changement de processus lent dans les mécanismes d'oxydation; ceci a été décrit par Pettit et Wagner [81] pour l'oxydation du fer sous atmosphère $CO-CO_2$.

En effet, à travers une couche très fine, la diffusion dans l'oxyde est rapide et ne constitue pas une étape limitante des mécanismes d'oxydation; la cinétique est contrôlée par une des étapes à l'interface gaz/oxyde décrites ci-dessus, conduisant à une loi linéaire. Le flux ionique à travers la couche d'oxyde est donc équivalent au taux de réaction en surface. Celui-ci est constant à proportion de la croissance constante de la couche, jusqu'à ce que le processus de diffusion dans l'oxyde soit plus lent que les processus aux interfaces. La cinétique initialement linéaire devient alors parabolique, ce qui peut être décrit par la loi [28] :

$$X_{ox}^2 + C_A X_{ox} = kt + C_B \tag{2.42}$$

où X_{ox} est l'épaisseur de l'oxyde, k est la constante d'oxydation et C_A et C_B sont des constantes.

Par ailleurs, à haute température la couche d'oxyde primaire se forme généralement très rapidement. Les premières étapes d'oxydation sont donc souvent négligées et la cinétique parabolique est alors extrapolée aux premiers instants.

Cinétique paralinéaire : Croissance de la chromine à très haute température

L'oxydation du chrome, formant une couche compacte de chromine Cr_2O_3 , suit généralement à haute température une cinétique parabolique contrôlée par la diffusion majoritairement cationique le long des joints de grains dans l'oxyde [50]. En revanche, pour des températures allant de 225 à ≈ 400 °C, il est remarqué que des mécanismes similaires de migrations des cations dans l'oxyde contrôlent l'oxydation mais conduisent à une cinétique de croissance logarithmique d'une couche mince de chromine [82], en suivant la théorie de Cabrera et Mott [73,83]. Ensuite, au-delà de ≈ 400 °C, il est observé que la cinétique de croissance logarithmique est suivie après un certain temps par une cinétique parabolique [50] ; la durée de l'étape logarithmique étant de plus en plus courte lorsque la température d'oxydation augmente. Enfin, à très haute température supérieure à 1000 °C et p_{O_2} suffisamment élevée, l'oxyde peut voir son épaisseur diminuée par volatilisation de CrO₃, ce qui conduit à une cinétique d'oxydation paralinéaire expliquée ci-dessous [75]. Au contact de l'atmosphère oxydante, l'oxyde de chrome peut se transformer en CrO_3 par la réaction [27] :

$$Cr_2O_3(s) + \frac{3}{2}O_2(g) = 2CrO_3(g)$$
 (2.43)

Cette sublimation de l'oxyde devient non négligeable à très haute température lorsque $p_{O_2} \ge 1$ atm. Le changement d'épaisseur de l'oxyde obéit dans ce cas à la combinaison de deux mécanismes [12] : la croissance parabolique pilotée par la diffusion dans l'oxyde, et la volatilisation en surface, qui est constante si la pression partielle en oxygène est constante. Au cours de l'oxydation, la croissance parabolique diminue jusqu'à atteindre un état d'équilibre où l'oxyde ne croit plus, lorsque la volatilisation de la chromine est aussi importante que la croissance de l'oxyde; le taux de croissance dû à la diffusion est alors égal au taux d'amincissement dû à la volatilisation.



Figure 2.7 – Épaisseur de la chromine Cr_2O_3 formée avec une cinétique paralinéaire à 1200 et 1400°C à la surface du chrome pur en fonction du temps d'oxydation; cas où la croissance de l'oxyde a une plus forte dépendance à la température que la volatilisation (la ligne pointillée correspond à une cinétique parabolique lorsque la volatilisation est négligée) [12].

La cinétique d'oxydation paralinéaire est illustrée sur la Figure 2.7 pour l'oxydation du chrome. L'épaisseur limite de l'oxyde X_0 dépend de la température d'oxydation. Sur la Figure 2.7, cette limite est plus élevée à 1400 °C qu'à 1200 °C, ce qui correspond au cas où la croissance de l'oxyde a une plus forte dépendance à la température que la volatilisation; en d'autres termes, l'énergie d'activation de la croissance de l'oxyde est supérieure à celle de la réaction de volatilisation, ce qui correspond à la majorité des cas [12].

La cinétique d'oxydation paralinéaire peut être décrite par la loi :

$$\frac{\mathrm{d}X_{ox}}{\mathrm{d}t} = \frac{k_p}{X_{ox}}k_v \tag{2.44}$$

où X_{ox} est l'épaisseur de l'oxyde, k_p est la **constante d'oxydation parabolique** et k_v est la **constante de volatilisation**. Cette équation prédit une épaisseur d'oxyde asymptotique $X_0 = k_p/k_v$ lorsque $dX_{ox}/dt = 0$.

Enfin, il est remarqué que la volatilisation de l'oxyde de chrome n'altère pas le caractère protecteur de la couche, mais conduit à une consommation plus élevée du chrome dans le substrat [12]; c'est-à-dire qu'après un certain temps d'oxydation, lorsque le régime linéaire est atteint, le chrome est consommé plus rapidement que ce qu'il aurait été si la cinétique d'oxydation était restée parabolique.

Ainsi, lorsque Cr est utilisé comme élément d'alliage dans les chrominoformeurs, la volatilisation de la chromine protectrice aura pour conséquence une déchromisation plus importante du substrat. En d'autres termes, la vitesse d'appauvrissement du substrat devrait être plus élevée lorsque la cinétique d'oxydation est linéaire que si elle était restée parabolique.

2.4.5 Autres cinétiques

La loi cubique, ou plus généralement la loi puissance, est une autre loi cinétique simple, mais plus rarement observée. En revanche, elle s'applique bien à la formation de l'alumine, contrôlée par la diffusion aux joints de grains dans l'oxyde, qui varie en fonction du temps [84].

De nombreuses autres lois cinétiques peuvent être déterminées en fonction des conditions d'oxydation ou du matériau soumis à l'oxydation; aucune des théories énoncées ci-dessus n'est universelle. Les cinétiques d'oxydation complexes, ne pouvant être modélisées avec une loi simple, sont généralement déterminées expérimentalement, grâce aux techniques de mesure de cinétique présentées dans la Partie 1.3.1. L'objectif étant souvent de pouvoir modéliser la cinétique d'oxydation du matériau, des régimes mixtes d'oxydation sont identifiées, notamment lorsque la limitation cinétique dépend de plusieurs processus élémentaires [28, 31].

Les lois cinétiques ainsi modélisées traduisent les mécanismes d'oxydation qui se produisent en surface du matériau et peuvent impacter le substrat.

2.5 Modèles d'appauvrissement du substrat

L'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation sélective des alliages a des conséquences importantes sur l'évolution des propriétés du matériau oxydé (cf. Partie 1.1.2). Pourtant, les modèles qui s'attachent à prévoir cet appauvrissement induit par l'oxydation sont plus rares que ceux qui s'attachent à modéliser les cinétiques d'oxydation. Les cinétiques d'oxydation modélisées ci-dessus sont généralement considérées comme une donnée d'entrée connue, afin de déterminer le profil de concentration de l'élément oxydable dans le substrat.

2.5.1 Modèle analytique d'appauvrissement du substrat : modèle de Wagner

Lors de l'oxydation d'un alliage binaire composé d'un élément noble, seul l'autre élément s'oxyde pour former un oxyde monocouche en surface et le substrat s'appauvrit en élément oxydable (cf. Partie 1.1.2). En supposant que le produit de la réaction d'oxydation est un oxyde entièrement externe, si la couche d'oxyde formée est épaisse et compacte, et que l'équilibre thermodynamique local est supposé entre les phases de part et d'autre de l'interface alliage/oxyde, la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'élément oxydable dans l'une des deux phases. En toute rigueur, la diffusion de l'élément oxydable doit être équilibrée dans le substrat et dans l'oxyde pour que l'équilibre à l'interface soit atteint. Mais si la cinétique d'oxydation de l'alliage est beaucoup plus lente que celle de l'élément oxydable pur, l'oxydation de l'alliage est considérée contrôlée par la diffusion dans le substrat [27]. Pour ces alliages binaires, il est donc important de considérer également la cinétique d'oxydation de l'élément oxydable pur.

Ce raisonnement est appliqué par Wagner pour l'oxydation de l'alliage Pt-Ni à 850 et 1100 °C [6], qui forme un oxyde de nickel NiO compact avec une cinétique d'oxydation bien plus lente que pour l'oxydation du nickel pur, lorsque la fraction molaire en nickel dans l'alliage est inférieure à 0,5. La cinétique d'oxydation de cet alliage suit une loi parabolique contrôlée par la diffusion de Ni dans l'alliage vers l'oxyde, ce qui conduit à une teneur en nickel très faible à l'interface alliage/oxyde.

Dans des conditions idéalisées, Wagner (1952) [6] a développé un modèle d'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation, qui analyse les flux de l'élément oxydable Ni dans l'oxyde et l'alliage, et donne une solution analytique de l'équation de diffusion uni-dimensionnelle (1D) pour calculer le profil d'appauvrissement de l'élément oxydable dans le substrat. La solution analytique de Wagner est détaillée ci-dessous car elle permettra par la suite de valider notre modèle. Les hypothèses faites pour obtenir une solution analytique sont les suivantes :

- (a) L'oxyde croit de manière homogène et entièrement externe suivant une cinétique purement parabolique.
- (b) L'épaisseur de l'oxyde est directement proportionnelle à la consommation de l'alliage; les lacunes injectées dans l'alliage durant la croissance cationique de l'oxyde sont annihilés dans les défauts du cristal et les variations volumiques de la maille élémentaire dans l'alliage lors de l'appauvrissement en élément oxydable sont négligées.
- (c) Le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage est indépendant de la composition.
- (d) L'alliage est une solution solide idéale; de manière plus générale, l'activité thermodynamique des éléments est égale à leur concentration.
- (e) L'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface alliage/oxyde dès les premiers instants d'oxydation, ce qui donne une concentration en élément oxydable établie et constante à cette interface.

La description de la croissance de l'oxyde compact NiO en surface de l'alliage Pt-Ni est caractérisée en fonction de deux grandeurs représentées sur la Figure 2.8 : Δx_{oxyde} qui définit l'épaisseur de la couche d'oxyde; et $\Delta x_{\text{métal}}$ qui correspond à l'épaisseur d'alliage consommé. L'interface initiale air/alliage est utilisée comme référence tout au long de l'oxydation; $\Delta x_{\text{métal}}$ définit donc le déplacement de l'interface alliage/oxyde vers l'intérieur de l'alliage par rapport à sa position initiale.

Les hypothèses (a) et (b) énoncées précédemment, et les conventions présentées Figure 2.8, permettent d'exprimer le déplacement parabolique de l'interface alliage/oxyde vers l'intérieur de l'alliage tel que :

$$\Delta x_{\text{métal}} = \sqrt{2k_c t} \tag{2.45}$$

où k_c est la "constante de corrosion" de l'alliage (comme ceci a déjà été présenté dans la Partie 2.4.1).



Figure 2.8 – Schéma de la croissance d'une couche NiO externe et compacte d'épaisseur Δx_{oxyde} à la surface de l'alliage Pt-Ni et déplacement de l'interface alliage/oxyde $\Delta x_{\text{métal}}$ vers l'intérieur de l'alliage défini par rapport à l'interface air/alliage initiale; notations utilisées par Wagner [6].

Dans l'hypothèse d'une oxydation contrôlée par la diffusion des cations dans l'oxyde, l'oxydation de l'alliage Pt-Ni peut être comparée à l'oxydation du nickel pur grâce au rapport α des flux de cations nickel dans l'oxyde NiO formé à la surface d'un alliage contenant du nickel et dans l'oxyde de même épaisseur formé à la surface du nickel pur :

$$\alpha = \frac{1 - \left(N_{\rm Ni(e)}/N_{\rm Ni(i)}\right)^{1/3}}{1 - \left(N_{\rm Ni(e)}\right)^{1/3}}$$
(2.46)

où $N_{\rm Ni(i)}$ est la fraction molaire du nickel à l'interface alliage/oxyde et $N_{\rm Ni(e)}$ est la fraction molaire dans l'alliage qui s'équilibre avec l'oxyde. Le raisonnement qui détaille l'expression des flux de cations nickel et permet d'obtenir l'Équation (2.46) est donnée dans l'Annexe A.1.

La cinétique d'oxydation du nickel pur dans l'air à environ 1000 °C suit également une loi parabolique [6]. Le déplacement de l'interface métal/oxyde vers l'intérieur du nickel, $\Delta x_{\text{métal}}^0$, peut donc s'exprimer en fonction de la constante de corrosion du nickel pur, k_c^0 :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta x_{\mathrm{m\acute{e}tal}}^{0}}{\mathrm{d}t} = \frac{k_{c}^{0}}{\Delta x_{\mathrm{m\acute{e}tal}}^{0}} \tag{2.47}$$

Le rapport α (Équation (2.46)) permet alors de relier l'oxydation de l'alliage Pt-Ni à l'oxydation du nickel pur, pour donner le déplacement de l'interface alliage/oxyde tel que :

$$\Delta x_{\text{métal}} = \sqrt{2\alpha k_c^0 t} \tag{2.48}$$

Solution analytique

Dans l'alliage Pt-Ni, et suivant les hypothèses (c) et (d), la diffusion des éléments oxydables Ni est donnée par l'équation de diffusion (Équation (2.15)), réécrite en 1D :

$$\frac{\partial N_{\rm Ni}}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 N_{\rm Ni}}{\partial x^2} \tag{2.49}$$

où $N_{\rm Ni}$ est la fraction molaire du nickel dans l'alliage et \tilde{D} est le coefficient d'interdiffusion de l'alliage, indépendant de la composition. La condition initiale dans l'alliage est :

$$N_{\rm Ni} = N_{\rm Ni(b)} \quad \text{pour } t = 0, \, \forall x > 0$$
 (2.50)

où $N_{\text{Ni(b)}}$ est la fraction molaire du nickel du cœur de l'alliage, et x est définie par rapport à l'interface initiale alliage/air vers l'intérieur de l'alliage comme représenté sur la Figure 2.8.

À l'interface alliage/oxyde, l'hypothèse (e) donne une fraction molaire $N_{\text{Ni}(i)}$ établie dès les premiers instants. Pour déterminer la valeur de $N_{\text{Ni}(i)}$, Wagner identifie la "rétro-diffusion" des éléments nobles vers l'intérieur de l'alliage. En effet, le platine ne formant pas d'oxyde, il diffuse obligatoirement vers l'intérieur de l'alliage lors du déplacement de l'interface alliage/oxyde. Pour un déplacement d $\Delta x_{\text{métal}}$ de l'interface vers l'intérieur de l'alliage, la fraction molaire de platine par unité de surface qui doit rétro-diffuser est égale à $(1 - N_{\text{Ni}(i)})$ d $\Delta x_{\text{métal}}$. La vitesse à laquelle ceci se produit est égale au flux de diffusion du platine au niveau de l'interface alliage/oxyde. Ainsi, en respectant l'hypothèse (c) :

$$\left(1 - N_{\rm Ni(i)}\right) \frac{\mathrm{d}\Delta x_{\rm métal}}{\mathrm{d}t} = -\tilde{D} \left. \frac{\partial \left(1 - N_{\rm Ni}\right)}{\partial x} \right|_{x = \Delta x_{\rm métal}}$$
(2.51)

Par développement de cette Équation (2.51) en prenant la définition du déplacement de l'interface donnée par l'Équation (2.48), Wagner a déterminé le résultat suivant :

$$\frac{N_{\rm Ni(b)} - N_{\rm Ni(i)}}{1 - N_{\rm Ni(i)}} = F\left(\sqrt{\frac{1}{2}\alpha/\gamma}\right)$$
(2.52)

avec $\gamma = \tilde{D}/k_c^0$, et la fonction auxiliaire F(u) définie comme :

$$F(u) = \sqrt{\pi u} (1 - \operatorname{erf} u) \exp u^2$$
 (2.53)

où erf désigne la fonction erreur ou intégrale de Gauss.

La fraction molaire du nickel à l'interface $N_{\text{Ni}(i)}$ et le rapport α sont donc déterminés simultanément grâce aux Équations (2.46) et (2.52).

En l'absence de déplacement de l'interface, et connaissant la concentration $N_{\text{Ni(i)}}$ constante au cours du temps, l'Équation (2.49) s'apparente à un cas semi-infini et donne la solution analytique [13] :

$$N_{\rm Ni}(x,t) = N_{\rm Ni(i)} + \left(N_{\rm Ni(b)} - N_{\rm Ni(i)}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}}\right)$$
(2.54)

Cette approximation est convenable lorsque l'oxyde formé est suffisamment fin. Dans ce cas, le déplacement de l'interface alliage/oxyde [27] peut être négligé.

Considérant le déplacement de l'interface alliage/oxyde défini par l'Équation (2.48), la solution de l'équation de diffusion (Équation (2.54)) devient :

$$N_{\rm Ni}(x,t) = N_{\rm Ni(i)} + \left(N_{\rm Ni(b)} - N_{\rm Ni(i)}\right) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}x/\sqrt{\tilde{D}t}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{1}{2}\alpha/\gamma}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{1}{2}\alpha/\gamma}\right)}$$
(2.55)

la solution analytique du modèle de Wagner [6]. Cette solution donne le profil de concentration de Ni dans le substrat en fonction du temps et du déplacement de l'interface.

Discussion

La solution analytique de Wagner permet de prévoir le profil de concentration de l'élément oxydable dans le substrat lors de l'oxydation sélective de l'alliage binaire Pt-Ni dans des conditions idéalisées, en émettant un certain nombre d'hypothèses fortes. Les alliages binaires composés d'un élément noble ne sont cependant pas les plus utilisés par l'industrie. Néanmoins, cette solution analytique est valide en première approximation pour l'oxydation de nombreux alliages ayant un seul élément qui s'oxyde sélectivement; c'est notamment le cas des alliages Fe-Cr ou Ni-Cr aux pressions partielles en oxygène qui ne permettent de former qu'une monocouche de chromine Cr_2O_3 [27].

Les hypothèses d'un coefficient de diffusion constant et homogène dans l'alliage et de la croissance de l'oxyde purement parabolique conduisent à une concentration constante à l'interface alliage/oxyde lorsque l'épaisseur de l'alliage oxydé est suffisamment grande pour que l'alliage soit considéré semi-infini [85]. Dans le modèle de Wagner, la concentration de l'élément oxydable est établie à l'interface dès les premiers instants. En toute rigueur, cela ne permet d'étudier que les temps d'oxydation relativement longs, une fois que le processus limitant est la diffusion et que la cinétique d'oxydation est parabolique. Les premiers instants d'oxydation, pour lesquels les mécanismes sont plus complexes, ne peuvent être étudiés grâce à ce modèle. Enfin, l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant et homogène dans l'alliage est forte, sachant que le coefficient de diffusion est normalement dépendant de la composition locale et également des défauts microstructuraux comme les joints de grains qui forment des courts-circuits de diffusion.

Par ailleurs, étant validée expérimentalement pour plusieurs alliages en se plaçant dans les mêmes conditions idéalisées d'oxydation [85], la solution analytique de Wagner peut être utilisée pour valider les modèles numériques d'appauvrissement du substrat qui cherchent à lever les hypothèses restrictives citées ci-dessus.

2.5.2 Modèle numérique d'appauvrissement du substrat

L'objectif du modèle développé par Whittle *et al.* [86] est de lever l'hypothèse de concentration établie à l'interface alliage/oxyde postulée par Wagner [6] (modèle détaillé dans la Partie 2.5.1) pour décrire les instants précédant l'établissement d'une concentration constante à l'interface [85] lorsque la cinétique d'oxydation est parabolique. Pour cela, une approche numérique de la diffusion permet d'étudier les profils d'appauvrissement du substrat en élément oxydable en fonction du temps. Ensuite, le modèle développé permet de considérer différentes cinétiques d'oxydation de l'alliage.

Dans un premier temps, les hypothèses fortes formulées par Wagner [6] sont conservées, seule la forme de la loi de croissance parabolique et écrite de manière plus générale :

$$y^2 = 2k't + k'' \tag{2.56}$$

où y est le déplacement de l'interface alliage/oxyde, k' est la constante parabolique, et k'' est une constante qui reconnaît l'existence de la germination et des processus non diffusionnels qui conduisent à une cinétique non parabolique aux premiers instants, ce qui constitue une cinétique d'oxydation plus réaliste [27].

Le choix de cette cinétique (Équation (2.56)) induit une concentration à l'interface qui dépend du temps. En l'absence de concentration établie à l'interface alliage/oxyde, il n'est alors plus possible de définir une solution analytique comme l'a fait Wagner [6].

Bilan de matière à l'interface alliage/oxyde

Un bilan de matière à l'interface alliage/oxyde mobile permet d'exprimer la possible variation au cours du temps de la concentration en élément oxydable à cette interface. La Figure 2.9 schématise l'oxydation d'un alliage AB où sont représentés le profil de concentration de l'élément oxydable B dans l'alliage — C_B — et la concentration moyenne en élément B dans l'oxyde BO — $C_{B,OX}$ —, ainsi que le flux des éléments B dans l'alliage vers l'interface alliage/oxyde — J_{AB} — et dans l'oxyde depuis l'interface — J_B^{OX} — qui se déplace vers l'intérieur de l'alliage avec une vitesse v [27]. Le bilan de matière à l'interface mobile s'écrit alors :

$$J_{AB} - J_B^{OX} = v \left(C_{B,OX} - C_{B,i} \right)$$

$$(2.57)$$



Figure 2.9 – Transfert de matière au niveau de l'interface alliage/oxyde mobile vers l'intérieur de l'alliage avec une vitesse v lors de l'oxydation sélective de l'alliage AB pour former l'oxyde BO, et représentation des profils de concentration en élément oxydable B dans l'alliage et dans l'oxyde ainsi que des flux en élément B dans l'alliage vers l'interface $-J_{AB}$ – et dans l'oxyde depuis l'interface $-J_B^{OX}$ – [27].

Whittle *et al.* [86] montrent que l'écriture du bilan de matière à l'interface alliage/oxyde (Équation (2.57)) conduit à l'égalité :

$$D_{AB} \left. \frac{\partial C_{B}}{\partial x} \right|_{x=x_{c}} = \frac{\mathrm{d}x_{c}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{V_{BO}}{V_{AB}} C_{B,OX} - C_{B,i} \right)$$
(2.58)

où D_{AB} est le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage, x_c est la position de l'interface alliage/oxyde par rapport à la position initiale de l'interface alliage/gaz (ligne pointillée sur la Figure 2.9), et V_{BO} et V_{AB} correspondent aux volumes molaires de l'oxyde et de l'alliage. Le premier membre de l'Équation (2.58) correspond à la diffusion des éléments oxydables dans l'alliage, donnée par la 1^{re} loi de Fick, au niveau de l'interface. Le second membre dépend quant à lui du rapport des volumes molaires dans l'oxyde et l'alliage et également de $\frac{dx_c}{dt}$ qui n'est autre que la vitesse v de l'interface alliage/oxyde vers l'intérieure de l'alliage.

Concentration non établie à l'interface alliage/oxyde



Figure 2.10 – Variation de la concentration en élément oxydable calculée à l'interface alliage/oxyde au cours du temps d'oxydation suivant les cinétiques parabolique, cubique et logarithmiques définies par Whittle et al. [86].

Le bilan de matière à l'interface alliage/oxyde permet donc d'exprimer la concentration en élément oxydable à cette interface — $C_{B,i}$ — en fonction de la position de l'interface x_c , également notée y par Whittle *et al.*. Ceci permet alors d'envisager différentes cinétiques d'oxydation de l'alliage : parabolique, cubique ou logarithmique. Une cinétique parabolique de la forme de celle donnée par Whittle *et al.* (Équation (2.56)) conduit à une concentration en élément oxydable à l'interface qui décroit fortement aux premiers instants, lorsque le flux en élément oxydable à travers l'interface est maximum, puis remonte pour se stabiliser. L'évolution de la concentration à l'interface alliage/oxyde, exprimée $\theta^* = N_{B,i}/N_{B,bulk}$ de manière adimensionnelle, est représenté sur la Figure 2.10 pour les trois cinétiques d'oxydation citées précédemment [86]. Dans le cas d'une cinétique parabolique, la concentration constante à l'interface alliage/oxyde est atteinte rapidement lorsque le régime d'oxydation parabolique est établi. Ceci prouve la validité de la solution analytique de Wagner [6] pour les temps d'oxydation relativement longs, mais montre ses limites dans l'étude des premiers instants d'oxydation pour lesquels la cinétique n'est jamais purement parabolique.

Discussion

Le modèle de Whittle *et al.* [86] est une des premières études à avoir utiliser la méthode des différences finies [87] pour simuler le transport de l'élément oxydable dans les alliages binaires au cours de l'oxydation. La prise en compte de l'oxyde est alors nécessaire pour calculer la condition à l'interface (Équation (2.58)), mais la concentration dans l'oxyde est fixée constante et homogène. Cette approche numérique du problème de Wagner [6] permet donc d'étudier des alliages ayant différentes cinétiques d'oxydation, et de prendre en compte les états "transitoires" des premiers instants d'oxydation.

Par ailleurs, Wulf *et al.* [88] ont utilisé le modèle numérique de Whittle *et al.* pour considérer un coefficient de diffusion dépendant de la composition de l'alliage lors de l'oxydation de l'alliage Fe-Cr avec une cinétique parabolique. Cependant, ils ont montré que ceci n'a que peu d'effet sur la concentration à la surface de l'alliage qui reste constante au cours du temps.

2.6 Modèles "complets" d'oxydation

Certains modèles proposent une modélisation "complète" de l'oxydation. En effet, ces modèles permettent de déterminer la croissance de la couche d'oxyde et l'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation sélective du matériau, et également les contraintes induites par l'oxydation ainsi que leur influence sur les mécanismes de diffusion. Deux modèles "complets" d'oxydation basés sur des approches différentes sont présentés ci-dessous.

2.6.1 Modélisation de l'oxydation à l'échelle des milieux continus

Rao et Hughes proposent une modélisation de l'oxydation grâce à une approche à l'échelle des milieux continus, c'est-à-dire largement supérieure à la distance intermoléculaire, basée sur les équations de conservation fondamentales de la mécanique [89]. L'objectif du modèle est de prévoir le changement de géométrie du matériau oxydé et l'évolution des contraintes dans celui-ci.

Ce modèle est appliqué à l'oxydation du silicium à haute température, en considérant le silicium et l'oxyde à sa surface comme un milieu continu, c'est-à-dire que l'on considère le comportement global de la matière dans le domaine étudié. Ce domaine d'étude est un domaine matériel toujours constitué des mêmes particules, représenté sur la Figure 2.11 [89]. En 2D, le domaine Ω est traversé par une interface de discontinuité Γ de dimension 1, qui représente l'interface Si/SiO₂ entre l'oxyde Ω^- et le silicium Ω^+ .

L'oxydation est supposée entièrement contrôlée par la diffusion des anions oxygène dans l'oxyde, pour former un oxyde entièrement externe, l'oxygène étant considéré



Figure 2.11 – Domaine matériel Ω traversé par une interface de discontinuité Γ , représentant l'interface séparant l'oxyde (sous-domaine Ω^-) et le substrat (sous-domaine Ω^+) [89].

non soluble dans le substrat. Ainsi, les anions diffusent dans le domaine Ω^- pour réagir à l'interface Γ avec les éléments du domaine Ω^+ , puis former l'oxyde qui constitue Ω^- . L'interface Γ se déplace donc vers Ω^+ .

Processus de diffusion-réaction et vitesse de l'interface de discontinuité

L'équation de conservation de la matière [90] permet de décrire le processus de diffusion-réaction dans le domaine Ω . En l'absence de "drift" (cf. Partie 2.3), Rao et Hughes donnent l'équation de conservation sous forme intégrale :

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} - \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{c} \, \mathrm{d}v - \int_{\Gamma} \llbracket \rho \rrbracket V_n + \llbracket \boldsymbol{c} \cdot \mathbf{n} \rrbracket \, \mathrm{d}\Gamma = 0 \tag{2.59}$$

où ρ est la densité de l'oxydant oxygène (champs de valeur évalué sur le domaine), c est le flux aux frontières du domaine $\partial\Omega$, V_n est la vitesse de l'interface Γ le long de la normale \mathbf{n} et $\llbracket \cdot \rrbracket$ représente le saut d'une grandeur au niveau de l'interface de discontinuité ($\llbracket \rho \rrbracket = \rho^+ - \rho^-$).

Au niveau de l'interface Γ , on retrouve la condition de Rankine-Hugoniot [91] :

$$\int_{\Gamma} \llbracket \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \rrbracket \ \mathrm{d}\Gamma + \int_{\Gamma} \llbracket \rho \rrbracket V_n \ \mathrm{d}\Gamma = 0$$
(2.60)

où \mathbf{T} est le flux des oxydants à travers l'interface. Les termes de sauts définissent ce qui est appelé les conditions de ségrégation à l'interface où se produit la réaction d'oxydation, et la condition de Rankine-Hugoniot (Équation (2.60)) permet de définir la forme exacte de la vitesse de cette interface V_n . Exprimée en fonction du flux et de la densité d'oxyde \mathbf{T}_{ox} et ρ_{ox} qui se forme à l'interface, on obtient :

$$V_n = -\frac{\llbracket \mathbf{T}_{\text{ox}} \cdot \mathbf{n} \rrbracket}{\llbracket \rho_{\text{ox}} \rrbracket}$$
(2.61)

Une analyse des mécanismes d'oxydation et de la cinétique de formation de l'oxyde permettent de déterminer la vitesse de déplacement de l'interface Γ [89] :

$$V_n = \frac{k_{\rm s} \rho_{\Gamma}^-}{N_1} \tag{2.62}$$

où $k_{\rm s}$ est appelé coefficient de réaction et traduit la vitesse de formation de l'oxyde, ρ_{Γ}^- est la concentration en oxydants au voisinage de l'interface qui ont diffusé à travers l'oxyde pour réagir avec l'élément oxydable, et N_1 correspond au saut de densité de l'oxyde à l'interface [89] (ce dernier est défini par une constante car $\rho_{\rm ox}^+$ dans le substrat est considéré très petit comparé à $\rho_{\rm ox}^-$). Enfin, dans chaque sous-domaine Ω^- et Ω^+ de part et d'autre de l'interface de discontinuité Γ , l'équation de diffusion est résolue séparément. La "connexion" à l'interface nécessite de définir des conditions de compatibilité [90], qui correspondent aux conditions de ségrégations : la première est le saut de flux normal à travers l'interface et la seconde est le rapport des concentrations de part et d'autre de l'interface défini par Rao et Hughes comme une constante.

Couplage avec la mécanique

Le processus de diffusion-réaction est ensuite couplé aux déformations mécaniques lors de l'oxydation [89,92]. Pour cela, les déformations et contraintes données par la loi de bilan de quantité de mouvement [90] sont calculées sur le domaine Ω . Les déformations redéfinissent alors la géométrie du domaine. Ensuite, le calcul des concentrations en élément oxydant est effectué en prenant en compte la dépendance aux contraintes : le coefficient de diffusion, qui intervient dans le calcul du flux diffusif, et le coefficient de réaction k_s dépendent des contraintes induites lors de l'oxydation.

Discussion

La résolution du modèle présenté ci-dessus est effectuée numériquement grâce à la méthode des éléments finis [92]. En 2D, le domaine Ω de la Figure 2.11 est discrétisé et l'interface de discontinuité Γ est définie à travers le maillage grâce à la méthode level-set [93]. Le choix de cette méthode a pour avantage de ne pas nécessiter de remaillage pour décrire l'interface à la frontière des éléments.

Ce modèle propose donc une description "complète" de l'oxydation grâce à l'écriture des principes fondamentaux de conservation de la mécanique des milieux continus. L'interface métal/oxyde, où a lieu la réaction d'oxydation, est considérée comme une interface de discontinuité dont la vitesse de déplacement est calculée à partir de l'Équation (2.62). La diffusion des éléments est calculée de part et d'autre de l'interface de discontinuité, et reliée par des conditions de compatibilité au niveau de l'interface (saut de flux normal des éléments et rapport des concentrations de part et d'autre). Enfin, le processus de diffusion-réaction est couplé avec les contraintes mécaniques induites par l'oxydation dans l'oxyde et le substrat.

Cette approche, développée pour l'oxydation d'un métal pur, peut être envisagée pour modéliser l'oxydation des alliages. De plus, elle a l'avantage de pouvoir étudier des cas tri-dimensionnels et de permettre la prise en compte du couplage "diffusionmécanique" dans la modélisation de l'oxydation.

2.6.2 Modèle basé sur une approche thermodynamique de la diffusion

Un approche par la thermodynamique permet un couplage complet entre la réaction chimique d'oxydation et les contraintes mécaniques induites dans l'oxyde et l'alliage; c'est-à-dire que, d'une part, les phénomènes de réaction et diffusion durant l'oxydation génèrent des contraintes mécaniques qui, en retour, affectent la réaction dans l'oxyde et la diffusion dans l'oxyde et l'alliage.

Cette approche est utilisée par Zhou *et al.* [94,95] pour développer un modèle couplé diffusion-contrainte et étudier l'oxydation sélective de l'alliage binaire Fe-16 $\%_m$ Cr

à haute température [96]. La géométrie 2D de cette alliage polycristallin est représenté Figure 2.12a. Zhou *et al.* choisissent de fixer le référentiel et le repère des coordonnées spatiales \boldsymbol{x} sur l'interface alliage/oxyde, afin de s'affranchir du traitement complexe des interfaces mobiles. Lors de la croissance de l'oxyde, seule l'interface gaz/oxyde est mobile dans ce référentiel.



Figure 2.12 – (a) Géométrie 2D de l'alliage polycristallin avec une couche d'oxyde compacte en surface étudié par Zhou et al. et (b) simulation de la déchromisation de cet alliage Fe-16%_mCr après 200 h d'oxydation [94]; le repère et l'origine de la profondeur du substrat sont définis au niveau de l'interface alliage/oxyde.

Couplage diffusion-contrainte

Une approche par la thermodynamique permet d'exprimer le flux diffusif des éléments dans l'alliage et l'oxyde en fonction de leur seul potentiel chimique, l'électroneutralité locale de l'alliage et de l'oxyde étant supposée. Le potentiel chimique d'un élément s est alors donné par [97] :

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln c_s + V_s^m \tau_s \tag{2.63}$$

où μ_s^0 est le potentiel chimique de l'élément *s* dans un état de référence, *R* et *T* sont la constante universelle des gaz parfaits et la température, et V_s^m est le volume molaire des éléments *s* à l'état naturel, c'est-à-dire sans déformation de la maille élémentaire. Le deuxième terme de l'Équation (2.63) correspond à la partie dépendante de la concentration c_s et le dernier terme est la partie dépendante des contraintes induites lors de l'oxydation τ_s [37,98].

Le flux de diffusion des différents éléments dans l'oxyde et l'alliage est relié à leur potentiel chimique par la relation [95] :

$$\mathbf{J}_s = -\frac{D_s c_s}{RT} \boldsymbol{\nabla} \mu_s \tag{2.64}$$

où D_s est le coefficient de diffusion effectif de l'élément s. Ainsi, les flux diffusionnels dépendent des contraintes induites lors de l'oxydation, et ces dernières affectent la cinétique d'oxydation de l'alliage.

Équation de conservation dans l'alliage et l'oxyde

Dans l'oxyde, trois phénomènes sont considérés : la diffusion des anions et des cations; la réaction de formation de l'oxyde; et un transport des éléments par le réseau de l'oxyde qui se déplace suivant x_2 , appelé "diffusion convective" [95], lorsque l'oxyde est formé au niveau de l'interface alliage/oxyde (formation interne de l'oxyde). L'équation de conservation des ions dans l'oxyde s'écrit alors pour chaque élément s:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\mathbf{x}R_p - \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J}_s - \boldsymbol{\nabla} \cdot (c_s \boldsymbol{v})$$
(2.65)

où R_p est le taux de formation de l'oxyde précédé du nombre stœchiométrique x du réactant, et \boldsymbol{v} est la vitesse de convection du réseau de l'oxyde dans le système de coordonnées \boldsymbol{x} . Le premier terme du membre de droite de l'Équation (2.65) correspond donc à la consommation des ions provenant de l'alliage ou du gaz oxydant pour former l'oxyde, le deuxième à la diffusion induite par le gradient de potentiel chimique dans l'oxyde, et le dernier correspond au terme de convection.

Dans l'alliage, seule la diffusion contribue à la variation locale de concentration en élément oxydable et l'équation de conservation est donnée par l'équation de continuité (Équation (2.12)).

À l'interface alliage/oxyde, la conservation du flux des éléments oxydables à travers l'interface permet d'écrire l'égalité entre les équations de conservation de l'élément oxydable de part et d'autre de l'interface, et la continuité de potentiel chimique est supposée entre les éléments oxydables dans le substrat et les cations métalliques dans l'oxyde. Il est considéré que les anions oxygène ne peuvent pénétrer dans le substrat ; le flux de l'oxygène dans l'oxyde à l'interface alliage/oxyde est donc nul.

A la surface de l'oxyde, une condition d'équilibre est définie pour l'adsorption et la ionisation de l'oxygène, et, les cations métalliques ne pouvant quitter l'oxyde, leur flux doit suivre la condition de Stefan⁶ à l'interface oxyde/gaz définie par [74]. Cette deuxième condition permet de relier le flux diffusif des cations métalliques dans l'oxyde à la vitesse de l'interface oxyde/gaz, qui découle de la croissance de l'oxyde, dans le système de coordonnées \boldsymbol{x} .

Les équations de conservations dans l'alliage et le substrat et les conditions aux interfaces alliage/oxyde et oxyde/gaz décrivent ainsi l'ensemble du phénomène d'oxydation sélective de l'alliage.

Discussion

Le modèle couplé diffusion-contrainte présenté ci-dessus est appliqué à la géométrie 2D présentée Figure 2.12a pour étudier l'oxydation sélective du chrome de l'alliage Fe-16 $\%_m$ Cr à haute température. La diffusion dans le substrat est considérée hétérogène entre le cœur des grains et les joins de grains qui constituent des court-circuits de diffusion (cf. Partie 2.3). Cette hétérogénéité se traduit par un coefficient de diffusion du chrome plus élevé le long des joints de grains que dans le volume des grains (environ 2 ordres de grandeurs [94]).

La résolution des équations du modèle [94, 95] est effectuée numériquement grâce à la méthode des éléments finis. Les éléments dans l'alliage appartiennent soit aux grains, soit aux joints de grains, pour lesquels les propriétés de diffusion diffèrent.

^{6.} Condition d'équilibre au niveau d'une interface mobile, donnant une égalité fonction de la vitesse de l'interface.

En surface de l'alliage, l'oxyde et l'air sont deux domaines maillés séparément, et les interfaces alliage/oxyde et oxyde/air sont définies à la frontière des éléments appartenant aux différents domaines de part et d'autre des interfaces. Dans le référentiel fixé à l'interface alliage/oxyde, cette dernière est fixe et l'interface oxyde/air se déplace d'après la condition de Stefan définie à cette interface.

La Figure 2.12b montre la déchromisation du substrat de l'alliage Fe-16 $\%_m$ Cr après 200h d'oxydation, simulé par Zhou *et al.* [94]. La déchromisation est plus importante au niveau des joints de grains du substrat, là où le coefficient de diffusion du chrome est plus élevé, mais l'interface alliage/oxyde est restée plane.

L'alliage est normalement "consommé" lors de l'oxydation et le volume des grains touchant l'oxyde doit par conséquent diminuer. Les choix de modélisation effectués par Zhou *et al.* conduisent à une géométrie cristalline fixe du substrat, ce qui peut s'avérer discutable pour des temps longs d'oxydation.

Par ailleurs, normalisé en fonction du taux d'oxydation de l'alliage, il est possible d'appliquer ce modèle dans sa forme adimensionnelle à tous types de cinétique d'oxydation [95]. Il est applicable à des géométries 2D ou 3D, mais le choix du référentiel fixé sur l'interface alliage/oxyde et le traitement numérique de l'interface sur la frontière des éléments ne permet pas à cette interface de changer de géométrie au cours de l'oxydation. Elle ne peut pas, par exemple, suivre le front d'oxyde le long des joints de grains. Enfin, pour pouvoir appliquer ce modèle et les équations de conservation dans chaque phase, on remarque qu'il est nécessaire qu'une couche initiale d'oxyde soit présente à la surface de l'alliage.

Les deux approches présentées ci-dessus permettent de modéliser le phénomène d'oxydation dans son ensemble : couplage des phénomènes physico-chimiques d'oxydation et des contraintes mécaniques induites lors de l'oxydation.

2.7 Conclusion

Les mécanismes de l'oxydation à haute température des métaux et alliages et leurs modélisations, depuis les réactions aux interfaces jusqu'aux mécanismes de transport dans l'oxyde et le substrat, ont été présentés dans ce chapitre. Tout ceci permet d'expliquer et modéliser les cinétiques d'oxydation des métaux et alliages, de modéliser l'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation sélective de certains alliages, ou de modéliser l'ensemble du phénomène d'oxydation, de la cinétique d'oxydation aux contraintes induites par l'oxydation.

Depuis le modèle de Wagner [6], qui donne dans des conditions idéalisées une solution analytique pour décrire l'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation sélective des alliages binaires, différentes approches du phénomène de diffusion durant l'oxydation, ainsi que l'utilisation de méthodes de résolutions numériques, ont permis une modélisation de plus en plus précise du phénomène d'oxydation. Mais les deux modèles "complets" présentés dans ce chapitre nécessitent la connaissance des grandeurs cinétiques des réactions d'oxydation des matériaux étudiés.
Au regard des modélisations existantes, il serait donc intéressant de développer un modèle numérique avec une approche phénoménologique, pour prévoir l'appauvrissement du substrat des alliages lors de leur oxydation quelque soit la cinétique d'oxydation de l'alliage, et en prenant en compte la possible variation de vitesse de diffusion en fonction de la composition chimique ou des défauts microstructuraux du substrat. L'avantage de cette approche sera d'avoir une modélisation simple se basant sur des paramètres facilement mesurables, comme les constantes d'oxydation des alliages qui peuvent être déterminées par mesures expérimentales [99]. La cinétique d'oxydation déterminée traduira ainsi les mécanismes dans l'oxyde; elle sera utilisée comme donnée d'entrée du modèle d'appauvrissement du substrat.

3 Modélisation de l'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation

Sommaire

- 3.1 Modèle 1D d'appauvrissement du substrat
- 3.2 Résolution numérique du modèle d'appauvrissement
- 3.3 Stabilité du schéma numérique et validation du modèle d'appauvrissement
- 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle unidimensionnel, basé sur la diffusion des espèces chimiques donnée par la 2^{nde} loi de Fick, est proposé afin de prévoir l'appauvrissement du substrat en élément oxydable lors de l'oxydation sélective d'un alliage. L'objectif est de pouvoir prendre en compte la variation du coefficient de diffusion en fonction de la microstructure ou la composition du substrat, et de pouvoir étudier l'évolution des concentrations dans le substrat et également au niveau de l'interface alliage/oxyde, quelque soit la cinétique d'oxydation de l'alliage. Pour cela, la méthode des différences finies est utilisée pour simuler les profils d'appauvrissement dans le substrat. Les résultats sont alors confrontés à la solution analytique de Wagner [6] pour valider le modèle développé.

Cadre du modèle

Le modèle développé s'applique aux systèmes unidimensionnels. Ceci permet d'étudier un substrat homogène dont la surface de l'alliage est plane (Figure 3.1); la diffusion des espèces chimiques est unidirectionnelle selon la direction normale à la surface de l'alliage. L'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation affecte la surface de l'alliage sur une profondeur allant de quelques nanomètres à plusieurs millimètres. Le domaine d'étude s'étend donc de l'interface alliage/oxyde jusqu'à une profondeur d'alliage non affectée par l'oxydation.

L'approche choisie se place dans le référentiel du laboratoire. Le transport des espèces chimiques dans le substrat est donc étudié avec une approche eulérienne, et l'interface alliage/oxyde se déplace par rapport au référentiel fixe suite à la consommation du métal oxydable qui forme l'oxyde en surface de l'alliage. L'évolution des concentrations dans le substrat lors de l'oxydation est considérée le long d'un profil unidimensionnel (1D) allant de l'interface alliage/oxyde à l'intérieur de l'alliage.



Figure 3.1 – Zone du substrat étudiée dans le cadre du modèle d'appauvrissement unidimensionnel.

3.1 Modèle 1D d'appauvrissement du substrat

Considérons un alliage binaire AB au contact d'une atmosphère oxydante, où seul l'élément A s'oxyde sélectivement par rapport à l'élément B pour former un oxyde externe monocouche, compact et homogène (Figure 3.2); l'oxygène étant considéré insoluble dans l'alliage.



Figure 3.2 – Coupe schématisée d'une couche d'oxyde externe monocouche AO, compacte et homogène, formée lors de l'oxydation sélective d'un alliage AB où l'élément A s'oxyde sélectivement par rapport à l'élément B.

3.1.1 Diffusion des espèces chimiques dans le substrat

L'oxydation sélective de cet alliage binaire AB entraîne un appauvrissement du substrat en élément oxydable A et, par conséquent, un enrichissement en élément non oxydable B près de l'interface alliage/oxyde. Ces changements de concentrations conduisent alors à la diffusion de l'élément oxydable vers l'oxyde et à la rétrodiffusion de l'élément non oxydable vers l'intérieur de l'alliage, flux de diffusion schématisés sur la Figure 3.3.

La diffusion dans l'alliage est très majoritairement lacunaire [32], mais la quantité de lacunes dans le réseau cristallin du substrat est négligeable par rapport aux éléments d'alliage. Les lacunes injectées dans l'alliage au niveau de l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation (cf. Partie 1.2.1) ne sont pas considérées ici.



Figure 3.3 – Flux de diffusion des éléments au cours de l'oxydation d'un alliage AB où l'élément A s'oxyde sélectivement par rapport à l'élément B.

L'équation de conservation de l'élément oxydable A dans l'alliage, en l'absence de force de transport extérieure et en supposant que le flux de diffusion de cet élément est proportionnel à son gradient de concentration (cf. Partie 2.3), est donnée par l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \, \frac{\partial N_A}{\partial x} \right) \tag{3.1}$$

où N_A est la fraction molaire de l'élément A dans AB et \tilde{D} est le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage. Ce dernier peut être variable dans la profondeur de l'alliage et/ou en fonction de la concentration locale. La fraction molaire est exprimée en fonction de la profondeur dans l'alliage x et du temps d'oxydation t; $N_A(x,t)$ décrit les profils de concentration en élément oxydable dans le substrat au cours de l'oxydation.

3.1.2 Mobilité de l'interface alliage/oxyde

Lors de l'oxydation sélective d'un élément d'alliage par rapport aux autres et de la formation en surface d'un oxyde entièrement externe, compact et homogène, l'épaisseur de l'alliage diminue proportionnellement à la croissance de l'oxyde. Dans le référentiel du laboratoire, l'interface alliage/oxyde se déplace vers l'intérieur de l'alliage suite à la consommation des éléments oxydables du substrat pour former l'oxyde. La position de l'interface alliage/oxyde X_{int} est donc définie par rapport à la position initiale de l'interface air/alliage.

Le gain de volume de l'oxyde et la perte de volume de l'alliage pendant une durée d'oxydation dt sont représentés sur la Figure 3.4. L'épaisseur d'alliage consommée, qui correspond au déplacement de l'interface alliage/oxyde vers l'intérieur de l'alliage, est dénotée dX_{int} et l'épaisseur d'oxyde formée pendant cette même durée est dénotée dX_{ox} . En négligeant les variations volumiques de la maille élémentaire dans l'alliage en fonction de la composition, le volume d'oxyde formé et relié au volume d'alliage consommé par le rapport des volumes molaires des éléments métalliques dans l'oxyde et dans l'alliage.



Figure 3.4 – Variations volumiques de l'alliage — dX_{int} — et de l'oxyde — dX_{ox} — pendant un temps d'oxydation dt, lors de l'oxydation sélective d'un alliage AB pour former un oxyde compact et homogène entièrement externe.



Figure 3.5 - (i) Structure ionique de l'oxyde composé de cations métalliques (ronds blanc) et d'anions oxygènes (ronds noirs). (ii) Structure atomique de l'alliage composé uniquement d'atomes métalliques (ronds blanc). Les zones hachurées représentent le volume élémentaire d'un élément métallique M, plus important dans l'oxyde que dans l'alliage.

La Figure 3.5 illustre la différence de volume élémentaire des éléments métalliques entre l'alliage et l'oxyde. Dans l'alliage, composé uniquement d'éléments métalliques, l'élément oxydable est présent en substitution de l'élément non-oxydable. On suppose alors que chaque élément métallique M occupe le même volume $V^{M/all}$. Dans l'oxyde en revanche, le volume élémentaire d'un élément métallique $V^{M/ox}$ est plus grand du fait de la présence des anions oxygènes.

Ainsi, lors de l'oxydation de l'alliage AB, le rapport de l'épaisseur d'oxyde formé dX_{ox} sur l'épaisseur d'alliage consommé dX_{int} est égal au rapport du volume molaire de l'élément oxydable A dans l'oxyde $V_M^{A/ox}$ par le volume molaire de l'élément oxydable dans l'alliage $V_M^{A/all}$:

$$\frac{dX_{ox}}{dX_{int}} = \frac{V_M^{A/ox}}{V_M^{A/all}} \tag{3.2}$$

Ce rapport est analogue au coefficient de Pilling et Bedworth [16] qui s'applique à

l'oxydation des métaux pures (cf. Partie 1.1.1), puisque les volumes élémentaires des éléments A et B dans l'alliage AB sont supposés identiques.

La vitesse de croissance de l'oxyde est généralement donnée par la cinétique d'oxydation de l'alliage. Elle peut être mesurée expérimentalement (cf. Partie 1.3.1) ou être modélisée suite à l'analyse des mécanismes d'oxydation (cf. Partie 2.4). Connaissant la cinétique d'oxydation des alliages qui forment un oxyde entièrement externe, il est donc possible d'exprimer en fonction de celle-ci la vitesse de déplacement de l'interface alliage/oxyde X_{int} .

Lorsque le processus limitant des mécanismes d'oxydation est la diffusion dans l'oxyde, une cinétique d'oxydation parabolique est généralement observée. Dans ce cas, comme ceci est détaillé dans la Partie 2.4.1, l'épaisseur d'alliage consommé de manière uniforme, ou la position de l'interface alliage/oxyde X_{int} , s'écrit :

$$X_{int} = \sqrt{2k_c t} \tag{3.3}$$

où k_c est la constante de corrosion. La vitesse de déplacement de l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation s'exprime alors en fonction de la constante de corrosion de l'alliage :

$$\frac{\mathrm{d}X_{int}}{\mathrm{d}t} = \frac{k_c}{X_{int}} \tag{3.4}$$

3.1.3 Flux d'élément oxydable à travers l'interface alliage/oxyde

Le flux d'élément oxydable à travers l'interface alliage/oxyde mobile est déterminé par une approche phénoménologique. En supposant la croissance de l'oxyde entièrement cationique, tous les éléments métalliques A⁺ ionisés à l'interface alliage/oxyde diffusent dans l'oxyde vers la surface pour réagir avec l'oxygène (flux représenté sur la Figure 3.3).

À l'interface alliage/oxyde, on suppose la continuité des flux d'élément oxydable normaux à l'interface alliage/oxyde :

$$J_{A^+} = J_A \tag{3.5}$$

où J_{A^+} est le flux normal des ions métalliques A⁺ dans l'oxyde et J_A est le flux normal de l'élément oxydable A provenant de l'alliage qui traversent l'interface alliage/oxyde.

Dans le référentiel du laboratoire, on remarque deux systèmes en mouvement : l'interface alliage/oxyde vers l'intérieur de l'alliage et l'élément oxydable vers la surface. Le flux J_A à travers l'interface est affecté par les deux systèmes. Il est composé d'une part par le flux des atomes "fixes" qui traversent l'interface lors de son déplacement, noté J_{A1} , et d'autre part par le flux des atomes "mobiles" qui diffusent vers l'oxyde, noté J_{A2} . La somme de ces deux flux compose le flux normal total de l'élément oxydable provenant de l'alliage J_A . Le flux J_{A1} des atomes oxydables qui traversent l'interface alliage/oxyde en direction de la surface pendant un temps d'oxydation dt peut s'exprimer :

$$J_{A1} = -\frac{dn_A}{S \ dt} \tag{3.6}$$

où dn_A est la quantité d'atomes A présents dans une couche d'alliage d'épaisseur égale au déplacement de l'interface alliage/oxyde dX_{int} , qui traversent l'interface d'aire S. Le signe — provient du sens du flux de l'élément A allant du volume de l'alliage vers la surface (Figure 3.3). Considérant qu'aucune rétro-diffusion de l'élément oxydable dans l'alliage n'est possible, tous les atomes A présents dans la couche d'alliage d'épaisseur dX_{int} traversent l'interface pendant le temps d'oxydation dt, ce qui donne la quantité d'atomes A :

$$dn_A = dX_{int} \ S \ N_{A(int)} \ c_{all} \tag{3.7}$$

où $N_{A(int)}$ est la fraction molaire en élément A dans la couche d'alliage dX_{int} voisine de l'interface alliage/oxyde et c_{all} est la quantité de sites atomiques par unité de volume dans l'alliage. Le flux J_{A1} des atomes oxydables "fixes" qui traversent l'interface lors de son déplacement est donc proportionnel à la vitesse de déplacement de l'interface alliage/oxyde V_{int} :

$$J_{A1} = -\frac{dX_{int} \ S \ N_{A(int)} \ c_{all}}{dt \ S} = -V_{int} \ N_{A(int)} \ c_{all}$$
(3.8)

où $V_{int} = dX_{int}/dt$ correspond à la vitesse normale de l'interface alliage/oxyde, qui peut être exprimée en fonction de la constante de corrosion de l'alliage connaissant sa cinétique d'oxydation (Équation (3.4)).

D'autre part, les atomes d'élément oxydable diffusent dans l'alliage vers l'oxyde sous l'effet du gradient de concentration induit par l'appauvrissement du substrat. En supposant un coefficient d'interdiffusion \tilde{D} constant dans la couche d'alliage d'épaisseur dX_{int} et en considérant l'alliage AB comme une solution solide idéale, le flux J_{A2} est donné par la 1^{re} loi de Fick, écrite en 1D au voisinage de l'interface alliage/oxyde :

$$J_{A2} = -\tilde{D} \left. \frac{\partial N_A}{\partial x} \right|_{x = X_{int}} c_{all} \tag{3.9}$$

Ainsi, la somme des flux J_{A1} et J_{A2} (Équations (3.8) et (3.9)) donne le flux J_A de l'élément oxydable à travers l'interface alliage/oxyde :

$$J_A = -\underbrace{V_{int} \ N_{A(int)} \ c_{all}}_{\text{"convection"}} - \underbrace{\tilde{D} \ \frac{\partial N_A}{\partial x}}_{\text{diffusion}} c_{all} \qquad (3.10)$$

On remarque que ce flux à travers l'interface est composé d'une partie convective qui dépend de la vitesse de déplacement de l'interface alliage/oxyde, donc de la cinétique d'oxydation de l'alliage, et d'une partie diffusive qui dépend du coefficient d'interdiffusion dans l'alliage. Dans l'oxyde, le flux cationique J_{A^+} est supposé homogène depuis l'interface alliage/oxyde vers la surface, pour former une épaisseur dX_{ox} d'oxyde lors de la consommation d'une couche d'alliage d'épaisseur dX_{int} (Figure 3.4). La quantité d'ions métalliques dn_{A^+} qui diffuse pour former cette couche d'oxyde d'épaisseur dX_{ox} s'exprime :

$$dn_{A^+} = dX_{ox} \ S \ N_{A^+} \ c_{ox} \tag{3.11}$$

où N_{A^+} est la fraction molaire d'ions métalliques supposées constante et homogène dans l'oxyde et c_{ox} est la quantité de sites atomiques par unité de volume dans l'oxyde. Le volume d'oxyde formé dX_{ox} est relié au volume d'alliage consommé dX_{int} par l'intermédiaire des volumes molaires de l'élément oxydable dans l'alliage et dans l'oxyde (Équation (3.2)), ce qui donne :

$$dn_{A^{+}} = dX_{int} \; \frac{V_{M}^{A/ox}}{V_{M}^{A/all}} \; S \; N_{A^{+}} \; c_{ox} \tag{3.12}$$

Les volumes molaires dans l'oxyde et dans l'alliage peuvent s'écrire quant à eux en fonction des quantités de sites atomiques métalliques, c'est-à-dire respectivement en fonction de la quantité de sites d'ions métalliques A⁺ dans l'oxyde et de la quantité de sites d'atomes métalliques A et B dans l'alliage :

$$\frac{V_M^{A/ox}}{V_M^{A/all}} = \frac{c_{all}}{N_{A^+} c_{ox}}$$
(3.13)

La quantité d'ions métalliques qui diffusent vers la surface vaut alors, en fonction de l'épaisseur d'alliage consommée dX_{int} et de la quantité de sites atomiques par unité de volume dans l'alliage c_{all} :

$$dn_{A^+} = dX_{int} \ \frac{c_{all}}{N_{A^+} \ c_{ox}} \ S \ N_{A^+} \ c_{ox} \tag{3.14}$$

$$dn_{A^+} = dX_{int} \ S \ c_{all} \tag{3.15}$$

Comme pour le flux J_{A1} (Équation (3.6)), le flux J_{A^+} des ions métalliques dans la couche d'oxyde en direction de la surface peut s'exprimer :

$$J_{A^+} = -\frac{dn_{A^+}}{S \ dt} \tag{3.16}$$

$$J_{A^+} = -\frac{dX_{int} S c_{all}}{dt S} = -V_{int} c_{all}$$

$$(3.17)$$

Ainsi, la continuité des flux normaux en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde s'exprime en fonction des expressions du flux d'atomes oxydables provenant de l'alliage qui traversent l'interface alliage/oxyde (Équation (3.10)) et du flux des ions métalliques dans la couche d'oxyde en direction de la surface (Équation (3.17)) :

$$-V_{int} N_{A(int)} c_{all} - \tilde{D} \left. \frac{\partial N_A}{\partial x} \right|_{x=X_{int}} c_{all} = -V_{int} c_{all}$$
(3.18)

$$V_{int} \left(N_{A(int)} - 1 \right) + \tilde{D} \left. \frac{\partial N_A}{\partial x} \right|_{x = X_{int}} = 0$$
(3.19)

Cette condition dépend seulement de la concentration en élément oxydable dans l'alliage au voisinage de l'interface alliage/oxyde et de grandeurs cinétiques propres à l'alliage : la cinétique d'oxydation de l'alliage qui donne la vitesse V_{int} de l'interface alliage/oxyde (Équation (3.4)) et le coefficient \tilde{D} d'interdiffusion dans l'alliage.

Par ailleurs, on remarque que l'on retrouve le bilan de matière à l'interface alliage/oxyde (Équation (2.58)) développé dans le modèle de Whittle *et al.* [86] et présenté dans la Partie 2.5.2. L'écriture en fonction des fractions molaires permet donc de s'affranchir de la concentration dans l'oxyde.

3.1.4 Appauvrissement du substrat lors de l'oxydation

Le modèle s'applique au substrat de l'alliage, de l'interface alliage/oxyde jusqu'à une profondeur dans l'alliage non affectée par l'oxydation (domaine $[X_{int}, L]$ représenté en violet sur la Figure 3.6). L'axe des x correspond à la profondeur de l'alliage. Il est orienté vers l'intérieur de l'alliage et son origine est choisie à la surface initiale de l'alliage qui est l'interface air/alliage à t = 0. Après un temps d'oxydation t, l'interface alliage/oxyde s'est déplacée de X_{int} vers l'intérieur de l'alliage.



Figure 3.6 – Domaine unidimensionnel d'application du modèle d'appauvrissement du substrat de l'alliage AB (violet) représenté au temps t; les conditions limites sont des conditions de flux (vert) et l'équation sur le domaine est l'équation de diffusion des éléments oxydables A (bleu). La forme du profil d'appauvrissement en élément oxydable A dans le substrat est représenté en rouge.

Au niveau de l'interface alliage/oxyde, la condition limite est la continuité des flux normaux en élément oxydable (Équation (3.19)). Dans l'alliage au niveau de la limite L, il y a équilibre des flux d'éléments, ce qui donne la condition limite $J_A = 0$. Dans le substrat compris entre ces deux limites, la fraction molaire en élément oxydable est donnée par l'équation de diffusion (Équation (3.1)). Ainsi, l'ensemble permet de simuler le profil de concentration en élément oxydable A dans le substrat de l'alliage AB.

Ce modèle unidimensionnel [100] permet de calculer les profils de concentration en élément oxydable dans l'alliage, ainsi que la concentration à l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation. Il est à noter que ce modèle s'applique aussi bien à des mécanismes d'oxydation cationiques qu'anioniques dans la couche d'oxyde. À partir de la cinétique d'oxydation de l'alliage, il permet de déduire l'appauvrissement du substrat par une approche continue au cours de l'oxydation. De plus, ce modèle permet de déterminer la concentration en élément oxydable au niveau de l'interface alliage/oxyde quelque soit la concentration initiale de la surface de l'alliage et du substrat. Des méthodes numériques sont alors nécessaires pour pouvoir prendre en compte la condition de flux à l'interface alliage/oxyde.

3.2 Résolution numérique du modèle d'appauvrissement

Les équations du modèle 1D décrit dans la Partie 3.1 ont une solution analytique uniquement lorsque le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage est constant au cours de l'oxydation et homogène dans la profondeur de l'alliage, et que la concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde est constante. La méthode des différences finies associée à un schéma temporel d'Euler explicite est utilisée pour résoudre les équations aux dérivées partielles précédemment établies.

La méthode des différences finies permet une implémentation assez simple du modèle, de par la discrétisation des opérateurs différentiels [87]. De plus, l'utilisation d'un schéma temporel explicite permet une résolution directe des équations discrétisées; en d'autres termes il n'y a pas de système d'équations à résoudre à chaque pas de temps. Ces méthodes sont détaillées dans la suite.

3.2.1 Discrétisation spatiale du substrat

Le domaine étudié, représenté en violet sur la Figure 3.6, est discrétisé spatialement avec un maillage homogène; les nœuds sont séparés d'une distance dx. Le domaine discrétisé et le maillage sont représentés sur la Figure 3.7. La limite du domaine dans la profondeur de l'alliage (à droite) est fixe dans le référentiel du laboratoire. En revanche, l'interface alliage/oxyde (à gauche) se déplace au cours de l'oxydation vers l'intérieur de l'alliage, ce qui réduit la taille du domaine étudié au cours du temps. Dans cette discrétisation, l'interface alliage/oxyde est positionnée sur un nœud du maillage; il est choisi de la placer sur le nœud précédent sa position exacte déterminée par X_{int} . Il est donc important que le pas d'espace dx soit petit pour reproduire au mieux la position de l'interface alliage/oxyde.



Figure 3.7 – Discrétisation du substrat et représentation du domaine discrétisé dont la taille diminue au cours de l'oxydation (surlignage violet continu), auquel sont ajoutés deux nœuds fictifs (surlignage violet discontinu) : **(a)** domaine discrétisé initial allant de l'interface air/alliage à une profondeur L dans l'alliage; **(b)** domaine discrétisé après déplacement de l'interface alliage/oxyde en un temps d'oxydation t, qui est replacée sur le nœud précédent sa position exacte X_{int} .

Le choix de placer l'interface alliage/oxyde sur un nœud du domaine discrétisé induit forcement une erreur sur les valeurs de concentration calculées au niveau de cette interface (exemple en Annexe B.1). Un maillage suffisamment fin est choisi afin de réduire l'écart entre la position discrétisée de l'interface et sa position réelle, ce traitement numérique a pour avantage d'être simple à mettre en œuvre et de ne pas nécessiter d'étape de remaillage du domaine. D'autres stratégies numériques ont été développées pour traiter le déplacement de l'interface alliage/oxyde dans un domaine discrétisé. Une revue des différentes techniques numériques pour traiter l'interface alliage/oxyde mobile à travers un maillage fixe ou adaptable au cours du temps est effectuée par Nesbitt [101] dans les cas de modélisation des mécanismes d'oxydation utilisant la méthode des différences finies.

Dans le modèle EKINOX (cf. Partie 2.3.2), les équations de conservations appliquées sur les "tranches" voisines des interfaces, représentées sur la Figure 2.4, conduisent à un changement de leur épaisseur [70]. La numérotation des tranches qui marquent les positions des interfaces sont redéfinies au cours du calcul pour ne pas avoir de tranches trop épaisses ou trop fines [68]. L'interface alliage/oxyde se trouve donc toujours à la frontière de deux "tranches", mais le maillage est variable au cours des calculs.

Dans le modèle de Whittle *et al.* (cf. Partie 2.5.2), l'interface alliage/oxyde se déplace à travers le domaine discrétisé avec une grille fixe au cours du temps (Figure 3.8). Les nœuds à gauche de cette interface notée I appartiennent à l'oxyde, et ceux à droite appartiennent à l'alliage. Comme l'interface traverse le maillage, l'appartenance de chaque nœud à l'oxyde ou à l'alliage est redéfinie à chaque incrément de temps. La valeur de la concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde, qui n'est pas forcement sur un nœud du domaine discrétisé, est ensuite calculée par interpolation de Lagrange [86].



Figure 3.8 – Représentation schématique du maillage unidimensionnel utilisé dans la résolution numérique du modèle de Whittle et al. et de son évolution au cours du temps : l'interface alliage/oxyde I se déplace à travers le maillage fixe [86].

Par ailleurs, la Figure 3.7 montre l'extension du domaine discrétisé d'un nœud supplémentaire de chaque côté du domaine, appelés "nœuds fictifs". Ceci permet d'appliquer l'équation de conservation discrétisée sur l'intégralité du domaine bornes y compris (détails dans la Partie suivante), et de calculer plus précisément les conditions limites de types flux aux limites du domaine (cf. Partie 3.2.4 sur les conditions limites du domaine).

3.2.2 Forme discrétisée de l'équation de diffusion

L'utilisation de la méthode des différences finies pour résoudre l'équation de diffusion (Équation (3.1)) consiste à écrire sous forme discrète, c'est-à-dire en fonction des valeurs aux nœuds voisins du domaine discrétisé (i - 1, i, i + 1), tous les termes différentiels appliquée au nœud numéroté *i*. Chaque variable de l'équation de conservation peut être développée en série de Taylor, puis en combinant les développements limités aux points voisins, on obtient une forme discrétisée des dérivées partielles en fonction des valeurs aux nœuds voisins, à un terme de troncature près [87].

Avec un schéma centré de discrétisation spatiale, c'est-à-dire en exprimant les dérivées en espace au nœud i en fonction des valeurs aux deux nœuds voisins i - 1 et i + 1, les nœuds étant écartés d'un pas d'espace régulier dx, l'équation de diffusion devient :

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \tilde{D}' \frac{-N_{Ai-1} + N_{Ai+1}}{2dx} + \tilde{D} \frac{N_{Ai-1} - 2N_{Ai} + N_{Ai+1}}{dx^2}$$
(3.20)

où \tilde{D}' est la dérivée spatiale du coefficient d'interdiffusion dans l'alliage en supposant \tilde{D} invariant en fonction de la concentration locale. Un schéma centré diminue l'erreur d'approximation de la méthode car il utilise les développements limités à l'ordre 2 pour exprimer les dérivées, contrairement aux schémas décentrés à gauche ou à droite qui utilisent les développements limités d'ordre 1 et sont donc moins précis [87].

On comprend maintenant l'utilité des nœuds fictifs représentés sur la Figure 3.7 afin d'appliquer aux extrémités du domaine l'équation de diffusion discrétisée avec un schéma centré (Équation (3.20)); les valeurs aux nœuds fictifs étant données par les conditions limites de type flux (cf. Partie 3.2.4 sur les conditions limites du domaine).

3.2.3 Discrétisation temporelle

L'équation de conservation discrétisée spatialement (Équation (3.20)) est également discrétisée temporellement pour pouvoir étudier l'évolution de la concentration en élément oxydable au cours de l'oxydation. Pour cela, on procède de la même manière que précédemment : il suffit de transformer les dérivées partielles en temps grâce à la méthode des différences finies et un schéma décentré entre le temps numéroté j, qui est connu, et le temps j + 1, qui est inconnu [87].

Il existe deux schémas décentrés en temps. Le premier consiste à utiliser les valeurs connues au temps j pour déduire la variation au nœud i en un temps dt et ainsi déterminer la valeur au temps j + 1. On parle de "différence temporelle en avant" ou "schéma d'Euler explicite". Ce schéma forme un "T renversé" dans l'espace-temps discrétisé représenté sur la Figure 3.9. La résolution des équations discrétisées avec ce schéma temporel est directe car il n'y a qu'une seule inconnue, la valeur au temps j + 1. Numériquement, il suffit d'une simple boucle sur les nœuds du domaine à chaque incrément de temps.

Le deuxième schéma fait appel à des "différences temporelles en arrière". Il consiste à calculer la variation au nœud i en un temps dt en écrivant les dérivées spatiales directement au pas de temps inconnu j + 1. Ce schéma est également appelé "schéma d'Euler implicite" et est représenté par un "T" dans l'espace-temps discrétisé de la Figure 3.9. Il est alors nécessaire d'écrire le système complet des équations de conservation discrétisés sur tout le domaine à l'incrément de temps j + 1 car il y a deux inconnues par équation.



Figure 3.9 – Représentation graphique dans l'espace-temps des schémas de discrétisation d'Euler explicite (rouge), d'Euler implicite (vert) et mixte (bleu) [87].

Il existe également une "forme mixte" des deux schémas précédents, représenté par un "H couché" dans la Figure 3.9. Ce schéma revient à discrétiser temporellement l'équation de conservation avec un schéma centré en temps, plus précis que les schémas décentrés [87]. Ce schéma fait aussi appel à un calcul matriciel car plusieurs inconnues apparaissent dans l'équation discrétisée.

Dans notre cas, la simplicité de la mise en œuvre numérique du schéma explicite est privilégiée. L'équation de diffusion discrétisée spatialement (Équation (3.20)) puis discrétisée temporellement grâce un schéma d'Euler explicite s'écrit :

$$\frac{-N_{A_{i}^{j}} + N_{A_{i}^{j+1}}}{dt} = \tilde{D}' \frac{-N_{A_{i-1}^{j}} + N_{A_{i+1}^{j}}}{2dx} + \tilde{D} \frac{N_{A_{i-1}^{j}} - 2N_{A_{i}^{j}} + N_{A_{i+1}^{j}}}{dx^{2}}$$
(3.21)

La résolution de cette équation est donc directe car il n'y a qu'une seule inconnue : $N_{A_i}^{j+1}$. La précision du schéma décentré en temps est suffisante dans notre cas par rapport à la précision de la discrétisation spatiale et du déplacement discrétisé de l'interface alliage/oxyde dans le domaine étudié. Ce schéma est en revanche "conditionnellement stable" et impose une condition de stabilité entre le pas d'espace dx et le pas de temps dt (cf. Partie 3.3.1).

3.2.4 Conditions limites

Les conditions de flux énoncées dans la Partie 3.1 sont des conditions de Neumann imposées aux limites du domaine [87]. Ces conditions sont également discrétisées grâce à la méthode des différences finies. La condition à l'interface alliage/oxyde (Équation (3.19)) fait intervenir la dérivée partielle par rapport à x de la fraction molaire en élément oxydable, que l'on discrétise avec un schéma centré en espace. En numérotant i_int le nœud où est positionnée l'interface, on obtient la condition limite :

$$V_{int} \left(N_{Ai_int} - 1 \right) + \tilde{D} \frac{-N_{Ai_int-1} + N_{Ai_int+1}}{2dx} = 0$$
(3.22)

Numériquement, cette condition revient à calculer la valeur de la fraction molaire au nœud fictif à gauche $(i_int - 1)$ grâce à la valeur au nœud où est positionnée l'interface et son nœud voisin $(i_int + 1)$. La valeur trouvée au nœud fictif est ensuite utilisée pour le calcul de l'équation de diffusion discrétisée (Équation (3.21)) à l'extrémité du domaine.

Concernant la limite à l'intérieur de l'alliage, la condition est de type Neumann homogène (équivalente à un flux nul). En numérotant N le nœud correspondant à la position de cette limite dans l'alliage, on obtient la condition de flux nul discrétisée :

$$\tilde{D}\frac{-N_{AN-1}+N_{AN+1}}{2dx} = 0 \tag{3.23}$$

Ceci revient à appliquer au nœud fictif à droite de cette limite : $N_{AN+1} = N_{AN-1}$

L'ensemble des équations discrétisées présentées dans cette partie permettent donc de simuler l'appauvrissement du substrat en élément oxydable au cours de l'oxydation sélective d'un alliage. Cependant, il est nécessaire de s'assurer de la validité des résultats et de la stabilité de la résolution.

3.3 Stabilité du schéma numérique et validation du modèle d'appauvrissement

Le modèle d'appauvrissement présenté au début de ce chapitre, plus précisément le schéma numérique décrit dans la Partie 3.2, a été implémenté en langage C++. Les limites d'utilisation du schéma numérique ont d'abord été définies, puis le modèle a été validé grâce à l'utilisation de la solution analytique du modèle de Wagner [6].

3.3.1 Stabilité et convergence théoriques du schéma numérique

Tout schéma numérique est juste à une erreur de troncature près, mais peut également être instable si l'erreur cumulée augmente à chaque incrément de calcul et/ou que les paramètres numériques dx et dt sont mal choisis. Si la solution calculée est proche de la solution exacte, le schéma est convergent. La convergence est définie par le théorème de Lax [87, 102] :

$$CONVERGENCE = CONSISTANCE + STABILITÉ$$

La consistance d'un schéma numérique correspond à sa précision donnée par les erreurs de troncatures. Plus l'erreur de troncature dans l'écriture des développements limités des dérivées partielles est grande, moins le schéma numérique est consistant. Un modèle numérique est dit consistant si son erreur de troncature tend vers 0 lorsque dx et dt tendent vers 0. Le choix de schémas de discrétisation centrés permet de réduire l'erreur de troncature et ainsi satisfaire facilement la consistance du schéma numérique. La stabilité d'un schéma numérique correspond à sa capacité à amortir ou au contraire amplifier les erreurs commises au cours des pas de temps successifs [103]. Concrètement, des oscillations apparaissent lorsqu'il y a changement de signe de la dérivée de la solution numérique d'un nœud à l'autre. Ces oscillations parasites sont induites par le choix des paramètres numériques dx et dt l'un par rapport à l'autre. Un schéma numérique est donc stable s'il n'y a pas d'oscillation de la solution numérique. La Figure 3.10 illustre la notion de stabilité d'un modèle et montre qu'une solution stable n'est pas forcément convergente.



Figure 3.10 – Notion de stabilité et de convergence d'une solution numérique; une solution peut être stable mais non convergente (courbe bleue).

Le schéma de discrétisation temporelle d'Euler explicite est "conditionnellement stable" [87] et la stabilité du schéma numérique peut être étudiée grâce à la "méthode de von Neumann" [104].

Cette méthode est basée sur la décomposition en série de Fourier des fractions molaires discrètes exprimées au temps j et au nœud i, afin d'évaluer l'évolution de l'erreur en fonction des pas d'espace et de temps dx et dt. Pour un maillage régulier (dx homogène), la fraction molaire en élément oxydable $N_{A_i}^j$ s'exprime en termes de composantes de Fourier $N_{A_{\alpha}}^j$:

$$N_{A_{i}^{j}} = \int_{0}^{\pi} N_{A_{\alpha}^{j}} \exp\left(\underline{i}i\alpha\right) \ d\alpha \tag{3.24}$$

où <u>i</u> est l'unité imaginaire dont le carré vaut -1. En un incrément de temps dt, chacune des composantes $N_{A_{\alpha}^{j}}$ de la décomposition de Fourier (Équation (3.24)) se transforme en une nouvelle composante $N_{A_{\alpha}^{j+1}}$. On obtient alors un "taux de croissance" τ_{α} définit comme le rapport de la nouvelle composante de Fourier sur l'ancienne. La condition nécessaire et suffisante pour que l'erreur reste bornée et que le schéma soit stable est que le module $|\tau_{\alpha}|$ soit inférieur ou égale à 1 :

$$|\tau_{\alpha}| = \left|\frac{N_{A_{\alpha}}^{j+1}}{N_{A_{\alpha}}^{j}}\right| \leqslant 1 \quad , \forall \alpha \in [0,\pi]$$

$$(3.25)$$

Autrement dit, puisque la diffusion est un phénomène dissipatif, les composantes de Fourier ne peuvent que décroître au cours du temps [87].

Reprenons ici l'équation de diffusion discrétisée (Équation (3.21)) :

$$-N_{A_{i}^{j}} + N_{A_{i}^{j+1}} + \frac{dt \ \tilde{D}'}{2dx} \left(-N_{A_{i-1}^{j}} + N_{A_{i+1}^{j}} \right) + \frac{dt \ \tilde{D}}{dx^{2}} \left(N_{A_{i-1}^{j}} - 2N_{A_{i}^{j}} + N_{A_{i+1}^{j}} \right) = 0$$
(3.26)

Cette dernière a été multipliée par dt pour faire apparaître deux nombres adimensionnels associés à la fois au pas d'espace dx et au pas de temps dt. Le premier nombre est noté A et fait intervenir la dérivée spatiale du coefficient d'interdiffusion susceptible de varier dans la profondeur de l'alliage. Le second nombre correspond au "nombre de Fourier" associé aux paramètres numériques dx et dt, noté Fo. Comme l'Équation (3.26) est linéaire, l'étude d'un seul terme $N_{A_{\alpha}^{j}} \exp(i\alpha)$ est suffisante afin d'évaluer l'évolution de l'erreur au cours du temps, sans perte de généralité [87]. Les fractions molaires aux nœud précédent i - 1, au nœud suivant i + 1ainsi qu'à l'instant suivant j + 1 s'expriment aisément, et l'équation aux différences

finies (Équation (3.26)) donne :

$$N_{A_{\alpha}^{j+1}} \exp\left(\underline{i}i\alpha\right) = \left(-A + Fo\right) N_{A_{\alpha}^{j}} \exp\left(\underline{i}\left(i-1\right)\alpha\right) + \left(1-2Fo\right) N_{A_{\alpha}^{j}} \exp\left(\underline{i}i\alpha\right) + \left(A + Fo\right) N_{A_{\alpha}^{j}} \exp\left(\underline{i}\left(i+1\right)\alpha\right) \quad (3.27)$$

Le "taux de croissance" de notre schéma numérique est alors un nombre complexe :

$$\tau_{\alpha} = 1 - 2Fo\left(1 + \cos\alpha\right) + \underline{i} \, 2A\sin\alpha \tag{3.28}$$

dont le module doit être inférieur ou égal à 1 tel que :

$$(1 - 2Fo(1 + \cos \alpha))^2 + (2A\sin \alpha)^2 \le 1$$
, $\forall \alpha \in [0, \pi]$ (3.29)

En utilisant l'identité $\sin^2 \alpha = 1 - \cos^2 \alpha$ et après une étude de fonction pour déterminer le maximum en fonction de $\cos \alpha$, on obtient la condition de stabilité théorique sur A et Fo:

$$\begin{cases} 4A^4 - 4A^2Fo + Fo^2 \leqslant 0\\ A^2 - Fo^2 \neq 0 \end{cases}$$
(3.30)

La condition de stabilité du schéma numérique lorsque le coefficient d'interdiffusion varie dans la profondeur de l'alliage (Système d'équations (3.30)) est difficilement applicable directement pour choisir dx et dt. En pratique, une étude paramétrique est nécessaire pour vérifier la convergence, et surtout la consistance, du schéma numérique; c'est-à-dire qu'il faut comparer qu'on obtient la même solution numérique lorsqu'on fait varier dx et/ou dt.

Lorsque le coefficient d'interdiffusion D est homogène dans l'alliage et constant au cours de l'oxydation, le nombre A de l'équation de diffusion discrétisée (3.26) est nul. L'évaluation de la stabilité du schéma numérique est alors plus simple. Le "taux de croissance" du schéma (Équation (3.28)) n'est plus composé que de la partie réelle, ce qui donne la condition de stabilité [87] :

$$Fo \leqslant 1/2 \tag{3.31}$$

$$\frac{dt\ \tilde{D}}{dx^2} \leqslant \frac{1}{2} \tag{3.32}$$

Cette condition est directement applicable lors du choix des paramètres numériques dx et dt (étude paramétrique présentée en Annexe B.2).

3.3.2 Validation du modèle : Oxydation du Pt-30 $\%_{at}$ Ni à 850 °C

Pour valider le modèle d'appauvrissement développé dans ce chapitre, la solution analytique du modèle de Wagner [6], présentée dans la Partie 2.5.1, est utilisée et comparée aux résultats de simulations. Cette solution analytique calcule le profil de concentration en élément oxydable dans le substrat au cours de l'oxydation sélective d'un alliage binaire, qui suit une cinétique d'oxydation parabolique et forme un oxyde monocouche compact et entièrement externe. Pour déterminer la solution analytique de Wagner, la cinétique d'oxydation de l'alliage et le déplacement de l'interface alliage/oxyde sont d'abord comparés à l'oxydation de l'élément oxydable pur. Puis, en posant l'hypothèse d'un coefficient d'interdiffusion constant et homogène dans le substrat, la concentration en élément oxydable établie à l'interface alliage/oxyde lorsque la cinétique d'oxydation est parabolique est déterminée et imposée comme condition limite. Dans notre modèle, la concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde n'est pas établie dès les premiers instants mais est égale à la composition de l'alliage.

Wagner a plus particulièrement étudié l'oxydation de l'alliage binaire Pt-Ni à 850 °C, où seul le nickel s'oxyde pour former un oxyde NiO [6]. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est pilotée par la cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage, reliée à l'oxydation du nickel pur et sa constante de corrosion — k_c^0 (Ni) = 4,1 × 10⁻¹² cm²/s — par l'intermédiaire du rapport α , rapport des flux de cations nickel dans l'oxyde formé à la surface d'un alliage contenant du nickel et dans l'oxyde de même épaisseur formé à la surface du nickel pur (Équation (2.46)). La position de l'interface alliage/oxyde X_{int} est donc définie :

$$X_{int} = \sqrt{2\alpha k_c^0 t} \tag{3.33}$$

La fraction molaire établie du nickel à l'interface alliage/oxyde $N_{\text{Ni(i)}}$ est quant à elle calculée par ailleurs dans le modèle de Wagner (cf. Partie 2.5.1).

Le premier point de validation de notre modèle est de reproduire le profil d'appauvrissement donné par la solution analytique de Wagner. Le modèle d'appauvrissement développé ici est donc appliqué aux mêmes conditions que le modèle de Wagner (alliage Pt-30%_{at}Ni, cinétique parabolique définie par l'Équation (3.33), coefficient d'interdiffusion constant et homogène) à l'exception de la fraction molaire en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde qui n'est pas fixée. En partant d'une concentration homogène en nickel sur l'intégralité du domaine, interface alliage/oxyde comprise, la Figure 3.11 montre une parfaite reproduction des profils de concentration en élément oxydable donnés par notre modèle (ronds rouges) avec ceux de la solution analytique de Wagner (ligne continue).

Le coefficient d'interdiffusion au voisinage de l'interface alliage/oxyde étant constant au cours du temps, la cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage conduit à une concentration d'équilibre à l'interface atteinte instantanément. Dans le cas présent, la teneur en élément oxydable obtenue à l'interface alliage/oxyde est très faible $-N_{Ni(int)} = 7,88 \times 10^{-7}$. L'alliage s'appauvrit ensuite de plus en plus profondément au cours de son oxydation.



Figure 3.11 – Validation des profils d'appauvrissement du substrat en élément oxydable Ni toutes les 50 h jusqu'à 150 h suite à l'oxydation sélective de l'alliage Pt-30%_{at}Ni à 850°C simulés par le modèle d'appauvrissement développé dans le Chapitre 3 (ronds rouges) et comparés aux profils donnés par la solution analytique du modèle de Wagner (lignes continues). Le déplacement de l'interface alliage/oxyde (ligne discontinue verte) suit la cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage, définie par la constante de corrosion de l'élément oxydable pur k_c^0 et le rapport α [6]; la référence x = 0 de la profondeur dans l'alliage correspond à la position initiale de l'interface alliage/air.

3.3.3 Validation de la concentration à l'interface et extension à d'autres alliages binaires

La concentration à l'interface alliage/oxyde donnée par notre modèle est validée par le modèle de Wagner [6] quelque soient l'alliage étudié, caractérisé par le coefficient d'interdiffusion de l'alliage et sa constante de corrosion parabolique. Pour cela, le modèle d'appauvrissement est appliqué pour différentes valeurs du rapport adimensionnel \tilde{D}/k_c^0 , en conservant une cinétique d'oxydation parabolique définie au sens de Wagner et donnée par l'Équation (3.33), où $k_c^0 = 4.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ et α est calculé par ailleurs dans le modèle de Wagner (cf. Partie 2.5.1). La valeur de α varie en fonction de la teneur en élément oxydable A établie à l'interface alliage/oxyde puisque la cinétique d'oxydation est parabolique et que le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage est constant.

La Figure 3.12a représente la concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde calculée par notre modèle (ronds rouges) et par le modèle de Wagner (ligne continue) pour différentes valeurs de \tilde{D}/k_c^0 allant de 0 à 300. La concordance avec le modèle de Wagner est parfaite pour toute la gamme étudiée.



Figure 3.12 – (a) Concentration en élément oxydable A à l'interface alliage/oxyde en fonction du ratio \tilde{D}/k_c^0 , calculée par le modèle de Wagner (ligne continue) et par le présent modèle (ronds rouges) lorsque la cinétique d'oxydation parabolique est définie en fonction de α et de la constante de corrosion parabolique de l'élément oxydable pur k_c^0 (l'encadré correspond à un grossissement sur les faibles valeurs du ratio \tilde{D}/k_c^0). (b) Concentration en élément oxydable A à l'interface alliage/oxyde en fonction du ratio \tilde{D}/k_c calculée par le présent modèle lorsque la cinétique d'oxydation parabolique est définie par la constante de corrosion parabolique de l'alliage k_c .

Pour les grandes valeurs de \tilde{D}/k_c^0 , la concentration à l'interface tend vers la concentration du volume. Cela est dû à la diffusion rapide de l'élément oxydable vers l'interface (\tilde{D} grand). À l'opposé, pour les faibles valeurs de \tilde{D}/k_c^0 , la concentration à l'interface alliage/oxyde est presque nulle. Cela s'explique par le fait que l'élément oxydable est consommé rapidement pour former l'oxyde comparé à sa vitesse de diffusion dans le substrat qui est plutôt lente (\tilde{D} petit).

L'encadré de la Figure 3.12a, qui correspond à un grossissement sur les faibles valeurs de \tilde{D}/k_c^0 , montre une inflexion du profil de variation de la concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde lorsque le rapport \tilde{D}/k_c^0 diminue avant de s'annuler. Cela montre que cette cinétique d'oxydation définie au sens de Wagner est adaptée et ralentie par le paramètre α afin d'éviter d'obtenir des concentrations en élément oxydable négatives à l'interface. En effet, la valeur de α est proche de 1 pour les grandes valeurs de \tilde{D}/k_c^0 , et diminue fortement à partir des valeurs de $\tilde{D}/k_c^0 < 13$ pour tendre vers zéro lorsque \tilde{D}/k_c^0 tend vers zéro.

Lorsque la cinétique d'oxydation est définie par la seule constante de corrosion parabolique de l'alliage k_c , sans se rapporter à la constante de corrosion de l'élément oxydable pur k_c^0 , le déplacement de l'interface alliage/oxyde s'exprime :

$$X_{int} = \sqrt{2k_c t} \tag{3.34}$$

Le comportement de la concentration en élément oxydables établie à l'interface alliage/oxyde pour les faibles valeurs du rapport \tilde{D}/k_c est sensiblement différent. La Figure 3.12b montre que lorsque la valeur du rapport \tilde{D}/k_c diminue, la concentration en élément oxydable à l'interface atteint une valeur nulle à $\tilde{D}/k_c \approx 12$. Dans ce cas, il n'y a pas de point d'inflexion. Pour des valeurs inférieures du rapport \tilde{D}/k_c , soit l'oxydation n'a pas lieu (ou s'arrête un certain temps) car la vitesse de diffusion dans le substrat n'est pas suffisante pour apporter la quantité d'atomes oxydables nécessaire à la formation de l'oxyde, soit le mécanisme d'oxydation évolue et un autre élément de l'alliage peut s'oxyder. Ceci est notamment observé par Giggins et Pettit [30] pour l'oxydation de l'alliage Ni-Cr ayant des teneurs inférieures à $30\%_{\rm m}$ en chrome, à des températures comprises entre 800 °C et 1200 °C. Le résultat de la Figure 3.12b montre donc clairement que la diffusion de l'élément oxydable dans le substrat est un processus limitant qui détermine la cinétique d'oxydation.

3.4 Conclusion

Après validation grâce à la solution analytique du modèle de Wagner [6], le modèle d'appauvrissement développé dans ce chapitre permet de calculer le profils d'appauvrissement du substrat en élément oxydable lors de l'oxydation sélective de nombreux alliages, quelque soient leurs cinétiques d'oxydation. Le modèle permet de traiter les cas où la concentration en élément oxydable au niveau de l'interface alliage/oxyde peut évoluer au cours de l'oxydation et où le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage peut être variable. Ainsi, plusieurs hypothèses posées dans le modèle de Wagner sont levées et le modèle développé permet d'étudier de nombreux cas d'oxydation [100].

En revanche, ce modèle reste unidimensionnel à cet état de développement et il ne permet pas l'étude de l'appauvrissement autour de défauts microstructuraux débouchants, tel l'oxydation le long des joints de grains. Il peut tout de même être appliqué afin de prévoir les changements de concentration du substrat au cours de l'oxydation en supposant une accélération de la diffusion en surface de l'alliage.

4 Simulation de l'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation

Sommaire

- 4.1 Oxydation d'un alliage binaire Pt-X à 850 °C
- 4.2 Oxydation de l'alliage base-Ni 690 en milieu REP
- 4.3 Conclusion

Le modèle d'appauvrissement développé [100] et présenté dans le chapitre précédent est appliqué afin d'étudier différents phénomènes lors de l'oxydation sélective des alliages. Ce modèle permet d'étudier l'évolution des profils d'appauvrissements du substrat en élément oxydable et de leur concentration à l'interface alliage/oxyde, en fonction de différents états de l'alliage avant ou au cours de l'oxydation (passivation, écrouissage, ...), connaissant la cinétique d'oxydation de l'alliage. Cette cinétique d'oxydation peut avoir été déterminée expérimentalement (cf. Partie 1.3.1), modélisée à partir de la compréhension des mécanismes d'oxydation (cf. Partie 2.4), ou modélisée suite à des mesures expérimentales [42, 75, 99].

Le modèle permet donc de prévoir à long terme l'appauvrissement de l'alliage. Il permet également de déterminer le coefficient d'interdiffusion de l'alliage, qui n'est pas forcement homogène dans la profondeur de l'alliage, à partir de la mesure des profils d'appauvrissement en élément oxydable [1].

Dans ce chapitre, dans un premier temps, il est plus particulièrement traité d'une part le cas d'un appauvrissement initial du substrat suite à la passivation du matériau à température ambiante et l'influence de ce phénomène sur l'appauvrissement pendant l'oxydation à haute température. Puis d'autre part le cas d'un écrouissage en surface de l'alliage qui a pour conséquence d'accélérer la vitesse de diffusion de l'élément oxydable dans la zone écrouie est étudié.

Dans un second temps, le modèle d'appauvrissement est utilisé afin de déterminer le coefficient d'interdiffusion en surface de l'alliage base-nickel 690 lorsque ce dernier forme une couche d'oxyde riche en chrome dans l'environnement du circuit primaire des réacteurs nucléaires REP. Le modèle est également utilisé afin de prévoir la déchromisation de cet alliage à long terme.

4.1 Oxydation d'un alliage binaire Pt-X à 850 °C

Un alliage binaire Pt-X, composé de l'élément noble platine et d'un élément oxydable arbitraire X non-appauvri et ayant une fraction molaire initiale homogène de 0,3, est utilisé comme référence. Les simulations de l'appauvrissement de cet alliage au cours de son oxydation sont réalisées en supposant une cinétique d'oxydation parabolique. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est défini par l'Équation (3.34) avec une constante de corrosion parabolique $k_c = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, et un coefficient d'interdiffusion dans l'alliage $\tilde{D} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, ce qui correspond à l'oxydation d'un alliage ayant un rapport \tilde{D}/k_c égal à 35 (alliage Pt-X oxydé à 850 °C).

4.1.1 Effet d'un appauvrissement initial en élément oxydable du substrat

La présence d'un film de passivation de quelques nanomètres d'épaisseur se formant généralement à température ambiante, ou tout simplement la présence d'une couche initiale d'oxyde très fine, appauvrit la surface de l'alliage en élément oxydable sur quelques nanomètres de profondeur [105]. Les cinétiques de formation de ces couches d'oxydes initiales à basse température ne sont généralement pas de forme parabolique [106,107]. Lorsque le matériau est ensuite exposé à une atmosphère oxydante à haute température, la cinétique d'oxydation et la diffusion des éléments dans l'alliage sont plus rapides. Un appauvrissement initial en élément oxydable pourrait donc influencer l'évolution de l'appauvrissement du matériau lors de son oxydation à haute température.

L'appauvrissement de deux alliages Pt-X, ayant des profils d'appauvrissements initiaux différents en élément oxydable X, est étudié avec le modèle d'appauvrissement lors de leur oxydation avec une cinétique parabolique à une température de 850 °C. Ces alliages binaires sont pré-appauvris initialement en surface sur une profondeur d'environ 20 nm et leur fraction molaire initiale en élément oxydable évolue de 0,15 et 0,22 à l'interface alliage/oxyde jusqu'à 0,3 dans le volume de l'alliage (Figure 4.1a). La couche de passivation ou d'oxyde formée initialement est considérée beaucoup plus fine que la profondeur appauvrie.

Après 0,1 s d'oxydation, le déplacement de l'interface alliage/oxyde est d'environ 5 nm et la profondeur d'appauvrissement s'étend jusqu'à environ 60 nm. La Figure 4.1b présente les profils de concentration en élément oxydable X dans le substrat à 0,1 s d'oxydation pour les différentes conditions initiales. Les profils d'appauvrissement sont pratiquement superposés, ce qui montre la faible influence d'une couche d'oxyde initiale sur l'évolution des profils de concentration dès les premiers instants d'oxydation à haute température.

La Figure 4.1c présente l'évolution de la concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde en fonction du déplacement de l'interface pour les trois conditions initiales, pendant les 3 premières minutes d'oxydation de l'alliage. Comme la cinétique d'oxydation est parabolique, l'oxydation d'un système à la concentration initiale homogène (ligne tiretée) conduit à une concentration en élément oxydable à l'interface qui converge dès les premiers instants d'oxydation vers la fraction molaire de 0,14 (cf. Chapitre 2). Pour les cas pré-appauvri (lignes pointillée et continue), la concentration diminue pour atteindre son minimum au premier instant d'oxydation, lorsque le flux de l'élément oxydable à travers l'interface, piloté par la cinétique d'oxydation, est maximum. La concentration augmente ensuite pour converger vers



Figure 4.1 – (a) Profils de concentration initiaux en élément oxydable X, élément arbitraire d'un alliage binaire Pt-X; la surface initiale de l'alliage correspondant à l'origine de la profondeur x = 0. Trois cas sont considérés : un substrat à la concentration homogène (ligne tiretée), un substrat pré-appauvri avec une fraction molaire interfaciale de 0,22 (ligne pointillée) et un substrat pré-appauvri avec une fraction molaire interfaciale de 0,15 (ligne continue). (b) Profils de concentrations en élément oxydable X correspondants, après 0,1 s d'oxydation à 850°C. (c) Évolution de la concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde mobile durant son déplacement vers l'intérieur de l'alliage de 0 à 3 min.

la fraction molaire à l'interface du cas non-appauvris après un déplacement de l'interface d'environ 40 nm, ce qui correspond à un temps d'oxydation de 30 s. Ceci montre définitivement qu'un appauvrissement induit par une couche d'oxydation initiale très fine, ou une passivation à température ambiante, peut être négligé dans l'étude de l'évolution de la concentration en élément oxydable du substrat lors de l'oxydation à haute température.

Cet exemple montre également que le modèle d'appauvrissement développé permet d'étudier l'appauvrissement des alliages à l'échelle nanométrique.

4.1.2 Augmentation locale de la vitesse de diffusion de l'élément oxydable dans le substrat

Près de la surface de l'alliage, la présence de défauts microstructuraux peut considérablement influencer la vitesse de diffusion des éléments d'alliage et ainsi localement augmenter la valeur du coefficient d'interdiffusion (cf. Partie 2.3). Un écrouissage du matériau en surface lors de sa mise en forme ou lors du traitement de surface des alliages, par exemple, induit la multiplication des dislocations et des joints de grains qui constituent de nouveaux chemins de diffusion et, par conséquent, accélèrent la diffusion des espèces chimiques [32, 61, 62, 108, 109]. Cette augmentation locale de la vitesse de diffusion modifie l'évolution de l'appauvrissement du matériau lors de son oxydation à haute température.

Le modèle d'appauvrissement est utilisé ici pour étudier l'effet d'une accélération de la diffusion de l'élément oxydable à la surface de l'alliage Pt-X sur l'évolution des profils d'appauvrissement lors de son oxydation à 850 °C. Cet alliage est initialement non-appauvri, mais supposé écroui en surface sur une profondeur maximale de 3 µm.



Figure 4.2 – (a) Profils de concentration en élément oxydable X, élément arbitraire d'un alliage binaire Pt-X dont le coefficient d'interdiffusion est variable dans la profondeur de l'alliage et ayant une cinétique d'oxydation parabolique à $850^{\circ}C$ (déplacement de l'interface alliage/oxyde défini par la constante parabolique $k_c = 2,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$), en fonction de la distance de l'interface initiale air/alliage, obtenus par simulation toutes les 2,5h d'oxydation : un point d'inflexion apparaît lorsque le coefficient d'interdiffusion \tilde{D} diminue et la concentration à l'interface alliage/oxyde décroit avant d'atteindre une valeur constante lorsque \tilde{D} à l'interface alliage/oxyde devient constant. (b) Profil arbitraire de variation du coefficient d'interdiffusion \tilde{D} dans le substrat, supposé augmenté cinq fois près de la surface suite à un écrouissage initial de l'alliage.

On suppose que l'écrouissage induit une augmentation du coefficient d'interdiffusion dans l'alliage jusqu'à cinq fois à la surface en contact avec l'atmosphère oxydante (interface alliage/gaz) par rapport au volume. Une variation linéaire du coefficient d'interdiffusion de $\tilde{D} = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ à la surface jusqu'à $\tilde{D} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ à une profondeur de 3 µm est imposée; dans le volume, le coefficient d'interdiffusion reste constant (Figure 4.2b). L'alliage étudié suit une cinétique d'oxydation parabolique et le déplacement de l'interface alliage/oxyde est défini par la constante de corrosion parabolique de l'alliage k_c (cf. début Partie 4.1).

L'évolution des profils de concentration en élément oxydable dans le substrat à différents temps d'oxydation (lignes fines) et la concentration à l'interface alliage/oxyde en fonction du déplacement de l'interface vers l'intérieur de l'alliage au cours de l'oxydation (ligne épaisse) sont représentés sur la Figure 4.2a. Les profils d'appauvrissement en élément oxydable et la concentration à l'interface alliage/oxyde sont tous les deux particulièrement affectés dans la région où le coefficient de diffusion varie (cette zone est appelée "zone écrouie").

D'abord, au fur et à mesure de la progression de l'interface alliage/oxyde à travers la zone écrouie, qui est consommée lors de la formation de l'oxyde en surface de l'alliage, la fraction molaire en élément oxydable à l'interface décroit de 0,25 à 0,15 pour converger à 0,14 à des temps long d'oxydation. Plus l'interface progresse vers l'intérieur de l'alliage, moins la diffusion de l'élément oxydable est efficace et, par conséquent, la concentration à l'interface diminue. La cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage conduit à une concentration d'équilibre en élément oxydable au niveau de l'interface alliage/oxyde lorsque le coefficient d'interdiffusion à son voisinage est constant (cf. Chapitre 2).

Ensuite, les profils de concentration en élément oxydable présentent un point d'inflexion à la frontière entre la zone écrouie et la zone non-écrouie. L'inflexion du profil d'appauvrissement est dû à une diffusion de l'élément oxydable plus rapide au voisinage de l'interface que dans le volume de l'alliage. Le point d'inflexion existe tant que l'interface alliage/oxyde se trouve dans la zone écrouie et disparaît quand la zone écrouie est entièrement oxydée, c'est-à-dire lorsque le coefficient d'interdiffusion est constant dans l'alliage.

La présence d'un point d'inflexion sur le profil d'appauvrissement de l'élément oxydable et une évolution de la concentration de ce dernier à l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation a déjà été observée et mesurée par spectroscopie Auger/XPS [110]. Le modèle d'appauvrissement permet de prédire ce type de profils et peut ainsi être appliqué à l'étude d'un grand nombre de cas pour lesquels le profils d'appauvrissement n'est pas de type "wagnérien" [6]. En effet, deux limitations importantes du modèle de Wagner (cf. Partie 2.5.1) ont été levées : une concentration en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde établie dès les premiers instants et constante au cours de l'oxydation; et un coefficient d'interdiffusion homogène dans le substrat et constant au cours de l'oxydation.

Ce deuxième exemple montre que le modèle d'appauvrissement permet d'étudier l'effet de différentes sources "d'accélération" ou de variation locale de la diffusion des espèces chimiques dans le substrat (cf. Partie 2.3) sur l'appauvrissement du matériau lors de son oxydation. En particulier, il est envisageable de prendre en compte la présence de porosités [110] ou de lacunes injectées dans le substrat lors de l'oxydation [71] qui se traduisent par une accélération de la vitesse de diffusion des éléments d'alliage. Les deux exemples traités dans cette partie [100] ont concerné la prédiction de l'appauvrissement du substrat du matériau lors de son oxydation. Le modèle d'appauvrissement peut également être utilisé pour déterminer le coefficient d'interdiffusion de l'alliage étudié connaissant l'appauvrissement du matériau à haute température. Ce modèle peut être extrapolé afin d'étudier l'appauvrissement de tout alliage formant une monocouche externe et compacte d'oxyde lors de l'oxydation sélective d'un élément d'alliage, quelque soit la température d'oxydation, en connaissant la cinétique d'oxydation de l'alliage.

4.2 Oxydation de l'alliage base-Ni 690 en milieu REP

L'alliage 690 (A690) est un alliage base-Ni à haute teneur en chrome connu pour sa résistance à la corrosion en milieu aqueux. Cet alliage est ainsi utilisé pour la fabrication des tubes de générateurs de vapeur (tubes GV) des centrales nucléaires à réacteur à eau pressurisée françaises (appelées REP pour Réacteur à Eau Pressurisée ou PWR pour Pressurized Water Reactor). Un schéma fonctionnel du circuit primaire de ce type de réacteur est présenté Figure 4.3 [111]. Le milieu primaire est une phase aqueuse à une température d'environ 300 °C sous pression (155 bar). Les tubes GV constituent alors une barrière entre le milieu primaire contenant la radioactivité provenant du cœur et le milieu extérieur du circuit secondaire, leur intégrité face aux phénomènes de corrosion sous contrainte [2,112–114] est donc primordiale.



Figure 4.3 – Schéma fonctionnel du circuit primaire d'un réacteur à eau pressurisée (REP) et du générateur de vapeur (GV) [111].

La composition chimique moyenne de l'alliage 690, sans considérer les éléments présents à moins de 1%m, est donnée dans le Tableau 4.1. À l'état final de fabrication, c'est une solution solide de structure cubique face centrée (CFC) de base nickel, où le chrome et le fer se trouvent en substitution.

Tableau 4.1 – Composition chimique moyenne des éléments majoritaires de l'alliage base-Ni 690.

| Ni | Cr | Fe |
|----|----|----|
| %m | %m | %m |
| 60 | 30 | 10 |

En condition d'utilisation REP, c'est-à-dire au contact d'un milieu primaire oxydant à environ 300 °C, il se forme en surface de l'alliage 690 un oxyde multicouche, dit "duplex". Une des configurations possibles de cette structure "duplex" est schématisée sur la Figure 4.4 [115]. L'oxyde présente une partie dite "couche interne", généralement considérée comme une seule couche compacte et protectrice, riche en chrome [113, 114, 116, 117], et une partie dite "couche externe" non continue et non protectrice, la plupart du temps composée de cristallites de ferrite de nickel et parfois d'hydroxydes de nickel en fonction de la composition exacte du milieu oxydant [113, 114, 116, 118]. La formation de la couche interne riche en chrome est à l'origine de la déchromisation du substrat de cet alliage.



Figure 4.4 – Représentation schématique de la structure "duplex" de l'oxyde formé sur les alliages base-Ni 690 au contact du milieu primaire des REP [115]; la "couche externe" est composée de cristallites et la "couche interne" riche en chrome est à l'origine de la déchromisation du substrat.

Les principaux travaux menés sur l'étude de l'oxydation de l'alliage 690 en milieu primaire [113,114,116–118] s'attachent à déterminer la morphologie des oxydes formés en surface et la cinétique d'oxydation de l'alliage. Les couches d'oxydes formées ont une épaisseur allant de la dizaine de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. En supposant qu'à ces échelles les effets de charge d'espace sont négligés (cf. Parties 1.1.1 et 2.4), la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion des éléments oxydables. Ainsi, le modèle d'appauvrissement développé dans le Chapitre 3 peut être extrapolé à une température d'environ 300 °C pour étudier et prédire sur le long terme la déchromisation du substrat de l'alliage 690 lors la formation de la couche d'oxyde riche en chrome au contact du milieu primaire.

Pour cela, en partant des résultats expérimentaux issus de la thèse d'Antoine Proust [115] et en supposant différentes cinétiques d'oxydation de l'alliage, le modèle d'appauvrissement est utilisé afin de déterminer le coefficient d'interdiffusion de l'alliage. Ensuite, le modèle est appliqué afin de prédire le profil de déchromisation à long terme.

4.2.1 Mesure de la déchromisation du substrat

Après 150 h d'oxydation dans un milieu primaire modèle à 290 °C, Proust [115] a observé en surface de l'alliage 690 la formation d'un oxyde compact riche en chrome. L'épaisseur de cette couche d'oxyde est de l'ordre de 10 nm. Une analyse des profils de concentration dans l'oxyde et le substrat par EDX-MET, présentée Figure 4.5a, met en évidence la déchromisation du substrat sur environ 15 nm.

La Figure 4.5b présente le profil de concentration en chrome dans le substrat extrait de la Figure 4.5a. Sur ce graphique, l'origine de la profondeur est placé au niveau de l'interface alliage/oxyde. Dans le volume de l'alliage, la teneur en chrome du volume est de 30%m. À proximité de l'interface alliage/oxyde, un appauvrissement en chrome qui atteint une fraction massique autour de 15%m est observé.

L'oxyde riche en chrome observé par Proust [115] forme en surface de l'alliage 690 une couche protectrice compacte. Ainsi, le profil de déchromisation de la Figure 4.5b peut être reproduit grâce au modèle d'appauvrissement et le coefficient d'interdiffusion dans le substrat peut être déterminé. La démarche adoptée est la suivante : après identification de la cinétique d'oxydation de l'alliage et, ainsi, de la vitesse de déplacement de l'interface alliage/oxyde vers l'intérieur de l'alliage, différents profils d'évolution du coefficient d'interdiffusion sont envisagés afin de simuler au mieux le profil EDX-MET mesuré.

4.2.2 Cinétique d'oxydation parabolique

Coefficient d'interdiffusion homogène dans l'ensemble de l'alliage

Lorsque la diffusion de l'élément oxydable est le processus limitant des mécanismes d'oxydation, une cinétique d'oxydation parabolique est généralement observée (cf. Partie 2.4.1). La diffusion des éléments oxydables est supposée être le processus limitant lors de la formation de l'oxyde à la surface de l'alliage 690 en milieu primaire. Ainsi, le déplacement de l'interface alliage/oxyde peut être défini en fonction de la constante de corrosion parabolique de l'alliage k_c ; la position de l'interface à l'instant t est donnée par la relation (3.34).



Figure 4.5 – (a) Profils de concentrations, obtenus par analyse EDX-MET, dans l'oxyde et le substrat de l'alliage base-Ni 690 oxydé pendant 150 h à 290°C en milieu primaire modèle : l'oxyde formé est riche en chrome et le substrat est déchromé près de l'interface alliage/oxyde (mesures effectuées par A. Proust [115]). (b) Profil de concentration en chrome dans le substrat, extrait de la Figure 4.5a; l'origine de la profondeur est placée sur la position de l'interface alliage/oxyde à l'instant de la mesure, c'est-à-dire après 150 h d'oxydation.

Après 150 h d'oxydation à 290 °C en milieu primaire, l'oxyde riche en chrome observé en surface de l'alliage 690 a une épaisseur de $X_{ox} = 10 \text{ nm}$ [115]. Aucune porosité n'est observée dans le substrat et l'oxygène est supposé ne pas diffuser dans l'alliage. L'élément oxydable chrome diffuse donc dans le substrat vers l'oxyde et traverse l'interface alliage/oxyde pour former l'oxyde, tandis que les éléments nonoxydables rétro-diffusent vers l'intérieur de l'alliage (cf. Figure 3.3). Une cinétique d'oxydation parabolique (Équation (2.30)) donne donc pour cet alliage une constante d'oxydation parabolique k_p :

$$k_p = 9.26 \times 10^{-19} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$$

En négligeant l'oxydation du fer et du nickel, ainsi que les variations volumiques de la maille élémentaire en fonction de la composition locale de l'alliage, l'épaisseur de l'oxyde X_{ox} peut être reliée à l'épaisseur d'alliage consommé (Équation (2.31)), correspondant au déplacement de l'interface alliage/oxyde X_{int} , grâce au rapport des volumes molaires du chrome dans l'oxyde et dans l'alliage (cf. Partie 3.1.2) :

$$X_{ox} = X_{int} \frac{V_M^{Cr/ox}}{V_M^{Cr/all}}$$

$$\tag{4.1}$$

Le chrome étant en substitution dans l'alliage base-Ni CFC, le volume molaire du chrome dans l'alliage est supposé égal au volume molaire du nickel $V_M^{Ni/Ni}$. Dans l'oxyde, le volume molaire du chrome est supposé être celui du chrome dans la chromine V_M^{Cr/Cr_2O_3} . La formation d'une couche d'oxyde de 10 nm correspond donc à une épaisseur d'alliage consommée de 4,5 nm.

Ainsi, un déplacement de l'interface alliage/oxyde de $X_{int} = 4,5$ nm en 150 h donne la constante de corrosion parabolique de l'alliage 690 à 290 °C :

$$k_c = 1.90 \times 10^{-19} \, \mathrm{cm}^2 / \mathrm{s}^2$$

La constante de corrosion parabolique k_c , qui sert à la définition du déplacement de l'interface alliage/oxyde vers l'intérieur de l'alliage, est donc plus petite que la constante d'oxydation parabolique k_p .



Figure 4.6 – Profils de concentration en chrome dans la profondeur de l'alliage, obtenus par simulation (lignes discontinues), avec trois coefficients d'interdiffusion différents, de l'oxydation à 290°C pendant 150 h de l'alliage 690. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est parabolique et défini par la constante de corrosion parabolique de l'alliage $k_c = 1,90 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$. Le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET est représenté en ligne continue.

En utilisant la cinétique parabolique définie ci-dessus par la constante de corrosion k_c pour piloter le déplacement de l'interface alliage/oxyde, le modèle d'appauvrissement permet de déterminer les profils de concentration en chrome dans le substrat de l'alliage 690 après 150 h d'oxydation. La Figure 4.6 présente les profils de déchromisation obtenus à partir du modèle (lignes discontinues) pour trois différents coefficients d'interdiffusion homogènes dans la profondeur de l'alliage et constants au cours de l'oxydation.

Le profils EDX-MET du chrome dans le substrat mesuré par Proust (ligne continue) permet d'estimer un coefficient d'interdiffusion compris entre $\tilde{D} = 5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\tilde{D} = 2.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$. La meilleure reproduction du profil de concentration en chrome mesuré expérimentalement est obtenu pour $\tilde{D} = 7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$. On remarque en revanche que ces faibles coefficients d'interdiffusion conduisent à des fractions massiques négatives près de l'interface, ce qui peut s'expliquer dans le cadre de ce modèle par le fait que la diffusion n'est pas assez rapide pour satisfaire la cinétique d'oxydation parabolique calculée.

Coefficient d'interdiffusion augmenté en surface de l'alliage

La présence de défauts microstructuraux (dislocations ou joints de grains plus nombreux en surface) (cf. Partie 2.3) et/ou la présence de lacunes injectées dans le substrat [35, 119] (cf. Partie 1.2.1) peuvent être à l'origine d'une augmentation locale du coefficient d'interdiffusion à la surface de l'alliage.

La Figure 4.7a présente les profils de concentration en chrome dans le substrat, prédits par le modèle d'appauvrissement (lignes discontinues), après 150 h d'oxydation lorsque le coefficient d'interdiffusion est augmenté à la surface de l'alliage à cause de défauts présents avant l'oxydation (Figure 4.7b et Figure 4.7c). L'origine de la profondeur est placée au niveau de la position initiale de l'interface alliage/milieu oxydant. Ainsi, la position de l'interface alliage/oxyde correspond à $X_{int} = 0$ nm pour t = 0 h, et à $X_{int} = 4,5$ nm pour t = 150 h (ligne verticale pointillée).

En supposant que le coefficient d'interdiffusion est de $7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans la profondeur de l'alliage, un coefficient d'interdiffusion jusqu'à cent fois plus élevé au niveau de l'interface alliage/oxyde puis décroissant vers l'intérieur de l'alliage sur une profondeur de 8 nm avec un profil supposé linéaire (Figure 4.7b) conduit à la présence d'une marche sur le profil d'appauvrissement du chrome (ligne mixte sur la Figure 4.7a). Un profil de variation du coefficient d'interdiffusion plus "souple", comme une décroissance supposée exponentielle sur une profondeur de 8 nm (Figure 4.7c), permet de simuler un profil de concentration plus proche d'un profil réel (ligne tiretée sur la Figure 4.7a). Dans ce dernier cas, le coefficient d'interdiffusion est, en revanche, augmenté de trois ordres de grandeurs au niveau de l'interface alliage/oxyde lorsque t = 0 s, ce qui conduit à un coefficient d'interdiffusion à l'interface allia-ge/oxyde lorsque t = 0 s, ce qui conduit à un coefficient d'interdiffusion à l'interface allia-gure au premier instant de $7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Enfin, la différence de concentration observée entre le profil mesuré et le profil simulé près de l'interface alliage/oxyde peut être due à la précision latérale de la mesure EDX-MET qui est de 1 à 10 nm de diamètre (cf. Partie 1.3.2). L'emploi de techniques d'analyses plus précises, comme la spectroscopie XPS puis la spectroscopie Auger [1], permettraient d'affiner les mesures de concentration au voisinage de l'interface.



Figure 4.7 – (a) Profils de concentration en chrome dans la profondeur de l'alliage, obtenus par simulation, avec deux coefficients d'interdiffusion variables augmentés à la surface de l'alliage (ligne mixte obtenue avec un profil de variation linaire; ligne tiretée obtenue avec un profil de variation exponentielle), de l'oxydation à 290°C pendant 150 h de l'alliage 690. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est parabolique et défini par la constante de corrosion parabolique de l'alliage $k_c = 1,90 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$. Le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET est représenté en ligne continue. (b) Profil arbitraire de variation "linéaire" du coefficient d'interdiffusion \tilde{D} dans le substrat, supposé augmenté sur une profondeur maximale de 8 nm et jusqu'à cent fois près de la surface initiale de l'alliage. (c) Profil arbitraire de variation "exponentielle" du coefficient d'interdiffusion \tilde{D} dans le substrat, supposé augmenté sur une profondeur maximale de 8 nm et jusqu'à trois ordres de grandeurs près de la surface initiale de l'alliage.

Lorsqu'une cinétique d'oxydation parabolique de l'alliage 690 en milieu primaire est supposée, seul un coefficient d'interdiffusion dans le substrat étant trois ordres de grandeurs plus grand au niveau de l'interface alliage/oxyde au temps initial permet de s'approcher du profil de déchromisation mesuré après 150 h d'oxydation par EDX-MET. En revanche, l'hypothèse d'une cinétique parabolique de formation d'un oxyde aussi fin n'est pas vérifiée. Des mesures de la cinétique d'oxydation de cet alliage en milieu primaire montrent des cinétiques d'oxydation différentes d'une cinétique parabolique [115, 117].

4.2.3 Cinétique d'oxydation logarithmique

À partir de mesures de la cinétique de croissance de l'oxyde à la surface de l'alliage 690 en milieu primaire modèle, Proust a déterminé une cinétique d'oxydation logarithmique directe [115] (Équation (2.40)). Le déplacement de l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation est donc de la forme :

$$X_{int} = k_l \ln (t + t_0)$$
, avec $t_0 = 1 s$ (4.2)

où k_l est appelée la "constante de corrosion logarithmique". De la même manière que pour déterminer k_c dans la partie précédente, le déplacement de l'interface alliage/oxyde peut être relié à l'épaisseur de 10 nm d'oxyde formé (Équation (4.1)). Un déplacement de l'interface alliage/oxyde de $X_{int} = 4,5$ nm en 150 h donne la constante de corrosion logarithmique de l'alliage 690 à 290 °C :

$$k_l = 3.43 \times 10^{-8} \,\mathrm{cm/s}$$

La Figure 4.8 représente le déplacement de l'interface alliage/oxyde au cours du temps d'oxydation suivant que la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique (courbe rouge) ou bien une loi logarithmique directe (courbe bleue). Les cinétiques de croissance de l'oxyde sont très différentes au cours du temps. Dans le cas d'une cinétique d'oxydation logarithmique, la croissance de l'oxyde est très rapide aux premiers instants d'oxydation puis l'oxyde croit très lentement. Ce n'est pas le cas d'une cinétique parabolique pour laquelle l'oxyde croît rapidement aux tous premiers instants mais continue de croître assez rapidement tout au long de l'oxydation. Dans le cas de l'oxydation de l'alliage 690 à 290 °C, une cinétique d'oxydation logarithmique implique qu'à partir d'environ 50 h d'oxydation, la croissance de l'oxyde est très faible, voir négligeable.



Figure 4.8 – Comparaison du déplacement de l'interface alliage/oxyde X_{int} vers l'intérieur de l'alliage au cours du temps d'oxydation, suivant qu'il est piloté par la cinétique d'oxydation de l'alliage 690 modélisée par une loi parabolique (courbe rouge) ou par une loi logarithmique directe (courbe bleue), lorsqu'une couche d'oxyde de 10 nm formée après 150 h à 290°C en milieu primaire modèle correspond à un déplacement de l'interface de 4,5 nm.

D'un point de vue de la modélisation des mécanismes d'oxydation, une cinétique d'oxydation logarithmique suppose la présence d'effets électriques importants dans l'oxyde [115] (cf. Partie 2.4.3). Cette supposition est implicitement intégrée dans la cinétique d'oxydation de l'alliage qui est une donnée d'entrée du modèle d'appauvrissement traduisant les mécanismes de formation de l'oxyde en surface de l'alliage.

Coefficient d'interdiffusion homogène dans l'ensemble de l'alliage

En supposant que le coefficient d'interdiffusion est homogène dans la profondeur de l'alliage et égal à celui déterminé dans la partie précédente — $\tilde{D} = 7 \times 10^{-19} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ —, et en supposant que le déplacement de l'interface alliage/oxyde suit la loi logarithmique définie ci-dessus, le profil de concentration en chrome simulé par le modèle d'appauvrissement après oxydation de l'alliage 690 à 290 °C pendant 150 h est représenté sur la Figure 4.9 (ligne continue bleue).



Figure 4.9 – Profils de concentration en chrome dans la profondeur de l'alliage, obtenus toutes les 25 h de 25 à 150 h par simulation (lignes bleues), avec un coefficient d'interdiffusion homogène dans la profondeur de l'alliage, de l'oxydation à 290°C de l'alliage 690. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est logarithmique et défini par la constante de corrosion logarithmique de l'alliage $k_l = 3,43 \times 10^{-8}$ cm/s. Le profil de déchromisation obtenu par simulation après 150 h d'oxydation (bleu) et le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET (rouge) sont représentés en lignes continues. Après 25 h et 50 h d'oxydation, les simulations conduisent à des concentrations en chrome négatives près de l'interface (lignes pointillées).

Le profil de déchromisation prédit en supposant une cinétique d'oxydation logarithmique directe est plus proche du profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET que le profil prédit en supposant une cinétique parabolique (cf. Figure 4.6). Une cinétique de croissance logarithmique directe induit naturellement un point d'inflexion sur le profil de concentration en chrome alors que le coefficient de diffusion est homogène dans le substrat. La croissance de l'oxyde devenant faible au cours de l'oxydation par rapport à la diffusion de l'élément oxydable dans le substrat, on observe un ré-enrichissement en chrome au voisinage de l'interface et une augmentation de sa concentration à l'interface. Ceci conduit à une fraction massique à l'interface alliage/oxyde proche de 8%m en chrome.

Les profils de concentration en chrome dans l'alliage 690 après 25 à 125 h toutes les 25 h d'oxydation à 290 °C, simulés par le modèle d'appauvrissement lorsque le coefficient d'interdiffusion est homogène dans la profondeur de l'alliage et que la cinétique d'oxydation est considérée logarithmique, sont également représentées sur la Figure 4.9 (lignes discontinues). Avant 75 h d'oxydation (profils en lignes pointillés), la cinétique d'oxydation logarithmique directe, très rapide aux premiers instants, conduit à des fractions massiques négatives près de l'interface alliage/oxyde. À partir de 75 h d'oxydation (profils en lignes tiretées), la croissance de l'oxyde est plus lente et la fraction massique à l'interface augmente, le profil de concentration en chrome "s'aplatit" et le substrat est appauvri de plus en plus profondément.

Coefficient d'interdiffusion augmenté en surface de l'alliage

Comme décrit dans la partie précédente, la présence de défauts microstructuraux et/ou de lacunes dans le substrat peut être à l'origine d'une augmentation locale du coefficient d'interdiffusion à la surface de l'alliage.

La Figure 4.10a présente les profils de concentration en chrome, prédit par le modèle d'appauvrissement après 150 h d'oxydation de l'alliage 690 à 290 °C, lorsque le coefficient d'interdiffusion est homogène dans la profondeur de l'alliage (ligne discontinue bleue) ou lorsqu'il est augmenté à la surface de l'alliage (ligne discontinue verte). Ce dernier profil d'appauvrissement est en très bonne adéquation avec le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET (ligne continue). Une augmentation du coefficient d'interdiffusion de seulement dix fois (un ordre de grandeur) et un profil de variation "souple" (Figure 4.10b), de la forme d'une exponentielle décroissante — "A exp (-BX) + C" où A, B et C sont des constantes et X la profondeur dans l'alliage — variant de $\tilde{D} = 7 \times 10^{-18}$ cm²/s à la surface initiale de l'alliage jusqu'à $\tilde{D} = 7 \times 10^{-19}$ cm²/s à partir d'une profondeur de 6 nm, permet de reproduire le profil mesuré après 150 h d'oxydation par EDX-MET.

Le modèle d'appauvrissement a ainsi permis de valider la cinétique d'oxydation logarithmique directe de l'alliage 690 en milieu primaire modèle proposée par Proust [115], et de déterminer le coefficient d'interdiffusion dans le substrat à 290 °C. Le coefficient d'interdiffusion déterminé est légèrement plus grand en surface de l'alliage — $\tilde{D} = 7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ — que dans le volume — $\tilde{D} = 7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ —, en supposant que le profil de variation n'évolue pas au cours de l'oxydation.


Figure 4.10 – (a) Profils de concentration en chrome dans la profondeur de l'alliage, obtenus par simulation (lignes discontinues), avec un coefficient d'interdiffusion homogène dans la profondeur de l'alliage et constant au cours de l'oxydation (ligne discontinue bleue) et avec un coefficient d'interdiffusion variable augmenté à la surface initiale de l'alliage (ligne discontinue verte), de l'oxydation à 290 °C pendant 150 h de l'alliage 690. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est logarithmique et défini par la constante de corrosion logarithmique de l'alliage $k_l = 3,43 \times 10^{-8}$ cm/s. Le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET est représenté en ligne continue. (b) Profil arbitraire de variation "exponentielle" du coefficient d'interdiffusion \tilde{D} dans le substrat, supposé augmenté sur une profondeur maximale de 6 nm et jusqu'à un ordre de grandeur près de la surface initiale de l'alliage.

4.2.4 Simulation de l'évolution de la déchromisation de 0 à 5000 h d'oxydation

Le modèle d'appauvrissement est maintenant utilisé afin de prédire l'évolution de la déchromisation de l'alliage 690 au cours de son oxydation en milieu primaire et sur le long terme. Pour cela, la cinétique d'oxydation logarithmique directe et le coefficient d'interdiffusion variable déterminés précédemment sont maintenant admis.

La Figure 4.11a présente les profils d'appauvrissement en chrome toutes les 50 h de 100 à 300 h simulés par le modèle d'appauvrissement lors de l'oxydation à 290 °C de l'alliage 690. La concentration à l'interface alliage/oxyde augmente au cours de l'oxydation et le profil d'appauvrissement présente un point d'inflexion qui se déplace vers l'intérieur de l'alliage au fur et à mesure que la profondeur appauvrie augmente. Ce point d'inflexion est dû à la cinétique d'oxydation logarithmique qui a appauvrie très rapidement la surface de l'alliage en chrome, alors qu'à partir d'environ 50 h l'oxyde ne croit pratiquement plus (cf. Figure 4.8). Par ailleurs, pour des

temps d'oxydation inférieurs à 100 h, la concentration en chrome simulée au voisinage de l'interface alliage/oxyde retomberait dans le domaine négatif car la cinétique d'oxydation supposée est très rapide.



Figure 4.11 – (a) Profils de concentration en chrome dans la profondeur de l'alliage, obtenus toutes les 50 h de 100 à 300 h par simulation (lignes vertes) de l'oxydation à 290 °C de l'alliage 690. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est logarithmique et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est augmenté d'un ordre de grandeur à la surface initiale de l'alliage. Le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET est représenté en ligne continue rouge. (b) Profil de variation "exponentielle" du coefficient d'interdiffusion dans le substrat, augmenté sur une profondeur maximale de 6 nm et jusqu'à un ordre de grandeur près de la surface initiale de l'alliage.

Pour des temps d'oxydation supérieurs à 150 h, le modèle d'appauvrissement prédit les profils de déchromisation du substrat de l'alliage 690 à 290 °C représentés sur la Figure 4.12a. Après 150 h, l'oxyde croit très lentement et la fraction massique du chrome à l'interface alliage/oxyde augmente jusqu'à atteindre 24%m après 5000 h d'oxydation. L'alliage est alors appauvri sur une profondeur d'environ 180 nm.



Figure 4.12 – (a) Profils de déchromisation obtenus de 150 h à 5000 h par simulation de l'oxydation à 290 °C de l'alliage 690. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est logarithmique et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est augmenté d'un ordre de grandeur à la surface initiale de l'alliage. (b) Profil de variation "exponentielle" du coefficient d'interdiffusion dans le substrat, augmenté sur une profondeur maximale de 6 nm et jusqu'à un ordre de grandeur près de la surface initiale de l'alliage.

4.2.5 Discussion

Le modèle d'appauvrissement a permis de conforter la cinétique d'oxydation logarithmique directe proposée par Proust [115] pour l'oxydation de l'alliage 690 en milieu primaire modèle, en reproduisant le profil de déchromisation mesuré par EDX-MET après 150 h d'oxydation. Pour cela, un coefficient d'interdiffusion augmenté à la surface initiale de l'alliage a été supposé. Cette augmentation provient de la présence plus importante de défauts microstruturaux et/ou d'une concentration plus importante de lacunes en surface qui accélèrent la diffusion de l'élément oxydable sur une profondeur maximale de 6 nm.

Le coefficient d'interdiffusion déterminé est de $7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans le cœur de l'alliage 690 à 290 °C et de $7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ en surface. Ces valeurs sont cohérentes comparées à celles déterminées dans les alliages similaires de structures CFC base-nickel. Par exemple, dans l'alliage 600, qui se différencie de l'alliage 690 par sa seule fraction massique en chrome de 16%m, un coefficient d'interdiffusion de $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 950 °C a été déterminé [1]. Il est cohérent de trouver un coefficient d'interdiffusion de six ordres de grandeurs plus faible à une température de 290 °C.

La fraction massique du chrome au niveau de l'interface alliage/oxyde prédit par le modèle après 150 h d'oxydation est d'environ de 4,8%m. La précision spatiale de la mesure EDX-MET ne permet pas de mesurer la fraction massique du chrome au voisinage de l'interface. Des analyses par spectroscopie XPS et spectroscopie Auger permettrait d'affiner les mesures au voisinage de l'interface alliage/oxyde et de détecter des fractions massiques très faibles [1].

Pour des durées d'oxydation inférieurs à 100 h, le modèle prédit une fraction massique du chrome très faible au niveau de l'interface alliage/oxyde. En milieu primaire, il est observé une pénétration de l'oxyde le long des joints de grains en surface de l'alliage 690 [2, 120]. Un appauvrissement très élevé du chrome le long de ces chemins de diffusion préférentiels (cf. Partie 2.3) pourraient être à l'origine de cette oxydation intergranulaire.

Enfin, le modèle d'appauvrissement a permis de prévoir le profil de déchromisation de l'alliage 690 jusqu'à 5000 h d'oxydation. Au cours de l'oxydation, la fraction massique du chrome à l'interface alliage/oxyde augmente puisque l'oxyde, au pouvoir protecteur, croît très lentement. À partir d'environ 600 h d'oxydation, la fraction massique du chrome en surface est alors à nouveau supérieure à 16%m.

4.3 Conclusion

Les études développées dans ce chapitre montrent avant tout que le modèle d'appauvrissement présenté dans le Chapitre 3 permet de lever certaines hypothèses restrictives du modèle de Wagner : un coefficient d'interdiffusion homogène dans l'alliage et constant au cours de l'oxydation, et une concentration établie à l'interface alliage/oxyde. Le modèle développé permet également d'étudier l'appauvrissement lors de l'oxydation sélective d'alliage ayant une cinétique d'oxydation qui n'est pas forcement parabolique.

Dans la première partie de ce chapitre, l'appauvrissement d'un alliage ayant une concentration initiale non-homogène a été étudié. Il a été montré qu'un appauvrissement initial du substrat sur une profondeur de 20 nm, suite à la formation d'un film d'oxyde de quelques nanomètres d'épais à température ambiante, a peu d'influence sur l'appauvrissement de l'alliage lors de son oxydation à haute température.

Ensuite, l'appauvrissement d'un alliage ayant un coefficient d'interdiffusion plus élevé en surface, à cause de la présence de défauts microstructuraux suite à un écrouissage de la surface de l'alliage, a été étudié. La présence de ces défauts accélère la diffusion de l'élément oxydable en surface et fait apparaître un point d'inflexion sur les profils de concentration. De plus, une cinétique d'oxydation parabolique de cet alliage conduit à une concentration à l'interface alliage/oxyde qui décroît lorsque le coefficient d'interdiffusion près de l'interface décroît, jusqu'à atteindre une valeur constante lorsque la zone d'alliage écrouie a été consommé et que le coefficient d'interdiffusion est constant et homogène dans l'alliage.

Dans la seconde partie de ce chapitre, le modèle d'appauvrissement a été extrapolé à l'oxydation en milieu aqueux à une température de 290 °C pour étudier la déchromisation de l'alliage 690 en milieu primaire. En supposant que seul le chrome s'oxyde pour former un oxyde riche en chrome en surface de l'alliage, et connaissant le profil de déchromisation de cet alliage mesuré par EDX-MET après la formation d'un oxyde de 10 nm après 150 h d'oxydation, la cinétique d'oxydation et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage ont été déterminés. Une cinétique d'oxydation logarithmique directe, proposée par Proust [115], a été validée. Un coefficient d'interdiffusion de 7 × 10⁻¹⁹ cm²/s dans l'alliage, augmenté d'un ordre de grandeur à la surface initiale de l'alliage, puis décroissant sur une profondeur de 6 nm, a été déterminé par fit du profil de déchromisation mesuré par EDX-MET. Cette augmentation du coefficient d'interdiffusion peut s'expliquer par la présence plus importante de défauts microstruturaux et/ou de lacunes en surface de l'alliage. Le modèle d'appauvrissement a finalement permis de prévoir la déchromisation de l'alliage jusqu'à une durée d'oxydation de 5000 h.

5 Conclusion générale et Perspectives

- Sommaire

- 5.1 Conclusion générale
- 5.2 Vers un modèle d'appauvrissement multidimensionnel

5.1 Conclusion générale

L'oxydation des alliages à haute température conduit donc généralement à un appauvrissement du substrat en élément oxydable. Ce phénomène peut être à l'origine de la dégradation du matériau en service, notamment de ses propriétés mécaniques. Les analyses expérimentales de l'appauvrissement du substrat sont assez pointues et compliquées à mettre en œuvre. De plus, elles doivent s'effectuer post-oxydation à basse température. Il y a donc un réel besoin de modéliser et simuler l'évolution de la concentration dans le substrat dans le but de comprendre et prédire les effets de cet appauvrissement.

Les modèles existants sont souvent développés en condition isotherme et considèrent un coefficient de diffusion dans l'alliage constant alors que ce dernier varie généralement dans la profondeur de l'alliage. De surcroît, la majorité des études portent sur la compréhension et la modélisation des mécanismes d'oxydation ou de la cinétique de formation de l'oxyde.

L'objectif de cette thèse a été de développer un modèle afin de simuler l'appauvrissement du substrat d'un alliage en élément oxydable lors de son oxydation sélective, en respectant les points suivants :

- lever l'hypothèse d'une concentration établie et imposée au niveau de l'interface alliage/oxyde nécessaire pour déterminer une solution analytique, comme ce qui est fait dans le modèle de Wagner [6], et ainsi pouvoir étudier des alliages dont la cinétique d'oxydation n'est pas forcement parabolique;
- utiliser les cinétiques d'oxydation des alliages déterminées par ailleurs comme donnée d'entrée du modèle pour piloter le déplacement de l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation, quelles que soient ces cinétiques, en considérant qu'elles traduisent les mécanismes de formation de l'oxyde;
- prédire et étudier l'évolution de l'appauvrissement du substrat en considérant que la diffusion de l'élément oxydable n'est pas forcement homogène dans l'épaisseur de l'alliage ni constante au cours du temps d'oxydation (coefficient de diffusion variable);
- développer un modèle dans l'optique de modélisation future des phénomènes de corrosion sous contrainte.

Tout d'abord, l'oxydation à haute température des métaux et alliages a été présentée. Ceci a permis de montrer la complexité du phénomène et la variété des oxydes qui peuvent se former en fonction de la nature des métaux ou alliages, de leur géométrie et de leur état de surface, mais également en fonction des propriétés de l'atmosphère oxydante. Il a été montré que l'oxydation d'un alliage affecte aussi bien la composition chimique du substrat que ses propriétés mécaniques.

Les mécanismes de formation des oxydes, qui permettent d'expliquer et de modéliser les cinétiques d'oxydation des métaux et alliages, ont ensuite été présentés, ainsi que les modèles existants d'appauvrissement du substrat lors de l'oxydation sélective de certains alliages. Ceci a permis d'identifier les paramètres qui interviennent dans les modifications du substrat. En particulier, la cinétique d'oxydation du matériau, qu'elle soit modélisée ou mesurée expérimentalement, traduit les mécanismes de formation d'un oxyde externe en surface. Cette cinétique d'oxydation est ainsi utilisée comme donnée d'entrée du modèle d'appauvrissement développé dans cette thèse, et permet de piloter le déplacement de l'interface alliage/oxyde lorsque l'élément oxydable est "consommé" de l'alliage.

Après détermination des flux en élément oxydable de part et d'autre de l'interface alliage/oxyde, un modèle unidimensionnel basé sur la diffusion dans le substrat a été proposé. Ce modèle permet de calculer le profil de concentration en élément oxydable dans le substrat au cours de l'oxydation sélective de l'alliage. Il a été validé dans le cas de l'oxydation de l'alliage binaire Pt-Ni à 850 °C, en reproduisant la solution analytique du modèle de Wagner.

Ensuite, l'utilisation de la méthode des différences finies a permis de lever les hypothèses d'une concentration constante au niveau de l'interface alliage/oxyde, mais aussi d'un coefficient d'interdiffusion homogène dans l'alliage et constant au cours de l'oxydation. Ainsi, ce modèle permet d'étudier l'appauvrissement de nombreux alliages quelque soit leur cinétique d'oxydation.

Enfin, le modèle d'appauvrissement présenté dans cette thèse a permis d'étudier plusieurs cas d'oxydation.

Il a été montré que l'appauvrissement initial en élément oxydable d'un alliage binaire sur une profondeur de 20 nm, suite à une passivation ou une pré-oxydation, a peu d'influence sur l'évolution de l'appauvrissement de l'alliage lors de son oxydation à haute température. En revanche, lorsque le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est plus grand en subsurface de cet alliage, à cause de la présence plus importante de défauts microstructuraux (écrouissage de surface), la concentration en élément oxydable au niveau de l'interface alliage/oxyde décroit au cours de l'oxydation. Les profils d'appauvrissement du substrat présentent un point d'inflexion dû à une diffusion plus rapide au voisinage de l'interface.

Le modèle a également été appliqué à l'oxydation en milieu aqueux à une température de 290 °C pour étudier la déchromisation de l'alliage 690 en milieu primaire des REP. Connaissant le profil de déchromisation de cet alliage mesuré par EDX-MET après la formation d'un oxyde de 10 nm après 150 h d'oxydation, la cinétique d'oxydation et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage ont été déterminés. La cinétique d'oxydation logarithmique directe proposée dans la littérature pour cet alliage a été utilisée pour simuler les profils de déchromisation. La comparaison avec le profil mesuré expérimentalement conforte l'utilisation d'une telle loi cinétique. Dans ce cas, le coefficient d'interdiffusion déterminé varie de 7×10^{-19} cm²/s dans l'alliage à 7×10^{-18} cm²/s près de la surface; cette augmentation du coefficient d'interdiffusion peut s'expliquer par la présence de défauts microstruturaux et/ou de lacunes en quantité plus importante en subsurface de l'alliage. Ceci a finalement permis de proposer le profils de déchromisation prédit par le modèle après 5000 h d'exposition au milieu primaire.

Ainsi, les applications de ce modèle unidimensionnel d'appauvrissement du substrat sont multiples. Il pourrait permettre de prévoir la déchromisation d'alliages base-nickel au hafnium (Hf) à très haute température (1200 °C), connaissant leur cinétique d'oxydation paralinéaire (cf. Partie 2.4.4) [99]. Le modèle permet également d'étudier ce qui se passe en condition anisotherme, c'est-à-dire pendant les périodes de transition de température d'oxydation, auquel cas le coefficient d'interdiffusion est variable. Enfin, l'influence de la structure cristalline sur l'appauvrissement du substrat pourrait être étudiée, sachant que la vitesse de diffusion de l'élément oxydable Cr est différente dans les aciers inoxydables ferritiques, de structure cubique centré, et les aciers inoxydables austénitiques, de structure cubique à faces centrées [121].

Une extension multidimensionnelle de ce modèle s'avère cependant nécessaire, d'une part, pour prendre en compte les hétérogénéités de la microstructure des matériaux (oxydation intergranulaire). D'autre part, l'étude de la corrosion sous contrainte des matériaux demande un couplage des effets diffusionnels avec la mécanique. Ces perspectives sont évoquées par la suite, afin de proposer les bases de développement d'un futur modèle d'appauvrissement multidimensionnel et le couplage entre la diffusion et les contraintes mécaniques. Les méthodes numériques nécessaires à la résolution du modèle sont discutées.

5.2 Vers un modèle d'appauvrissement multidimensionnel

Dans un premier temps, l'extension du modèle unidimensionnel présenté dans le Chapitre 3 s'appuie sur les équations de la mécanique des milieux continus pour décrire les phénomènes de diffusion en présence d'une interface mobile (interface alliage/oxyde). Ce type d'équation peut être résolu grâce à la méthode des éléments finis, plus adaptée aux systèmes multidimensionnels (2D et 3D) avec prise en compte d'une interface mobile.

Dans un second temps, une approche de la diffusion basée sur la thermodynamique permet d'exprimer le flux d'élément oxydable en fonction de son potentiel chimique dans le matériau. Celui-ci se compose alors d'une contribution liée à l'équilibre chimique, et d'une contribution liée à l'équilibre mécanique (contraintes). Cette approche permet ainsi de coupler les effets mécaniques lors de l'oxydation et la diffusion dans le matériau.

Perspective de modèle à l'échelle des milieux continus

Considérons le domaine matériel ¹ Ω [90], animé d'un mouvement V, représenté sur la Figure 5.1. Sa frontière de normale extérieure \mathbf{N} est notée $\partial\Omega$. Le domaine est traversé par une surface de discontinuité Γ' au champ de vitesse propre $V_{\Gamma'}$, séparant ainsi Ω en deux sous-domaines correspondant à l'oxyde d'une part et l'alliage d'autre part, l'oxyde étant supposé entièrement externe et insoluble dans l'alliage.

^{1.} Un domaine matériel est un domaine toujours constitué des mêmes particules.

À un instant t, la surface Γ' partage le domaine Ω en deux sous-domaines Δ_1 et Δ_2 (sous-domaines non matériels puisque $V_{\Gamma'}$ et V ne sont pas forcément égaux). L'intersection de Γ' avec Ω forme une interface de discontinuité² notée Γ , qui correspond à l'interface alliage/oxyde, de normale n orientée de Δ_1 , qui correspond à l'oxyde, vers Δ_2 , qui correspond au substrat. La frontière $\partial\Omega$ de Ω est également séparée en deux parties S_1 et S_2 . Ainsi, la frontière du sous-domaine Δ_i , i = 1, 2, notée $\partial \Delta_i$, est composée de $S_i \cup \Gamma$.



Figure 5.1 – Domaine matériel étudié Ω animé d'un mouvement V, traversé par une surface de discontinuité Γ' au champ de vitesse propre $V_{\Gamma'}$, dont l'intersection Γ correspond à l'interface alliage/oxyde séparant l'oxyde (sous-domaine Δ_1) et le substrat (sous-domaine Δ_2).

Les sous-domaines Δ_i sont animés d'un mouvement propre défini par celui de leur frontière. Le champ de vitesse W_i sur $\partial \Delta_i$ est donc défini tel que :

$$\boldsymbol{W}_{i} = \boldsymbol{V} \operatorname{sur} S_{i} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{W}_{i} = \boldsymbol{V}_{\Gamma'} \operatorname{sur} \Gamma$$
 (5.1)

 $V_{\Gamma'}$ étant un champ de vitesse propre à la surface Γ' , $V_r = V - V_{\Gamma'}$ est alors le champ des vitesses relatives du milieu Ω par rapport à la surface Γ' . Le champ de vitesse de l'interface de discontinuité Γ par rapport au milieu matériel s'écrit donc :

$$\boldsymbol{V_{int}} = -\boldsymbol{V_r} = \boldsymbol{V_{\Gamma'}} - \boldsymbol{V} \tag{5.2}$$

L'équation de conservation appliquée à l'élément oxydable de concentration $c(\boldsymbol{x},t)$ dans le domaine Ω , en l'absence de "drift" (cf. Partie 2.3), est donnée par :

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} \int_{\Omega} c \, \mathrm{d}v = -\int_{\partial\Omega} \boldsymbol{J}_{\boldsymbol{d}} \cdot \mathbf{N} \, \mathrm{d}S \tag{5.3}$$

où $\frac{D}{Dt}$ représente la dérivation particulaire et J_d est le flux de diffusion de l'élément oxydable exprimé sur la frontière du domaine $\partial\Omega$ de normale **N**.

^{2.} Une interface est dite "de discontinuité" lorsque les différentes grandeurs (vitesse, masse volumique, pression...), régulières dans les sous-domaines de part et d'autre de l'interface, sont susceptibles de prendre des valeurs différentes dans chaque sous-domaine au niveau de cette interface.

Les sous-domaines Δ_i , i = 1, 2, qui composent Ω ayant leurs mouvements propres décrits par les champs de vitesses W_i (Équation (5.1)), les dérivées particulaires $\frac{D_i}{Dt}$ selon W_i dans chacun des sous-domaines Δ_i ($\Omega = \Delta_1 \cup \Delta_2$) s'expriment :

$$\frac{\mathbf{D}_i}{\mathbf{D}t} \int_{\Delta_i} c \, \mathrm{d}v = \int_{\Delta_i} \frac{\partial c}{\partial t} \, \mathrm{d}v + \int_{S_i} c \, \mathbf{V} \cdot \mathbf{N} \, \mathrm{d}S \pm \int_{\Gamma} c_i \, \mathbf{V}_{\mathbf{\Gamma}'} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}S \tag{5.4}$$

où c_i correspond à la concentration dans le sous-domaine Δ_i au voisinage de Γ . Le signe \pm du dernier terme de l'Équation (5.4) provient du sens sortant ou entrant dans Δ_i de la normale \boldsymbol{n} à la frontière Γ .

En respectant l'expression des champs de vitesses (5.2), la définition des frontières des sous-domaines $\partial \Delta_i = S_i \cup \Gamma$, et en écrivant [c] le saut de concentration c au passage de Γ à l'instant t ($[c]] = c_2 - c_1$), on obtient :

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} \int_{\Omega} c \, \mathrm{d}v = \int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} \, \mathrm{d}v + \int_{\Omega} \boldsymbol{\nabla} \cdot (c \, \boldsymbol{V}) \, \mathrm{d}v + \int_{\Gamma} \llbracket c \rrbracket \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}S \tag{5.5}$$

Le flux de diffusion de l'élément oxydable J_d étant un champ régulier dans chaque sous-domaine Δ_1 et Δ_2 , à l'aide du "théorème de la divergence", on exprime :

$$\int_{\delta\Omega} \boldsymbol{J_d} \cdot \mathbf{N} \, \mathrm{d}S = \int_{\Omega} \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J_d} \, \mathrm{d}v + \int_{\Gamma} [\![\boldsymbol{J_d} \cdot \boldsymbol{n}]\!] \, \mathrm{d}S \tag{5.6}$$

où $\llbracket J_d \cdot n \rrbracket$ correspond au saut de flux normal au niveau de Γ à l'instant t: $\llbracket J_d \cdot n \rrbracket = J_{d_2} \cdot n - J_{d_1} \cdot n.$

Ainsi, en considérant que le domaine Ω est un domaine fixe $(\mathbf{V} = \mathbf{0})$ et en exprimant le déplacement de l'interface Γ en fonction de son champ de vitesse V_{int} (Équation (5.2)), l'Équation (5.3) dans le domaine Ω traversé par une interface de discontinuité Γ s'écrit :

$$\int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} \, \mathrm{d}v + \int_{\Omega} \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J}_{\boldsymbol{d}} \, \mathrm{d}v - \int_{\Gamma} \llbracket c \rrbracket \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{int}} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}S + \int_{\Gamma} \llbracket \boldsymbol{J}_{\boldsymbol{d}} \cdot \boldsymbol{n} \rrbracket \, \mathrm{d}S = 0 \tag{5.7}$$

Les derniers termes sur Γ de l'équation de conservation (5.7) correspondent à la condition de Rankine-Hugoniot [89,91] :

$$\int_{\Gamma} \llbracket c \rrbracket \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{n} \ \mathrm{d}\Gamma + \int_{\Gamma} \llbracket \boldsymbol{J}_{\boldsymbol{d}} \cdot \boldsymbol{n} \rrbracket \ \mathrm{d}\Gamma = 0$$
(5.8)

Dans le modèle de Rao et Hughes appliqué à l'oxydation du silicium [89] (cf. Partie 2.6.1), cette condition permet d'exprimer la vitesse de l'interface alliage/oxyde en fonction des sauts de flux normal et de concentration (Équation (2.61)), puis une analyse des mécanismes d'oxydation propres au matériau étudié permettent de déterminer la vitesse de l'interface alliage/oxyde (Équation (2.62)). Ainsi, le saut de flux normal, au niveau de l'interface dépend du coefficient de réaction de la réaction d'oxydation. En revanche, le saut de concentration correspond à ce qui est appelé une condition de ségrégation à l'interface alliage/oxyde, fixé en considérant le rapport de la concentration de part et d'autre de l'interface alliage/oxyde égal à une constante.

Toute la difficulté d'une telle approche à l'échelle des milieux continus réside donc dans la détermination des sauts de flux normal et de concentration au niveau de l'interface alliage/oxyde. Dans l'approche développée dans la thèse, la vitesse de déplacement de l'interface V_{int} est considérée connue et donnée par la cinétique d'oxydation de l'alliage (cf. Partie 3.1.2).

Stratégie numérique envisagée

La méthode des éléments finis [87,103] est adaptée à la résolution du problème (5.7). Le domaine Ω (Figure 5.1) est alors discrétisé au moyen d'éléments linéaires. Ce problème étant instationnaire, un schéma d'intégration temporelle est nécessaire; par exemple, un schéma mixte (cf. Figure 3.9) de type Crank-Nicolson, inconditionnellement stable.

Contrairement au développement présenté dans le Chapitre 3, le modèle présenté ici inclut l'interface alliage/oxyde. Ce type d'approche nécessite donc un suivi de l'évolution de cette interface à travers le domaine au cours de l'oxydation.

Il existe plusieurs méthodes permettant de représenter ou suivre une interface à travers un domaine ("front tracking", "front capturing"...).

En considérant que l'interface alliage/oxyde est une interface "nette" entre les deux milieux, le choix d'une méthode de capture d'interface de type level-set [93] semble pertinent. L'interface est définie par la ligne de niveau zéro d'une fonction régulière, généralement choisie comme la fonction distance signée à l'interface (cette fonction est positive d'un côté de l'interface et négative de l'autre). Cette fonction est ensuite transportée à travers le domaine par un champ de vitesse issu du problème physique étudié. Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir facilement décrire géométriquement les interfaces (normale, courbure) ainsi que leur évolution topologique. En revanche, la méthode level-set ne permet pas de décrire explicitement l'interface et le calcul direct des intégrales le long de l'interface Γ n'est pas trivial. Le recours à des techniques numériques spécifiques est donc nécessaire (transformation des intégrales de surface en intégrales de volumes [122], méthodes de reconstruction de l'interface [123]).

Enfin, la présence d'une discontinuité au niveau de l'interface nécessite un traitement numérique particulier, par exemple à l'aide de méthodes X-FEM [124] ou d'enrichissement des fonctions d'interpolations [92, 125].

Dans ce contexte, plusieurs développements ont été entrepris dans le code de calcul par éléments finis Z-set [126]. Cette plate-forme de calcul historiquement dédiée à la mécanique des matériaux permet d'envisager le couplage diffusion-contrainte brièvement détaillé par la suite.

Vers une prise en compte des contraintes

Dans le Chapitre 2, la diffusion de l'élément oxydable a été introduite à partir de la 1^{re} loi de Fick (cf. Partie 2.3). La thermodynamique des processus irréversibles propose une approche plus générale de la diffusion [13], où le flux de l'élément oxydable est exprimé en fonction de son potentiel chimique dans le matériau.

Dans l'équation de conservation d'un élément i, de concentration c_i dans une solution solide, qui s'exprime en fonction de son flux J_i :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J}_i = 0 \tag{5.9}$$

le flux de l'élément *i* s'exprime en fonction de son potentiel chimique μ_i (détails en Annexe C.1) :

$$\boldsymbol{J}_i = -\frac{D_i c_i}{k_b T} \boldsymbol{\nabla} \mu_i \tag{5.10}$$

où \overline{D}_i est le coefficient de diffusion intrinsèque de l'élément *i* (cf. Partie 2.3.1), k_b est la constante de Boltzmann et *T* est la température en K.

Lors de l'oxydation d'un alliage, en ne considérant aucune autre force motrice de déplacement des éléments que la diffusion chimique et les contraintes mécaniques induites lors de l'oxydation, le potentiel chimique de l'élément i s'exprime :

$$\mu_i = RT \ln\left(\gamma_i c_i\right) - \frac{\Omega_i}{3} \operatorname{tr}\left(\boldsymbol{\sigma}\right)$$
(5.11)

où R est la constante des gaz parfaits, γ_i est le coefficient d'activité, Ω_i est le volume occupé par le constituant i et σ est le tenseur des contraintes induites lors de l'oxydation du matériau; ce dernier peut être calculé par ailleurs grâce à un modèle mécanique. Les équations d'état de la thermodynamique des processus irréversibles qui permettent d'obtenir l'expression de ce potentiel sont détaillées en Annexe C.2.

Cette approche par la thermodynamique, qui permet de modéliser la diffusion des éléments lors de l'oxydation en couplant leur potentiel chimique et leur potentiel mécanique, est également l'approche adoptée par Zhou *et al.* (cf. Partie 2.6.2) [94,95].

Annexes

| Α | Éléments détaillés du modèle de Wagner | 111 |
|---|--|-----|
| В | Études de stabilité | 113 |

| С | Approche | thermodynamique | de la | diffusion e | t potentiel | chimique 119 |
|---|----------|-----------------|-------|-------------|-------------|--------------|
|---|----------|-----------------|-------|-------------|-------------|--------------|

A Wagner Éléments détaillés du modèle de

----- Sommaire ------A.1 Rapport α

Le modèle de Wagner [6] est un modèle d'appauvrissement du substrat qui donne, dans des conditions idéalisées, une solution analytique de l'équation de diffusion unidimensionnelle (1D) pour calculer le profil d'appauvrissement de l'élément oxydable dans le substrat. La solution analytique de Wagner et les équations développée pour l'obtenir sont utilisées pour valider le modèle développé dans cette thèse. Le détails de l'obtention de certaines équations particulières est donc repris ici.

A.1 Rapport α

Dans l'oxyde de nickel, la diffusion ionique est majoritairement cationique. Une faible quantité de lacunes cationiques permet la migration des ions nickel et une faible quantité de cations trivalents (ou trous électroniques) permet la migration des électrons, ce qui assure la neutralité électronique de l'oxyde (cf. Partie 2.2 et Figure 2.2). Le flux des ions nickel dans l'oxyde est alors essentiellement proportionnel au gradient de concentration en lacunes cationiques, exprimé en 1D :

$$J_{\rm Ni^{2+}} \propto \frac{d \left[V_{\rm Ni}^{''} \right]}{dx} \tag{A.1}$$

De l'équilibre entre les constituants dans l'oxyde cités ci-dessus et de la loi d'action de masse, il découle que la concentration en lacunes cationiques est proportionnelle à la racine sixième de la pression partielle en oxygène :

$$\left[\mathbf{V}_{\mathrm{Ni}}^{''}\right] \propto \left(p_{\mathrm{O}_{2}}\right)^{1/6} \tag{A.2}$$

L'exposant ^{1/6} provient de la présence de lacunes essentiellement doublement chargées V_{Ni}'' . Cet exposant est modifié en présence de lacunes chargées différemment. Ainsi, en supposant une diffusion constante en tout point de l'oxyde, le flux des ions nickel dans l'oxyde d'épaisseur Δx_{oxyde} vaut :

$$J_{\rm Ni^{2+}} = constante \ \frac{\left(p_{\rm O_2(a)}\right)^{1/6} - \left(p_{\rm O_2(i)}\right)^{1/6}}{\Delta x_{\rm oxyde}} \tag{A.3}$$

où $p_{O_2(a)}$ correspond à la pression partielle en oxygène dans le gaz ambiant et $p_{O_2(i)}$ au niveau de l'interface alliage/oxyde. Ce résultat découle directement de la théorie de Wagner de 1933 [7].

À la surface du nickel pur, la pression partielle en oxygène à l'interface métal/oxyde devient la pression à l'équilibre entre Ni et son oxyde — $p_{O_2(eq)}$. Le flux des ions nickel dans l'oxyde — $J_{Ni^{2+}}^0$ — peut alors s'exprimer de la même manière que pour l'alliage. Il est alors possible de déterminer le rapport α des flux de cations nickel dans l'oxyde NiO formé à la surface d'un alliage contenant du nickel et dans l'oxyde de même épaisseur formé à la surface du nickel pur :

$$\alpha = \frac{J_{\mathrm{Ni}^{2+}}}{J_{\mathrm{Ni}^{2+}}^{0}} = \frac{\left(p_{\mathrm{O}_{2}(\mathrm{a})}\right)^{1/6} - \left(p_{\mathrm{O}_{2}(\mathrm{i})}\right)^{1/6}}{\left(p_{\mathrm{O}_{2}(\mathrm{a})}\right)^{1/6} - \left(p_{\mathrm{O}_{2}(\mathrm{eq})}\right)^{1/6}}$$
(A.4)

Ce rapport, obligatoirement inférieur à 1, permet, dans l'hypothèse d'une cinétique d'oxydation contrôlée par la diffusion des cations dans l'oxyde, de comparer dans les mêmes conditions la vitesse d'oxydation d'un alliage contenant du nickel par rapport à celle du nickel pur. Une analyse des flux de cations dans l'oxyde en fonction de la concentration en nickel du substrat, effectuée ci-dessous, permet ensuite de déterminer l'influence de la diffusion de l'élément oxydable dans l'alliage sur la cinétique d'oxydation.

Au regard de la réaction de formation de l'oxyde de nickel :

$$2Ni + O_2 = 2NiO \tag{A.5}$$

la loi d'action de masse à l'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{1}{(a_{\rm Ni})^2 p_{\rm O_2}}$$
(A.6)

où $a_{\rm Ni}$ est l'activité du nickel. La réaction (A.5) est aussi bien valable pour la formation de NiO à la surface de Pt-Ni qu'à la surface du nickel pur. Dans le second cas, $a_{\rm Ni} = 1$, et la pression partielle en oxygène à l'interface métal/oxyde correspond à $p_{\rm O_2(eq)}$. L'hypothèse (d) p.48, qui suppose un comportement idéal, permet d'écrire l'égalité suivante à l'interface alliage/oxyde :

$$(N_{\rm Ni(i)})^2 p_{\rm O_2(i)} = p_{\rm O_2(eq)}$$
 (A.7)

où $N_{\rm Ni(i)}$ est la fraction molaire du nickel à l'interface alliage/oxyde. Dans l'alliage binaire Pt-Ni, comme le platine est un élément noble, il est possible d'identifier une fraction molaire $N_{\rm Ni(e)}$ dans l'alliage qui s'équilibre avec l'oxyde NiO et une pression partielle en oxygène égale à $p_{\rm O_2(a)}$. Ceci donnerait alors :

$$(N_{\rm Ni(e)})^2 p_{\rm O_2(a)} = p_{\rm O_2(eq)}$$
 (A.8)

Cette fraction molaire $N_{\rm Ni(e)}$ est calculée par Wagner [6] pour l'oxydation de Pt-Ni à 850 et 1100 °C, donnant respectivement les valeurs très faibles de 6×10^{-7} et 6×10^{-5} , pour $p_{\rm O_2(a)} = 0.21$ atm.

Le rapport α de l'Équation (A.4) peut donc être réécrit grâce aux égalités (A.7) et (A.8) :

$$\alpha = \frac{1 - \left(N_{\rm Ni(e)}/N_{\rm Ni(i)}\right)^{1/3}}{1 - \left(N_{\rm Ni(e)}\right)^{1/3}}$$
(A.9)

D'après l'Équation (A.9) et les valeurs de $N_{\text{Ni(e)}}$ données précédemment, il est remarqué que $\alpha \approx 1$ et l'oxydation est contrôlée par la diffusion dans l'oxyde NiO si $N_{\text{Ni(i)}} \geq 0,01$ [27].

B

Études de stabilité

Sommaire

- **B.1** Interface mobile et choix du pas d'espace dx
- B.2 Convergence du schéma numérique

La résolution du modèle d'appauvrissement développé dans le Chapitre 3 étant numérique, l'influence des paramètres dx et dt sur le résultat des simulations a été étudiée afin, d'une part, d'évaluer l'erreur induite par l'approximation du positionnement de l'interface mobile alliage/oxyde et, d'autre part, de vérifier la convergence du schéma numérique.

Pour ces études paramétriques, l'appauvrissement en élément oxydable lors de l'oxydation sélective de l'élément A dans un alliage binaire AB est simulé en supposant une cinétique d'oxydation parabolique et un coefficient d'interdiffusion de l'alliage constant.

B.1 Interface mobile et choix du pas d'espace dx

Lorsque la cinétique d'oxydation de l'alliage est parabolique et que le coefficient d'interdiffusion est supposé constant au cours de l'oxydation et homogène dans l'alliage, la concentration en élément oxydable au niveau de l'interface mobile alliage/oxyde est constante au cours de l'oxydation. En revanche, le positionnement de l'interface alliage/oxyde sur les nœuds du domaine étudié discrétisé (cf. Partie 3.2.1) induit forcement une erreur sur la valeur de la concentration en élément oxydable calculée à l'interface.

L'effet du "déplacement discrétisé" de l'interface alliage/oxyde sur la valeur des concentrations à l'interface a été évalué. Le positionnement de l'interface alliage/oxyde dépend du pas de discrétisation dx.

La Figure B.1 présente les profils de concentration en élément oxydable A dans le substrat simulés par le modèle d'appauvrissement au cours de l'oxydation. L'encadré montre plus précisément l'évolution de la concentration en élément A à l'interface alliage/oxyde en fonction de sa position. Au niveau de cette interface mobile vers l'intérieur de l'alliage au cours de l'oxydation, la fraction molaire en élément oxy-dable $N_{A(int)}$ calculée en utilisant un pas d'espace $dx = 0,01 \,\mu\text{m}$ oscille fortement aux premiers instants avant de converger vers sa valeur constante. Ces oscillations sont induites par le fait que l'interface, placée sur le nœud du domaine discrétisé précédent sa position exacte déterminée par la cinétique d'oxydation, est positionnée pendant plusieurs pas de calcul sur le même nœud avant d'être déplacée sur le suivant.



Figure B.1 – Profils de concentration en élément oxydable A dans la profondeur d'un alliage AB (rouge) et évolution de la concentration en élément A à l'interface alliage/oxyde mobile vers l'intérieur de l'alliage (bleu) au cours du temps d'oxydation, obtenus par simulation avec un pas d'espace $dx = 0,01 \,\mu m$ (l'encadré correspond à un grossissement sur les valeurs de la concentration en élément oxydable au niveau de l'interface alliage/oxyde mobile en fonction de la position de cette dernière). Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est parabolique et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est constant au cours de l'oxydation et homogène dans le substrat.

Il est donc important de choisir un pas d'espace dx suffisamment faible pour réduire l'écart entre la position discrétisée de l'interface et sa position exacte, et ainsi réduire l'erreur lors du calcul de la concentration au niveau de l'interface alliage/oxyde.

La Figure B.2 compare en fonction du pas d'espace dx choisi — de $dx = 1 \,\mu\text{m}$ à $dx = 0,001 \,\mu\text{m}$ — les profils de concentration en élément oxydable A dans le substrat simulés par le modèle d'appauvrissement au cours de l'oxydation. Pour cette comparaison, il est choisi de fixer le rapport $K = dt \tilde{D}/dx^2$, qui permet de définir la condition de stabilité du schéma numérique différences finies explicite lorsque le coefficient d'interdiffusion \tilde{D} est constant (cf. Annexe B.2), égal à 0,03. Pour différentes valeurs de dx, il est alors nécessaire d'adapter la valeur du pas de temps dt.

À partir de $dx \leq 0,1$ µm, on remarque peu de différence entre les profils d'appauvrissement en élément oxydable simulés par le modèle. En revanche, plus dx est petit, plus l'amplitude des oscillations de la concentration au niveau de l'interface alliage/oxyde sont faibles, et plus la teneur à l'interface converge rapidement vers sa valeur constante induite par une cinétique d'oxydation parabolique et un coefficient d'interdiffusion constant. L'erreur sur le calcul de la teneur en élément oxydable à l'interface alliage/oxyde diminue donc lorsque le pas d'espace dx diminue.



Figure B.2 – Profils de concentration en élément oxydable A dans la profondeur d'un alliage AB (lignes discontinues) et évolution de la concentration en élément A à l'interface alliage/oxyde en fonction de sa position (lignes continues) au cours du temps d'oxydation, obtenus par simulation avec différents pas d'espace dx. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est parabolique et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est constant au cours de l'oxydation et homogène dans le substrat.

Afin d'éviter les oscillations de la concentration calculée au niveau de l'interface mobile alliage/oxyde, le pas de discrétisation du maillage dx doit donc être choisi suffisamment faible :

$$dx < 0.01\,\mu\mathrm{m} \tag{B.1}$$

B.2 Convergence du schéma numérique

Lorsque le coefficient d'interdiffusion est homogène dans l'alliage et constant au cours de l'oxydation, il existe une condition de stabilité du schéma numérique différences finies explicite (Équation (3.32)) qui dépend du coefficient d'interdiffusion constant \tilde{D} , du pas d'espace dx et du pas de temps dt; les deux derniers sont des paramètres numériques choisis. Le pas d'espace dx devant être suffisamment faible pour limiter les erreurs induites par l'approximation du positionnement de l'interface alliage/oxyde (cf. Annexe B.1), il suffit de choisir dt de manière à obtenir $K \leq 0, 5$, $K = dt \tilde{D}/dx^2$, pour que la solution numérique soit stable. En revanche, la stabilité du schéma numérique ne garantit pas sa convergence (cf. Partie 3.3.1).

La convergence du schéma numérique différences finies explicite a été vérifiée en fonction de la valeur du rapport K.



Figure B.3 – Profils d'appauvrissement, après oxydation sélective de l'élément A dans un alliage AB, obtenus par simulation avec différentes valeurs du coefficient de stabilité K (lignes continues) et comparaison avec le profil donné par la solution analytique du modèle de Wagner (ligne discontinue). Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est parabolique et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est constant au cours de l'oxydation et homogène dans le substrat.

Les Figures B.3 et B.4 présentent les profils d'appauvrissement en élément oxydable A simulés par le modèle d'appauvrissement pour différentes valeurs du rapport K, le pas d'espace étant fixé à $dx = 0.01 \,\mu\text{m}$. Plus la valeur de K est faible, plus les profils simulés sont proches du profil donné par la solution analytique du modèle de Wagner.

Pour des valeurs de K supérieures à 0,1, les profils simulés sont stables mais ne convergent pas vers la solution analytique. En revanche, pour les faibles valeurs de K (Figure B.4), les profils simulés sont proches les uns des autres et ils convergent vers la solution analytique.

Lorsque le coefficient d'interdiffusion est constant et homogène, le schéma numérique différences finies explicite est donc convergent si la condition suivante est respectée :

$$\frac{dt\tilde{D}}{dx^2} < 0,1\tag{B.2}$$



Figure B.4 – Profils d'appauvrissement, après oxydation sélective de l'élément A dans un alliage AB, obtenus par simulation avec différentes valeurs faibles du coefficient de stabilité K et comparaison avec le profil donné par la solution analytique du modèle de Wagner. Le déplacement de l'interface alliage/oxyde est parabolique et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est constant au cours de l'oxydation et homogène dans le substrat.

C Approche thermodynamique de la diffusion et potentiel chimique

— Sommaire –

C.1 Flux de diffusion

C.2 Expression du potentiel chimique

C.1 Flux de diffusion

Le flux J_i d'un constituant *i* dans son milieu peut être exprimé de manière générale :

$$\boldsymbol{J}_i = c_i \langle \boldsymbol{v} \rangle \tag{C.1}$$

où c_i est la concentration de i et $\langle \boldsymbol{v} \rangle$ sa vitesse moyenne de déplacement. La vitesse de déplacement est égale au produit de la mobilité M par la force motrice \boldsymbol{F} à l'origine du déplacement. En prenant en compte la totalité des phénomènes à l'origine du déplacement, le flux \boldsymbol{J}_i devient :

$$\boldsymbol{J}_i = \sum_j c_i M_j \boldsymbol{F}_j \tag{C.2}$$

L'intérêt de cette formulation du flux est de pouvoir identifier séparément les différentes forces motrices qui interviennent lors de l'oxydation d'un matériau.

Dans un système thermodynamique, l'énergie opposée par le système au déplacement d'une particule est appelé le potentiel chimique μ de cette particule [54]. La variation d'énergie d'une solution solide est alors directement proportionnelle à la variation de potentiel chimique des éléments chimiques. En considérant que le déplacement des éléments dans ce type de solution ne peut s'effectuer que par diffusion, la force motrice de diffusion est donc le gradient de potentiel chimique :

$$\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\mu} \tag{C.3}$$

où le signe - traduit une force motrice qui conduit les éléments chimiques vers la zone du système où le potentiel chimique est le plus faible.

À l'équilibre thermodynamique, la distribution des éléments chimiques dans un cristal suit la loi de distribution de Boltzmann [13]. La mobilité est donc donnée par la relation de Nernst-Einstein :

$$M = \frac{D}{k_b T} \tag{C.4}$$

où D est le coefficient de diffusion, k_b est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Pour un élément chimique i qui se déplace par diffusion dans le matériau, le flux s'exprime donc :

$$\boldsymbol{J}_i = -\frac{D_i c_i}{k_b T} \boldsymbol{\nabla} \mu_i \tag{C.5}$$

où D_i est le coefficient de diffusion intrinsèque de l'élément *i* (cf. Partie 2.3.1) et μ_i son potentiel chimique.

C.2 Expression du potentiel chimique

À une échelle mésoscopique, dans l'approximation d'un équilibre local entre les éléments chimiques et les lacunes, la thermodynamique des processus irréversibles permet d'exprimer l'enthalpie libre du système G en fonction des potentiels chimiques des constituants μ_i^{ch} [13]. μ_i^{ch} est alors une grandeur intensive qui caractérise l'énergie mise en jeu lors de la diffusion.

L'enthalpie libre est une fonction d'état définie à température et pression constantes :

$$G_{(T,p,N)} = U + pV - TS \tag{C.6}$$

où U est l'énergie interne du système, V est le volume du système et S est l'entropie de ce système. La différentielle totale de G est exacte, ce qui permet d'écrire :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_{j\neq i}} dN_i$$
(C.7)

ou encore :

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i} \mu_i^{ch} dN_i$$
 (C.8)

où N_i est la fraction molaire du constituant *i*. Le potentiel chimique μ_i^{ch} de l'élément *i* est ainsi défini comme la fonction molaire partielle de Gibbs :

$$\mu_i^{ch} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_{j\neq i}} \tag{C.9}$$

Le potentiel chimique d'un constituant dans une solution s'exprime [54] :

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^{std} + RT \ln a_i \tag{C.10}$$

où μ_i^{std} est le potentiel chimique à un état référence, R est la constante des gaz parfaits et a_i l'activité de l'élément i. À partir de l'expression de l'activité dans une solution solide, le potentiel chimique de l'élément i s'exprime :

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln\left(\gamma_i c_i\right) \quad \text{, avec } \mu_i^0 \neq \mu_i^{std} \tag{C.11}$$

où γ_i est le coefficient d'activité et c_i la concentration de *i* comprise entre 0 et 1.

Dans une solution diluée $(c_i \ll 1)$, l'activité du constituant *i* suit la loi de Henry : γ_i est constant.

Dans les alliages, c'est plus généralement une solution concentrée et le coefficient d'activité est dépendant de la composition du milieu. La solution est idéale lorsqu'il n'y a aucune interaction entre les atomes du milieu et l'activité des constituants suit la loi de Raoult : γ_i est égal à 1; $a_i = c_i$. En l'absence d'autre contribution que la diffusion chimique, c'est en considérant la diffusion dans une solution idéale qu'on retrouve l'équation de diffusion (Équation (2.15)). Considérons maintenant un volume V constant d'un système thermodynamique à travers une transformation irréversible effectuée à la température T. L'énergie libre du système F^H est définie comme :

$$F_{(T,V,N)}^H = U - TS \tag{C.12}$$

 ${\cal F}^{\cal H}$ est une fonction d'état ; sa différentielle totale est donc exacte :

$$dF^{H} = \left(\frac{\partial F^{H}}{\partial V}\right)_{T,N_{i}} dV + \left(\frac{\partial F^{H}}{\partial T}\right)_{V,N_{i}} dT + \sum_{i} \left(\frac{\partial F^{H}}{\partial N_{i}}\right)_{V,T,N_{j\neq i}} dN_{i}$$
(C.13)

ou encore :

$$\mathrm{d}F^{H} = -p\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T + \sum_{i} \mu_{i}^{m}\,\mathrm{d}N_{i} \tag{C.14}$$

Le potentiel μ_i^m de l'élément *i* est ainsi défini comme la fonction molaire partielle d'Helmholtz :

$$\mu_i^m = \left(\frac{\partial F^H}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_{j\neq i}} \tag{C.15}$$

Cette fonction molaire partielle caractérise la variation d'énergie sous pression hydrostatique; μ_i^m est appelé le potentiel mécanique de l'élément *i*.

Le potentiel mécanique d'un constituant dans une solution peut s'exprimer en fonction du volume occupé par ce constituant Ω_i :

$$\mu_i^m = \frac{\partial F^H}{\partial N_i} = \frac{\partial F^H}{\partial (V/\Omega_i)} = \Omega_i \frac{\partial F^H}{\partial V} = -\Omega_i p \tag{C.16}$$

Enfin, la pression hydrostatique p, ou isostatique dans le cas d'un solide, correspond au tiers de la trace du tenseur des contraintes induite dans le matériau. Le potentiel mécanique s'exprime donc :

$$\mu_i^m = -\frac{\Omega_i}{3} \operatorname{tr}\left(\boldsymbol{\sigma}\right) \tag{C.17}$$

Lors de l'oxydation d'un alliage, en ne considérant aucune autre force motrice de déplacement des éléments que la diffusion chimique et les déformations mécaniques induites lors de l'oxydation, le potentiel chimique de l'élément i s'exprime :

$$\mu_i = RT \ln \left(\gamma_i c_i\right) - \frac{\Omega_i}{3} \operatorname{tr}\left(\boldsymbol{\sigma}\right) \tag{C.18}$$

L'expression de ce potentiel détermine ainsi le flux de diffusion J_i (Équation (C.5)). Lors de la résolution du problème, les déformations mécaniques peuvent être calculées par ailleurs grâce à un modèle mécanique, puis le tenseur des contraintes déterminé est introduit dans l'Équation (C.18).

Bibliographie

- A. NICOLAS, V. BARNIER, E. AUBLANT et K. WOLSKI : Auger electron spectroscopy analysis of chromium depletion in a model Ni–16Cr–9Fe alloy oxidized at 950 °C. Scripta Materialia, 65(9):803–806, 2011.
- [2] B. M. CAPELL et G. S. WAS : Selective internal oxidation as a mechanism for intergranular stress corrosion cracking of Ni-Cr-Fe alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(6):1244–1259, 2007.
- [3] S. CHEVALIER, G. BONNET, G. BORCHARDT, J. C. COLSON et J. P. LARPIN : Mechanisms involved by reactive elements upon high temperature chromia scale growth. *Materials Science Forum*, 369–372:327–336, 2001.
- [4] J.-M. BROSSARD, J. BALMAIN, F. SANCHETTE et G. BONNET : Hightemperature oxidation of an aluminized NiCr alloy formed by a magnetronsputtered Al diffusion coating. *Oxidation of Metals*, 64(1–2):43–61, 2005.
- [5] F. PEDRAZA, B. BOUCHAUD, J. BALMAIN, G. BONNET, V. KOLARIK et J. MENUEY : On the development of a protective oxide system in rare earth oxide coated nickel superalloy under isothermal oxidation conditions. *Materials Science Forum*, 696:284–289, 2011.
- [6] C. WAGNER : Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 99(10):369– 380, 1952.
- [7] C. WAGNER : Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. Zeitschrift für Physikalische Chemie, B21:25–41, 1933.
- [8] G. C. WOOD : High-temperature oxidation of alloys. Oxidation of Metals, 2(1):11-57, 1970.
- [9] R. J. BREAKSPERE : High-temperature oxidation of aluminium in various gases. *Journal of Applied Chemistry*, 20(7):208–212, 1970.
- [10] R. PERALDI, D. MONCEAU et B. PIERAGGI : Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure Nickel. I. Morphologies and microstructures. Oxidation of Metals, 58(3-4):249-273, 2002.
- [11] R. HAUGSRUD : On the high-temperature oxidation of nickel. Corrosion Science, 45(1):211–235, 2003.
- [12] N. BIRKS, G. H. MEIER et F. S. PETTIT : Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2^{nde} édition, 2006.
- [13] J. PHILIBERT : Atom movements: diffusion and mass transport in solids. Monographies de physique. Éditions de Physique, Les Ulis, France, 1991.
- [14] B. A. PINT : Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect. Oxidation of Metals, 45(1-2):1-37, 1996.

- [15] A. GALERIE et L. ANTONI : Corrosion sèche des métaux mécanismes. <u>Dans</u> *Techniques de l'Ingénieur*, n° m4221. Éditions T.I., Paris, 2003.
- [16] N. B. PILLING et R. E. BEDWORTH : The oxidation of metals at high temperatures. *Journal of the Institute of Metals*, 29:529–591, 1923.
- [17] G. C. WOOD et T. G. WRIGHT : The scaling of nickel and nickel-cobalt alloys in air. *Corrosion Science*, 5(12):841–857, 1965.
- [18] N. BIRKS et H. RICKERT : The oxidation mechanism of some Nickel-Chromium alloys. *Journal of the Institute of Metals*, 91:308–311, 1962.
- [19] E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW : The kinetics of oxidation of high purity Nickel. Journal of The Electrochemical Society, 101(3):128–140, 1954.
- [20] R. J. HUSSEY et M. J. GRAHAM : The influence of reactive-element coatings on the high-temperature oxidation of pure-Cr and high-Cr-content alloys. Oxidation of Metals, 45(3–4):349–374, 1996.
- [21] D. CAPLAN et G. I. SPROULE : Effect of oxide grain structure on the high-temperature oxidation of Cr. Oxidation of Metals, 9(5):459–472, 1975.
- [22] G. J. YUREK, J. P. HIRTH et R. A. RAPP : The formation of two-phase layered scales on pure metals. Oxidation of Metals, 8(5):265–281, 1974.
- [23] G. GARNAUD et R. A. RAPP : Thickness of the oxide layers formed during the oxidation of iron. Oxidation of Metals, 11(4):193–198, 1977.
- [24] S. MROWEC et A. STOKŁOSA : Oxidation of copper at high temperatures. Oxidation of Metals, 3(3):291–311, 1971.
- [25] G. GARNAUD : The formation of a double oxide layer on pure copper. Oxidation of Metals, 11(3):127–132, 1977.
- [26] G. C. WOOD, F. H. STOTT, D. P. WHITTLE, Y. SHIDA et B. D. BASTOW : The high-temperature internal oxidation and intergranular oxidation of nickelchromium alloys. *Corrosion Science*, 23(1):9–25, 1983.
- [27] D. J. YOUNG : High temperature oxidation and corrosion of metals, vol. 1 de Elsevier corrosion series. Elsevier, Amsterdam, 1^{re} édition, 2008.
- [28] P. KOFSTAD : *High temperature corrosion*. Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [29] M. OLETTE et M. F. ANCEY-MORET : Variation de l'énergie libre de formation des oxydes et des nitrures avec la température. Etablissement de diagrammes - Exemples d'application. *Revue de Métallurgie*, 60(6):569–581, 1963.
- [30] C. S. GIGGINS et F. S. PETTIT : Oxidation of Ni-Cr alloys between 800° and 1200°C. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 245:2495–2507, 1969.
- [31] P. SARRAZIN, A. GALERIE et J. FOULETIER : Les Mécanismes de la corrosion sèche : Une approche cinétique. Monographies de matérialogie. EDP sciences, Les Ulis, France, 2000.
- [32] H. MEHRER : Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, vol. 155 de Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, Berlin, 2007.
- [33] G. B. GIBBS et R. HALES : The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials. *Corrosion Science*, 17(6):487–507, 1977.

- [34] J. E. HARRIS : Vacancy injection during oxidation—A re-examination of the evidence. *Acta Metallurgica*, 26(6):1033–1041, 1978.
- [35] C.-M. WANG, A. GENC, H. CHENG, L. PULLAN, D. R. BAER et S. M. BRUEM-MER : In-situ TEM visualization of vacancy injection and chemical partition during oxidation of Ni-Cr nanoparticles. *Scientific Reports*, 4(3683), 2014.
- [36] F. SEITZ : On the porosity observed in the Kirkendall effect. Acta Metallurgica, 1(3):355–369, 1953.
- [37] Z. SUO, D. V. KUBAIR, A. G. EVANS, D. R. CLARKE et V. K. TOLPYGO : Stresses induced in alloys by selective oxidation. *Acta Materialia*, 51(4):959– 974, 2003.
- [38] H. E. EVANS : Stress effects in high temperature oxidation of metals. International Materials Reviews, 40(1):1–40, 1995.
- [39] M. SCHÜTZE : Protective oxide scales and their breakdown. Institute of Corrosion and Wiley, Chichester, U.K., 1997.
- [40] A.-M. HUNTZ-AUBRIOT : Chapitre 6. Déformations et contraintes induites par l'oxydation. <u>Dans</u> A.-M. HUNTZ-AUBRIOT et B. PIERAGGI, éditeurs : *Oxydation des matériaux métalliques - comportement à haute température*, Mise en forme des Métaux, pp. 237–269. Hermès science publ. : Lavoisier, Paris, 2003.
- [41] I. C. NOYAN et J. B. COHEN : Residual stress: Measurement by diffraction and interpretation, chapitre 5 Determination of Strain and Stress Fields by Diffraction Methods, pp. 117–163. Materials Research and Engineering. Springer-Verlag, New York, 1987.
- [42] D. MONCEAU et B. PIERAGGI : Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves. Oxidation of Metals, 50(5–6):477– 493, 1998.
- [43] B. ILSCHNER et H. PFEIFFER : Ein Experiment zum Problem des Oxydwachstums auf Metallen. Naturwissenschaften, 40(23):603–604, 1953.
- [44] L. CZERSKI et F. FRANIK : High-temperature oxide crust on nickel. Archiwum Gornictwa i Hutnictwa, 3:43–68, 1955.
- [45] F. A. KRÖGER et H. J. VINK : Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. <u>Dans Solid State Physics</u>, vol. 3, pp. 307– 435. Elsevier, 1956.
- [46] J. BÉNARD : Oxydation des métaux : Processus fondamentaux. Gauthier-Villars, Paris, 1962.
- [47] F. A. KRÖGER : *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [48] P. KOFSTAD : Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. Wiley series on the science and technology of materials. New York, 1972.
- [49] D. M. SMYTH : The Defect Chemistry of Metal Oxides. Oxford University Press, New York, 2000.
- [50] A. ATKINSON : Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews of Modern Physics*, 57(2):437–470, 1985.

- [51] R. PRESCOTT et M. J. GRAHAM : The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys. Oxidation of Metals, 38(3–4):233–254, 1992.
- [52] Y. WOUTERS, A. GALERIE et J. P. PETIT : Photoelectrochemical characterisation of chromia scales thermally grown on various metal substrates. *Materials Science Forum*, 595–598:1181–1188, 2008.
- [53] P. GUIRALDENQ : Diffusion dans les métaux. <u>Dans</u> Techniques de l'Ingénieur, n° m55. Éditions T.I., Paris, 1994.
- [54] A. PORTAVOCE : Organisation atomique en surface et en volume : Etudes appliquées aux procédés de fabrication de nanostructures hors équilibre. Habilitation à diriger les recherches, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2012.
- [55] P. G. SHEWMON : Diffusion in solids. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, Etats-Unis, 2^{nde} édition, 1989.
- [56] J. C. FISHER : Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *Journal of Applied Physics*, 22(1):74–77, 1951.
- [57] R. T. P. WHIPPLE : CXXXVIII. Concentration contours in grain boundary diffusion. *Philosophical Magazine*, 45(371):1225–1236, 1954.
- [58] T. SUZUOKA : Lattice and grain boundary diffusion in polycrystals. Transactions of the Japan Institute of Metals, 2(1):25–32, 1961.
- [59] A. D. LE CLAIRE : The analysis of grain boundary diffusion measurements. British Journal of Applied Physics, 14(6):351–356, 1963.
- [60] P. BENOIST et G. MARTIN : Modèle atomistique de diffusion intergranulaire : Généralisation. Journal de Physique Colloques, 36(C4):213–223, 1975.
- [61] R. W. BALLUFFI et R. F. MEHL : Grain boundary diffusion mechanisms in metals. *Metallurgical Transactions A*, 13(12):2069–2095, 1982.
- [62] L. G. HARRISON : Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Transactions of the Faraday Society*, 57:1191–1199, 1961.
- [63] R. W. BALLUFFI : On measurements of self-diffusion rates along dislocations in F.C.C. metals. *physica status solidi* (b), 42(1):11–34, 1970.
- [64] A. D. LE CLAIRE et A. RABINOVITCH : A mathematical analysis of diffusion in dislocations. I. Application to concentration 'tails'. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(27):3863–3879, 1981.
- [65] A. D. SMIGELSKAS et E. O. KIRKENDALL : Zinc diffusion in alpha brass. *Transactions of AIME*, 171:130–142, 1947.
- [66] L. S. DARKEN et R. W. GURRY : *Physical chemistry of metals*. Metallurgy and metallurgical engineering series. McGraw-Hill, New York, 1953.
- [67] H. MEHRER : Diffusion: Introduction and case studies in metals and binary alloys. <u>Dans</u> P. HEITJANS et J. KÄRGER, éditeurs : *Diffusion in Condensed Matter*, pp. 3–63. Springer, Berlin, 2005.
- [68] C. DESGRANGES : Compréhension et prédiction du comportement sous irradiation neutronique d'alliages absorbants à base d'argent. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 1998.

- [69] C. DESGRANGES, N. BERTRAND, K. ABBAS, D. MONCEAU et D. PO-QUILLON : Numerical model for oxide scale growth with explicit treatment of vacancy fluxes. *Materials Science Forum*, 461–464:481–488, 2004.
- [70] N. BERTRAND : Prévision de la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : Étude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde. Thèse de doctorat, Institut National Polythechnique de Toulouse, 2006.
- [71] N. BERTRAND, C. DESGRANGES, M. NASTAR, G. GIRARDIN, D. POQUILLON et D. MONCEAU : Chemical evolution in the substrate due to oxidation: A numerical model with explicit treatment of vacancy fluxes. *Materials Science Forum*, 595–598:463–472, 2008.
- [72] C. DESGRANGES, F. LEQUIEN, E. AUBLANT, M. NASTAR et D. MONCEAU : Depletion and voids formation in the substrate during high temperature oxidation of Ni–Cr alloys. Oxidation of Metals, 79(1–2):93–105, 2013.
- [73] N. CABRERA et N. F. MOTT : Theory of the oxidation of metals. Reports on Progress in Physics, 12(1):163–184, 1949.
- [74] E. A. GARCÍA et J. KOVACS : Diffusion model for the oxidation of zirconium at 573 and 623 K. Journal of Nuclear Materials, 210(1–2):78–83, 1994.
- [75] P. BERTHOD : Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni–Cr alloy. Oxidation of Metals, 64(3–4):235–252, 2005.
- [76] D. CAPLAN, M. J. GRAHAM et M. COHEN : Effect of cold work on the oxidation of nickel at high temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(9):1205–1215, 1972.
- [77] F. PETTIT, R. YINGER et J. B. WAGNER JR. : The mechanism of oxidation of iron in carbon monoxide-carbon dioxide mixtures. Acta Metallurgica, 8(9):617– 623, 1960.
- [78] N. F. MOTT : The theory of the formation of protective oxide films on metals, II. Transactions of the Faraday Society, 35:472–483, 1940.
- [79] K. HAUFFE et B. ILSCHNER : Über den Mechanismus der Oxydation von Nickel bei niedrigen Temperaturen. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 58(6):382–387, 1954.
- [80] U. R. EVANS : The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications. Edward Arnold Ltd., London, 1960.
- [81] F. S. PETTIT et J. B. WAGNER JR : Transition from the linear to the parabolic rate law during the oxidation of iron to wüstite in CO-CO2 mixtures. Acta Metallurgica, 12(1):35–40, 1964.
- [82] G. A. HOPE et I. M. RITCHIE : The oxidation of thin chromium films. Thin Solid Films, 34(1):111–114, 1976.
- [83] D. J. YOUNG et M. COHEN : Oxidation behavior of chromium between 300° and 600°C. Journal of The Electrochemical Society, 124(5):769–774, 1977.
- [84] W. J. QUADAKKERS, D. NAUMENKO, E. WESSEL, V. KOCHUBEY et L. SIN-GHEISER : Growth rates of alumina scales on Fe–Cr–Al alloys. Oxidation of Metals, 61(1–2):17–37, 2004.

- [85] B. D. BASTOW, D. P. WHITTLE et G. C. WOOD : Alloy depletion profiles resulting from the preferential removal of the less noble metal during alloy oxidation. Oxidation of Metals, 12(5):413–438, 1978.
- [86] D. P. WHITTLE, D. J. EVANS, D. B. SCULLY et G. C. WOOD : Compositional changes in the underlying alloy during the protective oxidation of alloys. *Acta Metallurgica*, 15(9):1421–1430, 1967.
- [87] M. RAPPAZ, M. DEVILLE et M. BELLET : Modélisation numérique en science et génie des matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse, 1^{re} édition, 1998.
- [88] G. L. WULF, M. B. MCGIRR et G. R. WALLWORK : Theoretical analysis of alloy oxidation with reference to FeCr alloys. *Corrosion Science*, 9(10):739– 754, 1969.
- [89] V. S. RAO et T. J. R. HUGHES : On modelling thermal oxidation of Silicon I: theory. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 47(1– 3):341–358, 2000.
- [90] J. COIRIER : Mécanique des milieux continus. Dunod, Paris, 2^e édition, 2001.
- [91] R. J. LEVEQUE : Numerical methods for conservation laws. Lectures in mathematics ETH Zürich. Birkhäuser Verlag, Basel, Suisse, 2^{nde} édition, 1992.
- [92] V. S. RAO, T. J. R. HUGHES et K. GARIKIPATI : On modelling thermal oxidation of Silicon II: numerical aspects. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 47(1–3):359–377, 2000.
- [93] J. A. SETHIAN : Level set methods and fast marching methods: evolving interfaces in computational geometry, fluid mechanics, computer vision, and materials science. Numéro 3 de Cambridge monographs on applied and computational mathematics. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2^{nde} édition, 1999.
- [94] H. ZHOU, J. QU et M. CHERKAOUI : Finite element analysis of oxidation induced metal depletion at oxide-metal interface. *Computational Materials Science*, 48(4):842–847, 2010.
- [95] H. ZHOU, J. QU et M. CHERKAOUI : Stress-oxidation interaction in selective oxidation of Cr-Fe alloys. *Mechanics of Materials*, 42(1):63-71, 2010.
- [96] G. C. WOOD, T. HODGKIESS et D. P. WHITTLE : A comparison of the scaling behaviour of pure iron-chromium and nickel-chromium alloys in oxygen. *Corrosion Science*, 6(3–4):129–147, 1966.
- [97] N. SWAMINATHAN, J. QU et Y. SUN : An electrochemomechanical theory of defects in ionic solids. I. Theory. *Philosophical Magazine*, 87(11):1705–1721, 2007.
- [98] J. STRINGER : Stress generation and relief in growingoxide films. *Corrosion Science*, 10(7):513–543, 1970.
- [99] E. CONRATH et P. BERTHOD : Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for HfC-containing Nickel-based alloys. Oxidation of Metals, 81(3–4):393–405, 2014.
- [100] E. MARRIER, P. GANSTER, N. MOULIN et K. WOLSKI : Substrate depletion analysis and modeling of the high temperature oxidation of binary alloys. *Oxidation of Metals*, 79(1–2):81–91, 2013.

- [101] J. A. NESBITT : Numerical modeling of high-temperature corrosion processes. Oxidation of Metals, 44(1-2):309-338, 1995.
- [102] P. D. LAX et R. D. RICHTMYER : Survey of the stability of linear finite difference equations. Communications on Pure and Applied Mathematics, 9(2): 267–293, 1956.
- [103] J.-M. BERGHEAU et R. FORTUNIER : Simulation numérique des transferts thermiques par éléments finis. Hermès Science Publications, Paris, 2004.
- [104] J. CRANK et P. NICOLSON : A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. Advances in Computational Mathematics, 6(1):207–226, 1996.
- [105] M. MARTIN et E. FROMM : Low-temperature oxidation of metal surfaces. Journal of Alloys and Compounds, 258(1-2):7-16, 1997.
- [106] F. P. FEHLNER et N. F. MOTT : Low-temperature oxidation. Oxidation of Metals, 2(1):59–99, 1970.
- [107] F. P. FEHLNER : Low-temperature oxidation: the role of vitreous oxides, vol. 10 de Corrosion monograph series. Wiley, New-York, 1986.
- [108] W. ARABCZYK, M. MILITZER, H.-J. MÜSSIG et J. WIETING : Contribution of pipe diffusion to surface segregation kinetics. *Surface Science*, 198(1–2):167– 179, 1988.
- [109] L.-S. CHANG, E. RABKIN, S. HOFMANN et W. GUST : Kinetic aspects of the grain boundary segregation in Cu(Bi) alloys. Acta Materialia, 47(10):2951– 2959, 1999.
- [110] A. NICOLAS : Étude de l'Évolution Physico-Chimique du Substrat lors de l'Oxydation à Haute Température des Alliages Modèle Ni-Cr à Faible Teneur en Chrome et de l'Alliage Modèle Ni-16Cr-9Fe. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2012.
- [111] MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. : Configuration of Basic System. http://www.mhi-global.com/products/detail/pwr_power_ plant_configration_of_basic_systems.html.
- [112] G. S. WAS : Grain-boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic nickel-base alloys—A review. *Corrosion*, 46(4):319–330, 1990.
- [113] A. MACHET : Étude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température. Thèse de doctorat, Chimie ParisTech, 2004.
- [114] F. DELABROUILLE : Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu. Thèse de doctorat, Institut National Polythechnique de Toulouse, 2004.
- [115] A. PROUST : Oxydation et relâchement des alliages base nickel en milieu primaire : dispositif de suivi in situ de la cinétique et interprétations. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2010.
- [116] J. PANTER : Étude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de R. E. P. : influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage. Thèse de doctorat, Institut National Polythechnique de Toulouse, 2002.

- [117] L. MARCHETTI-SILLANS : Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : Apport à la compréhension des mécanismes. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2007.
- [118] F. CARRETTE, M. C. LAFONT, G. CHATAINIER, L. GUINARD et B. PIE-RAGGI : Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325 °C. Surface and Interface Analysis, 34(1):135–138, 2002.
- [119] S. PERUSIN, B. VIGUIER, D. MONCEAU, L. RESSIER et E. ANDRIEU : Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel. *Acta Materialia*, 52(18):5375–5380, 2004.
- [120] J. J. KAI, G. P. YU, C. H. TSAI, M. N. LIU et S. C. YAO: The effects of heat treatment on the chromium depletion, precipitate evolution, and corrosion resistance of INCONEL alloy 690. *Metallurgical Transactions A*, 20(10):2057– 2067, 1989.
- [121] F. TOSCAN: Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables. Thèse de doctorat, INP Grenoble, 2004.
- [122] G. PACQUAUT, J. BRUCHON, N. MOULIN et S. DRAPIER : Combining a level-set method and a mixed stabilized P1/P1 formulation for coupling Stokes-Darcy flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 69(2):459–480, 2012.
- [123] D. PINO MUÑOZ, J. BRUCHON, S. DRAPIER et F. VALDIVIESO : A finite element-based level set method for fluid-elastic solid interaction with surface tension. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 93(9): 919–941, 2013.
- [124] N. MOËS et T. BELYTSCHKO : X-FEM, de nouvelles frontières pour les éléments finis. Revue européenne des éléments finis, 11(2–4):305–318, 2002.
- [125] R. F. AUSAS, G. C. BUSCAGLIA et S. R. IDELSOHN : A new enrichment space for the treatment of discontinuous pressures in multi-fluid flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 70(7):829–850, 2012.
- [126] J. BESSON et R. FOERCH : Large scale object-oriented finite element code design. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 142(1– 2):165–187, 1997.

Table des figures

| 1.1 | Coupe schématisée du système Gaz/Oxyde/Métal | 5 |
|---------|---|------------|
| 1.2 | Oxyde "monocouche" composé de deux morphologies : compact en | |
| | surface; poreux en sous-couche [12] | 9 |
| 1.3 | Schématisation du flambement de la chromine à la surface du chrome | |
| | [12] | 10 |
| 1.4 | Multifeuillets de chromine à la surface de Cr après 21 h à 1090 °C sous | |
| | $1 \operatorname{atm} O_2$ [21] | 10 |
| 1.5 | Diagramme pression-température de stabilité de différents systèmes | |
| | métal-oxyde [15]. | 13 |
| 1.6 | Représentation des différentes morphologies d'oxydes possibles lors | |
| | de l'oxydation d'un alliage binaire AB [15] | 14 |
| 1.7 | Coupe isotherme à 1000 °C du diagramme ternaire "binaire-oxygène" | |
| 1.0 | N1-Cr-O [31]. | 15 |
| 1.8 | Representation de l'évolution de la composition chimique du substrat | |
| | lors de l'oxydation selective de l'element B dans l'alliage AB : appau- | 10 |
| | vrissement et directions de diffusion. | 10 |
| 2.1 | Transport cationique ou anionique dans l'oxyde lors de l'oxydation et | |
| | réactions aux interfaces associées [12] | 27 |
| 2.2 | Réactions aux interfaces et structure de l'oxyde lors de la formation | |
| | à haute température de NiO à la surface de Pt-Ni | 29 |
| 2.3 | Ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans les différents che- | |
| | mins de diffusion d'un métal pur [54] | 33 |
| 2.4 | Schéma de la discrétisation du système pour la résolution numérique | |
| | des équations du modèle EKINOX [70] | 37 |
| 2.5 | Modèle simplifié d'oxydation contrôlée par la diffusion dans la couche | |
| | d'oxyde [12] | 40 |
| 2.6 | Schéma simplifié de la couche de gaz appauvrie en élément oxydant | |
| | adjacente à la surface de l'oxyde lorsque l'atmosphère est diluée | 42 |
| 2.7 | Epaisseur de la chromine Cr_2O_3 formée avec une cinétique parali- | |
| | néaire à 1200 et 1400 °C à la surface du chrome pur en fonction du | 10 |
| • | temps d'oxydation [12] | 46 |
| 2.8 | Schema de la croissance d'une couche de NiO a la surface de l'alliage | 40 |
| 2.0 | Pt-Ni et notations utilisees par wagner [6]. | 49 |
| 2.9 | Iransiert de matiere au niveau de l'interface allage/oxyde mobile fors | 5 0 |
| 9 10 | Variation de la concentration en élément envidable calculée à l'inter | 52 |
| 2.10 | face alliage/ovude pour les cinétiques d'ovudation parabolique, qu | |
| | bique et logarithmiques [86] | 53 |
| 9 11 | Domaina matérial Ω traversé par une interface de discontinuité Γ [80] | 55 |
| 2.11 | Géométrie 2D de l'alliage polycristallin avec une couche d'oxyde com- | 00 |
| <u></u> | pacte en surface étudié par Zhou et al et simulation de la déchromi- | |
| | sation de cet alliage Fe-16%. Cr après 200 h d'oxydation [94] | 57 |
| | satisfies to to to the aprophetic bound on yutition [01] | |
| 3.1 | Zone du substrat étudiée dans le cadre du modèle d'appauvrissement unidimensionnel. | 62 |
|------|--|----|
| 3.2 | Coupe schématisée d'une couche d'oxyde externe monocouche AO, compacte et homogène, formée lors de l'oxydation sélective d'un al- liage AB. | 62 |
| 3.3 | Flux de diffusion des éléments au cours de l'oxydation sélective d'un alliage AB. | 63 |
| 3.4 | Variations volumiques de l'alliage et de l'oxyde lors de l'oxydation sélective d'un alliage AB pour former un oxyde compact et homogène entièrement externe. | 64 |
| 3.5 | Structures de l'oxyde et de l'alliage et représentation du volume élé- mentaire d'un élément métallique dans chaque structure. | 64 |
| 3.6 | Domaine unidimensionnel d'application du modèle d'appauvrissement du substrat de l'alliage AB et conditions limites | 68 |
| 3.7 | Discrétisation du substrat et représentation du domaine discrétisé dont la taille diminue au cours de l'oxydation, auquel sont ajoutés deux nœuds fictifs | 69 |
| 3.8 | Représentation schématique du maillage utilisé dans la résolution nu- mérique du modèle de Whittle <i>et al.</i> [86]. | 70 |
| 3.9 | Représentation graphique dans l'espace-temps des différents schémas de discrétisation temporelle [87]. | 72 |
| 3.10 | Notion de stabilité et de convergence d'une solution numérique. | 74 |
| 3.11 | Validation des profils d'appauvrissement du substrat en élément oxy- dable Ni toutes les 50 h jusqu'à 150 h suite à l'oxydation sélective de l'alliage Pt-30% _{at} Ni à 850 °C simulés par le modèle d'appauvrissement développé et comparés aux profils donnés par la solution analytique du modèle de Wagner [6]. | 77 |
| 3.12 | (a) Validation grâce au modèle de Wagner de la concentration en élément oxydable A à l'interface alliage/oxyde en fonction du ratio \tilde{D}/k_c^0 lorsque la cinétique d'oxydation parabolique est définie en fonction de α et de la constante de corrosion parabolique de l'élément oxydable pur k_c^0 . (b) Concentration en élément oxydable A à l'interface alliage/oxyde en fonction du ratio \tilde{D}/k_c calculée par le présent modèle lorsque la cinétique d'oxydation parabolique est définie par la | |
| | constante de corrosion parabolique de l'alliage k_c | 78 |
| 4.1 | Évolution de la concentration en élément oxydable X, élément arbi- traire d'un alliage binaire Pt-X, lors de l'oxydation de l'alliage initia- | 83 |
| 4.2 | Évolution de la concentration en élément oxydable X, élément arbi- traire d'un alliage binaire Pt-X, lors de l'oxydation de l'alliage ayant un coefficient d'interdiffusion variable, plus élevé près de la surface | 00 |
| 4.3 | suite à un écrouissage initial du substrat | 84 |
| 1 1 | (REP) et du générateur de vapeur [111]. | 86 |
| 4.4 | sur les alliages base-Ni 690 au contact du milieu primaire des REP [115]. | 87 |

| 4.5 | Profil de déchromisation du substrat de l'alliage base-Ni 690 oxydé pendant 150 h à 290 °C en milieu primaire modèle, obtenu par analyse EDX-MET [115] |
|------|--|
| 4.6 | Profils de déchromisation, obtenus par simulation, avec trois coef- ficients d'interdiffusion différents, de l'oxydation à 290 °C pendant 150 h de l'alliage 690 ayant un déplacement parabolique de l'interface alliage/oxyde. Profils comparés au profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET |
| 4.7 | Profils de déchromisation, obtenus par simulation, avec deux coefficients d'interdiffusion variables augmentés à la surface de l'alliage (variations "linaire" et "exponentielle"), de l'oxydation à 290 °C pendant 150 h de l'alliage 690 ayant un déplacement parabolique de l'interface alliage/oxyde. Profils comparés au profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET. |
| 4.8 | Comparaison du déplacement de l'interface alliage/oxyde X_{int} vers l'intérieur de l'alliage au cours du temps d'oxydation, suivant qu'il est piloté par la cinétique d'oxydation de l'alliage modélisée par une loi parabolique ou par une loi logarithmique directe 93 |
| 4.9 | Profils de déchromisation, obtenus toutes les 25 h de 25 à 150 h par simulation, avec un coefficient d'interdiffusion homogène dans l'al- liage, de l'oxydation à 290 °C de l'alliage 690 ayant un déplacement logarithmique de l'interface alliage/oxyde. Comparaison du profil ob- tenu après 150 h avec le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET |
| 4.10 | Profils de déchromisation, obtenus par simulation, avec un coefficient d'interdiffusion homogène et constant et avec un coefficient d'inter- diffusion variable augmenté à la surface initiale de l'alliage (variation "exponentielle décroissante"), de l'oxydation à 290 °C pendant 150 h de l'alliage 690 ayant un déplacement logarithmique de l'interface al- liage/oxyde. Profils comparés au profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET |
| 4.11 | Profils de déchromisation, obtenus toutes les 50 h de 100 à 300 h par simulation de l'oxydation à 290 °C de l'alliage 690 ayant un déplace- ment logarithmique de l'interface alliage/oxyde et un coefficient d'in- terdiffusion augmenté à la surface initiale de l'alliage. Comparaison du profil obtenu après 150 h avec le profil de concentration en chrome mesuré par EDX-MET |
| 4.12 | Profils de déchromisation obtenus de 150 h à 5000 h par simulation de l'oxydation à 290 °C de l'alliage 690 ayant un déplacement loga- rithmique de l'interface alliage/oxyde et un coefficient d'interdiffusion augmenté à la surface initiale de l'alliage |
| 5.1 | Domaine matériel étudié traversé par une surface de discontinuité dont l'intersection correspond à l'interface alliage/oxyde séparant l'oxyde et le substrat. |

| B.1 | Profils de concentration en élément oxydable A dans la profondeur | |
|-----|--|-------|
| | d'un alliage AB et évolution de la concentration à l'interface allia- | |
| | ge/oxyde en fonction de sa position au cours du temps d'oxydation, | |
| | obtenus par simulation avec un pas d'espace $dx = 0.01 \mu\text{m.}$ | . 114 |
| B.2 | Profils de concentration en élément oxydable A dans la profondeur | |
| | d'un alliage AB et évolution de la concentration à l'interface allia- | |
| | ge/oxyde en fonction de sa position au cours du temps d'oxydation, | |
| | obtenus par simulation avec différents pas d'espace dx | 115 |
| B.3 | Profils d'appauvrissement, après oxydation sélective d'un alliage AB, | |
| | obtenus par simulation avec différentes valeurs du coefficient de stabi- | |
| | lité K et comparaison avec le profil donné par la solution analytique | |
| | du modèle de Wagner. | 116 |
| B.4 | Profils d'appauvrissement, après oxydation sélective d'un alliage AB, | |
| | obtenus par simulation avec différentes valeurs faibles du coefficient | |
| | de stabilité K et comparaison avec le profil donné par la solution | |
| | analytique du modèle de Wagner. | 117 |
| | | |

Liste des tableaux

| 1.1 | Prévision du caractère compact ou poreux d'une couche d'oxyde en fonction du coefficient de Pilling et Bedworth [15] | 8 |
|-----|--|----|
| 1.2 | Coefficient de Pilling et Bedworth pour quelques systèmes oxyde/mé- tal [15]. | 17 |
| 1.3 | Comparaison des principales caractéristiques techniques des méthodes d'analyse des produits de la réaction d'oxydation. | 21 |
| 2.1 | Forces de transport qui peuvent être à l'origine du "drift" des éléments métalliques dans le substrat [13]. | 31 |
| 2.2 | Définition et notation des différents coefficients de diffusion utilisés pour décrire les flux de matière dans les métaux et alliages [13] | 36 |
| 4.1 | Composition chimique moyenne de l'alliage base-Ni 690. | 87 |

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

NNT: 2015 EMSE 0810

Etienne MARRIER

MODELLING OF SUBSTRATE DEPLETION DURING THE HIGH TEMPERATURE SELECTIVE OXIDATION OF BI-NARY ALLOYS

Speciality: Materials Science and Engineering

Keywords: Modelling, Diffusion, Selective Oxidation, High Temperature, Substrat Depletion, Cr-Depletion, Moving Interface, Finite Difference Method

Abstract:

High temperature selective oxidation of alloys usually results in substrate depletion. This phenomenon can be at the origin of stress corrosion cracking (SCC) initiation. To predict the depletion of the oxidizable element, a model based on diffusion in the substrate and fluxes balance at the oxide/alloy interface has been developed. The oxidation kinetics is used as input data of the model in order to drive the oxide/alloy interface displacement when the oxidizable element is "consumed" from the alloy.

The depletion model presented in this work has been validated in the case of the oxidation at 850 °C of the Pt-Ni binary alloy by reproducing the Wagner's analytical solution. The two assumptions of a fixed concentration at the oxide/alloy interface, and of a diffusion coefficient homogeneous in the substrate and constant during oxidation, have been relaxed using finite difference method.

Then, several cases of oxidation have been studied with the developed model. An initial depletion of a binary alloy in oxidizable element (passivation, pre-oxidation) has a low impact on the substrate depletion evolution during high temperature oxidation. However, when the interdiffusion coefficient in the alloy is greater in subsurface than in the bulk (work-hardening), the oxidizable element concentration at the oxide/alloy interface decreases during the oxidation. Depletion profiles show an inflexion point due to faster diffusion close to the interface.

Finally, the model has been applied to oxidation in aquaous media at a temperature of 290 °C to study Cr-depletion of alloy 690 in PWR primary water. The direct logarithmic oxidation kinetics proposed in the literature has been validated. In that case, the determined interdiffusion coefficient increases from $7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ in the bulk up to $7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ close to the surface. The Cr-depletion profile after 5000 h of exposure to primary water is predicted by the model.

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

NNT : 2015 EMSE 0810

Etienne MARRIER

MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DE LA COMPOSI-TION DU SUBSTRAT AU COURS DE L'OXYDATION SÉ-LECTIVE DES ALLIAGES À HAUTE TEMPÉRATURE

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : Modélisation, Diffusion, Oxydation sélective, Haute température, Appauvrissement du substrat, Déchromisation, Interface mobile, Différences finies

Résumé :

L'oxydation sélective des alliages à haute température conduit à un appauvrissement du substrat qui contribue aux phénomènes de corrosion sous contrainte (CSC). Afin de prédire cet appauvrissement en élément oxydable, un modèle basé sur la diffusion dans le substrat et l'équilibre des flux au niveau de l'interface alliage/oxyde a été développé. La cinétique d'oxydation du matériau est utilisée comme donnée d'entrée du modèle et permet de piloter le déplacement de l'interface alliage/oxyde lorsque l'élément oxydable est "consommé" de l'alliage.

Le modèle d'appauvrissement développé a été validé dans la cas de l'oxydation de l'alliage binaire Pt-Ni à 850 °C, en reproduisant la solution analytique du modèle de Wagner. L'utilisation de la méthode des différences finies a permis de lever les hypothèses d'une concentration constante au niveau de l'interface alliage/oxyde, mais aussi d'un coefficient d'interdiffusion homogène dans l'alliage et constant au cours de l'oxydation.

Plusieurs cas d'oxydation ont ensuite été étudiés grâce au modèle. L'appauvrissement initial en élément oxydable d'un alliage binaire (passivation, pré-oxydation) a peu d'influence sur l'évolution de l'appauvrissement de l'alliage lors de son oxydation à haute température. En revanche, lorsque le coefficient d'interdiffusion de l'alliage est plus grand en subsurface qu'en volume de cet alliage (écrouissage), la concentration en élément oxydable au niveau de l'interface alliage/oxyde décroit au cours de l'oxydation. Les profils d'appauvrissement présentent alors un point d'inflexion dû à une diffusion plus rapide au voisinage de l'interface.

Enfin, le modèle a été appliqué à l'oxydation en milieu aqueux à une température de 290 °C pour étudier la déchromisation de l'alliage 690 en milieu primaire des REP. Ceci a permis de conforter la cinétique d'oxydation logarithmique directe proposée dans la littérature pour cet alliage. Le coefficient d'interdiffusion déterminé varie de $7 \times 10^{-19} \, {\rm cm}^2/{\rm s}$ dans l'alliage à $7 \times 10^{-18} \, {\rm cm}^2/{\rm s}$ près de la surface. Le profil de déchromisation prédit après 5000 h d'exposition au milieu primaire est alors proposé.