



**HAL**  
open science

# Étude des mécanismes de formation et d'écaillage des couches d'oxydes formées après oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C

Marie-Christine Demizieux

► **To cite this version:**

Marie-Christine Demizieux. Étude des mécanismes de formation et d'écaillage des couches d'oxydes formées après oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2015. Français. NNT : 2015COMP2217 . tel-01466714

**HAL Id: tel-01466714**

**<https://theses.hal.science/tel-01466714>**

Submitted on 13 Feb 2017

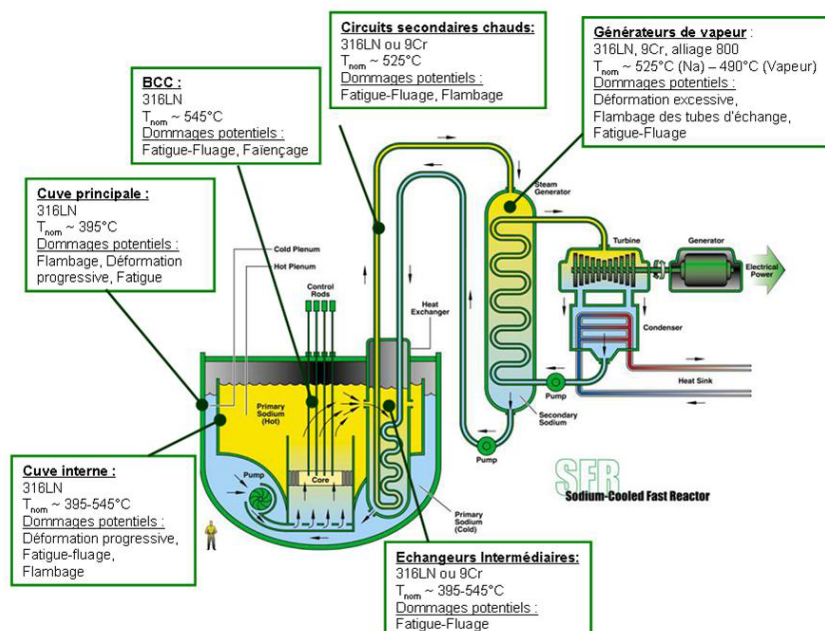
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par **Marie-Christine DEMIZIEUX**

*Étude des mécanismes de formation et d'écaillage des couches d'oxydes formées après oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C*

Thèse présentée  
pour l'obtention du grade  
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 9 octobre 2015  
**Spécialité** : Mécanique Avancée

D2217

**Thèse de Doctorat**  
Présentée pour l'obtention du titre de  
**Docteur de l'Université de Technologie de Compiègne**

Par **Marie-Christine DEMIZIEUX**

Spécialité : Mécanique Avancée

**Etude des mécanismes de formation et d'écaillage des  
couches d'oxydes formées après oxydation de l'alliage T91  
en milieu vapeur d'eau à 550°C**

Soutenue le 9 Octobre 2015

Membres du jury :

Rapporteurs :

**Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD** Professeur, Université de la Rochelle

**Stéphane MATHIEU** Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine

Examineurs :

**Salima BOUVIER** Professeur, Université de Technologie de Compiègne

**Cécilie DUHAMEL** Ingénieur Chercheur, Mines ParisTech

**Daniel MONCEAU** Directeur de Recherche, ENSIACET

**Jérôme FAVERGEON** Professeur, Université de Technologie de Compiègne

**Clara DESGRANGES** Ingénieur de Recherche, CEA Saclay

**Laure MARTINELLI** Ingénieur de Recherche, CEA Saclay





A Mathieu  
A mes parents



# Remerciements

---

Ces trois années de thèse ont été effectuées au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse (LECNA) au CEA de Saclay.

Je tiens à remercier en premier lieu Laure Martinelli et Clara Desgranges pour avoir co-encadré cette thèse. Au cours de ces trois ans, elles ont su me laisser une grande autonomie de travail et m'ont apporté leurs connaissances scientifiques dans le domaine de la corrosion haute température. Elles m'ont transmis avant tout une rigueur scientifique, qui me sera indispensable dans la suite de mon parcours professionnel.

Je remercie également Jérôme Favergeon pour avoir dirigé cette thèse. Il a toujours su se rendre disponible malgré ses nombreuses activités et je lui en suis très reconnaissante. Je le remercie pour sa contribution scientifique dans le domaine de la mécanique, pour son écoute, sa confiance et sa perspicacité vis-à-vis de mes résultats.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Je souhaite exprimer mes sincères remerciements aux rapporteurs Stéphane Mathieu et Jean-Luc Grosseau-Poussard pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie Salima Bouvier, Cécilie Duhamel et Daniel Monceau qui ont également accepté de juger ce travail. Je suis par ailleurs reconnaissante envers Salima Bouvier pour nos échanges enrichissants lors des réunions effectuées à l'UTC.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Kévin Ginestar pour sa disponibilité, son optimisme et sa grande implication pour les essais d'oxydation réalisés dans VAPOX. Je souhaite aussi remercier Sophie Bosonnet pour son aide concernant les essais en thermobalance et Gaël Sattonnay pour m'avoir permis d'effectuer sereinement les essais de déflexion au LEMHE à Orsay.

Je tiens particulièrement à remercier David Fettré, pour sa collaboration active dans la modélisation des essais de déflexion. J'ai apprécié sa motivation, sa vivacité d'esprit et ce fut un réel plaisir de travailler avec lui.

Je remercie également Michel Tabarant pour sa gentillesse et sa disponibilité pour les analyses SDL et Etienne Amblard pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par spectroscopie Raman.

Je remercie Raphaël Robin et Fabrice Legendre, pour m'avoir accueilli avec bienveillance au sein du SCCME.

Je tiens à remercier Jean-Luc Béchade et Justine Roubaud pour nos échanges constructifs et les analyses DRX effectuées au SRMA.

Je remercie particulièrement Fabien Rouillard pour ses nombreux conseils durant ces trois années de thèse, pour sa curiosité scientifique et son aide à chaque fois que j'en ai eu besoin. Il m'a transmis son ouverture d'esprit et m'a appris à constamment me dépasser. Je lui en suis très reconnaissante.

Un grand merci aux membres du LECNA : Olivier, Carole-Anne, Stéphane, Matthieu, Virginie, Anitha, Anthony, Marion, Marie, Barbara, Beatriz, Pierre, Mylène, Jonathan, Gervaise, Florence, Benoit, Jean-Louis... pour leur gentillesse, leur bonne humeur au quotidien et les traditionnelles sorties dans le 13ème.

Pour finir, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mes proches : mes parents et mon frère qui m'ont toujours encouragé à poursuivre mes objectifs, m'ont soutenu dans les moments difficiles et m'ont appris à ne jamais laisser tomber. Je souhaite enfin remercier Mathieu pour sa présence au quotidien, sa confiance immuable et grâce à qui j'ai pu accomplir ce beau projet.

# Résumé

---

Du fait de leurs bonnes propriétés physiques et thermiques et de leur faible coût, les aciers ferrito-martensitiques à 9%Cr sont envisagés comme matériaux de circuits et comme tubes des échangeurs et des générateurs de vapeur pour le prototype de Réacteur Rapide au sodium (RNR-Na) ASTRID. Plusieurs mécanismes existent dans la littérature pour expliquer la formation de la couche d'oxyde duplexe spinelle Fe-Cr/magnétite formée lors de l'oxydation des aciers Fe-9Cr dans différents environnements. Par ailleurs, un endommagement partiel ou total de la couche d'oxyde apparaît systématiquement en environnement eau ou vapeur d'eau. Aussi, afin d'apporter des éléments pour une évaluation robuste de ces alliages sur de longues durées, ce travail a eu pour but d'une part d'étudier les cinétiques d'oxydation et d'autre part de comprendre l'ensemble des mécanismes conduisant à l'écaillage de la couche d'oxyde. La première partie de l'étude a consisté à mener des essais d'oxydation à 550°C en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, avec différentes teneurs en hydrogène et vapeur d'eau. Une simulation, basée sur une résolution analytique, a permis de montrer que le modèle de l'espace disponible proposé dans la littérature pour la croissance de la couche duplexe permet de représenter quantitativement les résultats expérimentaux (cinétique, stœchiométrie, proportion des phases). Le deuxième volet de cette étude a été consacré à l'étude de l'endommagement de la couche d'oxyde lors de sa croissance en milieu vapeur d'eau pure. La rupture de la couche d'oxyde par cloquage puis écaillage a systématiquement lieu au sein de la couche de magnétite. Les pores observés au sein de cette couche apparaissent être des sites d'initiation du phénomène de décohésion. Un modèle en cohérence avec le modèle cinétique a été proposé pour anticiper le lieu de formation des pores. Il repose sur le calcul du flux de fer au sein de la couche d'oxyde en croissance. Il permet d'expliquer quantitativement le lieu de formation des pores par l'accumulation de lacunes de fer au sein de la couche de magnétite dans une zone de plus fort gradient de potentiel chimique. Pour évaluer les contraintes présentes au sein de la couche d'oxyde et impliquées dans l'endommagement de celle-ci, des essais de déflexion d'une lame mince asymétrique ont été réalisés sous différents environnements oxydants à 550°C. Les essais réalisés en milieu humide sous Ar/H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>) et sous CO<sub>2</sub> ont mis en évidence la présence de contraintes de croissance en compression de l'ordre de -150 MPa au sein de la couche d'oxyde lors de l'isotherme. Par ailleurs, la présence d'hydrogène dans le milieu oxydant apparaît favoriser la fragilisation de la couche d'oxyde. Une approche numérique a été développée pour simuler les essais de déflexion, en prenant en compte les phénomènes de relaxation par fluage et le caractère multi-strates de la couche d'oxyde. Les principales formes de relaxation des contraintes, viscoplasticité de la couche, signes d'endommagement macroscopique (fissurations), ont ainsi été quantifiées.



# Summary

---

In the framework of the development of Generation IV reactors and specifically in the new Sodium Fast Reactor (SFR) project, Fe-9Cr ferritic-martensitic steels are candidates as structural materials for steam generators. Indeed, Fe-9Cr steels are already widely used in high temperature steam environments – like boilers and steam turbines- for their combination of creep strength and high thermal properties. Many studies have been focused on Fe-9Cr steels oxidation behavior between 550°C-700°C. Depending on the oxidizing environment, formation of a triplex (Fe-Cr spinel/magnetite/hematite) or duplex (Fe-Cr spinel/magnetite) oxide scales are reported.. Besides, for long time exposure in steam, the exfoliation of oxide scales can cause serious problems such as tube obstruction and steam turbine erosion. Consequently, this work has been dedicated to study, on the one hand the oxidation kinetics of T91 steel in water vapor environments, and on the other hand, the mechanisms leading to the spallation of the oxide scale. Oxidation tests have been carried out at 550°C in pure water vapor and in Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> environments with different hydrogen contents. Based on an analytical resolution, a quantitative modeling has shown that the “available space model” proposed in the literature for duplex oxide scale formation well reproduces both scales growth kinetics and spinel oxide stoichiometry. Then, oxidized samples have been precisely characterized and it turns out that buckling then spalling of the oxide scale is always located in the magnetite layer. Voids observed in the magnetite layer are major initiation sites of decohesion of the outer oxide scale. A mechanism of formation of these voids has been proposed, in accordance with the mechanism of duplex scale formation. The derived model based on the assumption that vacancies accumulate where the iron vacancies flux divergence is maximal gives a good estimation of the location of pores inside the magnetite layer. Then, in order to evaluate stresses involved in the spallation of the oxide scale, deflection tests have been performed in different oxidizing environments at 550°C. Tests carried out in Ar/H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>) and in CO<sub>2</sub> have highlighted the presence of compressive growth strains (around -150 MPa) during isothermal oxidation. Moreover, hydrogen seems to promote the oxide scale embrittlement. A numerical approach has also been developed in order to simulate the deflection test experiment, taking into account different relaxation phenomenon and considering a triplex oxide scale. Hence, stress relaxation by oxide scale viscoplasticity and microfissuration have been quantified.





# Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUCTION</b>  | <b>17</b> |
| <b>LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES</b>   | <b>21</b> |
| <b>CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>  | <b>25</b> |
| <b>1.1. Contexte de l'étude</b>  | <b>26</b> |
| <b>1.2. Propriétés physico-chimiques des aciers ferrito-martensitiques Fe-9Cr T91</b>                                | <b>28</b> |
| 1.2.1. <i>Composition chimique</i>   | 28        |
| 1.2.2. <i>Microstructure</i>   | 29        |
| 1.2.3. <i>Propriétés mécaniques</i>  | 30        |
| <b>1.3. Oxydation des Fe-9Cr à 550°C sous vapeur d'eau</b>   | <b>31</b> |
| 1.3.1. <i>Nature et structure de la couche d'oxyde sous vapeur d'eau pure ou environnement riche en vapeur d'eau</i> | 31        |
| 1.3.2. <i>Nature et structure sous air ou en environnement peu riche en vapeur d'eau</i>                             | 33        |
| 1.3.3. <i>Cinétique de croissance de la couche d'oxyde</i>   | 34        |
| 1.3.4. <i>Effet de la teneur en hydrogène</i>  | 35        |
| 1.3.5. <i>Effet de la pression partielle en vapeur d'eau</i>   | 35        |
| 1.3.6. <i>Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde</i>  | 36        |
| 1.3.7. <i>Endommagement et écaillage de la couche</i>  | 45        |
| 1.3.8. <i>Conclusions</i>  | 46        |
| <b>1.4. Etude de la porosité dans une couche d'oxyde</b>   | <b>47</b> |
| <b>1.5. Sources de déformation</b>   | <b>51</b> |
| 1.5.1. <i>Expression générale</i>  | 51        |
| 1.5.2. <i>Les déformations épitaxiales</i>   | 52        |
| 1.5.3. <i>La croissance de la couche d'oxyde</i>   | 53        |
| 1.5.4. <i>La composition de l'oxyde</i>  | 56        |
| 1.5.5. <i>Les déformations d'origines thermiques</i>   | 57        |
| 1.5.6. <i>Les déformations élastiques</i>  | 59        |
| 1.5.7. <i>Les déformations viscoplastiques</i>   | 59        |
| 1.5.8. <i>Conclusions</i>  | 61        |
| <b>1.6. Mécanique de la rupture et de l'endommagement</b>  | <b>61</b> |
| 1.6.1. <i>Mécanique de la rupture</i>  | 61        |
| 1.6.2. <i>Modes de rupture</i>   | 63        |

|  |            |
|--|------------|
| 1.6.3. Mécanique de l'endommagement  | 65         |
| <b>1.7. Méthodes de caractérisation mécanique d'un système métal/oxyde</b>   | <b>66</b>  |
| 1.7.1. Méthodes expérimentales   | 66         |
| 1.7.2. Méthodes analytiques et numériques  | 71         |
| <b>1.8. Conclusions générales</b>  | <b>79</b>  |
| <b>CHAPITRE 2 : EXPERIENCES D'OXYDATION DE L'ACIER T91 EN MILIEU VAPEUR D'EAU PURE ET SOUS AR-D<sub>2</sub>O A 550°C</b> | <b>81</b>  |
| <b>2.1. Introduction</b>   | <b>82</b>  |
| <b>2.2. Matériau étudié et conditions expérimentales</b>   | <b>82</b>  |
| 2.2.1. Matériau étudié   | 82         |
| 2.2.2. Conditions expérimentales   | 83         |
| 2.2.3. Techniques de caractérisation   | 90         |
| <b>2.3. Nature et structure de la couche après oxydation du T91 en milieu vapeur d'eau</b>                               | <b>90</b>  |
| 2.3.1. Essais d'oxydation dans l'installation VAPOX  | 90         |
| 2.3.2. Essais d'oxydation en thermobalance   | 98         |
| 2.3.3. Conclusions   | 105        |
| <b>2.4. Cinétique de croissance des couches d'oxydes</b>   | <b>106</b> |
| 2.4.1. Cinétique de croissance expérimentale en milieu vapeur d'eau pure   | 106        |
| 2.4.2. Cinétique de croissance en milieu Ar/D <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>  | 108        |
| 2.4.3. Conclusions sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde   | 117        |
| <b>2.5. Modèle de l'espace disponible (ASM)</b>  | <b>119</b> |
| 2.5.1. Accord entre l'«ASM » et les résultats expérimentaux  | 119        |
| 2.5.2. Hypothèses de la simulation   | 121        |
| 2.5.3. Calcul des coefficients de diffusion des espèces  | 122        |
| 2.5.4. Calcul des pressions partielles en oxygène à chaque interface   | 124        |
| 2.5.5. Calcul des épaisseurs $h_{mag}$ , $h_{spi}$ et $h_{tot}$ en fonction du temps                                     | 127        |
| 2.5.6. Comparaison modèle cinétique et résultats expérimentaux   | 127        |
| 2.5.7. Croissance d'une couche d'hématite en surface   | 131        |
| 2.5.8. Conclusions sur le modèle proposé   | 133        |
| <b>2.6. Conclusions</b>  | <b>133</b> |
| <b>CHAPITRE 3 : ENDOMMAGEMENT DE LA COUCHE D'OXYDE</b>   | <b>137</b> |
| <b>3.1. Introduction</b>   | <b>138</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>3.2. Caractérisation de l'endommagement de la couche d'oxyde</b>  | <b>138</b> |
| 3.2.1. <i>Modes et morphologies de rupture</i>   | 138        |
| 3.2.2. <i>Evolution de l'endommagement au cours du temps</i>   | 140        |
| 3.2.3. <i>Localisation de la décohésion de la couche</i>   | 143        |
| 3.2.4. <i>Causes de l'écaillage</i>  | 147        |
| <b>3.3. Origine de la formation des pores et modélisation de leur lieu de formation</b>  | <b>149</b> |
| 3.3.1. <i>Principe du calcul de formation des pores et calcul associé</i>  | 151        |
| 3.3.2. <i>Calcul dans le cas d'une couche duplex</i>   | 152        |
| 3.3.3. <i>Résultats du modèle</i>  | 155        |
| 3.3.4. <i>Comparaison avec les résultats expérimentaux</i>   | 160        |
| 3.3.5. <i>Bilan du modèle dans le cas d'une couche duplex</i>  | 162        |
| <b>3.4. Conclusion</b>   | <b>163</b> |
| <b>CHAPITRE 4 : DEFLEXION D'UNE LAME MINCE ASYMETRIQUE</b>   | <b>165</b> |
| <b>4.1. Introduction</b>   | <b>166</b> |
| <b>4.2. Principe de l'essai de déflexion d'une lame mince</b>  | <b>166</b> |
| 4.2.1. <i>Historique</i>   | 166        |
| 4.2.2. <i>Dispositif utilisé</i>   | 168        |
| <b>4.3. Essais de déflexions réalisés</b>  | <b>169</b> |
| 4.3.1. <i>Préparation des lames</i>  | 170        |
| 4.3.2. <i>Conditions expérimentales</i>  | 172        |
| 4.3.3. <i>Nature et structure des couches d'oxydes formées</i>   | 173        |
| 4.3.4. <i>Mesure de l'élongation de la lame</i>  | 178        |
| 4.3.5. <i>Résultats des essais de déflexion</i>  | 180        |
| 4.3.6. <i>Conclusions</i>  | 183        |
| <b>4.4. Discussion</b>   | <b>183</b> |
| 4.4.1. <i>Lors du chauffage</i>  | 183        |
| 4.4.2. <i>En isotherme</i>   | 188        |
| 4.4.3. <i>Lors du refroidissement</i>  | 199        |
| 4.4.4. <i>Rôle de la porosité sur l'endommagement de la couche</i>   | 200        |
| <b>4.5. Conclusions</b>  | <b>202</b> |
| <b>CHAPITRE 5 : MODELISATION DU COMPORTEMENT EN DEFORMATION LORS DE LA DEFLEXION D'UNE LAME DE T91 EN MILIEU OXYDANT A 550°C</b> | <b>205</b> |
| <b>5.1. Introduction</b>   | <b>206</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>5.2. Hypothèses de la modélisation</b>   | <b>206</b> |
| <b>5.3. Cas de la croissance d'une monocouche d'oxyde</b>   | <b>207</b> |
| <b>5.4. Cas de la croissance d'une couche duplex</b>  | <b>210</b> |
| 5.4.1. <i>Mise en équation du problème</i>  | 210        |
| 5.4.2. <i>Hypothèses simplificatrices</i>   | 210        |
| 5.4.3. <i>Déformations élastiques</i>   | 212        |
| 5.4.4. <i>Déformations thermiques</i>   | 212        |
| 5.4.5. <i>Déformations viscoplastiques</i>  | 212        |
| 5.4.6. <i>Déformations de croissance</i>  | 214        |
| 5.4.7. <i>Bilan des déformations</i>  | 214        |
| 5.4.8. <i>Résolution du système d'équation</i>  | 215        |
| 5.4.9. <i>Solutions du système</i>  | 216        |
| <b>5.5. Cas de la croissance d'une couche triplex</b>   | <b>225</b> |
| <b>5.6. Comparaison des simulations pour monocouche/couche duplex/couche triplex 227</b>                                |            |
| <b>5.7. Comparaison avec les résultats expérimentaux</b>  | <b>231</b> |
| 5.7.1. <i>Comparaison avec l'essai sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O</i>   | 231        |
| 5.7.2. <i>Comparaison avec les essais sous Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et sous CO<sub>2</sub></i> | 237        |
| 5.7.3. <i>Conclusions des comparaisons simulations/expériences</i>  | 240        |
| <b>5.8. Conclusions de l'approche numérique</b>   | <b>241</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>  | <b>243</b> |
| <b>RÉFÉRENCES</b>   | <b>249</b> |
| <b>ANNEXES</b>  | <b>261</b> |
| <b>Annexe 1 : Diagrammes de correspondance</b>  | <b>262</b> |
| <b>Annexe 2 : Eléments de mécanique des milieux continus</b>  | <b>270</b> |
| <b>Annexe 3 : Tests d'adhérence</b>   | <b>272</b> |
| 1. <i>Le test de l'adhésif</i>  | 272        |
| 2. <i>Le scratch-test</i>   | 273        |
| 3. <i>Le test de gonflement (« bugle test ») et le test de cloquage (« blister test »)</i>                              | 274        |
| 4. <i>Le test d'indentation ou de nano-indentation</i>  | 275        |
| 5. <i>La technique par choc laser (LASAT)</i>   | 276        |
| <b>Annexe 4 : Techniques de caractérisation</b>   | <b>277</b> |

|    |  |            |
|----|--|------------|
| 1. | <i>La microscopie optique (MO)</i>   | 277        |
| 2. | <i>La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX</i>  | 277        |
| 3. | <i>La microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)</i>                          | 277        |
| 4. | <i>La spectroscopie Raman</i>  | 277        |
| 5. | <i>La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)</i>   | 278        |
| 6. | <i>La diffraction des rayons X (DRX)</i>   | 279        |
|    | <b>Annexe 5 : Fonctionnement de la sonde à oxygène Setnag®</b>   | <b>282</b> |
|    | <b>Annexe 6 : Fonctionnement du WETSYS®</b>  | <b>283</b> |
|    | <b>Annexe 7 : Hydrodynamique du réacteur</b>   | <b>284</b> |
|    | <b>Annexe 8 : Résultats des analyses MET-EBSD</b>  | <b>285</b> |
|    | <b>Annexe 9 : Méthode des <math>k_p</math> locaux</b>  | <b>287</b> |
|    | <b>Annexe 10 : Conservation de la matière (modèle ASM)</b>   | <b>289</b> |
|    | <b>Annexe 11 : Mode de diffusion du fer dans l'hématite</b>  | <b>292</b> |
|    | <b>Annexe 12 : Mesure du déplacement de la lame de déflexion et de la courbure de l'échantillon</b>  | <b>293</b> |
|    | <b>Annexe 13 : Métallisation (dépôt de Pt)</b>   | <b>296</b> |
|    | <b>Annexe 14 : Cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de l'alliage T91 sous <math>CO_2</math> à 550°C</b> | <b>297</b> |
|    | <b>Annexe 15: Détermination de contraintes résiduelles par DRX</b>   | <b>298</b> |
|    | <b>Annexe 16 : Modélisation d'une monocouche d'oxyde</b>   | <b>302</b> |
|    | <b>Annexe 17 : Détermination d'une loi de fluage primaire dans l'alliage T91</b>   | <b>307</b> |
|    | <b>Annexe 18 : Modélisation d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite</b>   | <b>310</b> |
|    | <b>Annexe 19 : Modélisation d'une couche triplex spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite</b>   | <b>313</b> |



# Introduction

---

Ce travail de thèse s'est intéressé aux mécanismes de formation et d'écaillage des couches d'oxydes formées après oxydation d'alliages à 9%Cr à 550°C en milieu vapeur d'eau.

Du fait de leurs bonnes propriétés physiques et thermiques (faible coefficient d'expansion thermique, forte conductivité thermique) et de leur coût nettement moins élevé que celui des aciers austénitiques (à 18-25%Cr), ces aciers sont envisagés comme matériaux de circuits et comme tubes des échangeurs et des générateurs de vapeur pour le prototype de Réacteur Rapide au sodium (RNR-Na) ASTRID.

L'oxydation des aciers à 9%Cr a par ailleurs été fortement étudiée dans le cas des générateurs de vapeur des centrales thermiques. A cause de leur faible teneur en Cr, les aciers à 9%Cr forment rapidement une épaisse couche d'oxyde en milieu vapeur d'eau, pour des températures comprises entre 500°C et 600°C.

Plusieurs mécanismes existent dans la littérature pour expliquer le comportement en corrosion des alliages Fe-Cr en environnement eau ou vapeur d'eau. Pour permettre une évaluation robuste de ces alliages sur de longues durées, il paraît important d'évaluer quantitativement l'adéquation entre un modèle proposé et une cinétique de croissance mesurée. C'est l'approche choisie dans ce travail.

Par ailleurs, l'endommagement partiel ou total de la couche d'oxyde apparaît systématiquement lors de l'oxydation d'aciers Fe-9Cr en environnement vapeur d'eau. Aussi, afin de comprendre l'ensemble des mécanismes conduisant à l'écaillage des couches d'oxydes formées après oxydation d'alliages Fe-9Cr à 550°C en milieu vapeur d'eau, nous nous intéresserons à :

- l'étude des défauts présents dans la couche, types pores et cavités, qui jouent un rôle crucial sur l'initiation de la décohésion de la couche d'oxyde.

Pour cela, une analyse fine des lieux de formation des porosités, de leur nombre et de leur croissance sera effectuée. Puis, nous nous fonderons sur plusieurs modèles de la littérature afin de déterminer le lieu d'accumulation des lacunes (à l'origine de la formation des pores) dans une couche d'oxyde duplex spinelle Fe-Cr/magnétite.

- l'étude du comportement en déformation dans le système métal/couche duplex (ou triplex), lors de la croissance de la couche d'oxyde.

Nous effectuerons des essais expérimentaux *in-situ* de déflexion de lames minces asymétriques et nous les exploiterons par l'intermédiaire d'une méthodologie analytique puis numérique. La synergie entre ces différentes approches nous fournira des informations précises sur l'ensemble des sources de déformation agissant sur le métal et chacune des couches d'oxydes au cours d'un essai d'oxydation.

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique sur l'ensemble des travaux ayant étudié le comportement en oxydation des aciers Fe-9Cr (et plus particulièrement l'alliage T91) en environnement vapeur d'eau entre 500°C et 700°C sera tout d'abord présentée. L'ensemble des sources de déformations pouvant avoir un impact sur l'endommagement du matériau lors de son utilisation en service seront ensuite détaillées. Les notions de mécanique de la rupture et d'endommagement seront rappelées et les différentes approches expérimentales et numériques utilisées jusqu'à présent pour pouvoir décrire et évaluer le comportement en déformation d'un alliage Fe-9Cr seront présentées.

Dans le deuxième chapitre consacré à l'étude du comportement en corrosion de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau, les deux types d'essais d'oxydation réalisés lors de cette étude à 550°C en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar-D<sub>2</sub>O seront décrits. Les principaux objectifs de ces deux séries d'essais sont de caractériser la nature et la structure des oxydes formés et d'étudier l'évolution de leur cinétique de croissance en fonction de différentes teneurs en hydrogène et en vapeur d'eau dans le milieu gazeux. Les résultats expérimentaux obtenus seront ensuite comparés à un modèle de croissance de la couche d'oxyde.

Dans le troisième chapitre, l'accent sera mis sur l'étude des différentes formes d'endommagement de la couche d'oxyde et à la localisation de ces zones d'endommagement de la couche au cours du temps. Un modèle de prédiction de la localisation de la zone de décohésion prenant en compte les défauts majoritaires dans la couche d'oxyde sera proposé.

Dans le quatrième chapitre, l'objectif sera de déterminer l'état de déformation d'un système métal/oxyde par déflexion d'une lame mince asymétrique d'acier T91 à 550°C en environnement vapeur d'eau. Cette technique expérimentale permet de suivre *in-situ* l'évolution de la courbure d'une lame de métal lors de son oxydation, due à la croissance d'une couche d'oxyde. Les résultats des essais de déflexion permettront de déterminer finement l'influence de chaque source de déformation pouvant agir sur le comportement de la lame et engendrer des contraintes dans le système métal/oxyde lors d'un essai d'oxydation.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre, un modèle numérique sera proposé pour modéliser le comportement en déformation lors de la déflexion d'une lame d'acier T91 en milieu oxydant à 550°C. Les résultats de la simulation seront comparés aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent, afin d'identifier le plus justement les sources de déformation menant à l'endommagement de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C.

Le bilan de ce travail sera enfin présenté et plusieurs perspectives à cette étude seront dégagées.

Les résultats de ce travail ont fait l'objet de publications et communications présentés lors de congrès.



Publications en cours de soumission :

- Morphology and Buckling of the Oxide Scale after Fe-9Cr Steels Oxidation in Water Vapor Environment, M.C. Demizieux, C. Desgranges, L. Martinelli, J. Favergeon, *Corrosion Science*.
- Location and Growth of Voids in the Magnetite Layer after Fe-9Cr Steels Oxidation in Water Vapor Environment, M.C. Demizieux, C. Desgranges, L. Martinelli, J. Favergeon, *Oxidation of Metals*.

Communications :

*Participation orale aux Journées d'Etude de la Cinétique Hétérogène JECH44 (Gif-sur-Yvette) et JECH45 (Bordeaux).*

*Participation orale à la journée du CEFRACOR, session « Corrosion Haute Température » (Paris).*

*Participation orale au séminaire PICS franco-russe- « Adhérence de couches d'oxydes thermiques » (Grenoble).*

*Participation orale à Matériaux 2014, session « Corrosion, vieillissement, durabilité, endommagement » (Montpellier).*

*Participation orale à NACE CORROSION 2015, session « High Temperature Issues and Materials for the Process Industry » (Dallas, TX).*

*Présentation d'un poster à EUROCORR2014, session « Nuclear Corrosion », Pise.*



# Liste des principaux symboles

---

|                   |  |
|-------------------|--|
| $a_{O_2}$         | L'activité en oxygène dans la couche d'oxyde   |
| $a_{O_2}^{int}$   | L'activité en oxygène à l'interface métal/spinelle Fe-Cr   |
| $a_{O_2}^{ext}$   | L'activité en oxygène à l'interface magnétite/hématite   |
| $a_{O_2}^{ox/ox}$ | L'activité en oxygène à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite   |
| $a_{Fe}$          | L'activité en fer dans la couche d'oxyde   |
| $a_{Cr}$          | L'activité en chrome dans la couche d'oxyde  |
| $A$               | Une constante liée à la diffusion du fer via les interstitiels ( $m^2.s^{-1}$ )                                |
| $A_{ox}$          | Le paramètre lié à une déformation viscoplastique ( $Pa^{-1}.s^{-1}$ )   |
| $b$               | bLe vecteur de Burger (m)  |
| $B$               | Une constant liée à la diffusion du fer via les lacunes ( $m^2.s^{-1}$ )                                       |
| $c$               | Lca taille effective du défaut dans la couche d'oxyde (m)  |
| $C_{X,Y}$         | La concentration de l'espèce $X$ dans le milieu $Y$ ( $mol.m^{-3}$ )   |
| $C_{Fe,mag}$      | La concentration du fer dans la couche de magnétite ( $mol.m^{-3}$ )   |
| $C_{Fe,spi}$      | La concentration du fer dans la couche de spinelle Fe-Cr ( $mol.m^{-3}$ )                                      |
| $d$               | La taille de grains (m)  |
| $d_{hkl}$         | La distance interréticulaire dans la famille de plans caractérisée par les indices de Miller $h, k$ et $l$ (m) |
| $D$               | Le rayon du grain dans la loi de Tolpygo (m)   |
| $D_{Fe}$          | Le coefficient de diffusion du fer dans la couche d'oxyde ( $m^2.s^{-1}$ )                                     |
| $D_j$             | Le coefficient de diffusion aux joints de grains dans la loi de Coble ( $m^2.s^{-1}$ )                         |
| $D_{0j}$          | Le coefficient pré-exponentiel dans la loi de Coble ( $m^2.s^{-1}$ )   |
| $D_g$             | Le coefficient de diffusion dans les grains dans la loi d'Orowan ( $m^2.s^{-1}$ )                              |
| $D_{g,0}$         | Le coefficient pré-exponentiel dans la loi d'Orowan ( $m^2.s^{-1}$ )   |
| $D_I$             | Le coefficient de diffusion des interstitiels ( $m^2.s^{-1}$ )   |
| $D_v$             | Le coefficient de diffusion des lacunes ( $m^2.s^{-1}$ )   |
| $D_{Fe,mag}$      | Le coefficient de diffusion du fer dans la magnétite ( $m^2.s^{-1}$ )  |
| $D_{Fe,spi}$      | Le coefficient de diffusion du fer dans le spinelle Fe-Cr ( $m^2.s^{-1}$ )                                     |
| $D_{Fe,hem}$      | Le coefficient de diffusion du fer dans l'hématite ( $m^2.s^{-1}$ )  |
| $D_{Fe,hem}^0$    | Une constante de diffusion du fer dans le réseau de l'oxyde ( $m^2.s^{-1}$ )                                   |
| $E_A$             | L'énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ )  |

## Liste des symboles

|                   |  |
|-------------------|--|
| $E_{\varphi}$     | Le module d'Young de la phase $\varphi$ considérée (Pa)  |
| $f$               | La fraction volumique de pores dans la couche d'oxyde  |
| $G$               | Le taux de restitution d'énergie ( $\text{J.m}^{-2}$ )   |
| $h_{ox}$          | L'épaisseur de la couche d'oxyde (m)   |
| $h_m$             | L'épaisseur de la couche de métal (m)  |
| $h_{mag}$         | L'épaisseur de la couche de magnétite (m)  |
| $h_{spi}$         | L'épaisseur de la couche de spinelle Fe-Cr (m)   |
| $h_{hem}$         | L'épaisseur de la couche d'hématite (m)  |
| $J_{Fe}$          | Le flux de fer dans la couche d'oxyde ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )                        |
| $J_{Fe,mag}$      | Le flux de fer dans la couche de magnétite ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )                   |
| $J_{Fe,spi}$      | Le flux de fer dans la couche de spinelle Fe-Cr ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )              |
| $J_v$             | Le flux de lacunes dans la couche d'oxyde ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )                    |
| $k_B$             | La constante statistique de Boltzmann  |
| $k_p$             | La constante cinétique parabolique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )                                  |
| $k_p^0$           | La constante pré-exponentielle ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )                                      |
| $K_{ox}$          | Le facteur d'intensité de contraintes dans l'oxyde ( $\text{N.m}^{-3/2}$ ou $\text{MPa.m}^{1/2}$ ) |
| $k_l$             | La constante cinétique linéaire ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )                                     |
| $K_v$             | La constante thermodynamique menant à la formation d'une lacune                                    |
| $K_I$             | La constante thermodynamique menant à la formation d'un interstitiel                               |
| $m$               | Un exposant de fluage variant de 1 à 4   |
| $M_{ox}$          | Le paramètre lié à une déformation de croissance ( $\text{m}^{-1}$ )                               |
| $M_{M_a X_b}$     | La masse molaire de l'oxyde $M_a X_b$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )                                      |
| $n_X$             | La quantité de matière dans la couche $X$ (mol)  |
| $P_{H_2O}$        | La pression partielle en vapeur d'eau (bar)  |
| $P_{O_2}$         | La pression partielle en oxygène dans la couche d'oxyde (bar)                                      |
| $P_{O_2}^{int}$   | La pression partielle en oxygène à l'interface T91/spinelle Fe-Cr (bar)                            |
| $P_{O_2}^{ox/ox}$ | La pression partielle en oxygène à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite (bar)                      |
| $P_{O_2}^{ext}$   | La pression partielle en oxygène à l'interface magnétite/environnement (bar)                       |
| $Q_{Dj}$          | L'énergie d'activation dans la loi de Coble ( $\text{J.mol}^{-1}$ )                                |
| $Q_{Dv}$          | L'énergie d'activation dans la loi d'Orowan ( $\text{J.mol}^{-1}$ )                                |
| $Q_{hem}$         | L'énergie d'activation de l'hématite ( $\text{J.mol}^{-1}$ )                                       |
| $R$               | La constante des gaz parfaits ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )                                |
| $S$               | La surface de la couche d'oxyde ( $\text{m}^2$ )   |

## Liste des symboles

|  |  |
|--|--|
| $T$  | La température ( $K$ )   |
| $V_{m,\varphi}$                                | $\bar{V}_M$ Le volume molaire de la phase $\varphi$ considérée ( $m^3.mol^{-1}$ )        |
| $W_{ad}$                                       | Le travail d'adhésion ( $J.m^{-2}$ )   |
| $x_{mag}$                                      | La position mobile dans la couche de magnétite (m)                                       |
| $x_{spi}$                                      | La position mobile dans la couche de spinelle Fe-Cr (m)                                  |
| $\alpha_\varphi$                               | Le coefficient de dilatation thermique $\Delta\alpha$ de la phase $\varphi$ ( $K^{-1}$ ) |
| $\Delta G_{f,X}^\circ$                         | L'enthalpie libre de formation de la couche $X$ ( $J.mol^{-1}$ )                         |
| $\Delta H_{f,X}$                               | L'enthalpie de formation de la couche $X$ ( $J.mol^{-1}$ )                               |
| $\Delta S_{f,X}$                               | L'entropie de formation de la couche $X$ ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )                         |
| $\gamma_\varphi$                               | L'énergie de surface libre de la phase $\varphi$ considérée ( $J.m^{-2}$ )               |
| $\gamma^s$                                     | L'énergie spécifique de surface ou d'interface par unité de surface ( $J.m^{-2}$ )       |
| $\delta_j$                                     | La largeur des joints de grains (m)  |
| $\delta_{ij}$                                  | Le symbole de Kronecker d'indices $i$ et $j$   |
| $\varepsilon^{tot,ox}$                         | L'ensemble des déformations dans la couche d'oxyde (%)                                   |
| $\varepsilon^{croiss,ox}$                      | Les déformations de croissance dans l'oxyde (%)  |
| $\varepsilon^{épi,ox}$                         | Les déformations épitaxiales dans l'oxyde (%)  |
| $\varepsilon^{therm,ox}$                       | Les déformations thermiques dans l'oxyde (%)   |
| $\varepsilon^{él,ox}$                          | Les déformations élastiques dans l'oxyde (%)   |
| $\varepsilon^{visco,ox}$                       | Les déformations viscoplastiques dans l'oxyde (%)  |
| $\varepsilon^{compo,ox}$                       | Les déformations de composition dans l'oxyde (%)   |
| $\bar{\varepsilon}_{ij}^{comp}$                | Le tenseur des déformations de composition   |
| $\bar{\varepsilon}_\varphi^{\text{élastique}}$ | Le tenseur des déformations élastiques   |
| $\Phi$   | Le rapport de Pilling-Bedworth   |
| $\mu_\varphi$                                  | Le module de cisaillement de la phase $\varphi$ considérée (Pa)                          |
| $\mu_O$  | Le potentiel chimique de l'oxygène ( $J.mol^{-1}$ )                                      |
| $\mu_{Fe}$                                     | Le potentiel chimique du fer ( $J.mol^{-1}$ )  |
| $\mu_{Fe_3O_4}$                                | Le potentiel chimique de $Fe_3O_4$ ( $J.mol^{-1}$ )                                      |
| $\mu_L$  | Le coefficient de Lamé   |
| $\nu_\varphi$                                  | Le coefficient de Poisson de la phase $\varphi$ considérée                               |
| $\bar{\eta}_{ij}$                              | Une composante du tenseur d'expansion chimique   |

## Liste des symboles

|                          |  |
|--------------------------|--|
| $\theta$                 | La position angulaire du signal reçu (angle entre le faisceau diffracté et le faisceau transmis) en diffraction des rayons X (rad) |
| $\bar{\sigma}^{\varphi}$ | Le tenseur élastique des contraintes (Pa) $\bar{\sigma}^{\text{élastique}}$  |
| $\sigma_{\text{éq}}$     | La contrainte équivalente de Von Mises (Pa)  |
| $\bar{\sigma}'$          | Le déviateur des contraintes (Pa)  |
| $\rho_{M_a X_b}$         | La masse volumique de l'oxyde $M_a X_b$ ( $\text{g.m}^{-3}$ )  |

# CHAPITRE 1 : Revue bibliographique

---

## 1.1. Contexte de l'étude

La maîtrise de l'énergie - à la fois facteur de croissance et besoin vital - est un enjeu majeur du futur. À l'heure où les ressources disponibles sont en voie de raréfaction et où il apparaît de plus en plus urgent d'engager une lutte efficace contre le changement climatique, il est devenu indispensable de disposer de ressources à la fois à bas carbone et compétitives. Parmi les énergies « vertes » disponibles, l'industrie nucléaire dispose de sérieux atouts dans la mesure où elle est capable de produire massivement de l'électricité sans générer de gaz à effet de serre. Toutefois, les installations nucléaires sont de plus en plus confrontées à des problématiques de sûreté, de durabilité des ressources et de gestion des déchets, qui imposent de poursuivre sur la voie de l'innovation technologique.

Le Forum International Génération IV (GIF), lancé en 2000 et regroupant une douzaine de pays, a constitué un cadre de réflexion et de décision sur les systèmes nucléaires du futur. Les membres du GIF se sont engagés à mener en collaboration des travaux de recherche et développement sur les centrales nucléaires de quatrième génération et à répondre aux objectifs suivants :

- Améliorer la durabilité et la compétitivité des centrales nucléaires par rapport à d'autres sources d'énergie ;
- Optimiser l'utilisation du combustible nucléaire et résister à la prolifération nucléaire;
- Parvenir à augmenter la sûreté et la fiabilité des installations, avec un niveau d'exigence relevé par rapport à celui des centrales actuelles.

Aussi, plusieurs solutions technologiques ont été envisagées pour la conception des réacteurs de génération IV. Six systèmes ont été sélectionnés et font depuis l'objet de recherches :

- Le réacteur à neutrons rapides à caloporteur gaz (RNR-G) ;
- Le réacteur à neutrons rapides refroidi au plomb (RNR-Pb) ;
- Le réacteur à sels fondus (RSF) ;
- **Le réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) ;**
- Le réacteur refroidi à l'eau supercritique (RESC) ;
- Le réacteur à très haute température (RTHT).

Fortement impliquée dans cette initiative, la France a choisi de privilégier ses recherches sur deux d'entre eux : les RNR-Na (la filière de référence) et les RNR-G (option à plus long terme). Récemment, le CEA a décidé de développer, en collaboration avec des partenaires privés et publics, un prototype de RNR-Na (schématisé sur la Figure 1), le réacteur ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration). Ce prototype industriel, prévu pour 2023, doit intégrer les différents retours d'expériences sur les RNR-Na et répondre aux critères de génération IV.



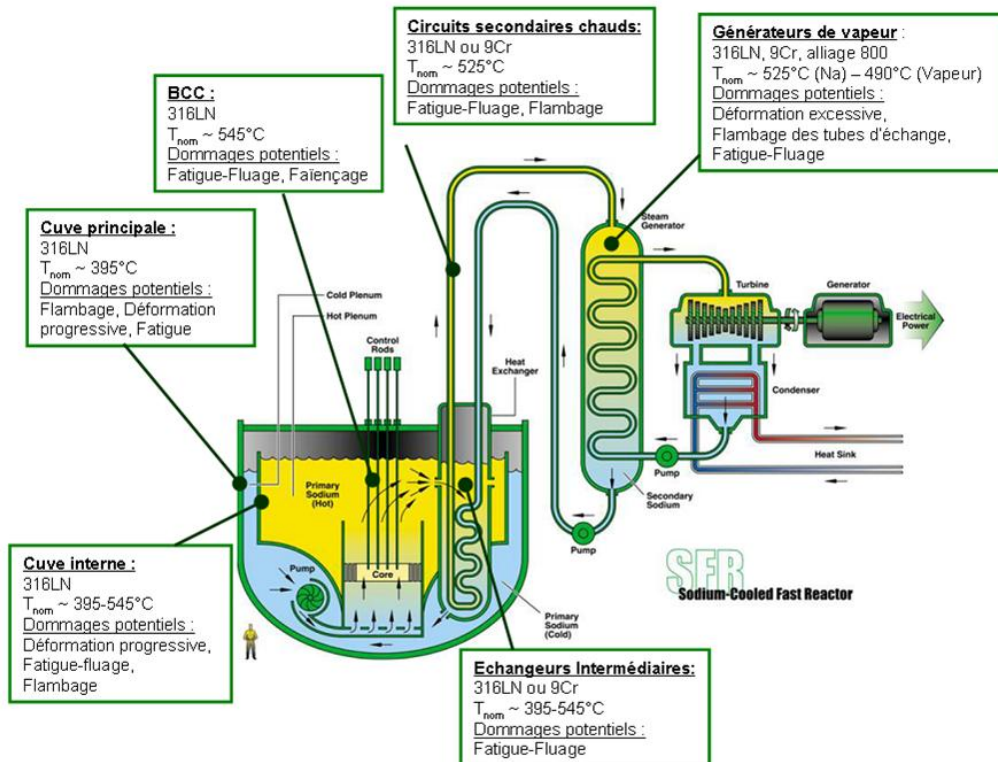


Figure 1 : schéma d'un réacteur RNR-Na de type intégré, description des principaux composants.

Les matériaux envisagés pour les différents composants du RNR-Na sont d'une part les aciers austénitiques de type 316LN et d'autre part les aciers à 9%Cr. Les cuves, et la plupart des composants du circuit primaire, sont des composants non remplaçables. Ils seront en aciers austénitiques : ce sont des matériaux bien connus, qui ont déjà donné lieu à des fabrications de composants dans Phénix et Super Phénix. Le retour d'expérience (REX) est important : ces matériaux ont entre autres démontré leur bonne compatibilité en environnement sodium.

La majorité des études sur les matériaux de structure ont été conduites sur les aciers ferrito-martensitiques à 9% de chrome afin d'évaluer les potentialités de cette famille de matériaux pour les différents composants des RNR-Na [DUBU09]. Du fait de leurs bonnes propriétés physiques et thermiques (faible coefficient d'expansion thermique, forte conductivité thermique), ces aciers sont envisagés comme matériaux de circuits et comme tubes des échangeurs et des générateurs de vapeur. Par ailleurs, leur coût nettement moins élevé que celui des aciers austénitiques (à 18-25%Cr) les rend d'autant plus attractifs que ce critère est de plus en plus important dans le contexte économique actuel.

Ces matériaux doivent toutefois satisfaire de nombreux critères pour répondre aux exigences du cahier des charges nucléaires, comme une durée de vie de 60 ans à la conception, une bonne tenue à des environnements agressifs, la qualification des soudures, la codification, etc... Or il s'avère qu'une des propriétés de ces aciers ne satisfait pas complètement les conditions requises pour être utilisés en temps que composants des RNR-Na : leur tenue en corrosion.

L'oxydation des aciers à 9%Cr a été fortement étudiée dans le cas des générateurs de vapeur des centrales thermiques et des observations effectuées sur des échantillons corrodés pendant plusieurs années en milieu industriel ont été publiées [ARMI78] [WRIG10].

A cause de leur faible teneur en Cr, les aciers à 9%Cr résistent difficilement à la corrosion en milieu oxydant et forment rapidement une épaisse couche d'oxyde en milieu vapeur d'eau, pour des températures comprises entre 500°C et 600°C. La couche d'oxyde formée peut à terme s'endommager et se fissurer, ce qui engendre plusieurs conséquences néfastes sur le rendement du cycle et sur la tenue mécanique de l'échangeur. En effet, d'une part la croissance de cette couche d'oxyde diminue considérablement l'échange thermique au niveau de la paroi entre le fluide caloporteur (sodium) et l'eau. D'autre part, lors des cycles de refroidissement, l'écaillage des couches d'oxyde peut conduire au bouchage des tuyauteries et une dégradation des turbines en aval.

Il apparaît donc nécessaire de garantir une meilleure tenue en corrosion des aciers à 9%Cr, afin d'assurer le transfert thermique sodium/eau au niveau de la paroi d'échange. A terme, il apparaît nécessaire de définir précisément la surépaisseur de métal à prévoir pour compenser l'épaisseur de métal consommée par l'oxydation.

## 1.2. Propriétés physico-chimiques des aciers ferrito-martensitiques Fe-9Cr T91

Du fait de leur large utilisation dans les centrales thermiques en temps qu'échangeurs de chaleur (évaporateurs, surchauffeurs, économiseurs), les aciers Fe-9Cr sont étudiés depuis de nombreuses années. Le choix des matériaux dans les centrales thermiques actuelles prend en compte différents facteurs tels que la tenue au fluage [BRAC91] [EGGE05] [KITA06] [FOUR07] [WRIG10] [LIM11], la résistance à la corrosion (côté fumées et côté vapeur) [ENNI07] [QUAD05] [WRIG10], la soudabilité [LEJE08].

Les travaux de cette étude se sont focalisés sur le grade 91 des aciers ferrito-martensitiques Fe-9Cr. Aussi, la composition chimique, la microstructure et les propriétés mécaniques de cet alliage seront brièvement rappelées. L'état de l'art sur le comportement en oxydation de cet alliage et d'autres alliages Fe-9Cr en milieu vapeur d'eau et à haute température sera ensuite détaillé.

### 1.2.1. Composition chimique

Le Tableau 1 indique la composition chimique (en % massique) de l'acier T91 selon l'ASTM standard A387-Grade 91 [ASTM99].

|      | C    | Si  | Mn  | P     | S     | Cr  | Ni   | Mo   | V    | Nb   | N    |
|------|------|-----|-----|-------|-------|-----|------|------|------|------|------|
| ASTM | 0.08 | 0.2 | 0.3 | ≤0.02 | ≤0.01 | 8.0 | ≤0.4 | 0.85 | 0.18 | 0.06 | 0.03 |
|      | 0.12 | 0.5 | 0.6 |       |       | 9.5 |      | 1.05 | 0.25 | 0.1  | 0.07 |

Tableau 1 : composition chimique (en % massique) de l'acier T91 selon l'ASTM Standard 4387 [ASTM99].

Aux températures d'usage dans les centrales thermiques (500-700°C), cet acier ferrito-martensitique est de structure cristallographique cubique centrée. A haute température ( $T > 850^\circ\text{C}$ ), l'acier subit une transformation solide-solide, faisant apparaître la phase austénitique, de structure cubique face centrée.

La teneur moyenne de 9% (massique) en chrome offre une certaine résistance à l'oxydation, abaisse la température de formation de la martensite et limite les risques de former de la

ferrite delta, la présence de cette dernière phase dégradant les propriétés mécaniques du matériau). Le molybdène contribue au durcissement de la matrice par solution solide. Le niobium et le vanadium permettent, quant-à-eux, de former de fins précipités nécessaires pour la tenue au fluage.

### 1.2.2. Microstructure

Les traitements thermiques classiquement appliqués aux aciers à 9-12%Cr consistent en une austénitisation (autour de 1050°C), suivie d'une trempe à l'air puis d'un revenu (autour de 760-780°C) [FOUR07]. Lors de cette dernière étape, la densité de dislocations chute fortement et les contraintes internes se relâchent. Ceci se traduit par un élargissement des lattes et la formation de sous-grains. A l'état revenu, l'acier T91 possède une microstructure ferrito-martensitique comportant plusieurs échelles imbriquées. La microstructure martensitique est représentée sur la Figure 2 ci-dessous [KITA06].

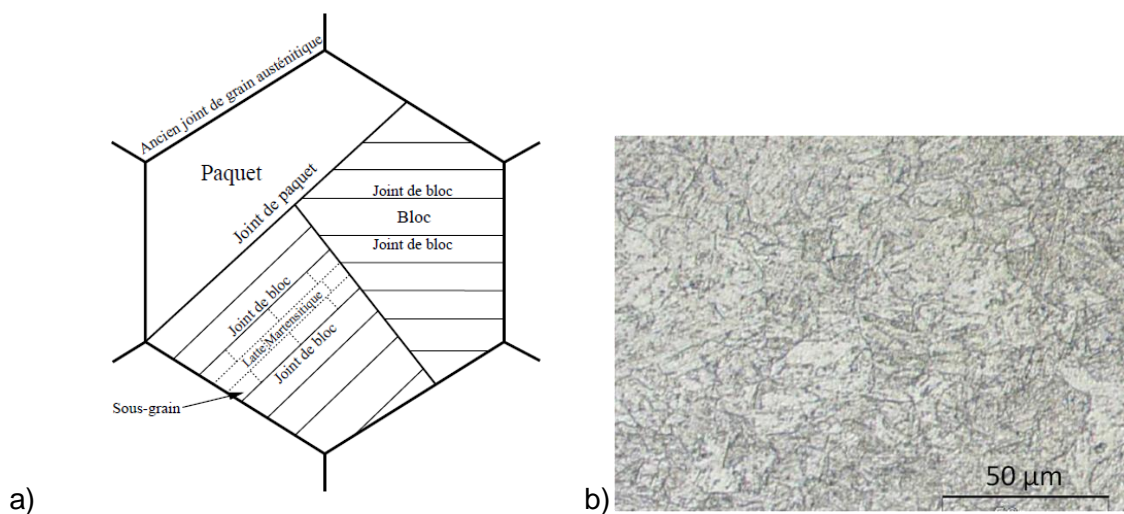


Figure 2 : a) schéma de la microstructure de l'acier T91 à l'état de réception [KITA06] et b) observation au microscope optique de la microstructure à l'état de réception de l'acier T91 [FOUR07].

L'échelle la plus large est celle des anciens grains austénitiques, formés lors du traitement d'austénitisation. Ces anciens grains ont des tailles typiquement comprises entre 10 et 60 μm [EGGE05]. L'utilisation de traitements thermiques permet d'empêcher la transformation martensitique et ainsi de révéler uniquement les anciens grains austénitiques.

Au sein de chaque ancien grain austénitique se situent un ou plusieurs paquets de lattes de martensite. Un paquet étant composé d'un ensemble de blocs de lattes en relation d'orientation. L'échelle intermédiaire est celle du bloc de lattes qui, avant revenu, est composé de lattes de martensite ayant la même orientation cristallographique. Enfin, l'échelle la plus fine est celle de la latte de martensite et des sous-grains qu'elle contient. Les lattes après revenu peuvent en effet être définies comme un alignement de sous-grains. Ces derniers sont très faiblement désorientés les uns par rapport aux autres.

Les précipités sont l'un des éléments essentiels conférant leur résistance mécanique aux aciers à 9%Cr sous sollicitations à haute température : lorsqu'ils sont de taille suffisamment petite, ils épinglent les dislocations et les joints de grains, et donnent une bonne stabilité à la microstructure.

De manière générale, un grade 91 présente trois populations de précipités à l'état de réception : des précipités riches en chrome de type  $M_{23}C_6$ , et des précipités de type MX avec X correspondant soit au vanadium soit au niobium. La composition chimique exacte de ces précipités dépend fortement des éléments d'addition présents dans l'alliage et des traitements thermiques appliqués [BRAC91].

### 1.2.3. Propriétés mécaniques

Les aciers T91 sont principalement optimisés pour leurs performances en fluage. De nombreuses données sont disponibles à ce sujet sur une gamme de températures comprises entre 500 et 750°C [HANE09]. Pour situer les performances en fluage de l'alliage T91, la Figure 3 montre l'évolution de la contrainte appliquée sur le temps à rupture de cet alliage, pour des températures comprises entre 500°C et 700°C [HANE09].

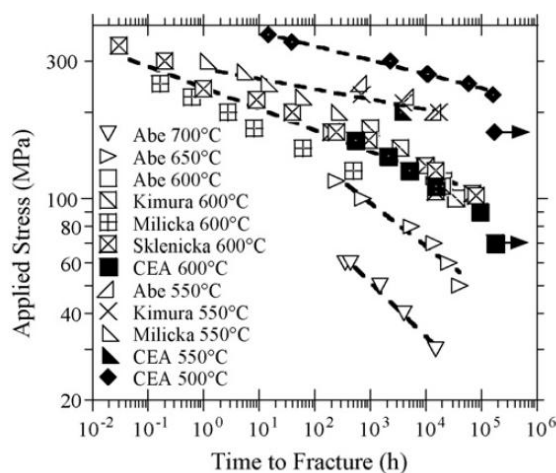


Figure 3 : évolution de la contrainte appliquée (MPa) sur le temps à rupture pour l'alliage T91, pour des températures comprises entre 500°C et 700°C [HANE09].

Pour prédire les temps à rupture en fluage long terme, des courbes maitresses donnant le temps à rupture en fonction de la contrainte ou de la déformation sont classiquement utilisées pour une température donnée. Toutefois, leur extrapolation peut conduire à une erreur importante sur l'estimation de la durée de vie. La loi de Monkman-Grant s'écrit :

$$\dot{\epsilon}_s^m t_R = C_{MG} \quad \text{Équation 1}$$

Avec

- $\dot{\epsilon}_s$  (s<sup>-1</sup>) la vitesse de fluage (en stade II),
- $t_R$  (s), le temps à rupture,
- $m$  et  $C_{MG}$ , des paramètres à déterminer expérimentalement.

Elle est représentée sur la Figure 4 et permet de prédire la durée de vie sur une large gamme de température, jusqu'à des durées avérées de 160000 heures à 500°C et 94000 heures à 600°C, à condition de connaître la vitesse minimale de fluage associée à un niveau de contrainte donné [HANE09].

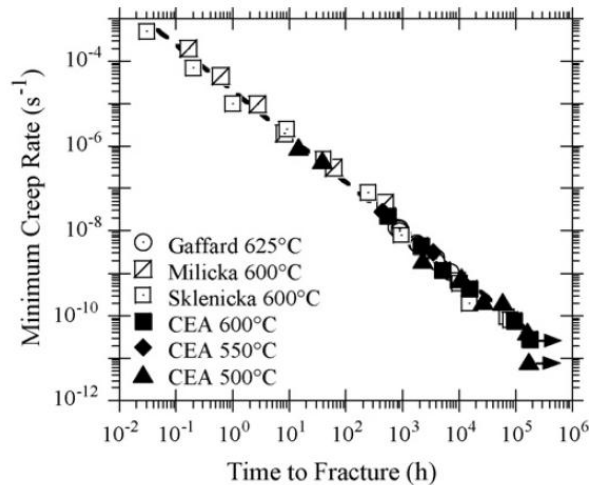


Figure 4 : courbe de Monkman-Grant (équation 1) illustrant l'évolution de la vitesse de déformation minimale en fonction du temps à rupture pour l'alliage T91, pour des températures comprises entre 500°C et 625°C [HANE09].

### 1.3. Oxydation des Fe-9Cr à 550°C sous vapeur d'eau

De nombreux travaux ont été menés en laboratoire au cours des 30 dernières années pour étudier le comportement en corrosion des aciers Fe-9Cr en environnement eau ou vapeur d'eau, à des températures comprises entre 500°C et 700°C [ARM178] [WRIG10] [EHLE06] [QUAD05] [ENNI07] [SCHU05] [NISH05] [LAVE04] [OSGE00] [OTSU05] [VISW06] [SAUN08] [LEE09] [ZHON12]. Plusieurs auteurs [WRIG10] [VISW06] [SAUN08] ont d'ailleurs réalisé des revues bibliographiques sur le comportement en corrosion des aciers Fe-Cr dans ces conditions. Les principaux résultats de ces études seront présentés dans cette partie.

#### 1.3.1. Nature et structure de la couche d'oxyde sous vapeur d'eau pure ou environnement riche en vapeur d'eau

La couche d'oxyde formée lors de l'oxydation d'un acier Fe-9Cr en environnement eau ou vapeur d'eau entre 500°C et 700°C est une couche d'oxyde duplex ou triplex.

La Figure 5 illustre la nature et la structure typique de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation d'un acier Fe-9Cr entre 550°C et 650°C sous Ar-50%H<sub>2</sub>O [QUAD05]. La couche est constituée d'une couche d'oxyde externe de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, parfois surmontée d'une couche d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La couche interne est une couche de spinelle Fe-Cr de type Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> avec 0 < x < 2 [WRIG10]. La stœchiométrie exacte de la couche est controversée. Certains [QUAD05] [EHLE06] considèrent qu'elle est constituée de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et de spinelle Fe-Cr FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et d'autres [MART05] considèrent qu'elle est formée d'un spinelle Fe-Cr de stœchiométrie égale à Fe<sub>2,6</sub>Cr<sub>0,4</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2,7</sub>Cr<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>. Récemment, Martinelli *et al* [MART15] se sont intéressés à la variation de stœchiométrie dans la couche de spinelle Fe-Cr formée sur un acier T91 à 550°C en milieu vapeur d'eau pure. A l'échelle du MET-EDX, les auteurs montrent que la couche de spinelle Fe-Cr est constituée d'une alternance de grains riches en Cr et de grains pauvres en Cr, de stœchiométrie comprise entre Fe<sub>2,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>O<sub>4</sub>

et  $\text{Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ . Selon les auteurs, la couche de spinelle Fe-Cr n'est pas purement de stœchiométrie  $\text{Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ , ni un mélange de grains de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . De plus, aucun gradient de stœchiométrie n'est mesurable dans la couche.

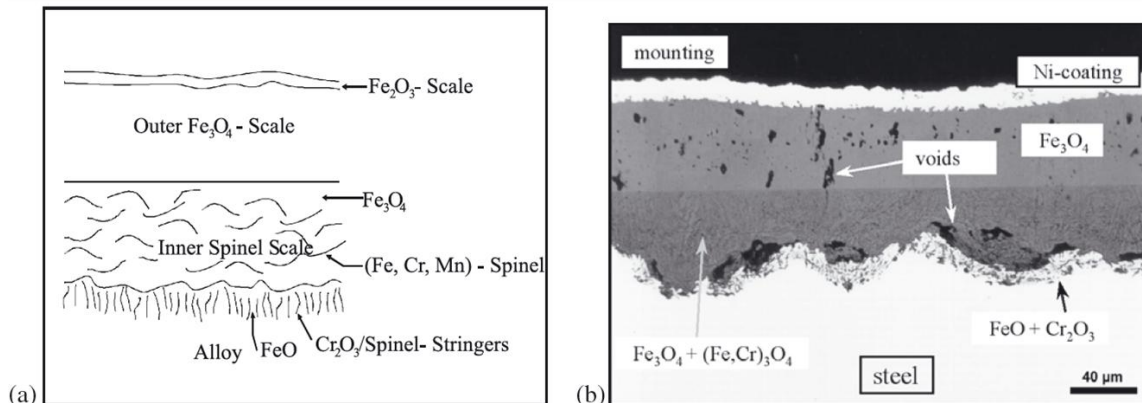


Figure 5 : a) schéma illustrant la nature des couches d'oxydes qui apparaissent lors de l'oxydation d'un acier Fe-9Cr entre 550 et 650°C sous Ar-50vol% $\text{H}_2\text{O}$ . b) image MEB en coupe correspondante de la couche d'oxyde formée après 1000 heures d'oxydation à 650°C [QUAD05].

Sur la Figure 5, un oxyde riche en Cr est également visible sous la couche de spinelle Fe-Cr, sous forme d'oxydation interne dans le métal. Les épaisseurs des couches de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et spinelle Fe-Cr sont similaires, tandis que la couche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est souvent bien plus fine. L'apparition de wüstite  $\text{FeO}$  est souvent observée à partir de 570°C [QUAD05]. Le rapport d'épaisseur magnétite/spinelle Fe-Cr, environ égal à 1 [WRIG10], n'évolue ni avec le temps, ni avec la température, ni avec l'environnement oxydant.

La couche de magnétite présente de nombreux pores et cavités de tailles micrométriques et formes différentes, comme illustré sur la Figure 5 b). La couche de spinelle Fe-Cr est aussi poreuse mais ses pores sont plus petits, de taille submicrométrique dans la plupart des cas [QUAD05].

La nature et la structure de la couche d'oxyde formée en environnement vapeur d'eau sur des aciers Fe-Cr sont très similaires à celles observées en environnement Pb-Bi liquide contenant de l'oxygène et  $\text{CO}_2$  [MART08] [HANS03] [ROUI12] [MART15]. Le rapport d'épaisseurs magnétite/spinelle Fe-Cr est environ égal à 1 lors de l'oxydation d'un alliage Fe-Cr sous  $\text{CO}_2$  à 550°C [ROUI12] et dans  $\text{CO}_2$ -1% gazeux à 600°C [COX72] et 1,25 dans Pb-Bi liquide contenant de l'oxygène à 470°C [MART05] [MART15].

Le diagramme d'Ellingham de la Figure 6 [WRIG02] montre que les courbes de stabilité des spinelles Fe-Cr se situent entre celles de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Quelle que soit la pression partielle en vapeur d'eau comprise entre 0,1 atm et 340 atm, tous les oxydes Fe-Cr sont thermodynamiquement stables.

La structure de la couche d'oxyde de pièces après service dans les centrales thermiques est similaire à celle observée sur la Figure 5, mais l'épaisseur relative d'hématite au sein de la couche d'oxyde de fer est souvent plus petite sur les pièces oxydées en centrale [WRIG10]. Cette différence avec les études en laboratoire est due à la présence d'agents réducteurs et suppresseurs d'oxygène (comme l'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) dans les centrales, utilisés afin de minimiser la corrosion aqueuse de certains circuits. Dans certains cas, la couche d'hématite est alors complètement absente [WRIG02].



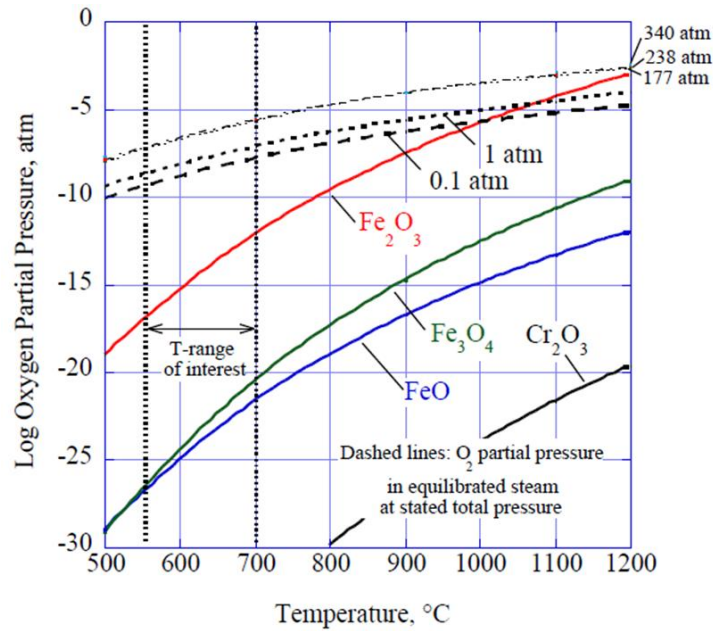


Figure 6 : évolution de la pression partielle en oxygène dans la vapeur d'eau en fonction de la température et pression partielle en oxygène nécessaire à la formation des oxydes de fer et de chrome [WRIG02].

### 1.3.2. Nature et structure sous air ou en environnement peu riche en vapeur d'eau

L'alliage T91 oxydé sous air à 470°C entre 120 et 3300 heures est composé d'une couche d'oxyde duplexe [MART05]. Cette couche d'oxyde est très fine, son épaisseur n'excède pas 200 nm après 3300 heures d'oxydation. D'après les profils de la Figure 7, la couche la plus en contact avec le métal est un oxyde fer-chrome et la couche externe au contact de l'air est un oxyde de fer. Un oxyde de chrome est présent sous la couche d'oxyde Fe-Cr. D'après [MART05], il pourrait s'agir d'oxydation interne car les spectres XPS ont également mis en évidence la présence de Cr et de Fe métallique lors de cette analyse.

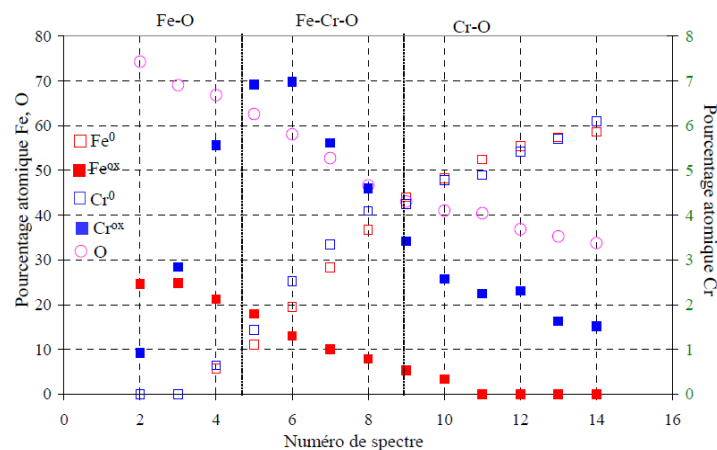


Figure 7 : profils obtenus par analyse XPS d'un échantillon d'alliage T91 oxydé 1000 heures sous air sec à 470°C [MART05].

Lors de l'oxydation d'alliages Fe-Cr en environnement vapeur d'eau à haute température, un

phénomène de transition cinétique communément appelé « breakaway » a lieu lorsque des nodules d'oxydes riches en fer se développent à la surface de l'alliage. Cette transition s'opère entre un régime d'oxydation lente, caractéristique de la croissance de couches de structure corindon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ , et un régime d'oxydation rapide, typique des structures multicouches de spinelles stables et riches en fer, présentées dans le paragraphe précédent. La période d'incubation peut varier de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures en fonction de l'alliage et du milieu oxydant [GHEN12].

Plusieurs auteurs se sont intéressés au phénomène de « breakaway » sur les alliages Fe-Cr [FUJI67] [GIGG80] [ALLA74] et à la croissance des nodules riches en fer lors de la phase de transition cinétique. Cox *et al* [COX75] ont étudié le comportement d'alliages Fe-Cr sous un mélange  $\text{CO}_2$ -1% $\text{CO}$  à 600°C à 1 bar. Lors de cette étude, les alliages contenant 5, 9 et 12% Cr ont systématiquement formé une multicouche d'oxyde riche en fer tandis que les alliages Fe-15Cr et Fe-20Cr ont d'abord formé un oxyde de Cr, de type  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  avant de former finalement un oxyde riche en Fe. Piron *et al* [PIRO09] et Meier *et al* [MEIE10] ont successivement étudié la croissance d'alliages Fe-9-12%Cr et d'alliages Fe-10-13%Cr sous air et sous Ar- $\text{H}_2\text{O}$  entre 500°C et 700°C. Essuman *et al* [ESSU08] ont étudié le comportement d'alliages Fe-10Cr et Fe-20Cr sous Ar- $\text{O}_2$  et sous Ar- $\text{H}_2\text{O}$  à 900°C.

Plus récemment, la cinétique associée à cette transition a été étudiée par Gheno [GHEN12] selon une approche fondée sur la prise en compte des processus de croissance des nodules lors de l'oxydation d'alliages Fe-20Cr à 650°C sous Ar-20% $\text{CO}_2$ , Ar-20% $\text{H}_2\text{O}$  et Ar-20% $\text{CO}_2$ -5% $\text{H}_2\text{O}$ . Gheno s'est fondé à la fois sur un modèle analytique développé par Evans [EVAN45] et un modèle statistique [POQU03] pour étudier la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

### 1.3.3. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde

La cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation d'aciers Fe-9Cr en environnement vapeur d'eau a été largement étudiée entre 400 et 700°C [WRIG10] [SAUN08] [ENNI07].

Une fois que la couche d'oxyde formée est épaisse et uniforme (après le « breakaway »), la cinétique d'oxydation est de type parabolique, avec une constante parabolique  $k_p$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) telle que :

$$h_{ox} = \sqrt{k_p t} \quad \text{Équation 2}$$

La Figure 8 montre que la constante parabolique, obtenue par régression linéaire sur les constantes cinétiques  $k_p$  de la littérature pour les aciers à 9%Cr-0,3/0,5%Si peut s'écrire :

$$k_p (\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 2,8.10^{-3} \exp\left(\frac{-144123}{RT}\right) \quad \text{Équation 3}$$

La Figure 8, qui complète les données issues de différentes études montre également que deux valeurs de  $k_p$  à la même température peuvent être différentes de plus d'un ordre de grandeur. La dispersion des résultats peut être due à plusieurs facteurs, comme la provenance des échantillons (centrales thermiques ou laboratoire), aux différentes nuances d'aciers utilisés, aux différents états de surface des échantillons, à la qualité de l'environnement oxydant ou à la manière d'évaluer les valeurs de  $k_p$  [RT DPC/SCCME].



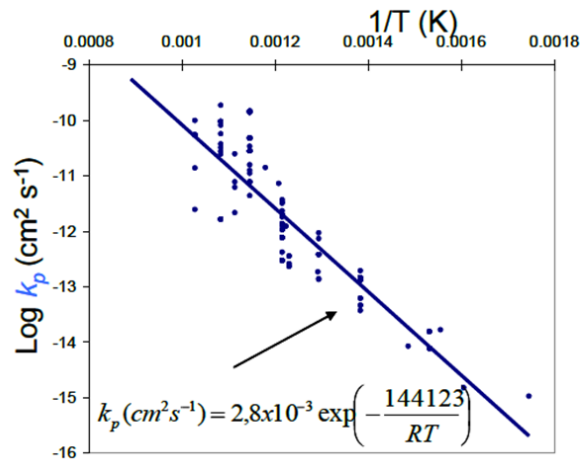


Figure 8 : variation de la constante parabolique de l'oxydation d'aciers à 9%Cr-0,3/0,5%Si dans l'eau et la vapeur d'eau avec la température [RT DPC/SCCME].

#### 1.3.4. Effet de la teneur en hydrogène

Le rôle de l'hydrogène dans le mécanisme et la cinétique d'oxydation des alliages Fe-9Cr en environnement vapeur d'eau n'est actuellement pas clairement établi.

Dans un flux de mélange gazeux Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> pour lequel la pression partielle d'oxygène est contrôlée à une valeur proche de la pression partielle de dissociation de l'hématite, le relâchement d'hydrogène par la réaction d'oxydation sur un alliage ferritique Fe-10Cr abaisse la pression partielle d'oxygène du flux de gaz en aval empêchant la formation d'hématite [RT DPC/SCCME]. D'après Wright *et al* [WRIG10], les mécanismes faisant intervenir une accumulation locale d'hydrogène dans la vapeur pour expliquer l'abaissement local de la pression partielle en oxygène restent toutefois discutables.

Plusieurs études sur des tubes en acier Fe-9Cr comportant un flux d'air à l'extérieur et un flux de vapeur à l'intérieur ont été réalisées [CORY87] [CORY88]. Cory *et al* [CORY87] ont notamment mesuré la teneur en hydrogène au sein de la vapeur et celle relâchée dans le flux d'air entre 450°C et 550°C. Les auteurs évaluent jusqu'à 70% de l'hydrogène émis dans la vapeur et 30% diffusant dans la paroi du tube. Ils en déduisent qu'au moins 30% de la croissance s'effectue à l'interface interne par un mécanisme anionique et que le transport de l'oxydant s'effectue sous forme moléculaire. De plus, la morphologie de la couche côté air est affectée par la perméation de l'hydrogène à travers la paroi du tube. Il s'avère que les couches d'oxydes sont similaires des deux côtés du tube, excepté pour l'hématite qui est absente côté vapeur alors qu'une couche continue en surface et d'épaisseur croissante avec le temps est présente côté air. Cory *et al* déduisent de leurs études que la présence d'hydrogène modifie l'équilibre local à l'interface métal/oxyde et qu'elle est nécessaire à l'établissement d'une couche duplex de type spinelle Fe-Cr/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 1.3.5. Effet de la pression partielle en vapeur d'eau

De nombreuses expériences ont été réalisées en laboratoire afin de simuler les conditions de fonctionnement des générateurs de vapeur en service [FRY02] [YOUN06] [WATA00] [ANGE08] [KANA01] [PATE87] [ENNI07] [MONT09].

Fry et Osgerby [FRY04] ont notamment étudié l'oxydation d'un acier ferritique et d'un acier

martensitique sous vapeur à 550°C, 600°C et 650°C pendant 300 heures en variant les procédures d'essais : sous Ar + 50%vol. H<sub>2</sub>O, sous flux de vapeur dynamique à 1 bar et sous une pression de 50 bar en statique. A l'issue de ces essais, les auteurs ont remarqué que les couches d'oxydes sont globalement similaires : quelle que soit la pression d'essai, la couche d'oxyde externe est une couche de magnétite et la couche interne est un spinelle Fe-Cr. En revanche, la couche d'hématite est très fine pour les essais sous Ar + 50%vol.H<sub>2</sub>O et à 50 bar en statique, mais elle est nettement plus épaisse (de l'ordre d'une dizaine de microns) sous flux de vapeur dynamique. Par ailleurs, les microstructures des couches varient sensiblement d'un essai à l'autre. La couche de magnétite apparaît poreuse sous Ar + 50%vol. H<sub>2</sub>O tandis qu'elle est compacte sous flux de vapeur dynamique. Ennis [ENNI07] puis Watanabe *et al* [WATA00] ont successivement montré que dans une gamme de pressions partielles en vapeur d'eau comprise entre 1 et 10 bar, la valeur de  $P_{H_2O}$  n'influe pas sur la nature et la structure des couches d'oxydes lors de l'oxydation d'aciers Fe-9Cr-1Mo à 550°C, 600°C et 650°C.

L'étude d'Angell *et al* [ANGE08] a mis en évidence que la pression en eau  $P_{H_2O}$  totale en environnement vapeur d'eau pure augmente très faiblement la constante parabolique de la cinétique d'oxydation : la valeur de  $k_p$  passe de  $6,6.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $8,9.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour une valeur de  $P_{H_2O}$  passant de 2,5 à 200 bar à 550°C. Cette augmentation est négligeable par rapport à la dispersion d'un ordre de grandeur des résultats constatés à 550°C dans la littérature.

L'influence de la teneur en vapeur d'eau sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde ne semble pas marquée dans le cas de l'oxydation d'alliages Fe-9Cr à 550°C.

### 1.3.6. Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde

De nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer la croissance de couches d'oxydes triplex sur des aciers Fe-Cr sous vapeur d'eau et notamment leur différence de comportement en environnements gazeux contenant de la vapeur d'eau ou de l'oxygène.

Les études effectuées en milieu vapeur d'eau marquée par <sup>18</sup>O ont montré que les couches croissent simultanément aux deux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz [ERIC70a] [ERIC70b]. Plusieurs auteurs [CORY87] [ATKI82] [KOF88] en déduisent que l'interface entre les deux couches correspond à la surface originelle du métal.

Pour expliquer la croissance des couches duplex sur les aciers de type Fe-Cr, les nombreux mécanismes proposés dans la littérature s'articulent principalement autour de quatre propositions (différentes) quant au transport des espèces réactives à travers la couche :

- la diffusion du fer et de l'oxygène s'effectue via le réseau de l'oxyde, l'oxygène étant sous forme O<sup>2-</sup> ou OH<sup>-</sup> ;
- le transport de l'oxygène à travers la couche s'effectue via un mécanisme répété de dissociation puis reformation de la molécule d'eau dans la couche d'oxyde ou dans les cavités ;
- le transport de l'oxygène à travers la couche s'effectue sous la forme H<sub>2</sub>O, par voie gazeuse dans les porosités de la couche ;
- le transport du fer à travers la couche s'effectue grâce à la formation d'espèces hydroxydes de fer volatiles.

Ces quatre propositions et leurs variantes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

#### 1.3.6.1. Diffusion des espèces fer et oxygène sous forme ionique via le réseau de l'oxyde

Quel que soit le mécanisme proposé par la littérature, l'oxydant atteindrait l'interface métal/oxyde sous la forme d'ions  $O^{2-}$ ,  $HO^-$  ou  $H_2O$ . Les ions  $O^{2-}$  ou  $HO^-$  peuvent traverser l'oxyde via des chemins de diffusion préférentiels comme les joints de grains alors que le transport d'eau sous forme moléculaire requiert la présence de pores dans la couche [FUJI63] [TOML89] (voir paragraphe 2.5.3).

Dans le cas d'une croissance mixte (anionique et cationique), Harrison [HARR84] a proposé que le flux de fer dans la couche d'oxyde soit proportionnel à la quantité d'atomes de fer et de chrome qui s'oxydent à l'interface oxyde/métal, ce qui expliquerait le rapport d'épaisseurs de couche de magnétite/spinelle Fe-Cr constant observé expérimentalement.

Galerie *et al.* [GALE01] ont comparé l'oxydation de métaux purs et d'aciers Fe-15Cr en environnement oxygène sec et vapeur d'eau. L'étape contrôlant la cinétique de corrosion de l'acier serait selon ces derniers auteurs le transport de l'oxygène à travers la couche sous la forme d'ions  $OH^-$  ou  $O^{2-}$ .

#### 1.3.6.2. Mécanismes de dissociation

- Le mécanisme de Fujii et Meussner [FUJI63] [FUJI64]

Le mécanisme de dissociation a d'abord été proposé par Fujii et Meussner [FUJI63] [FUJI64] lors d'études sur l'oxydation des Fe-Cr (jusqu'à 25% de Cr) en environnement Ar-10% $H_2O$  à des températures comprises entre 700°C et 1100°C. Les couches d'oxyde formées sont composées d'une couche externe de wüstite puis d'une couche de wüstite sous-jacente contenant des porosités et d'une couche interne poreuse également, comportant de la wüstite et un spinelle Fe-Cr surmontant une fine couche de spinelle Fe-Cr. Le mécanisme de formation de cette couche proposée dans cette étude est schématisé sur la Figure 9.

Comme illustré selon ce mécanisme, les ions métalliques, qui sont générés via l'oxydation du métal à l'interface (IV) diffusent jusqu'à l'interface externe oxyde/vapeur d'eau où la vapeur d'eau est adsorbée. A cette interface, la vapeur d'eau adsorbée réagit avec les ions métalliques pour former de la wüstite FeO, des défauts dans l'oxyde et de l'hydrogène adsorbé. L'hydrogène va désorber en grande partie et retourner dans l'environnement gazeux, cependant une certaine quantité se dissout dans l'oxyde. Par ailleurs, la wüstite peut se dissocier à l'interface (II) pour former un ion oxyde sous une forme adsorbée. L'hydrogène dissous réagit avec l'ion oxyde adsorbé pour transporter l'oxygène par voie gazeuse à travers la cavité et jusqu'à l'interface métal/oxyde via des porosités. Ce mécanisme de transport de l'espèce oxydante par voie gazeuse dans les cavités de la couche d'oxyde a été repris par Rahmel et Tobolski [RAHM65]. Ainsi la couche interne se forme à l'interface métal/oxyde. Par ailleurs, les ions fer diffusent de l'interface métal/oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz via le réseau de l'oxyde, pour former la couche externe à l'interface oxyde/gaz.

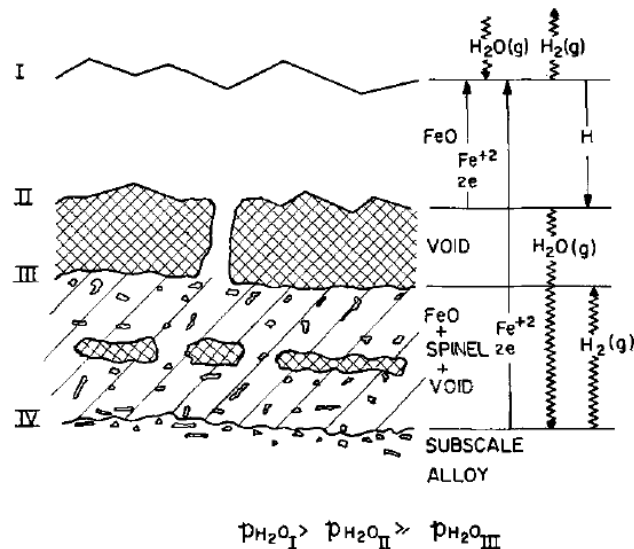


Figure 9 : mécanisme de dissociation proposé par Fujii et Meussner [FUJI63] [FUJI64].

- *Le mécanisme de Mrowec [MROW67]*

Mrowec [MROW67], puis Stott *et al* [STOT77] ont proposé une alternative au mécanisme de dissociation de Fujii et Meussner [FUJI63] [FUJI64] fondée sur la dissociation de la magnétite. Dans ce mécanisme, la magnétite se dissociant à l'interface magnétite/spinelle Fe-Cr, les ions fer diffusent vers l'interface externe et les ions  $O^{2-}$  vers l'interface interne afin de faire croître respectivement la magnétite et le spinelle Fe-Cr aux interfaces externe et interne. Ce scénario permet de lier la croissance des couches internes et externe en termes de quantité de fer et d'oxygène transportés à chaque interface par le processus de dissociation puis transfert [STOT77]. Indépendamment du lieu de dissociation de l'oxyde, ce processus de dissociation puis transfert permet d'expliquer la croissance des deux couches simultanément aux deux interfaces ainsi que leur rapport d'épaisseur et la formation de cavités à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

- *Le mécanisme de Zürek *et al* [ZURE05]*

Zürek [ZURE05] a proposé un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde permettant d'expliquer la présence de cavités dans la couche externe de magnétite. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure 10. Il se divise en cinq étapes :

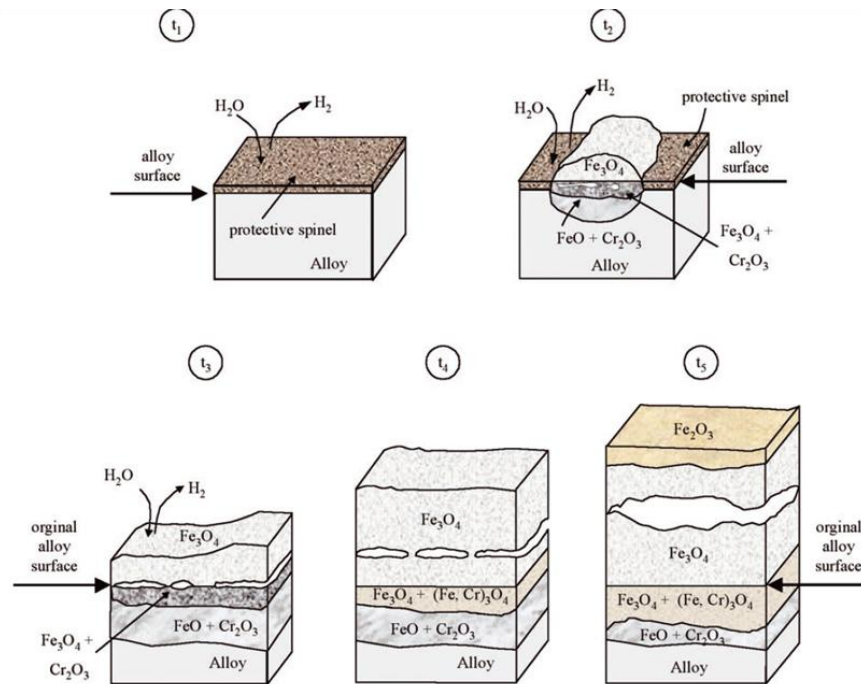


Figure 10 : mécanisme de formation des cavités à l'intérieur de la couche externe pour un acier Fe-10Cr à 650°C ( $t_1 \approx 10 - 15$  min et  $t_2 \approx 5$  heures) [ZURE05].

- $t_1$  : Une fine couche d'oxyde protectrice riche en chrome se forme, elle est constituée des oxydes  $(Fe, Cr)_2O_3$  et/ou  $(Fe, Cr)_3O_4$ .
- $t_2$  : la fine couche protectrice se fissure localement, ce qui mène à une rapide croissance d'une couche externe de  $Fe_3O_4$ . La diffusion rapide des ions fer mène à une diffusion opposée de lacunes qui peuvent se condenser localement formant des cavités au niveau de la surface originelle du métal. Des oxydes comme  $FeO$  ou  $Cr_2O_3$  apparaissent sous ces cavités, par dissociation de la couche de magnétite à l'interface avec la cavité, selon le mécanisme de transport de l'oxygène par ponts  $H_2/H_2O$  à travers la cavité proposé par Rahmel et Tobolski [RAHM65]. La couche initiale de spinelle protecteur  $(Fe, Cr)_3O_4$  se détruit ainsi progressivement.
- $t_3$  : l'épaississement de la couche interne mène à une transformation partielle de  $FeO$  en  $Fe_3O_4$  alors que les précipités de  $Cr_2O_3$  s'enlissent dans la couche. Progressivement  $Cr_2O_3$  réagit avec  $Fe_3O_4$  pour former un spinelle  $(Fe, Cr)_3O_4$ . Selon ce mécanisme, l'interface spinelle Fe-Cr /  $Fe_3O_4$  coïncide avec la surface originelle du métal [ZURE05].
- $t_4$  : les cavités présentes dans  $Fe_3O_4$  s'agrandissent à cause de la diffusion continue de fer vers l'interface externe. Selon l'auteur, les cavités bougent dans la couche d'oxyde et migrent vers l'interface oxyde/gaz.
- $t_5$  : les cavités deviennent si larges que la diffusion du fer vers l'interface externe est fortement perturbée. Aussi l'activité en fer dans la portion de magnétite au-dessus de la cavité diminue et l'activité en oxygène augmente, menant à l'oxydation de la magnétite en hématite. Dans ce mécanisme la formation d'hématite en couche externe est ainsi liée à la diminution de la quantité d'ions fer atteignant la surface oxyde/gaz à cause de l'augmentation de défauts macroscopiques comme les cavités ou la diminution de

l'adhérence de la couche d'oxyde.

- *Conclusion*

Les différents scénarii possibles de ce mécanisme de dissociation incluent la dissociation de la magnétite à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite [STOT77] ou au niveau des cavités dans chacune des couches [RAHM65].

Ikeda et Nii [IKED78] [IKED82] ont réalisé des études d'oxydation des aciers Fe-Cr (5-30%Cr) sous oxygène sec et mélange O<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>O à 750°C et 900°C. Les auteurs ont montré par calculs cinétiques que le mécanisme de dissociation ne peut expliquer la croissance rapide de l'oxyde en environnement humide et ont proposé un mécanisme faisant intervenir un transport de l'oxydant par voie gazeuse.

### 1.3.6.3. *Transport de l'espèce oxydante par voie gazeuse*

La proposition de transport de l'oxydant à travers la couche via l'eau moléculaire est l'une des plus courantes dans la littérature.

Suite à leurs études sur l'oxydation d'aciers Fe-Cr dans l'eau à 300°C, Tomlison et Cory [TOML89] ont conclu que l'oxydation des alliages 9Cr-1Mo implique le transport de l'oxydant par diffusion de H<sub>2</sub>O moléculaire dans les pores de l'oxyde. Par ailleurs les ions fer et les électrons diffusent à travers la couche d'oxyde depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à l'interface externe. Ils considèrent de plus que l'interface originelle métal/oxyde correspond à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

Plusieurs auteurs [TOML89] [GIBB73] [KOF88] [TOML81] considèrent la diffusion de l'oxygène par les courts circuits de diffusion comme beaucoup plus rapide que celle du cation, quel que soit le cation envisagé et son mode de transport. La diffusion de l'oxygène ne constitue pas une étape limitante pour la croissance de la couche interne.

Par ailleurs, ces auteurs [TOML89] [GIBB73] [KOF88] [TOML81] soulignent que le rapport d'épaisseur entre les deux couches d'oxyde de la structure duplex est constant au cours de l'oxydation. Ils en concluent que les mécanismes de croissance des deux couches sont liés.

Un mécanisme d'oxydation nommé "*available space model*" (modèle de l'espace disponible), a été développé par Brückman et Romanski [BRUC67] [BRUC72] puis repris par d'autres auteurs pour rendre compte des trois hypothèses énoncées ci-dessus :

- le transport de l'espèce oxydante par diffusion de H<sub>2</sub>O moléculaire ;
- la diffusion de l'oxygène ne constitue pas une étape limitante pour la croissance de la couche interne ;
- les mécanismes de croissance des deux couches sont liés.

Dans le cas de l'oxydation d'un acier Fe-Cr, le mécanisme de formation des couches de spinelle Fe-Cr et de magnétite proposé par l' "*available space model*" est le suivant (Figure 11) [MART05] :

- la croissance de la couche de magnétite a lieu à l'interface externe magnétite/milieu oxydant, suggérant un transport du fer à travers toute la couche d'oxyde. Le mode de transport du fer a été attribué, quand il a été précisé, à une diffusion par les joints de grains [TOML89] [ROBE88], par le réseau de l'oxyde [BRUC72] ou par les mêmes courts-circuits de diffusion que ceux liés au transport de l'oxygène [CAST66] [BIGN72].
- La diffusion du fer à travers les deux couches d'oxyde mène à l'accumulation de lacunes au sein du métal. Ces lacunes s'accumulent à l'interface métal/oxyde et forment des

- cavités de tailles nanométriques (nano-cavités).
- L'oxygène diffuse rapidement dans l'oxyde par des courts-circuits de diffusion sous forme moléculaire  $H_2O$ . Ces courts-circuits sont des microfissures ou des porosités connectées formant des canaux de section nanométrique (nano-canaux) [CORY88] [TOML81] [BRUC72].
- L'oxygène arrive jusqu'aux nano-cavités dans lesquelles l'oxydation des atomes métalliques Fe et Cr se produit. Le spinelle Fe-Cr croît ainsi à l'interface métal/oxyde par remplissage de ces nano-cavités.

L'hypothèse de base du modèle est que le spinelle Fe-Cr ne peut pas croître plus que l'espace disponible pour sa croissance. Cet espace est constitué du volume des nano-cavités ajouté au volume des atomes de fer et de chrome oxydés pour former le spinelle Fe-Cr.

Dans ce mécanisme, le transport du fer à travers la couche d'oxyde est à la fois l'étape limitante pour la croissance du spinelle Fe-Cr et pour la croissance de la couche de magnétite. Ainsi, les deux couches d'oxyde ont une cinétique de croissance liée, ce qui explique que le rapport d'épaisseurs est constant.

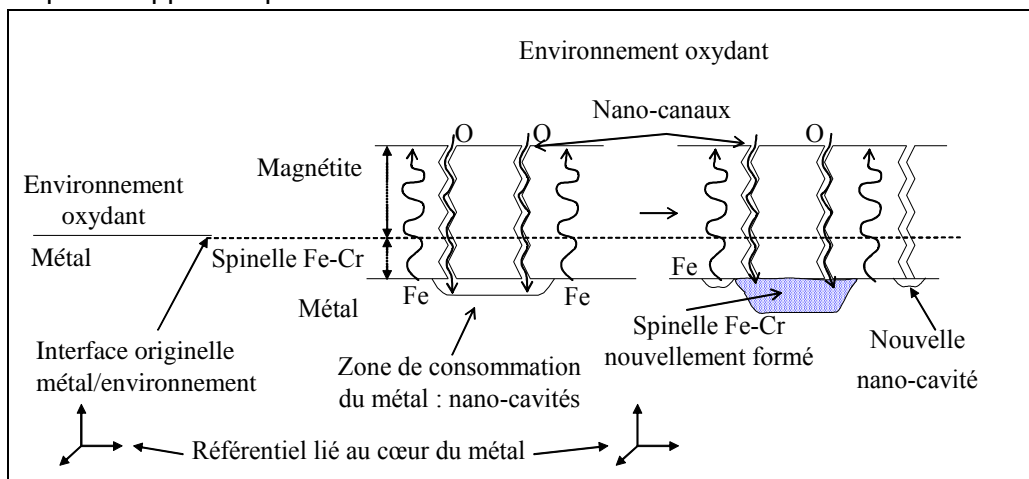


Figure 11 : mécanisme de formation des couches d'oxyde fondé sur l'«available space model» [MART05].

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer la formation des courts-circuits de diffusion de  $H_2O$ .

Un premier mécanisme, illustré sur la Figure 12, est fondé sur la théorie de la croissance dissociative ou perforative proposée par Gibbs *et al* puis reprise par Brückman *et al* [GIBB73] [BRUC67] [BRUC65] [BRUC72] [GIBB77].

En raison de la diffusion du fer vers l'interface oxyde/environnement, des lacunes se forment dans le métal à l'interface métal/oxyde. Aussi, pour conserver une adhérence métal/oxyde, le volume de métal consommé peut être compensé par une récession de l'interface métal/oxyde vers le cœur du métal par déformation plastique de celui-ci. Si cette déformation plastique ne peut avoir lieu, des nano-cavités se forment à l'interface métal/oxyde. Les grains d'oxyde situés au-dessus de ces cavités se dissocient alors afin d'équilibrer le potentiel chimique de l'oxygène entre l'oxyde et l'intérieur des cavités sous-jacentes. La dissociation des grains se produit préférentiellement au niveau des joints de grains. Dans un premier temps, l'oxygène est fourni par cette dissociation et réagit avec le métal sous-jacent pour



former le nouvel oxyde interne.

Au fur et à mesure de la dissociation des grains au niveau de leurs joints de grains, un nano-canal se construit. Lorsque le nano-canal atteint l'interface externe, l'environnement oxydant peut pénétrer dans le canal, traverser la couche d'oxyde et oxyder directement le métal au niveau de la cavité sous-jacente. Le diamètre du nano-canal se stabilise dans le temps. Il varie à travers la couche d'oxyde afin d'obtenir, à chaque profondeur de la couche, un équilibre des potentiels chimiques de l'oxygène entre l'intérieur du canal et la paroi des grains d'oxyde entourant le canal.

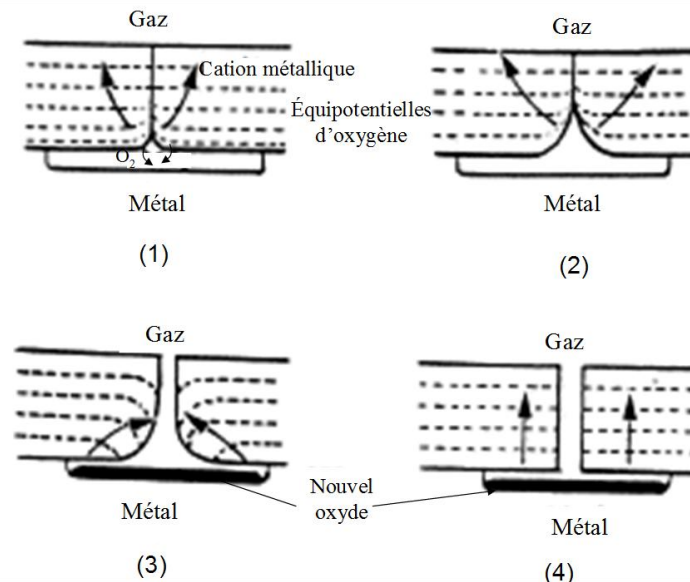


Figure 12 : théorie de croissance dissociative [GIBB77] : développement des nano-canaux au-dessus de cavités interfaciales. Une dissociation anisotrope des grains permet la création des nano-canaux en (1) et (2). Le diamètre du canal s'équilibre en (3) et (4).

Ce mécanisme de formation des nano-canaux est ainsi fondé sur des considérations thermodynamiques et chimiques. Par ailleurs, dans ce mécanisme, la formation des nano-canaux et des nano-cavités sont deux processus étroitement liés.

Un deuxième mécanisme proposé par Gibbs et repris par Kofstadt et Atkinson *et al* [GIBB73] [KOF88] [ATKI88] est la fissuration de la couche d'oxyde par un champ de contraintes internes.

Selon Kofstad [KOF88], quel que soit le processus de croissance, cationique ou anionique, une contrainte de compression s'établit au sein de la couche en croissance. Si la croissance de la couche est contrôlée par un transport anionique, elle se produit à l'interface métal/oxyde. Le volume de métal consommé étant souvent plus faible que celui d'oxyde formé, une contrainte de compression se développe alors dans la couche. Si la croissance de la couche d'oxyde est régie par un processus cationique, l'oxyde formé à l'interface externe est considéré non contraint. Cependant, la diffusion des cations métalliques depuis le métal jusqu'à l'interface externe mène à une consommation du métal. Ceci conduit à l'apparition d'un champ de déformation et à un champ de contraintes de tension pouvant entraîner une décohésion de la couche d'oxyde sur le substrat perpendiculairement à l'interface métal/oxyde. Par conséquent, le mécanisme de croissance de la couche implique également l'apparition d'un champ de compression à l'intérieur de la couche d'oxyde, résultant du champ de tension, parallèlement à l'interface métal/oxyde. Nous discuterons plus en détails de l'état de contrainte dans un système métal/oxyde dans la partie suivante.



Selon Atkinson et Smart **[ATKI88]**, les nano-canaux/courts-circuits de diffusion sont des fissures formées par les déformations internes dans la couche d'oxyde. Ils peuvent ainsi permettre la pénétration du milieu oxydant dans la couche d'oxyde. L'oxydation du métal entraîne ensuite un rebouchage progressif des nano-canaux par croissance de l'oxyde. Ce rebouchage mène à augmenter le champ de contraintes de compression au sein de la couche et à créer d'autres fissures qui peuvent être remplies à leur tour. De cette manière, les fissures (ou nano-canaux) peuvent se former et se reboucher continuellement en un processus infini.

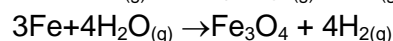
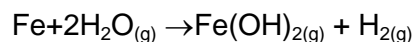
#### 1.3.6.4. Formation des hydroxydes de fer ou de chrome volatiles

Surman et Castle **[SURM69] [SURM73]** ont proposé un mécanisme de croissance de l'oxyde fondé sur la formation et l'évaporation d'espèces  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pour rendre compte de l'oxydation accélérée des aciers alliés au chrome en présence de vapeur d'eau par rapport à l'air sec. Ils suggèrent que l'étape limitant la cinétique d'oxydation est la diffusion de l'espèce gazeuse  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz.

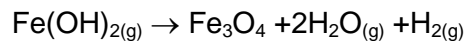
Ehlers **[EHLE06]** a proposé une variante au mécanisme de Castle et Surnam. Il fonde son mécanisme sur l'hypothèse que la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  peut pénétrer dans la couche d'oxyde puisqu'on retrouve de l'hydrogène dans le métal **[FUJI63] [RAHM65]**.

Ce mécanisme, illustré sur la Figure 13, suppose l'existence des réactions suivantes :

- à l'interface métal/oxyde :



- à l'interface oxyde/gaz :



Dans ce mécanisme, la magnétite est réduite à l'interface externe cavité/oxyde à cause de la présence de  $\text{H}_2$  dans la cavité. Cette réduction mène à la formation de fer dans la cavité sous forme  $(\text{FeOH})_{2(g)}$ , qui diffuse vers l'interface externe oxyde/gaz et de vapeur d'eau qui réagit avec la magnétite à l'interface interne oxyde/cavité pour faire croître la portion de magnétite sous la cavité. Ainsi la cavité migre vers l'extérieur de la couche de magnétite.

Ehlers **[EHLE06]** considère que les réactions de formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(g)}$  décrites ci-dessus ont lieu aux deux interfaces oxyde/oxyde et métal /oxyde pour former respectivement les couches externes et internes.

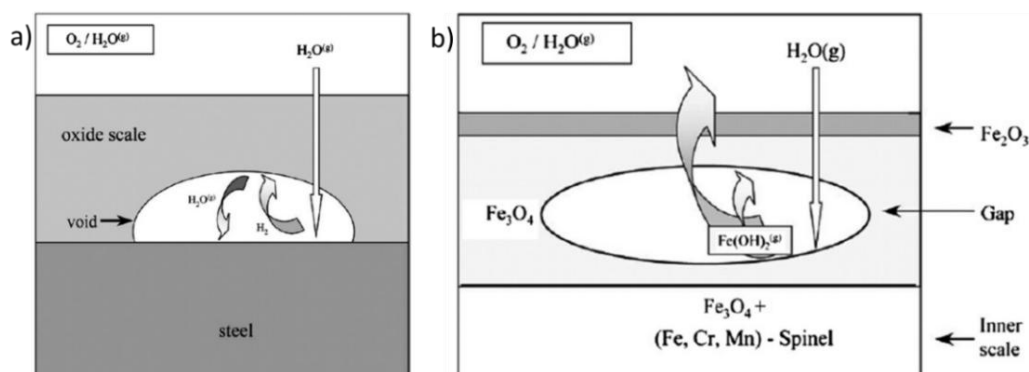


Figure 13 : transport des espèces gazeuses dans la couche d'oxyde **[RAHM65] [EHLE06]**.

1.3.6.5. Résumé sur les mécanismes de croissance de l'oxyde proposés par la littérature

Les différents mécanismes proposés par la littérature sont regroupés sur le schéma de la Figure 14.

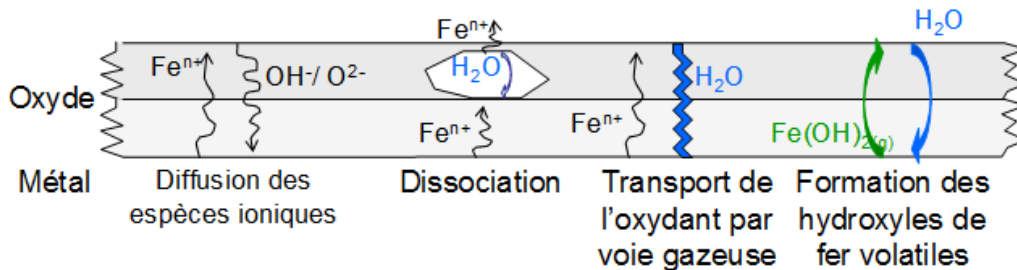


Figure 14 : résumé des différents mécanismes d'oxydation proposés par la littérature pour les Fe-Cr dans la vapeur d'eau [RT DPC/SCCME].

Dans la plus grande partie des cas, mis à part le mécanisme impliquant la formation d'hydroxydes volatiles, le transport des cations s'effectue sous forme ionique à travers le réseau de l'oxyde ou via les joints de grain. En revanche de nombreux mécanismes sont proposés pour expliquer le transport de l'espèce oxydante. Cory et al. [CORY88] [NAKA03] ont détecté la présence d'hydrogène à l'interface métal/couche interne (voir partie 2.3. précédente). Ceci suggère soit que l'hydrogène diffuse jusqu'à l'interface métal/oxyde, indépendamment du processus de croissance de la couche d'oxyde, soit que l'hydrogène est apporté par l'espèce oxydante qui diffuse jusqu'à l'interface métal/oxyde pour favoriser la croissance du spinelle Fe-Cr. Dans le second cas, la vapeur d'eau sous forme gazeuse ou des ions hydroxydes sont impliqués. Toutefois actuellement ni l'espèce oxydante, ni son mode de transport ne sont clairement identifiés.

Les seuls mécanismes permettant d'expliquer le rapport constant d'épaisseur des couches d'oxyde sont le mécanisme de dissociation de Mrowec [MROW67] et le mécanisme de transport de l'oxydant par voie gazeuse couplé au modèle de l'"espace disponible" [BRUC67] [BRUC72] [MART05].

Toutefois, dans le mécanisme de dissociation proposé par Mrowec [MROW67], lors d'une oxydation successive par  $H_2O^{16}$  puis  $H_2O^{18}$ , un tel mécanisme impliquerait une présence d' $O^{18}$  à l'interface externe seulement puisque l'oxygène impliqué dans la croissance du spinelle Fe-Cr à l'interface interne est issu de la dissociation de la magnétite marquée par  $O^{16}$ . Or les résultats obtenus après une telle expérience sont la présence d' $O^{18}$  simultanément aux interfaces externe et interne.

De plus, dans le mécanisme de l'"espace disponible" [BRUC67] [BRUC72] [TOML89] [ROBE88] [MART05], nous pouvons noter que les nano-cavités n'ont jamais été observées. Ce contre-argument au modèle est expliqué en considérant qu'elles se remplissent dès leur formation car ni l'apport d'oxydant ni la réaction d'oxydation ne sont limitants pour le mécanisme. Ce modèle de croissance nécessite donc une coalescence des lacunes à l'interface métal/oxyde pour la formation des nano-cavités ainsi que la formation de courts-circuits nécessaires à la diffusion de l'oxygène. Les courts-circuits (nano-canaux ou microfissures) n'ont pourtant jamais été observés par imagerie. Leur taille est, selon la littérature, trop faible pour permettre une observation et suffisamment élevée pour permettre le transport de l'oxydant. La taille de ces nano-canaux a été estimée inférieure à 1 nm par certains auteurs [TOML81] [TOML89] et par un autre à environ 200 nm [GIBB73]. Cette

dernière largeur serait cependant observable par MET.

Un modèle fondé sur les hypothèses de Brückman et Romanski [BRUC67] [BRUC72] permet actuellement de représenter quantitativement la croissance des couches d'oxyde formées lors de l'oxydation d'un alliage T91 en milieu Pb-Bi liquide à 470°C et la valeur du rapport d'épaisseur des couches s'explique par ce modèle [MART08].

Aussi, dans la suite de cette étude, nous choisirons de vérifier et d'appliquer les hypothèses proposées par le modèle de l'"espace disponible" dans le cas de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C.

### 1.3.7. Endommagement et écaillage de la couche

Lors des nombreuses études effectuées (en service et en laboratoire) sur le comportement en oxydation des Fe-Cr en milieu vapeur d'eau entre 500°C et 700°C, l'endommagement et l'écaillage de la couche ont souvent été observés [WRIG10] [VISW06]. Viswanathan [VISW06] a réalisé une étude bibliographique sur les différents phénomènes menant à l'écaillage de la couche d'oxyde.

La Figure 15 présente deux images MEB en coupe illustrant deux types d'endommagements menant à la rupture de la couche externe et observés lors de l'oxydation d'alliages Fe-Cr à 600°C en milieu vapeur d'eau. La Figure 15 a) présente une rupture par cloquage. La Figure 15 b) illustre une rupture par fissuration traversant toute la couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite et perpendiculaire à l'interface métal/oxyde. Les différents modes de fissuration de la couche d'oxyde seront abordés d'un point de vue mécanique dans la partie suivante.

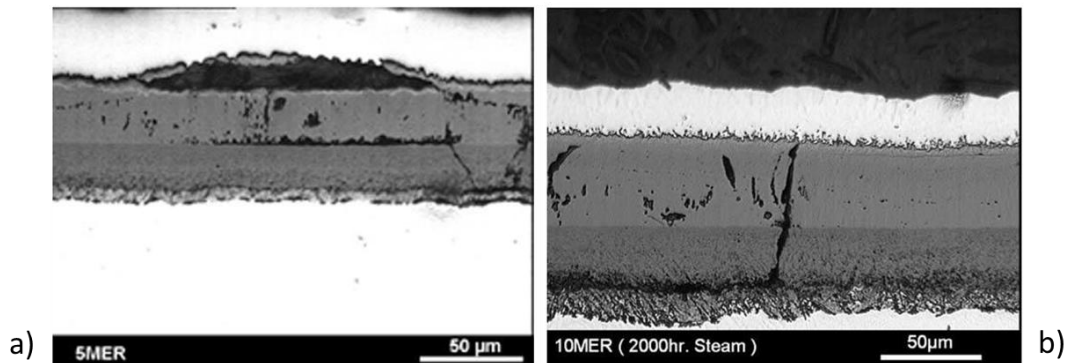


Figure 15 : images MEB en coupe a) d'une rupture par cloquage de la couche d'oxyde formée après 500 heures d'oxydation d'un acier P92 à 600°C en environnement vapeur d'eau. b) d'une rupture par fissuration à travers les couches de spinelle Fe-Cr et magnétite après 2000 heures d'oxydation à 600°C sous vapeur d'eau [OSGE00].

La Figure 16 montre différentes morphologies de la couche d'oxyde après écaillage de la couche externe, lors de l'oxydation d'un alliage Fe-10Cr sous Ar-50% H<sub>2</sub>O à 625°C. Dans la plupart des cas, comme sur la Figure 16, la couche écaillée suggère que la séparation s'est effectuée à l'interface métal/oxyde [WRIG10] ou à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite [QUAD05]. Ennis *et al* [ENNI07] ont montré que l'écaillage des aciers Fe-10Cr peut aussi s'effectuer dans la couche externe, au sein de la magnétite ou de l'hématite. Cette morphologie de rupture est illustrée sur la Figure 17.

Les différents mécanismes d'écaillages proposés dans la littérature [VISW06] considèrent que les pores qui coalescent au sein de la couche de magnétite ou à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite ont un rôle initiateur sur ce phénomène.

Selon Ennis [ENNI07], la cinétique d'oxydation semble limitée par la diffusion du fer dans la

couche interne de spinelle Fe-Cr. Avec cette hypothèse, si l'écaillage a lieu à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite ou au sein de la magnétite, la cinétique d'oxydation n'est pas modifiée après écaillage. En revanche si l'écaillage a lieu à l'interface métal/oxyde (Figure 16), la cinétique d'oxydation post écaillage est accélérée.

Lorsque la couche s'écaille partiellement, l'oxydant peut aussi pénétrer directement dans les cavités et les remplir. Ce phénomène de « cicatrisation » de la couche par remplissage des pores a été suggéré par Schütze *et al* [SCHU90] ou Quadackers *et al* [QUAD05] suite à l'observation de couches de magnétite plus compactes après un premier écaillage partiel de la couche externe.

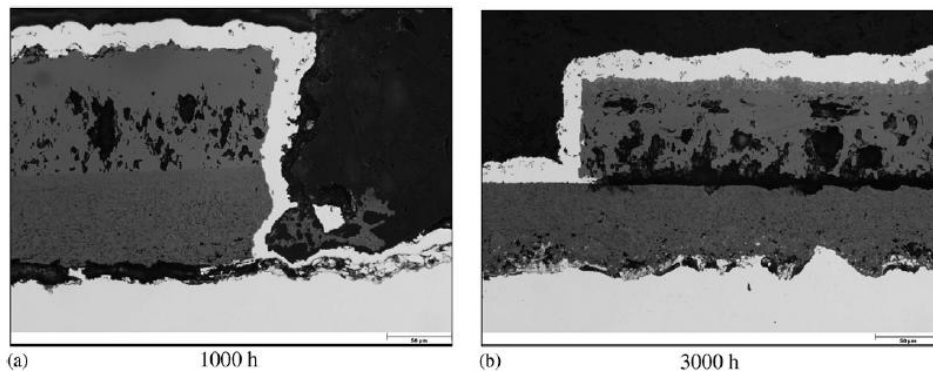


Figure 16 : différentes morphologies de la couche d'oxyde après écaillage lors de l'oxydation d'un acier 10Cr-Mo-W sous Ar-50% $H_2O$  à 625°C a) durant 1000 heures et b) durant 3000 heures [ENNI07].

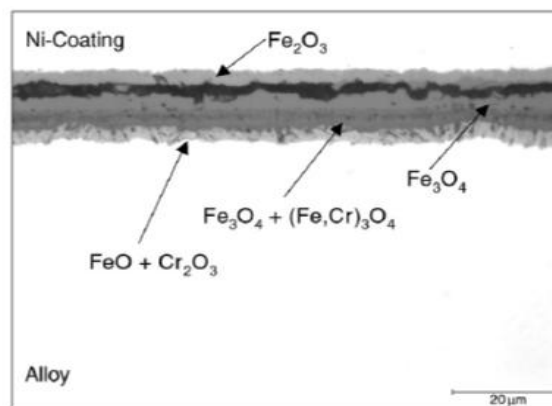


Figure 17 : image MEB en coupe d'un acier 10Cr-Mo-W après 5 heures d'oxydation dans un mélange gazeux sous Ar-50% $H_2O$  à 650°C [QUAD05].

### 1.3.8. Conclusions

L'oxydation des aciers Fe-9Cr en environnement vapeur d'eau entre 500°C et 700°C mène à la formation d'une couche d'oxyde duplex spinelle Fe-Cr/magnétite (ou wüstite pour une température supérieure à 570°C) ou triplex avec la présence d'une couche d'hématite en surface.

La cinétique de croissance de la couche d'oxyde est de type parabolique, ce qui laisse supposer que la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par un processus diffusif. De nombreux mécanismes d'oxydation sont proposés dans la littérature mais aucun n'est quantitatif et ne permet d'expliquer tous les faits expérimentaux, sauf en milieu Pb-Bi liquide.

L'endommagement de la couche d'oxyde est très souvent observé lors des essais d'oxydation. L'écaillage partiel ou total de la couche se produit par cloquage ou par fissuration. Les phénomènes à l'origine de la décohésion de la couche par écaillage sont ceux qui régissent le comportement en déformation dans la couche d'oxyde lors de sa croissance.

Comme c'est au niveau des défauts types pores et cavités que la rupture de la couche semble favorisée, nous décrivons ensuite les différents travaux qui traitent de la formation et l'accumulation de cavités dans la couche d'oxyde. Puis, nous nous intéresserons successivement au comportement en déformation dans une couche d'oxyde et à l'étude de l'écaillage d'une couche d'oxyde du point de vue de la mécanique de la rupture.

#### 1.4. Etude de la porosité dans une couche d'oxyde

Bien que la prévision de l'évolution des défauts dans une couche d'oxyde soit indispensable à la compréhension du phénomène d'écaillage décrit dans la partie 1.3.7, très peu de travaux de la littérature traitent de la morphologie, croissance et propagation des pores dans une couche d'oxyde.

Schütze *et al* [SCHU13] ont défini une méthodologie de prédiction de l'écaillage en se fondant sur l'évolution de la taille des pores dans un oxyde. Cette méthode est décrite en détail dans l'Annexe 1.

Wang *et al* [WANG94] [WANG96] ont étudié le changement de morphologie des pores dans un solide soumis à des contraintes, due à une variation d'énergie de surface ou d'énergie élastique. Comme l'illustre la Figure 18, lorsque la variation d'énergie de surface domine dans le solide contraint, le pore évolue vers une forme d'équilibre proche d'une ellipse (schéma a). Lorsque la variation d'énergie élastique domine, le pore n'atteint jamais sa forme d'équilibre et des pointes de fissures se développent aux extrémités de l'ellipse (schéma b).

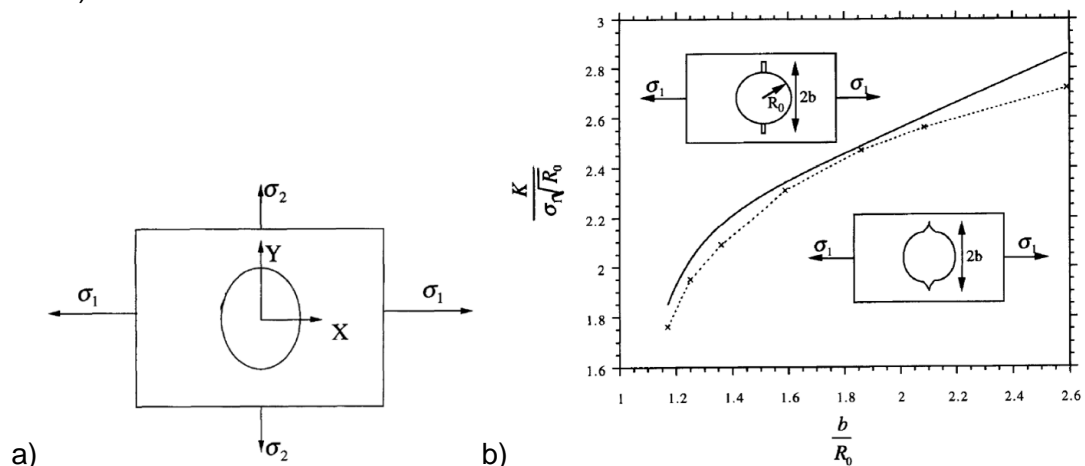


Figure 18 : a) schéma en coupe d'un pore cylindrique dans un solide soumis à des contraintes biaxiales  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  (GPa) dans le repère  $(X, Y)$ . Le pore change de forme lorsqu'il subit des variations d'énergie élastique ou de surface, b) évolution du facteur d'intensité de contrainte  $K$  en fonction du rapport  $R_0 / b$ .  $R_0$  (m) représente le rayon du pore circulaire et  $2b$  (m) la plus grande longueur caractéristique de la taille du pore réel.  $\sigma_1$

(GPa) est la contrainte horizontale appliquée au pore lors d'une variation d'énergie, élastique ou de surface [WANG96].

La formation des pores peut être due à une accumulation de lacunes [PFEI84] [SCHM85], la présence de gaz ou de vide [DION11].

Pfeiffer et Martin [PFEI84] [PFEI87] se sont intéressés à l'évolution de la concentration de lacunes au cours de la démixtion cinétique dans une solution solide du type (A,B)O exposée à un gradient de potentiel chimique d'oxygène. La Figure 19 illustre l'évolution de la concentration de lacunes et la distribution du gradient de potentiel chimique d'oxygène lors de l'interdiffusion d'un couple AO-BO donné.

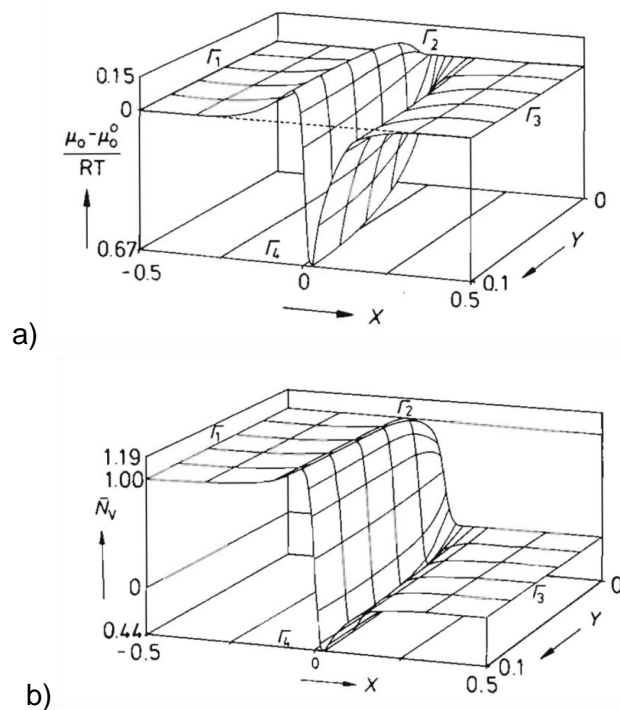


Figure 19 : a) distribution du gradient de potentiel chimique d'oxygène  $\mu_0$  (J/mol) et b) évolution de la concentration de lacunes lors de l'interdiffusion d'un couple AO-BO [PFEI87]. La solution solide (A,B)O est caractérisée par les paramètres suivants : X est la direction de croissance de chaque couche (en  $\mu\text{m}$ ) telle que  $X=0$  est l'interface entre AO et BO.  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  sont les surfaces externes où le potentiel d'oxygène est fixé.  $\Gamma_4$  est une hypothétique surface interne loin de  $\Gamma_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ).  $N_v$  indique une fraction normalisée.

D'après la Figure 19, Pfeiffer et al [PFEI87] montrent que lors de l'interdiffusion d'un couple AO-BO, il existe à la fois une zone d'accumulation de lacunes ( $(\mu_o - \mu_o^0) / RT > 0$ ) et une zone de sous-concentration de lacunes ( $(\mu_o - \mu_o^0) / RT < 0$ ) dans la couche d'oxyde.

A partir des résultats de Pfeiffer et al [PFEI87], Schmalzried et al [SCHM85] [SCHM90] [SCHM95] ont déterminé expérimentalement la concentration de lacunes dans la couche d'oxyde CoO, lors de la diffusion du couple CoO-NiO oxydé sous air à 1300°C. La Figure 20 illustre les résultats obtenus pour plusieurs durées d'oxydation. Plus la durée d'oxydation

augmente, plus le pic de concentration de lacunes dans la couche CoO s'applatit et se déplace dans la direction de croissance de CoO.

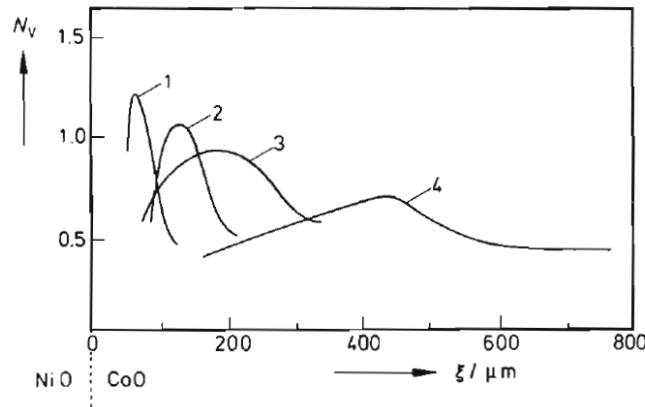


Figure 20 : distribution de la concentration de lacunes (fraction en %) dans la zone de diffusion du couple CoO-NiO mesurée expérimentalement après plusieurs durées d'oxydation sous air à 1300°C :  $t_1=16$  min,  $t_2=45$  min,  $t_3=75$  min,  $t_4=180$  min [SCHM90].

Pfeiffer *et al* [PFEI84] [PFEI87] puis Schmalzried *et al* [SCHM85] [SCHM90] [SCHM95] ont montré l'existence d'une zone d'accumulation de lacunes dans une couche d'oxyde soumise à un gradient de potentiel chimique d'oxygène, lors de sa croissance en température.

En se fondant sur les travaux de Schmalzried [SCHM95], Maruyama *et al* [MARU04] [MARU10] ont déterminé le lieu de formation des pores dans une couche de magnétite lors de l'oxydation du fer à 550°C en milieu vapeur d'eau. Ces derniers ont calculé la distribution du potentiel chimique des espèces qui diffusent dans la couche de magnétite, leurs flux et la divergence de ces flux en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. D'après Maruyama et Ueda [UEDA06] [MARU10], les pores s'accumulent dans la couche d'oxyde là où la valeur maximale de la divergence du flux d'une espèce est atteinte.

La Figure 21 illustre l'évolution des gradients de potentiels chimiques et des flux des cations métalliques et de l'oxygène dans une couche d'oxyde  $M_aO_b$ , dont la quantité de matière est  $n_{M_aX_b}$  (mol). D'après Maruyama *et al* [MARU10], il y a :

- formation d'un nouvel oxyde dans la couche lorsque  $\frac{\partial n_{M_aX_b}}{\partial t} > 0$  ;
- formation d'un pore dans la couche lorsque  $\frac{\partial n_{M_aX_b}}{\partial t} < 0$  .

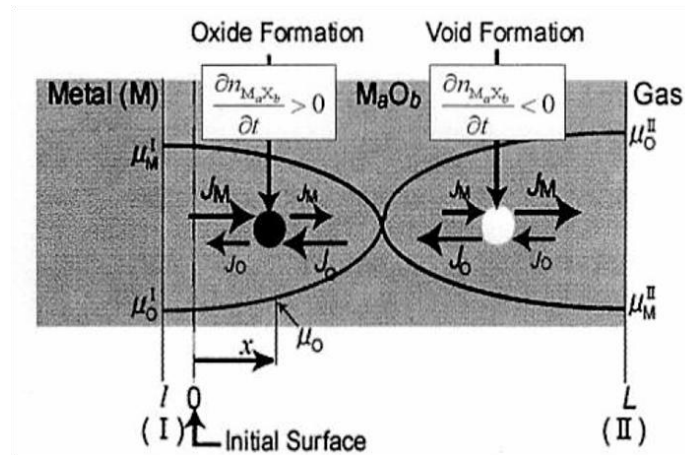


Figure 21 : schéma de l'évolution de la microstructure dans une couche d'oxyde  $M_aO_b$  qui croît lors de l'oxydation d'un métal  $M$  à haute température [MARU09]. L'interface (I) représente l'interface métal/oxyde et l'interface (II) est l'interface oxyde/gaz. Il y a formation d'un nouvel oxyde dans la couche d'épaisseur  $L$  ( $\mu\text{m}$ ) lorsque  $\partial n_{M_aX_b} / \partial t > 0$  et formation d'un pore lorsque  $\partial n_{M_aX_b} / \partial t < 0$ .

En se fondant sur le modèle de Maruyama *et al* [MARU04], Tan *et al* [TAN06] ont étudié la localisation des pores dans une couche d'oxyde formée après oxydation de l'alliage HCM12A sous vapeur d'eau supercritique. D'après Tan *et al* [TAN06], la formation des pores est directement liée au type de défaut présent dans la structure cristalline de la magnétite. Dès que la concentration de lacunes est suffisamment élevée dans la magnétite, alors les lacunes peuvent s'accumuler et former des pores à une certaine position  $x$  ( $\mu\text{m}$ ) dans la couche totale d'épaisseur  $X$  ( $\mu\text{m}$ ).

La relation entre la position  $x/X$  dans la couche et le coefficient de diffusion du fer est définie par l'expression suivante [TAN06] :

$$\frac{x}{X} = \frac{\int_{P_{O_2,x=0}}^{P_{O_2,x=x}} D_{Fe} d \ln P_{O_2}}{\int_{P_{O_2,x=0}}^{P_{O_2,x=X}} D_{Fe} d \ln P_{O_2}} \quad \text{Équation 4}$$

La couche d'oxyde est supposée égale à une couche de magnétite lors de l'oxydation de l'alliage HCM12A sous eau supercritique, à  $550^\circ\text{C}$  et  $25 \text{ MPa}$ , pendant 1026 heures. A partir de l'équation 4 et des valeurs des pressions partielles d'équilibre en oxygène aux interfaces métal/spinelle Fe-Cr et magnétite/environnement, Tan *et al* [TAN06] déterminent la position  $x/X$  à partir de laquelle le coefficient de diffusion du fer  $D_{Fe}$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) évolue d'un régime interstitiel à un régime lacunaire. C'est à partir de cette position qu'une accumulation de lacunes serait favorisée dans la couche d'oxyde. La Figure 22 illustre l'évolution du coefficient de diffusion du fer calculée en fonction d'une épaisseur normalisée  $x/X$  et en fonction de la pression partielle en oxygène  $P_{O_2}$  (bar) dans la couche d'oxyde.



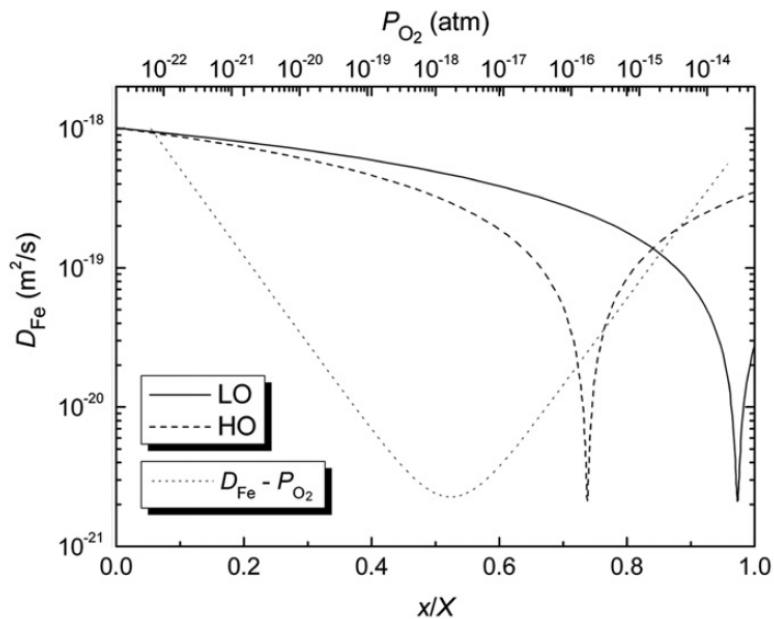


Figure 22 : évolution du coefficient de diffusion du fer  $D_{Fe}$  ( $cm^2.s^{-1}$ ) 1) en fonction de l'épaisseur normalisée  $x/X$  dans la couche d'oxyde lors de l'oxydation de l'alliage HCM12A sous eau supercritique, à 550°C et 25 MPa, pendant 1026 heures, 2) en fonction de la pression partielle en oxygène. Deux cas sont représentés, celui d'une exposition de l'échantillon de HCM12A à une faible  $P_{O_2}$  externe et celui d'une exposition à une forte  $P_{O_2}$  externe (respectivement LO et HO). La position  $x/X=0$  correspond à l'interface entre l'alliage HCM12A et le spinelle Fe-Cr. La position  $x/X=1$  correspond à l'interface magnétite/environnement (eau supercritique) ou magnétite/hématite [TAN06].

Toutefois, le modèle de Tan *et al* [TAN06] est limité dans la mesure où les auteurs ne différencient pas les deux couches d'oxydes de spinelle Fe-Cr et de magnétite. L'hypothèse du modèle de Tan *et al* repose sur la diffusion du fer dans une monocouche d'oxyde assimilée à une couche de magnétite, comme pour le modèle de Maruyama *et al* [MARU04]. De plus, Tan *et al* [TAN06] n'effectuent pas de corrélation entre  $x/X$  et la  $P_{O_2}$ , alors que c'est le cas dans le modèle de Maruyama *et al* [MARU04].

## 1.5. Sources de déformation

### 1.5.1. Expression générale

Pour pouvoir estimer l'état critique d'un système qui conduit à un endommagement irréversible, la nature et la valeur de toutes les déformations qui s'exercent sur ce système lors de l'oxydation sont usuellement déterminées. Une fois que l'ensemble des déformations sont définies, l'état de contrainte du système peut être obtenu, sous réserve de connaître la loi de comportement mécanique correspondante et les propriétés intrinsèques du système. Cette partie s'articulera autour de l'ensemble des déformations qui apparaissent dans l'oxyde formé lors de l'oxydation d'un alliage à haute température.

L'ensemble des déformations que subit une couche d'oxyde thermique peut être regroupé dans l'expression suivante :

$$\varepsilon^{tot,ox} = \varepsilon^{croiss,ox} + \varepsilon^{épi,ox} + \varepsilon^{them,ox} + \varepsilon^{él,ox} + \varepsilon^{visco,ox} + \varepsilon^{compo,ox} \quad \text{Équation 5}$$

Avec

- $\varepsilon^{tot,ox}$ , l'ensemble des déformations dans la couche d'oxyde ;
- $\varepsilon^{croiss,ox}$ , les déformations de croissance dans l'oxyde ;
- $\varepsilon^{épi,ox}$ , les déformations épitaxiales dans l'oxyde ;
- $\varepsilon^{them,ox}$ , les déformations thermiques dans l'oxyde ;
- $\varepsilon^{él,ox}$ , les déformations élastiques dans l'oxyde ;
- $\varepsilon^{visco,ox}$ , les déformations viscoplastiques dans l'oxyde ;
- $\varepsilon^{compo,ox}$ , les déformations de composition dans l'oxyde.

Les déformations plastiques pures sont parfois mentionnées mais peuvent être négligées pour les systèmes métal/oxydes considérés ici. Les diagrammes d'Ashby [SCHU97] des oxydes de fer justifient cette hypothèse.

Les origines de chacune des déformations de l'équation 5 sont détaillées par la suite.

### 1.5.2. Les déformations épitaxiales

Les relations d'épitaxie entre le métal et l'oxyde peuvent être des sources de déformations possibles [FAVE10]. L'oxyde se formant à partir du réseau cristallin du métal et les deux réseaux ayant des paramètres de maille différents, voire des structures cristallines différentes, une déformation est nécessaire pour pouvoir mettre en commun ces deux réseaux. Généralement, l'hypothèse faite est que la déformation d'épitaxie est supportée par l'oxyde et que le réseau du métal n'est pas affecté par cette déformation [FAVE10].

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour déterminer les relations d'épitaxie métal/oxyde. Nous pouvons citer les travaux de Lorman *et al* [LORM99] qui ont déterminé les déformations d'épitaxie du système Ni/NiO ou ceux de Pierragi *et al* [PIER94] et Kurpaska *et al* [KURP11] qui ont utilisé le formalisme du réseau O développé par Bollmann [BOLL70]. Il s'agit d'une méthode mathématique conduisant à définir la distribution des dislocations interfaciales et des vecteurs de Burgers admissibles. Elle implique les concepts de transformation avec cisaillement et de réseaux de sites de coïncidence (points O, lignes O, plans O). Cette méthode est applicable à des interfaces séparant un métal et un oxyde présentant des réseaux cationiques peu différents, puisqu'elle a été développée à l'origine pour l'étude des joints de grains.

Il est actuellement possible de déterminer les déformations épitaxiales entre un métal et son oxyde, grâce à une approche à la fois expérimentale et numérique. Toutefois, il est important de rappeler que par nature, cette source de déformation se situe à l'interface métal/oxyde. Elle n'a donc une influence que sur une faible épaisseur d'oxyde, dans une zone proche de l'interface métal/oxyde. Cette déformation peut ainsi jouer lors de décohésions à l'interface métal/oxyde mais a peu de chance d'impacter un écaillage à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

### 1.5.3. La croissance de la couche d'oxyde

Il y a deux origines principales aux déformations que subit l'oxyde pendant sa croissance en température [FAVE10] :

- Les déformations géométriques, regroupant l'effet lié au rapport de Pilling-Bedworth, l'influence de la courbure des surfaces et des changements géométriques liés aux variations de températures, etc.
- Les déformations « intrinsèques », dues principalement au changement de composition au sein de l'oxyde au cours de la croissance de la couche.

#### 1.5.3.1. *Le modèle de Pilling-Bedworth*

Le plus ancien modèle permettant de quantifier l'origine des contraintes de croissance dans une couche d'oxyde dense et adhérente est le modèle développé par Pilling et Bedworth [SCHU97]. Le processus de croissance de l'oxyde est généralement associé à une distorsion du réseau, due à la croissance de la couche d'oxyde elle-même. Le rapport de Pilling-Bedworth (RPB) correspond au rapport du volume molaire de l'oxyde formé sur le volume de métal correspondant. Ce rapport, noté  $\Phi$ , est défini à partir de l'expression suivante pour un oxyde  $M_xO_y$  :

$$\Phi = \frac{\frac{2}{y} V_{m,M_xO_y}}{\frac{2x}{y} V_{m,M}} = \frac{V_{m,M_xO_y}}{x V_{m,M}} \quad \text{Équation 6}$$

Avec

- $V_{m,M_xO_y}$  le volume molaire de l'oxyde  $M_xO_y$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $V_{m,M}$  le volume molaire du métal ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Si  $\Phi$  est inférieur à 1, des contraintes de traction s'exercent et la couche n'a pas d'effet protecteur sur le métal sous-jacent. Si  $\Phi$  est supérieur à 1, la couche d'oxyde subit des contraintes de compression et peut s'écailler. C'est le cas pour les alliages Fe-Cr.

Le Tableau 2 présente quelques exemples de valeurs de  $\Phi$  pour les oxydes de fer.

| Système  | $\Phi$ |
|--|--------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /α-Fe                           | 2,1    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Fe                           | 2,14   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 1,02   |
| Fe-Cr/FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                         | 2,1    |

Tableau 2 : Exemples de RPB sur des oxydes de fer [KURP12].

En considérant que la couche d'oxyde est dense et adhérente et que la croissance est isotrope dans la couche, les déformations  $\epsilon_{RPB}^{croiss,ox}$  dans la couche peuvent s'écrire :

$$\epsilon_{RPB}^{croiss,ox} = (\Phi)^{1/3} - 1 \quad \text{Équation 7}$$

Le modèle de Pilling-Bedworth est toutefois limité par plusieurs points. L'hypothèse principale est que l'oxyde croît à l'interface métal/oxyde ce qui implique qu'en toute rigueur, ce modèle ne s'applique qu'aux systèmes présentant un mécanisme de croissance anionique or il existe de nombreux cas où le mécanisme de croissance est cationique. Ainsi, Evans [EVAN83] a proposé un modèle alternatif permettant d'utiliser le RPB pour quantifier les déformations de croissance générées aux joints de grains dans des systèmes répondant majoritairement à un mécanisme de croissance cationique.

D'autre part, le modèle de Pilling et Bedworth considère une déformation exclusivement isotrope de l'oxyde, ce qui est peu probable en réalité. En effet, il y a toujours une direction « libre de contraintes » où rien ne s'oppose à la déformation dans cette direction et deux directions à l'origine de contraintes mécaniques. C'est pour cette raison que les calculs des contraintes réalisés à partir du RPB conduisent à des valeurs plus élevées que celles déterminées expérimentalement.

### 1.5.3.2. *La formation d'un nouvel oxyde*

La plus importante source de déformation en compression dans la couche est la formation d'un nouvel oxyde au sein même de la couche et la croissance latérale de cet oxyde. Les modèles présentés ici peuvent être considérés comme des alternatives au modèle de Pilling-Bedworth.

Rhines et Wolf [RHIN70] sont les premiers auteurs à suggérer, à partir de l'étude de l'oxydation du nickel, que la diffusion anionique aux joints de grains de l'oxyde peut se faire à une vitesse relativement similaire à celle de la diffusion intragranulaire cationique. Lorsqu'une telle situation se produit, de nouveaux grains d'oxyde peuvent se former au sein de la couche, à partir des joints de grains d'oxydes déjà présents. Le changement de volume lié à la croissance d'un oxyde serait à l'origine de contraintes de croissance dites « intrinsèques ». Quelle que soit l'espèce diffusante et son mode de diffusion, l'existence d'une croissance latérale de l'oxyde au sein de la couche et contribuant à la présence de contraintes mécaniques semble admise.

De plus, Schütze *et al* [SCHU99] supposent que la formation d'un nouvel oxyde dans la couche serait favorisée par le développement d'un réseau de microfissures au niveau des joints de grain. Ce réseau de microfissures, illustré sur la Figure 23 issue de [PRZY00] se formerait en permanence. Schütze *et al* considèrent qu'il existe une forme de « pseudo plasticité » dans la couche d'oxyde suite à ce phénomène. La couche pourrait même être soumise à un niveau de déformation assez élevé, sans qu'une fissure macroscopique soit nécessairement apparente.

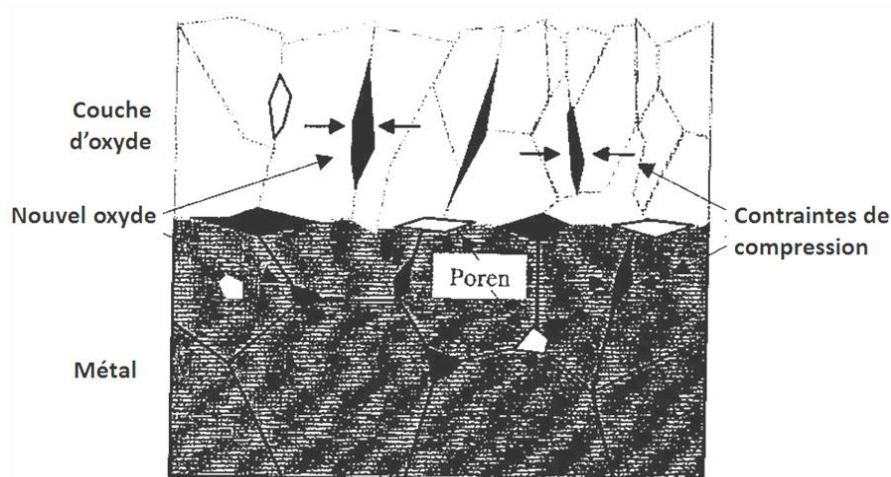


Figure 23 : représentation schématique de la formation d'un nouvel oxyde à l'intérieur de la couche : les joints de grain de l'oxyde semblent être des lieux préférentiels de germination d'un nouveau grain [PRZY00].

Plus récemment, des modèles microstructuraux comme celui de Tolpygo *et al* [TOLP98] [TOLP00] ou celui de Clarke [CLAR03] ont été développés. Ils font aussi apparaître une dépendance des contraintes de croissance dites « intrinsèques » avec la microstructure. Les principaux paramètres microstructuraux étudiés dans ces deux études [TOLP98] [CLAR03] sont la largeur des joints de grains  $\Delta x$  (m), la taille  $D$  (m) des grains, les coefficients de diffusion des espèces dans les grains et joints de grains, la cinétique de croissance de l'oxyde.

Tolpygo *et al* [TOLP98] [TOLP00] définissent la déformation de croissance à un instant  $t$  comme le rapport du volume d'oxyde formé le long d'un joint de grain  $V_{jdg}$  ( $m^3$ ) sur le volume d'un grain  $V_{grain}$  ( $m^3$ ) supposé cylindrique, soit :

$$\varepsilon^{croiss,ox} = \frac{V_{jdg}}{V_{grain}} = \frac{\Delta x(t) D h_{ox}(t)}{h_{ox}(t) D^2} \quad \text{Équation 8}$$

Avec  $h_{ox}(m)$  l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Le rayon du grain ( $D$ ) est soumis à une évolution potentielle au cours du temps, causée par sa croissance et éventuellement sa coalescence [TOLP98] [FRAN95], suivant une équation du type :

$$D(t) = (D_0^m + \beta t)^{1/m} \quad \text{Équation 9}$$

Clarke [CLAR03] suppose que la croissance de l'oxyde au niveau des joints de grains est due à un flux de diffusion mixte des espèces au niveau de ses courts-circuits de diffusion. Il propose un modèle dans lequel la croissance latérale d'oxyde est possible par le piégeage de cations ou d'anions au niveau du cœur des dislocations dans l'oxyde. Il établit l'expression suivante liant la vitesse de déformation de croissance à la cinétique de croissance de la couche d'oxyde [CLAR03] :

$$\frac{d\varepsilon^{croiss,ox}}{dt} = M_{ox} \frac{dh_{ox}}{dt} \quad \text{Équation 10}$$

Avec  $M_{ox}$  ( $m^{-1}$ ), une constante qui regroupe l'ensemble des paramètres microstructuraux.

Dans la continuité de l'analyse proposée par Clarke, Panicaud *et al* [PANI04] [PANI08] considèrent une approche dite « thermodynamique ». Par analogie avec les lois de fluage, ils émettent l'hypothèse qu'un seul flux particulière suffit pour créer une déformation résiduelle. Le signe de cette déformation dépend alors de l'origine du flux. D'après Panicaud [PANI04], un tel flux se produit aux joints de grains perpendiculaires aux interfaces, cela induit une vitesse de déformation dont l'origine est purement thermodynamique. Un tel processus ne nécessite plus la présence d'un flux mixte dans les courts-circuits de diffusion, car l'origine de la contrainte n'est plus liée à une oxydation, comme dans les travaux de Clarke. Ainsi, selon Panicaud *et al* [PANI08], il y aurait une relation de proportionnalité entre la vitesse de déformation et le flux particulière  $\vec{J}$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Par analogie avec le mécanisme de fluage, le comportement de l'oxyde se fonde sur l'expression suivante :

$$\frac{d\varepsilon^{\text{croiss,ox}}}{dt} = -V_{m,M_xO_y} \nabla \vec{J} \quad \text{Équation 11}$$

Avec  $V_{m,M_xO_y}$  le volume molaire de l'oxyde ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

Deux mécanismes peuvent induire une vitesse de déformation de croissance dans l'oxyde :

- la diffusion liée à un gradient de contraintes ;
- la diffusion pure induite par un gradient de concentration  $\rho_i$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) d'un défaut ponctuel  $i$  (les lacunes par exemple).

Ces deux contributions sont analysées en détails par Panicaud *et al* [PANI08]. Dans le premier cas, les auteurs en déduisent l'expression de diffusion par fluage de Nabarro-Herring et Coble (détaillée dans la partie 1.5.7.2). Dans le second cas, ils obtiennent la même expression analytique que celle proposée par Clarke (équation 9). Le coefficient  $M_{ox}$  dépend aussi uniquement de paramètres géométriques.

### 1.5.3.3. Les déformations de croissance géométriques

Les contraintes de croissance géométriques sont liées aux déformations de croissance qui résultent de la courbure des surfaces. Elles ont un rôle particulièrement important aux abords et en surface des pièces circulaires de faible diamètre, comme les tubes des échangeurs de chaleur [SCHU97].

Deux raisons principales expliquent l'apparition de ces déformations. D'une part, le volume de l'oxyde formé est différent du volume de métal consommé. D'autre part, l'interface métal/oxyde recule sans cesse, due à la consommation de métal lors de l'oxydation. Si la couche d'oxyde reste adhérente au métal, elle suit alors le mouvement de la récession de celui-ci, ce qui oblige l'oxyde pré-existant à se déformer tandis que le nouvel oxyde se forme à l'opposé de la zone de déformation, libre de déformation, dans la direction perpendiculaire à la surface.

### 1.5.4. La composition de l'oxyde

La force motrice de la croissance d'une couche d'oxyde à haute température est le gradient de concentration de certaines espèces ou défauts ponctuels dans le système métal/oxyde lié aux équilibres différents imposés aux deux interfaces. Ces gradients sont à l'origine de la diffusion des espèces chimiques et des défauts ponctuels qui contrôlent souvent la cinétique de croissance de la couche d'oxyde à haute température. Ces gradients de concentration

sont des sources possibles de déformations de l'oxyde, dites déformations « chimiques » ou « de composition ».

Si l'on considère que seule une espèce chimique est responsable d'une éventuelle déformation au sein de l'oxyde, alors le tenseur de déformation est défini par [FAVE10] :

$$\eta_{ij} = \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{=compo,ox}}{\partial c_{at}} \quad \text{Équation 12}$$

Avec :

- $\eta_{ij}$ , la composante du tenseur d'expansion chimique ;
- $c_{at}$ , la concentration atomique de l'espèce concernée ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) ;
- $\varepsilon_{ij}^{=compo,ox}$ , le tenseur des déformations de composition.

Les déformations de croissance dites « de composition » peuvent être la conséquence d'une transformation de phases lors de l'oxydation isotherme. Le changement de composition de l'oxyde s'explique le plus souvent par une variation de la pression partielle en oxygène dans le milieu.

#### 1.5.5. Les déformations d'origines thermiques

Lors du refroidissement d'un système métal/oxyde après oxydation, la différence de coefficients de dilatation thermique entre le métal et l'oxyde conduit très souvent à la formation de contraintes mécaniques entre les couches [EVAN95]. Lors d'un refroidissement le coefficient de dilatation de l'oxyde étant souvent plus faible que celui du métal, l'oxyde est alors comprimé par le métal sous-jacent en tension.

Dans le cas d'un comportement purement élastique et isotrope du substrat et de la couche, les déformations thermiques ne dépendent que du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_\phi \Delta\alpha$  ( $\text{K}^{-1}$ ) de la phase  $\phi$  considérée et du gradient de température  $\Delta T$  (K) tel que :

$$\varepsilon_\phi^{therm} = \alpha_\phi \Delta T \quad \text{Équation 13}$$

Avec  $\Delta T = T_{finale} - T_{initiale}$  tel que  $\Delta T$  est négatif lors du refroidissement.

La Figure 24 illustre l'évolution des coefficients de dilatation thermique des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , des alliages 9Cr-1Mo et  $2_{1/4}\text{Cr}$ -1Mo en fonction de la température [ARMI78]. Le coefficient de dilatation thermique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  augmente peu et linéairement en fonction de la température, contrairement à celui de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui atteint une valeur maximale de  $27.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  autour de  $550^\circ\text{C}$  et est supérieur à celui de l'alliage 9Cr-1Mo entre  $475^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ .

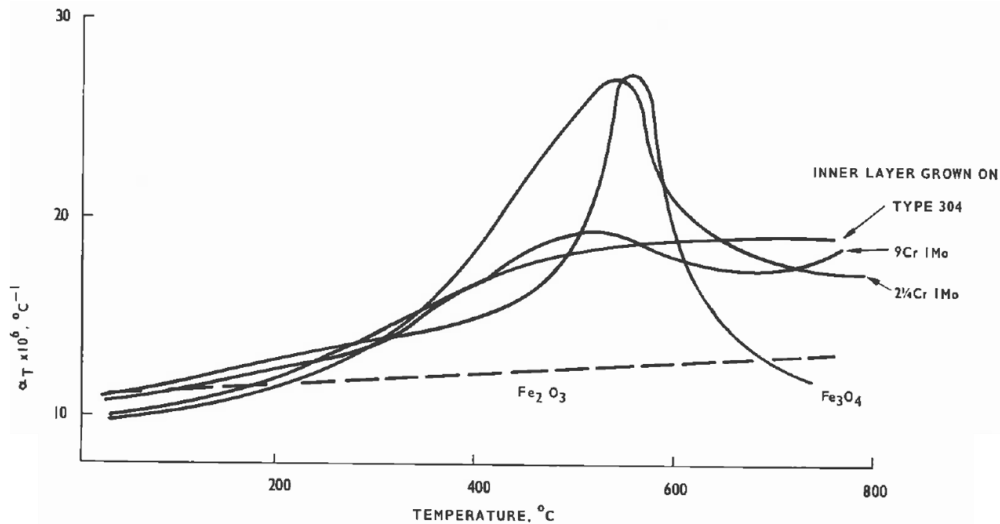


Figure 24 : évolution des coefficients de dilatation thermique des oxydes de fer formés lors de l'oxydation d'alliages Fe-Cr en milieu vapeur d'eau en fonction de la température [ARMI78].

La dépendance de la déformation thermique en fonction du gradient de température lors du refroidissement est illustrée sur le graphique de la Figure 25 pour différents systèmes métal/oxyde [EVAN95]. Des déformations thermiques en compression s'appliquent dans la couche de chromine après oxydation du chrome tandis que des déformations thermiques en traction s'appliquent dans la couche de magnétite après oxydation sur un alliage Fe-9Cr-1Mo. De plus, des transformations de phase peuvent apparaître lors du refroidissement du système métal/oxyde.

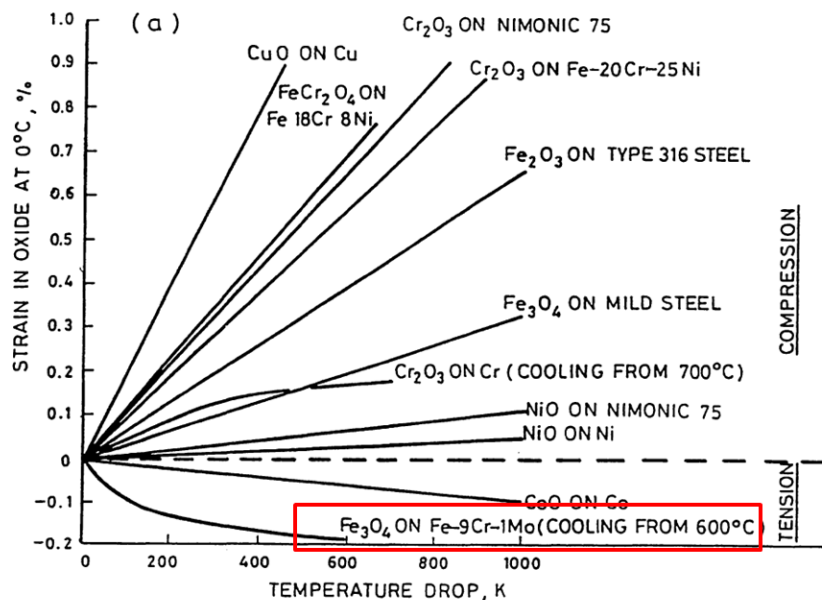


Figure 25 : graphique des déformations thermiques dans la couche d'oxyde lors du refroidissement de différents systèmes métal/oxyde [EVAN95].



### 1.5.6. Les déformations élastiques

En considérant un comportement isotrope, les déformations élastiques sont reliées aux contraintes par la loi de Hooke :

$$\varepsilon_{ij}^{élastique} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad \text{Équation 14}$$

Avec  $\delta_{ij}$ , le symbole de Kronecker d'indices  $i$  et  $j$  et  $\sigma_{kk}$  la notation abrégée de la trace du tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$ .

Les éléments de mécanique décrivant les tenseurs de contraintes et déformations dans le cas d'un comportement élastique sont détaillés dans l'Annexe 2.

### 1.5.7. Les déformations viscoplastiques

Quel que soit le mode de diffusion dans la couche, les déformations viscoplastiques sont le plus souvent exprimées par une loi du type loi de Norton :

$$\dot{\varepsilon}^{visco} = A(T) \sigma^N \quad \text{Équation 15}$$

Avec  $N$ , le coefficient de Norton dont la valeur dépend du mécanisme de fluage et  $A(T)$  ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de fluage, qui dépend de la température selon une loi type Arrhénus.

La loi de Norton s'applique normalement à un état de contrainte uniaxial. Pour avoir une formulation plus générale de la déformation viscoplastique, la loi d'Oqvist peut être utilisée **[KURP12]** :

$$\dot{\varepsilon}^{visco} = \frac{3}{2} \left( \frac{\sigma_{\acute{e}q}}{\lambda} \right)^N \frac{\sigma}{\sigma_{\acute{e}q}} \quad \text{Équation 16}$$

avec

- $\dot{\varepsilon}^{visco}$ , le tenseur de vitesse de déformation viscoplastique ;
- $\lambda$  et  $N$ , des constantes caractéristiques du mécanisme de viscoplasticité ;
- $\sigma_{\acute{e}q}$ , la contrainte équivalente de Von Mises ;
- $\sigma$ , le déviateur des contraintes.

Sachant que  $\sigma_{\acute{e}q}$  et  $\sigma$  s'expriment par les relations suivantes :

$$\sigma_{\acute{e}q} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 - 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{xz}^2)}$$

$$\text{Et } \sigma = \sigma - \frac{1}{3} \text{tr}(\sigma) \bar{I}$$

Avec  $\bar{I}$ , le tenseur identité d'ordre trois.

Les déformations viscoplastiques permettent de rendre compte de l'écoulement de la matière par fluage. Elles sont irréversibles et retardées, c'est-à-dire qu'après arrêt des sollicitations, ces déformations sont permanentes et le matériau continue à fluer. Le fluage peut être contrôlé par :

- le déplacement des dislocations, défini par la loi d'Orowan **[FOUR07]** ;

- la diffusion intra et intergranulaire des défauts ponctuels, définie respectivement par les lois d'Herring-Nabarro et Coble [SCHU97].

Lorsque l'ensemble de ces phénomènes interviennent, la vitesse de déformation s'écrit :

$$\dot{\epsilon}^{visco} = \dot{\epsilon}_{Orowan}^{visco} + \dot{\epsilon}_{HN}^{visco} + \dot{\epsilon}_{Coble}^{visco} \quad \text{Équation 17}$$

La vitesse de déformation est détaillée par la suite pour chacun de ces phénomènes.

#### 1.5.7.1. Le déplacement des dislocations

Le mécanisme de fluage par le déplacement des dislocations combine le glissement et la montée des dislocations et se rencontre principalement dans les oxydes cristallins. Les différents modèles de fluage-dislocations conduisent tous à une loi du type [FRAN95] :

$$\dot{\epsilon}_{Orowan}^{visco} = A_o \frac{D_g b}{k_B T} \frac{\sigma^{N_D}}{\mu_L^{N_D-1}} \quad \text{Équation 18}$$

Avec

- $A_o$ , une constante ;
- $D_g$ , le coefficient de diffusion dans les grains ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) tel que :

$$D_g = D_{g,0} \exp(-Q_{DV} / k_B T)$$

avec  $D_{g,0}$ , coefficient pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $Q_g$  l'énergie d'activation correspondante (J/mol) ;

- $b$ , le vecteur de Burger (m) ;
- $N_D$ , entier de valeur 3 à 5 suivant le modèle ;
- $k_B$ , la constante statistique de Boltzmann ;
- $\mu_L$ , le coefficient de Lamé.

#### 1.5.7.2. Les modes de diffusion intra- et intergranulaires

Le fluage diffusionnel peut avoir lieu au niveau d'un joint de grain, pour de faibles contraintes et à basse température. La loi de Coble [FRAN95] [PHIL90] exprime ce type de déformation:

$$\dot{\epsilon}_{Coble}^{visco} = A_C \frac{D_j \delta_j \Omega}{k_B T d^3} \sigma \quad \text{Équation 19}$$

Avec

- $A_C$ , la constante de Coble ;
- $D_j$ , le coefficient de diffusion aux joints de grains ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) tel que :

$$D_j = D_{0j} \exp(-Q_{Dj} / k_B T)$$

avec  $D_{0j}$ , coefficient pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $Q_{Dj}$  l'énergie d'activation (J/mol) ;

- $\Omega$ , le volume molaire de l'espèce diffusante ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $d$ , la taille de grains (m) ;
- $\delta_j$ , la largeur des joints de grains (m).

La présence d'une contrainte au niveau d'un grain induit une probabilité plus grande de formation de défauts ponctuels comme les lacunes. Ceci conduit à un flux de diffusion à l'intérieur du grain, des faces en compression vers les faces en tension. La loi d'Herring-Nabarro exprime la déformation induite par une diffusion de défauts dans le grain [FRAN95] [PHIL90] :

$$\dot{\epsilon}_{HN}^{visco} = A_{HN} \frac{D_g \Omega}{k_b T d^2} \sigma \quad \text{Équation 20}$$

Avec  $A_{HN}$ , la constante de Herring-Nabarro et  $D_g$ , le coefficient de diffusion dans les grains ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### 1.5.8. Conclusions

Les sources de déformations présentées dans cette partie peuvent s'accumuler et engendrer progressivement un gradient de contraintes dans la couche d'oxyde. L'accumulation de ces contraintes dans tout le système métal/oxyde peut induire un endommagement de la couche. Par ailleurs, la détermination de l'état de contrainte d'un système métal/oxyde nécessite de prendre en compte :

- les conditions d'équilibre mécanique du système ;
- les conditions d'adhérence à l'interface métal/oxyde, qui résultent à la fois d'une continuité de déplacement le long de l'interface et perpendiculairement à cette interface.

Pour faire le lien entre l'état de contraintes du système métal/oxyde et l'endommagement, il est nécessaire de s'appuyer sur des éléments de mécanique de la rupture et de l'endommagement.

## 1.6. Mécanique de la rupture et de l'endommagement

### 1.6.1. Mécanique de la rupture

La mécanique de la rupture a pour objet essentiel l'étude des fissures macroscopiques. Elle s'applique lorsqu'il existe dans le matériau des discontinuités telles qu'elles viennent modifier l'état de contrainte, de déformation et de déplacement, si bien que le milieu n'est plus homogène. La propagation d'une ou plusieurs fissures peut conduire à la création de deux surfaces. Le mode de rupture peut alors être fragile (rupture sans déformation plastique) ou ductile (rupture avec déformation plastique).

#### 1.6.1.1. *Adhésion et adhérence d'une couche d'oxyde*

Comme l'explique Hattali [HATT09], d'un point de vue physicochimique microscopique, « l'adhésion » correspond à la formation d'une interface entre deux corps suffisamment proches pour qu'il existe des forces interatomiques ou intermoléculaires entre eux. L'adhésion prend en compte les liaisons atomiques ou moléculaires présentes dans le système où le phénomène est observé. C'est une propriété intrinsèque commune à deux matériaux en présence.

Comme décrit précédemment, toute surface (ou interface) est associée à l'apparition d'un excès d'énergie libre  $\gamma^s$  (J.m<sup>-2</sup>), l'énergie de surface (ou d'interface). La liaison entre un métal et son oxyde est alors définie par  $W_{ad}$ , le travail d'adhésion (J.m<sup>-2</sup>) correspondant au travail nécessaire à fournir pour séparer le métal de l'oxyde. Il s'écrit selon l'équation de Dupré suivante [HATT09] :

$$W_{ad} = \gamma_{ox} + \gamma_m - \gamma_{m/ox} \quad \text{Équation 21}$$

Le travail d'adhésion sera d'autant plus grand et l'interface d'autant plus forte que l'énergie d'interface  $\gamma_{m/ox}$  (J.m<sup>-2</sup>) sera faible et que les énergies de surface  $\gamma_{ox}$  (J.m<sup>-2</sup>) et  $\gamma_m$  (J.m<sup>-2</sup>) seront grandes.

D'un point de vue macroscopique, on parle d'« adhérence » de deux corps solides lorsque :

- il existe entre eux une interface qui persiste si le système est sollicité dans n'importe quelle direction ;
- le tenseur des contraintes appliqué aux deux corps est continu à la traversée de l'interface et reste continu lors d'une sollicitation.

L'adhérence du système dépend donc de la géométrie des corps en présence, des contraintes appliquées au système et de tous les phénomènes dissipatifs d'énergie.

### 1.6.1.2. Comportement mécanique à l'interface

La nécessité de comprendre l'endommagement des systèmes sous l'effet de sollicitations extérieures a conduit à la mise en place de nouveaux concepts en mécanique de la rupture [HUTC92].

Les bimatériaux comme les systèmes métal/oxyde présentent un comportement singulier vis-à-vis de la rupture. Ce comportement dépend entre autre de :

- la distribution des défauts dans les trois zones : oxyde, interface métal/oxyde, métal ;
- la résistance propre à chaque phase ;
- le niveau de répartition des contraintes résiduelles ;
- la relaxation plastique des contraintes.

L'endommagement du système peut intervenir soit par une rupture fragile de l'oxyde, une rupture fragile de l'interface métal/oxyde ou une rupture ductile du métal.

Le cas d'un chargement en mode I uniquement (traction pure perpendiculairement au plan de propagation de la fissure) et d'un comportement élastique linéaire est supposé. L'expression simplifiée de la formule d'Irwin *et al* [IRWI57] peut être utilisée pour calculer le facteur d'intensité de contraintes  $K_{ox}$  (N.m<sup>-3/2</sup> ou MPa.m<sup>1/2</sup>) dans l'oxyde :

$$K_{ox} = \sigma_{ox} f \sqrt{\pi c} \quad \text{Équation 22}$$

Avec

- $K_{ox}$ , le facteur d'intensité de contraintes global dans l'oxyde (N.m<sup>-3/2</sup> ou MPa.m<sup>1/2</sup>) ;
- $\sigma_{ox}$ , les contraintes de compression exercées sur l'oxyde (MPa) ;

- $f$ , facteur correcteur dépendant de la géométrie du défaut ( $f \approx 1$ );
- $c$ , la taille effective du défaut dans la couche d'oxyde (m).

Pour un état de contraintes planes, l'expression simplifiée de la relation entre le taux de restitution d'énergie et le facteur d'intensité de contrainte s'écrit [IRWI57] :

$$K_{ox} = \sqrt{E_{ox} G_{ox}} \quad \text{Équation 23}$$

Avec  $E_{ox}$  (MPa) le module d'Young de l'oxyde et  $G_{ox}$  ( $J.m^{-2}$ ) le taux de restitution d'énergie correspondant.

L'expression simplifiée du champ des contraintes dans la couche d'oxyde en fonction du taux de restitution d'énergie peut se déduire des Equations 21 et 22 par [IRWI57] :

$$\sigma_{ox} = \sqrt{\frac{E G_{ox}}{\pi c}} \quad \text{Équation 24}$$

Il y a propagation de la fissure dans la couche lorsque  $G_{ox}$  atteint une valeur critique.

### 1.6.2. Modes de rupture

Dans le cas des oxydes thermiques, l'initiation d'une fissure est toujours admise quelque part dans la couche (en raison des nombreux défauts présents dans l'oxyde) [SCHU97]. Cette hypothèse permet de s'affranchir de la phase d'amorçage dans l'étude du phénomène de rupture et de ne considérer que la phase de propagation de la fissure.

La Figure 26 récapitule les différents modes de rupture possibles d'un système métal/oxyde, selon que celui-ci est soumis à des contraintes en tension ou en compression. Quand le système substrat/couche d'oxyde est sollicité en traction, flexion ou fluage avec un chargement suffisamment important, de nombreuses fissures traversent la couche et peuvent se répartir de façon périodique. La fissuration est un phénomène largement observé expérimentalement [EVAN95] [EVAN05] [SCHU97] [SNIE08] sur plusieurs systèmes métal/oxyde et modélisé [LI11] dans le cas de la fissuration périodique.

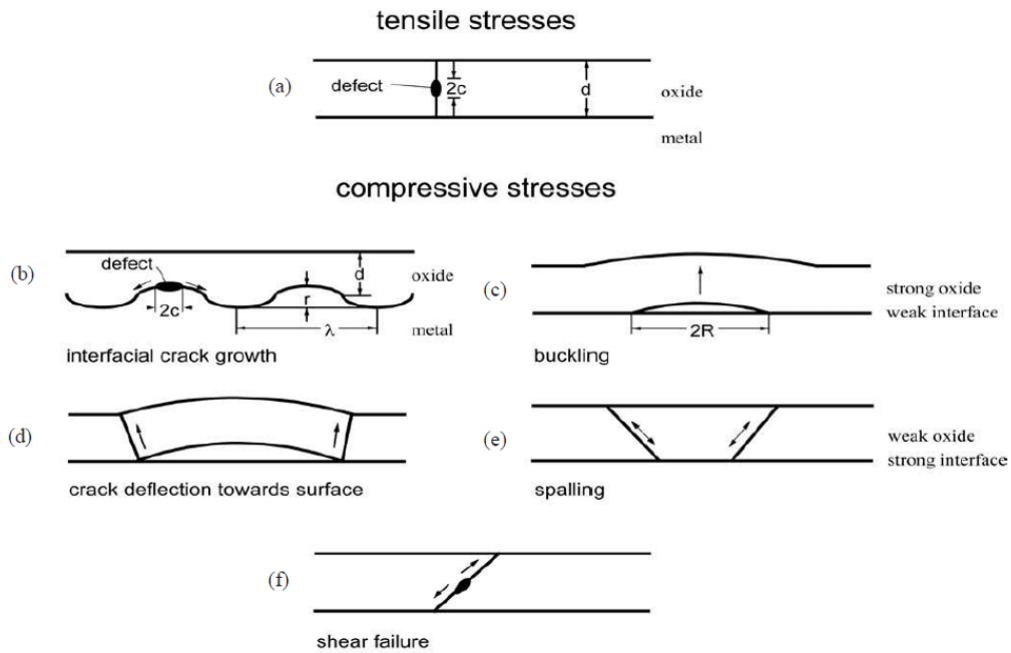


Figure 26 : schéma des différents modes de rupture de la couche d'oxyde : a) fissuration de la couche suite à l'accumulation de contraintes de traction dans l'oxyde, b), c), d), e) et f) différents types de décollage/fissuration de la couche suite à l'accumulation de contraintes de compression dans l'oxyde [SCHU05].

La fissuration traversante (Figure 26 a) se produit essentiellement lors du refroidissement d'un système métal/oxyde depuis une température d'essai donnée jusqu'à la température ambiante. Ce cas est caractéristique des systèmes ayant une bonne adhérence à l'interface métal/oxyde mais dont la couche d'oxyde reste fragile [SCHU97].

Une fois la fissure initiée au niveau des défauts, un phénomène de décollage ou de cloquage de la couche peut s'observer à la fois lors d'une oxydation en isotherme ou lors d'un refroidissement (schéma c) de la Figure 26). Ce phénomène est caractéristique des systèmes ayant une mauvaise adhérence à l'interface métal/oxyde mais dont la couche d'oxyde est compacte [SCHU97]. Pour ce type d'endommagement, il y a uniquement décohésion de l'interface métal/oxyde ou oxyde/oxyde au-delà d'une valeur critique de l'énergie de déformation. Cette rupture est principalement due à la différence de rigidité entre les deux matériaux (oxyde-métal ou oxyde-oxyde).

Le décollage de la couche d'oxyde parallèlement à l'interface métal/oxyde conduit à la formation d'une cloque. A terme, des fissures secondaires apparaissent et la cloque s'écaille. La rupture peut s'effectuer au centre ou sur les côtés de celle-ci.

Les principaux modes de rupture observés après oxydation d'alliages Fe-9Cr en milieu vapeur d'eau à 600°C sont la fissuration et le cloquage, sous l'effet de sollicitations mécaniques en compression [QUAD05], comme le montrent les deux observations MEB de la Figure 15.

Parry et al [PARR05] [PARR09] [PARR12] [PARR14] se sont intéressés à la morphologie et l'évolution des cloques en fonction du niveau de contraintes appliqué sur des revêtements de films minces. Les auteurs ont notamment mis en évidence le phénomène de transition morphologique des cloques, de type « rides-cordons de téléphone » ou « rides-bulles » et ont défini une cartographie de la stabilité des différentes structures de cloquage (Figure 27).

A partir d'une décohésion préexistante, les auteurs montrent que les structures type cordons de téléphone sont les plus stables et se forment à partir de contraintes isotropes d'intensité élevée. A l'inverse les rides et les réseaux de bulles se forment pour une forte anisotropie de contraintes.

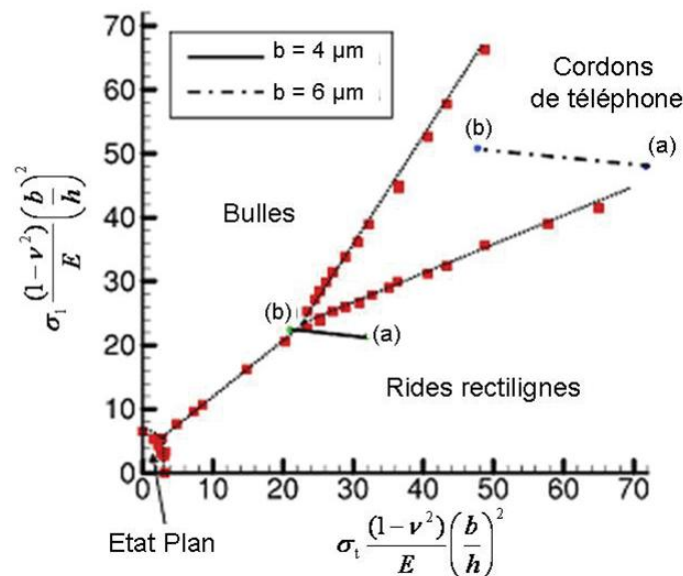


Figure 27 : cartographie obtenue par une méthode à éléments finis de la stabilité des différentes structures de cloques, en fonction du niveau de contrainte appliquée au revêtement de film mince [PARR05]. Les deux paramètres non-linéaires utilisés sont

$$\sigma_t \frac{1-\nu^2}{E} \left(\frac{b}{h}\right)^2 \text{ et } \sigma_l \frac{1-\nu^2}{E} \left(\frac{b}{h}\right)^2 \text{ avec respectivement } \sigma_t \text{ et } \sigma_l \text{ les contraintes transversales}$$

et longitudinales,  $b$  est la largeur du film mince (m) et  $h$  est son épaisseur (m).  $E$  (Pa) et  $\nu$  sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du film. Quatre domaines de stabilités sont mis en évidence : l'état plan, les bulles, les rides rectilignes et la structure en cordons de téléphone. Les points expérimentaux notés a) et b) sont reportés sur le diagramme pour des largeurs de films de 4 et 6  $\mu m$ .

### 1.6.3. Mécanique de l'endommagement

La mécanique de l'endommagement regroupe l'ensemble des approches locales permettant de déceler l'amorçage et le développement des zones endommagées dans les matériaux sur la base d'une connaissance de l'état mécanique local. Cette approche est peu utilisée dans le cadre de l'oxydation à haute température. A notre connaissance, Li [LI11] est le seul auteur à s'en être intéressé, dans le cas de l'étude des systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>.

D'après Li [LI11], contrairement à l'approche globale qui s'appuie sur des phénomènes macroscopiques comme le facteur d'intensité de contrainte, le taux de restitution de l'énergie, etc., l'approche locale s'appuie sur une description détaillée des champs de contrainte, déformation et endommagement dans les zones sollicitées (entailles, pointes de fissures).

Li [LI11] rappelle les hypothèses de la mécanique de l'endommagement appliquées aux systèmes métal/oxyde, dans le cas où l'endommagement de la couche est de type quasi-fragile. Le processus d'endommagement au cours d'un chargement (en traction ou compression) peut être décrit en trois étapes.

En premier lieu, le matériau est « sain » dans une phase élastique et il n'y a aucune fissure. Puis, au cours de sa croissance, la couche d'oxyde est le siège de l'initiation et la propagation de microfissures qui se développent progressivement. Ces microfissures résultent de l'accumulation de défauts (types pores) ou l'apparition de micro-tunnels dans la couche. C'est le plus souvent la quantité de défauts dans le même plan qui détermine le plan de propagation des fissures. Les microfissures coalescent ensuite pour former des macro-fissures, responsables de la ruine de la structure.

La mécanique de l'endommagement permet une modélisation plus fine du comportement en déformation du système métal/oxyde en se situant à l'échelle du point matériau et en intégrant les phénomènes d'équilibre et de comportement de chaque point matériau.

## 1.7. Méthodes de caractérisation mécanique d'un système métal/oxyde

### 1.7.1. Méthodes expérimentales

Différentes méthodes expérimentales existent pour caractériser mécaniquement les propriétés d'un système métal/oxyde. Les tests d'adhérence sont des méthodes dites « qualitatives ». Les tests les plus utilisés dans la littérature pour caractériser l'adhérence entre un substrat et un revêtement de fine épaisseur sont le test d'adhérence [HATT09], le scratch-test [FEDE10] [FEDE11], le test de gonflement (« bugle test »), le test de cloquage (« blister test ») [TOSC03] [MOUG01] et le test d'indentation ou de nano-indentation [HOSE08]. Afin de caractériser l'adhésion dans le cas particulier des barrières thermiques une technique de test d'adhérence par choc laser a été développée (principe LASAT) [GUET10] [FABR11]. Le détail de chacune de ces techniques est présenté en Annexe 3.

Ces tests sont largement utilisés afin de déterminer la contrainte limite à rupture entre un substrat et un revêtement soumis à un chargement donné, mais ils ne permettent pas d'évaluer *in-situ* le comportement en déformation dans le système étudié.

D'autres méthodes peuvent être utilisées afin de déterminer des contraintes sous certaines conditions ou d'obtenir une information sur l'endommagement du système métal/oxyde lors d'essais *in-situ* à haute température. Nous porterons essentiellement notre attention sur les techniques de la spectroscopie Raman, de la diffraction des rayons X et la déflexion d'une lame mince.

#### 1.7.1.1. *La spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman (dont le principe est décrit en Annexe 4) est une méthode de caractérisation de la matière condensée qui permet de réaliser des déterminations de contraintes *in-situ* en température [HOU05] [HOU09] [HOU11] [KEMD10] [GUER12] [TAO14]. Les fréquences de vibration des molécules varient avec le niveau de chargement d'un matériau solide soumis à des contraintes.

Cette technique présente plusieurs avantages : l'échantillon n'est pas dégradé pendant la mesure, la méthode est facile à mettre en œuvre même pour obtenir une information locale, et elle nécessite une faible quantité de matière (1 µg). De plus, la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (contrairement à d'autres techniques comme l'infrarouge).

Une des plus importantes différences entre la diffraction des rayons X (présentée ci-après) et la spectroscopie Raman réside dans le fait que les pics obtenus par la méthode Raman



présentent des décalages plus significatifs en fonction de la température. Ces décalages affectent en partie les valeurs des mesures de contraintes et peuvent parfois les fausser. De plus, dans certains cas l'intensité du signal Raman est trop faible. L'augmentation de ce signal passe par l'augmentation de la puissance laser, mais en conséquence le matériau est susceptible de se dégrader. Par ailleurs, la profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon est fonction de la longueur d'onde du laser : plus celle-ci est faible, moins le laser va pénétrer dans l'échantillon. Pour une longueur d'onde de  $253 \text{ cm}^{-1}$ , la profondeur de pénétration du laser dans le silicium est inférieure à  $1 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 1.7.1.2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X ou DRX (dont le principe est décrit en Annexe 4) est fondée sur la mesure des déformations élastiques au travers de la variation de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  [LIU93] [GOED94]. La différence de la distance  $d_{hkl}$  dans un matériau contraint par rapport à cette même distance dans un matériau libre de contraintes permet de remonter à une mesure de déformation.

Les résultats obtenus par Panicaud [PANI04] sur des échantillons de fer pur après oxydation sous air synthétique à différentes températures sont présentés sur la Figure 28 ci-dessous. Panicaud [PANI04] explique que l'alignement des points expérimentaux de  $\ln(1/\sin\theta)$  en fonction de  $\sin^2\psi$  (graphique a) confirme le fait que la couche de magnétite vérifie l'absence de texture, de cisaillement et de gradient de contraintes. L'évolution des contraintes dans la magnétite pendant l'oxydation et à plusieurs températures (graphique b) montre que la magnétite est toujours en compression. On observe une décroissance en valeur absolue du niveau de contrainte avec la durée d'oxydation. Il apparaît également que l'amplitude maximale de contrainte atteinte est sensible à la température : plus la température est élevée, plus la contrainte maximale est faible.

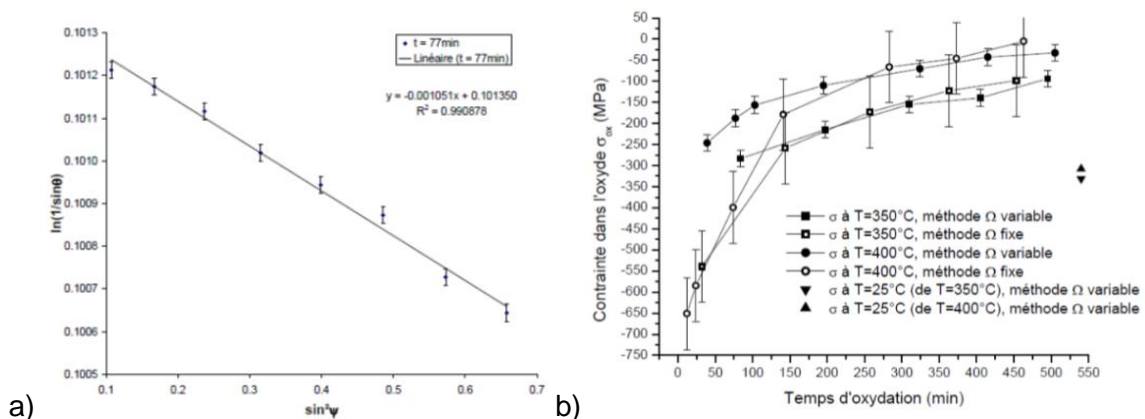


Figure 28 : (a) exemple de droite de l'évolution de  $\ln(1/\sin\theta)$  en fonction de  $\sin^2\psi$  ( $\sin^2\psi$ ) correspondant à la mesure de la contrainte dans la magnétite avec un montage à incidence variable, (b) évolution des contraintes dans la magnétite sur du fer pur en fonction du temps, selon plusieurs types de montages de DRX et à différentes températures d'oxydation [PANI04].

Cette méthode présente néanmoins plusieurs inconvénients. Il subsiste des erreurs liées à l'instrumentation utilisée, comme les erreurs de focalisation des cercles de goniomètres ou

de réglages optiques. De plus, l'incertitude liée à la détermination de la contrainte s'avère parfois importante, selon les hypothèses choisies. En outre, la méthode ne peut être utilisée lorsque la couche est texturée. Enfin, tout comme pour la spectroscopie Raman, la DRX peut difficilement s'appliquer à des systèmes métal/oxyde lorsque la couche d'oxyde est épaisse (supérieure à quelques microns), ce qui est le cas des couches qui croissent sur les alliages Fe-9Cr à 550°C en milieu vapeur d'eau.

### 1.7.1.3. La déflexion d'une lame mince

La technique de déflexion d'une lame mince asymétrique permet de déterminer *in-situ* en continu le niveau de contrainte généré dans une couche d'oxyde sur un substrat métallique au cours d'un essai d'oxydation à haute température [STON09] [EVAN95] [SCHU85] [HUNT05] [HUNT07] [PRZY02] [MARE02] [KURP12].

Deux types de tests sont usuellement pratiqués grâce à un montage de déflexion :

- Le test d'élongation d'une lame métallique. Le but est principalement de déterminer la dilatation thermique du métal d'étude en fonction de la température. Aucune courbure de l'échantillon n'est visible lors de ce test car une fois en isotherme, la lame s'oxyde sur ses deux faces de manière symétrique.
- Le test de déflexion d'une lame mince métallique. Ce test consiste à suivre la courbure d'un échantillon lors d'un essai d'oxydation, provoquée par la croissance d'une couche d'oxyde sur l'une de ses faces. L'autre face de la lame doit être au préalable recouverte d'un revêtement protecteur. La croissance de la couche d'oxyde sur la face non protégée engendre progressivement des contraintes mécaniques dans le métal et l'oxyde. Le fait de créer une dissymétrie du niveau de contrainte à travers l'épaisseur de l'échantillon (en raison de la présence du revêtement protecteur sur une face) provoque la courbure de la lame. A partir de la mesure du rayon de la courbure de la lame à chaque instant, l'évaluation des différentes contraintes qui agissent sur le système métal/oxyde est possible par le biais d'un modèle mécanique.

La Figure 29 illustre l'évolution de la déflexion d'une lame mince de Fe<sub>3</sub>Al sous air, sous argon et sous Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O lors d'un cycle complet : une rampe de 125°C/h jusqu'à 1000°C, suivie d'un traitement isotherme de 4 heures à 1000°C et un refroidissement [HUNT07]. La position de l'échantillon dans le four de déflexion est indiquée en haut de la Figure 29. La lame est recouverte d'une couche protectrice d'alumine sur l'une de ses deux faces. La Figure 29 nous permet de constater que la déflexion D (mm) de la lame peut être positive ou négative. Sur la Figure 29, la déflexion est positive vers la droite et négative vers la gauche. Dans cet exemple, une courbure de l'échantillon vers la droite (D positive) peut être associée à [HUNT07] :

- la génération de contraintes de compression dans le nouvel oxyde formé, du côté de la lame non protégée ;
- la génération de contraintes de traction dans le revêtement en alumine (du fait de la différence de coefficients de dilatation thermique entre le métal et l'oxyde).

Une courbure de l'échantillon vers la gauche (D négative) peut être associée à l'inverse des phénomènes décrits ci-dessus, ainsi qu'à la relaxation des contraintes de compression du côté non protégé.

Sur la Figure 29, la différence la plus notable entre les différentes atmosphères est la direction de courbure de la lame à la fin de la rampe. Tandis que l'échantillon oxydé sous air

fléchit vers la droite (D positive), les échantillons oxydés sous argon et sous Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O subissent une forte déflexion vers la gauche (D négative), qui s'inverse lors de l'isotherme. Ceci suggère que le comportement en déformation diffère largement dans un système métal/oxyde soumis à des environnements oxydants différents.

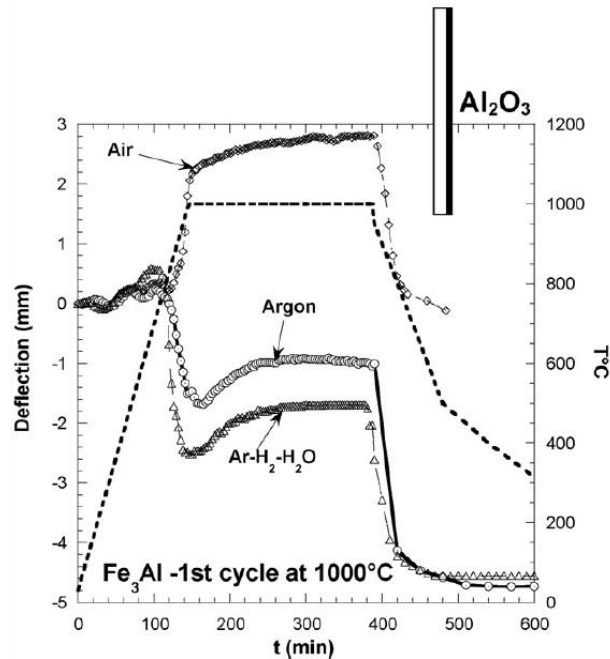


Figure 29 : comportement en déflexion d'une lame de Fe<sub>3</sub>Al sous trois atmosphères : sous air, sous argon et sous Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 1000°C, en fonction du temps et de la température [HUNT07]. Le côté protégé correspond à la surface de droite (revêtement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le côté libre de s'oxyder correspond à la surface de gauche sur le schéma de la lame de Fe<sub>3</sub>Al.

La technique de déflexion d'une lame mince présente l'intérêt d'être facile à mettre en place et il s'agit de la seule méthode permettant de déterminer *in situ* l'évolution des contraintes à partir de la mesure de la courbure. Toutefois, les modèles analytiques existants sont limités car les hypothèses posées sont souvent trop simplificatrices (cas de la croissance d'une monocouche d'oxyde, comportement purement élastique du système métal/oxyde).

#### 1.7.1.4. Couplage entre techniques

Il est possible de coupler plusieurs techniques pour obtenir une information complète de l'état de déformation dans un système métal/oxyde soumis à des sollicitations.

Przybilla [PRZY02] a étudié l'évolution des contraintes dans une couche de NiO lors de l'oxydation du nickel sous air synthétique à 900°C grâce au couplage entre les techniques d'émission acoustique (EA) et de déflexion.

La technique d'émission acoustique est une technique de contrôle non destructif de plus en plus utilisée [SCHU85] [PRZY02] [SCHU05] [TRAN11] [KURP12] pour l'étude de phénomènes physiques et mécanismes impliqués au cours de l'endommagement d'un matériau, dans des conditions isothermes ou anisothermes. Il s'agit par définition [ROGE12] d'un phénomène de libération d'énergie élastique sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau ayant des processus dynamiques de déformation. Les sources d'émission acoustique sont le lieu de dissipation d'énergie mécanique par brusque variation

d'un champ de contraintes. Seule une partie de cette énergie est disponible pour la création d'ondes élastiques.

La Figure 30 illustre la comparaison entre les différents résultats obtenus par EA et déflexion *in-situ* lors de la croissance de la couche de NiO. Les zones 1) et 2) de la Figure 30 b) correspondent à un signal d'EA spontané, que Przybilla [PRZY02] assimile à un endommagement brusque comme une fissuration traversant toute la couche. La zone 3) de la Figure 30 b) correspond plutôt à un signal d'EA continu et peu intense, que les auteurs assimilent à un phénomène de microfissuration permanente. Ils comparent ensuite ces pics d'EA à l'évolution de la courbure de la lame de Ni lors de l'essai de déflexion correspondant. Les auteurs remarquent que les pics d'EA correspondent aux changements de direction de la lame lors de la déflexion, ce qui leur permet d'identifier les différents types d'endommagement ayant lieu lors d'un essai de déflexion. Ils calculent ensuite le niveau de contrainte correspondant grâce à des modèles analytiques de la littérature [PRZY02].

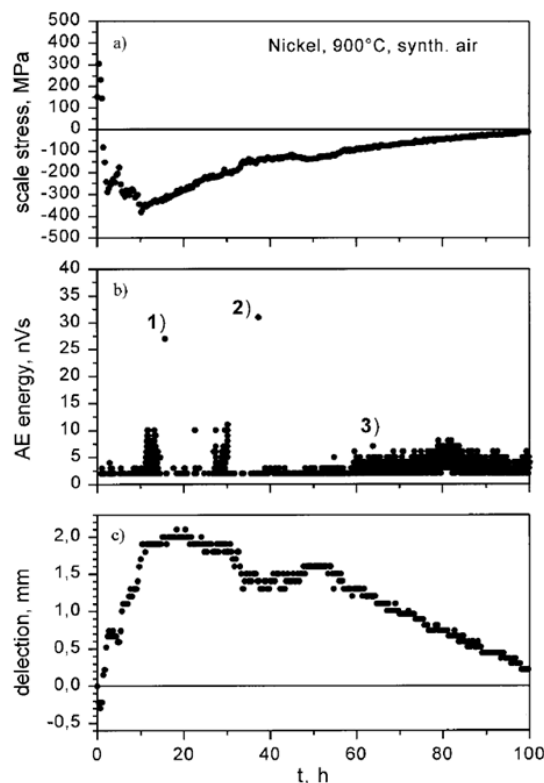


Figure 30 : a) évolution des contraintes de croissance dans la couche (MPa), b) énergie d'émission acoustique et c) évolution de la déflexion en fonction du temps, pour une lame de Ni oxydée à 900°C sous air [PRZY02]. Les zones 1) et 2) de la figure b) correspondent à un signal spontané assimilé à un endommagement brusque dans la couche, la zone 3) de la figure b) correspond à un signal continu et peu intense.

Plusieurs méthodes expérimentales peuvent être utilisées afin de caractériser mécaniquement les propriétés d'un système métal/oxyde lors d'un essai d'oxydation à haute température.

Parmi toutes les méthodes expérimentales présentées dans la partie 1.7.1, nous nous sommes particulièrement intéressés à celle de la déflexion de lame mince asymétrique.

En effet, la technique d'EA ne permet que la détection de formes d'endommagement (brusque ou en continu), il n'est donc pas possible de relier les pics d'EA observés sur un spectre à un niveau de contrainte donné. Cette technique est limitée dans le cas d'une

oxydation dans un milieu vapeur d'eau : des essais de mesure d'EA ont été initiés au CEA dans une installation d'oxydation sous vapeur d'eau [GEDE11] sans obtenir de résultats immédiats prometteurs. De plus, le bruit de fond observé s'avère être tellement important qu'il devient très difficile de pouvoir détecter les signaux d'émission acoustique correspondant à la croissance ou l'écaillage d'une cloque en température. Le choix du guide d'onde entre l'échantillon et le capteur d'émission acoustique constitue également un frein dans l'utilisation de cette technique. Le guide d'onde ne se contente pas de transmettre le signal mais il le modifie et le filtre aussi.

Par ailleurs, bien que la spectroscopie Raman ou la diffraction des rayons X soient des techniques plus couramment employées, elles ne permettent d'obtenir des informations ni quantitatives ni qualitatives sur le comportement en déformation dans l'intégralité de la couche d'oxyde de plus d'une dizaine de microns d'épaisseur observée lors de l'oxydation d'alliages Fe-9Cr en milieu vapeur d'eau à 550°C. Elles ne sont pas non plus exemptes d'interférences dues au milieu vapeur d'eau environnant.

### 1.7.2. Méthodes analytiques et numériques

Plusieurs méthodes analytiques ont été proposées dans la littérature [STON09] [HUNT84] [EVAN95] [PRZY00] [HUNT02] pour expliquer et prévoir le comportement en déformation d'un système métal/oxyde soumis à des contraintes en température.

#### 1.7.2.1. *Approches analytiques*

Les premiers travaux d'analyse de l'état de contrainte d'un système métal/oxyde ont été effectués par Stoney en 1909 [STON09] pour décrire la déflexion d'une lame mince. Le modèle analytique développé par Stoney et les évolutions de ce modèle sont brièvement rappelés.

Afin de définir un modèle analytique simple, Stoney considère les hypothèses suivantes :

- le système métal/oxyde a un comportement purement élastique et unidirectionnel ;
- le module de Young de l'oxyde et du métal sont égaux, tels que  $E = E_{ox} = E_m$  (MPa).

La Figure 31 illustre la géométrie type d'un échantillon de déflexion et ses grandeurs caractéristiques :  $l$  (m), la longueur totale de la lame,  $D$  (m) le déplacement de la lame en déflexion,  $h_m$  (m) l'épaisseur de la lame métallique et  $h_{ox}$  (m) l'épaisseur de la couche d'oxyde.

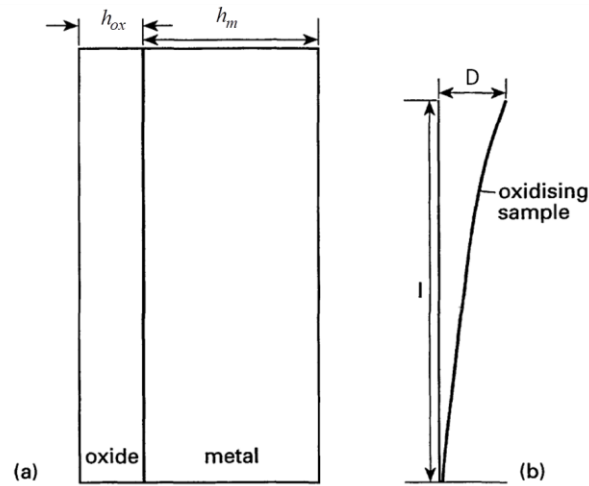


Figure 31 : schéma illustrant a) la géométrie type d'un échantillon de déflexion et b) des paramètres utilisés pour le calcul de la déflexion d'une lame mince [EVAN48].

A partir de la Figure 31, l'expression de la courbure  $\kappa$  ( $m^{-1}$ ) s'exprime par la relation suivante :

$$\kappa = \frac{2D}{l^2} \quad \text{Équation 25}$$

L'expression des contraintes  $\sigma_{ox}$  (MPa) dans l'oxyde peut alors être définie par [EVAN95] :

$$\sigma_{ox} = -\frac{E_m h_m (h_m + h_{ox}) \kappa}{6h_{ox}} \quad \text{Équation 26}$$

En supposant que l'épaisseur de la couche d'oxyde est très inférieure à l'épaisseur de l'échantillon métallique ( $h_{ox} \ll h_m$ ), l'équation 26 devient :

$$\sigma_{ox} = -\frac{E_m h_m^2 \kappa}{6h_{ox}} \quad \text{Équation 27}$$

Brenner et Senderoff [BREN49] ont systématiquement distingué les modules de Young de l'oxyde  $E_{ox}$  (MPa) et du métal  $E_m$  (MPa) dans les systèmes étudiés. Ils écrivent la contrainte dans l'oxyde telle que :

$$\sigma_{ox} = \frac{E_{ox} h_m (h_m + h_{ox}) \kappa}{6h_{ox}} - \frac{(E_{ox} - E_m) \kappa}{6h_{ox}} \frac{h_m^3}{(h_m + h_{ox})} \quad \text{Équation 28}$$

Przybilla et Schütze [PRZY00] ont proposé une autre expression de  $\sigma_{ox}$  (MPa) dans le cas d'un comportement élastique d'une lame mince asymétrique, en diminuant significativement le nombre d'hypothèses simplificatrices. Cette expression s'écrit :

$$\sigma_{ox} = -\frac{E_m h_m^3 \kappa}{6(1-\nu_m) h_{ox} (h_m + h_{ox})} - \frac{E_{ox} h_{ox}^2 \kappa}{6(1-\nu_{ox}) (h_m + h_{ox})} \quad \text{Équation 29}$$

La Figure 32 compare l'évolution de  $\sigma_{ox}$  en fonction du temps, calculé à partir des différents modèles proposés par la littérature [PRZY02]. Elle montre que les valeurs de  $\sigma_{ox}$  calculées

au cours du temps via la mesure de  $D$  sont plus élevées avec le modèle de Przybilla [PRZY02] qu'avec les autres modèles. L'ordre de grandeur est toutefois similaire, compris entre -200 MPa et -100 MPa, quel que soit le modèle élastique utilisé.

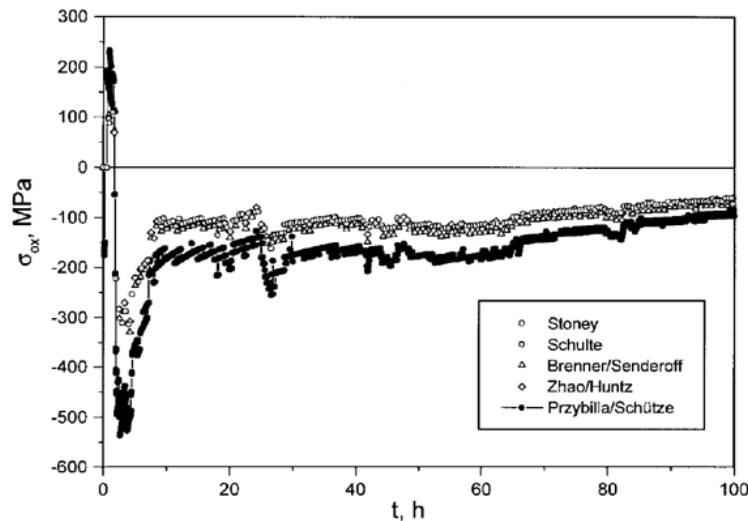


Figure 32 : comparaison des valeurs de contraintes  $\sigma_{ox}$  dans la couche d'oxyde entre les différents modèles élastiques existants après un essai de déflexion sur un échantillon de Ni oxydé sous air synthétique à 900°C [PRZY02].

Huntz *et al* [HUNT84] ont introduit le fait que chaque phase (oxyde et métal) possède son propre plan de « fibre neutre », alors qu'en général on ne considère qu'un plan de fibre neutre pour l'ensemble métal/oxyde. On peut rappeler que la fibre neutre est un lieu géométrique (plan) dans lequel le bilan des forces et des moments des forces est nul.

La Figure 33 représente l'état du système imaginaire considéré par Huntz *et al* [HUNT84] et repris notamment par Maharjan *et al* [MAHA11]. Sur les deux schémas de la Figure 33, le plan de fibre neutre de l'oxyde est situé dans l'oxyde ou hors de la couche d'oxyde, dans le milieu gazeux. Son origine est fixée en  $X_1$  sur l'axe unidirectionnel (OX), avec  $X=0$  à la surface libre du métal. Le plan de fibre neutre du métal est, quant à lui, situé dans le métal à 1/3 de la face protégée, son origine étant  $X_2$  sur l'axe (OX). L'échantillon métallique est supposé de longueur  $l$  (m) et d'épaisseur  $h_2$  (m). La couche d'oxyde qui croît en température sur la surface courbée est d'épaisseur  $h_1$  (m).

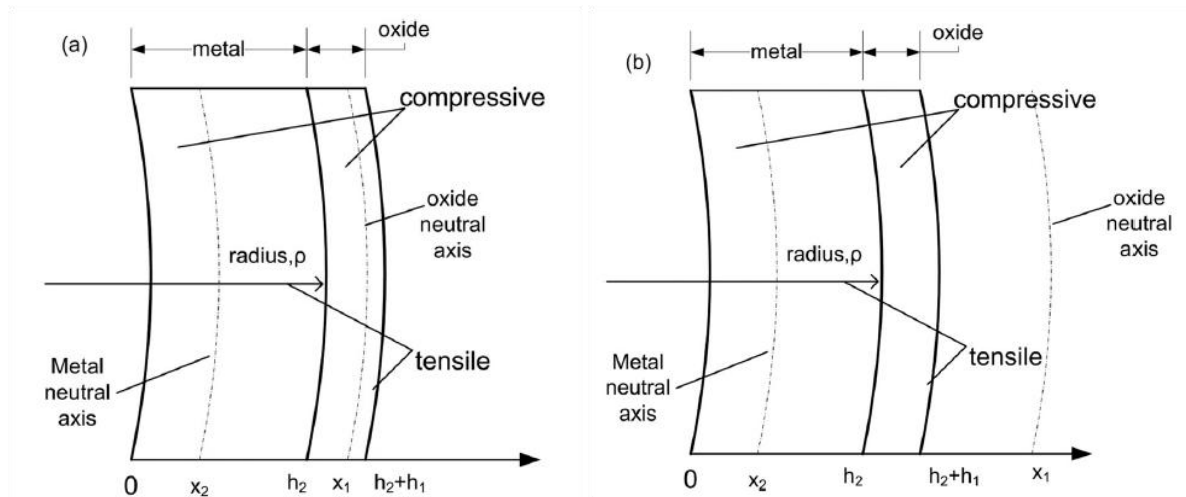


Figure 33 : schéma du système de coordonnées et sens de courbure d'un système métal/oxyde a) pour lequel l'axe de fibre neutre de l'oxyde est situé dans la couche d'oxyde, b) pour lequel l'axe de fibre neutre de l'oxyde est situé à l'extérieur de la couche d'oxyde [MAHA11].

Dans le modèle de Huntz *et al* [HUNT84], la courbure de la lame est engendrée par des contraintes de compression dans l'oxyde et des contraintes de tension dans le métal. Les déformations dans le métal ou l'oxyde sont liées à leur distance  $(X - X_n)$  de l'axe de fibre neutre. Elles sont successivement définies par :

$$\varepsilon_{ox} = \frac{X - X_1}{\rho - h_2 + X_1} \text{ pour } h_2 < X < (h_2 + h_1) \quad \text{Équation 30}$$

Et

$$\varepsilon_m = \frac{X - X_2}{\rho - h_2 + X_2} \text{ pour } 0 < X < h_2 \quad \text{Équation 31}$$

Dans les équations 30 et 31, le dénominateur donne respectivement le rayon de courbure de l'axe de la fibre neutre de l'oxyde et du métal.

Dans le cas où le système métal/oxyde subit des déformations élastiques et viscoplastiques, Huntz *et al* [HUNT02] ont relié le rayon de courbure de la lame au niveau de contrainte correspondant dans l'oxyde et le métal, tel que :

$$\sigma_{ox} = \pm \left| \frac{(-\dot{\rho})}{A_1} \frac{(X - X_1)}{(\rho - h_2 + X_1)^2} - \frac{D_{ox}}{A_1} \dot{h}_1(t) \right|^{\frac{1}{n_1}} \quad \text{Équation 32}$$

Et

$$\sigma_m = \left| \frac{(-\dot{\rho})}{A_2} \frac{(X - X_2)}{(\rho - h_2 + X_2)^2} \right|^{\frac{1}{n_2}} \quad \text{Équation 33}$$

Avec

- $n_1$  et  $n_2$  respectivement les indices de la loi de fluage de l'oxyde et du métal ;
- $A_1$  et  $A_2$  respectivement les constantes de fluage correspondant à l'oxyde et au métal ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ );
- $\dot{\rho}$ , l'évolution du rayon de courbure en fonction du temps ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ );



Si l'axe de la fibre neutre de l'oxyde se situe à l'extérieur de la couche, alors  $\sigma_{ox} < 0$  pour  $X < X_1$ . Si l'axe se situe dans la couche, alors  $\sigma_{ox} > 0$  pour  $X > X_1$ ,  $\sigma_{ox} = 0$  pour  $X = X_1$  et  $\sigma_{ox} < 0$  pour  $X < X_1$ . De même, si l'axe de la fibre neutre du métal se situe dans le métal,  $\sigma_m > 0$  pour  $X > X_2$ ,  $\sigma_m = 0$  pour  $X = X_2$  et  $\sigma_m < 0$  pour  $X < X_2$ .

Pour résoudre complètement ce modèle viscoplastique et pouvoir connaître la position de l'axe de la fibre neutre de l'oxyde au cours du temps, Huntz *et al* [HUNT02] se sont appuyés sur des simulations numériques par éléments finis.

### 1.7.2.2. Approches numériques

Du fait des limites liées aux méthodes analytiques (la résolution d'équations notamment), plusieurs méthodes numériques ont été développées [BERN87] [HUNT02] [PANI04] [PANI08] [PANI09] [MAHA12] [RUAN13] [GROSS13] [ZHAN14].

La simulation de la croissance d'une monocouche d'oxyde sur un substrat métallique a été largement traitée selon un comportement élastique ou viscoplastique sur des systèmes tels que :

- NiO/Ni, Ni-20Cr/NiO [VALL00] [HUNT02] [MAHA12] [RUAN13] [ZHAN14] ;
- ZrO<sub>2</sub>/Zr [PARI98] [BUSS08] [BARB08] ;
- FeCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [MAHA12] ;
- NiCr<sub>30</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [PANI09] [SIAB09] [TAO14] ;
- Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [PANI04] [PANI07] [PANI08] [GROS13].

Comme décrit dans les parties 1.5.3. et 1.5.7., les expressions des déformations de croissance et viscoplastiques comportent toutes les deux un paramètre inconnu, respectivement  $M_{ox}$  ( $m^{-1}$ ) qui dépend de la microstructure de la couche et la constante de fluage, nommée  $A_{ox}$  ( $Pa^{-1}.s^{-1}$ ) par la suite. Comme aucune donnée de la littérature ne fournit d'information sur les valeurs des deux paramètres  $M_{ox}$  et  $A_{ox}$ , ils sont donc supposés ajustables quel que soit le modèle numérique.

Dans le but d'évaluer ces paramètres, la comparaison des résultats de trois approches numériques [RUAN13] [PANI04] [GROS13] [MAHA12] est effectuée dans cette partie. Les résultats des trois approches sont systématiquement comparés aux résultats expérimentaux correspondants, sur le système Ni-20Cr/NiO après un essai d'oxydation à 900°C sous air [HUNT02].

Ruan *et al* [RUAN13] ont développé un modèle dans lequel les déformations totales dans le métal, dans l'oxyde et le paramètre  $M_{ox}$  ( $m^{-1}$ ) sont directement fonctions de la courbure  $\kappa$  ( $m^{-1}$ ) à chaque instant  $t$ . Ainsi, la détermination des valeurs de  $\kappa$  au cours du temps permet d'obtenir celles des grandeurs caractéristiques du système étudié lors d'un essai d'oxydation, comme l'illustre la Figure 34.

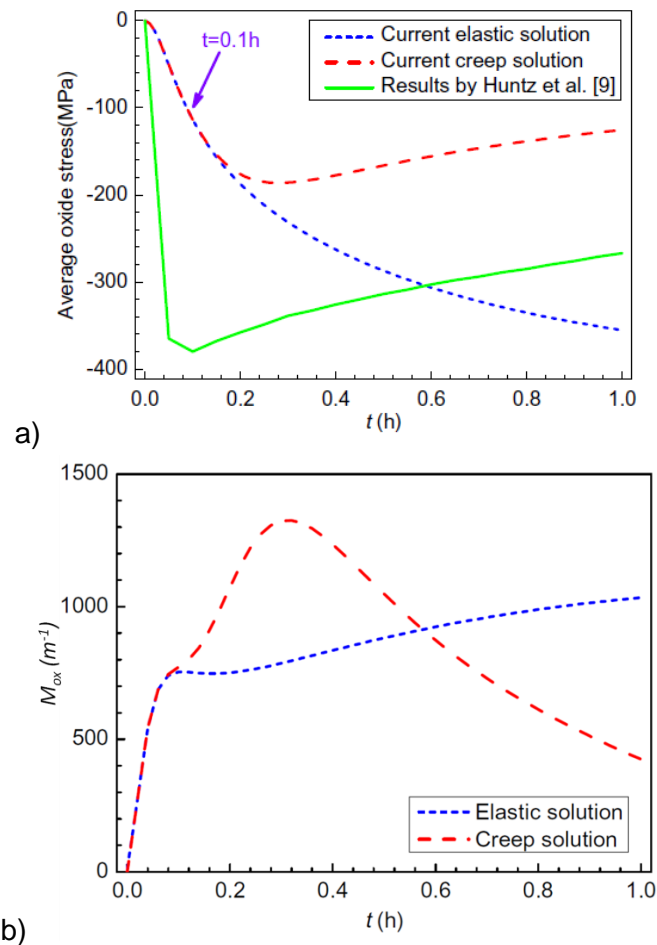


Figure 34 : a) comparaison entre l'évolution des contraintes moyennes dans la couche d'oxyde lors de l'oxydation d'un alliage Ni-20Cr à 900°C sous air avec un comportement élastique ou viscoplastique du système Ni-20Cr/NiO [RUAN13]. Les données expérimentales de Huntz et al. [HUNT02] sont représentées en vert clair. b) Evolution de la valeur de  $M_{ox}$  ( $m^{-1}$ ) en fonction du temps pour deux types de comportement du système métal/oxyde.

La Figure 34 a) montre que dans le cas de l'oxydation de l'alliage Ni-20Cr, la modélisation d'un comportement viscoplastique décrit mieux l'allure des résultats expérimentaux que la modélisation d'un comportement purement élastique. L'amplitude de la contrainte est cependant deux fois plus faible dans la modélisation que dans l'expérience.

Sur la Figure 34 b), dans le cas d'un comportement élastique,  $M_{ox}$  augmente linéairement de 0 à 750  $m^{-1}$  dans une première phase transitoire, puis progresse jusqu'à une valeur proche de 1000  $m^{-1}$  après 1 heure d'oxydation. Dans le cas d'un comportement viscoplastique, les variations de  $M_{ox}$  sont plus importantes après la phase transitoire. En effet,  $M_{ox}$  atteint un maximum de 1350  $m^{-1}$  après 0,3 heure puis sa valeur chute jusqu'à 400  $m^{-1}$  après 1 heure.

Panicaud *et al* [PANI04] [PANI07] [PANI08] [GROS13] ont proposé une méthodologie asymptotique suivie d'un processus d'optimisation, permettant également de modéliser les contraintes mécaniques dans les systèmes d'oxydes thermiques. Les auteurs utilisent la résolution d'un système d'équations différentielles capable de reproduire le comportement

mécanique de systèmes métal/oxyde, dans le cas d'une oxydation à croissance aussi bien externe qu'interne [PANI04] [GROS13].

Comme sur la Figure 34, la Figure 35 illustre la comparaison entre l'évolution des contraintes dans une couche de NiO obtenues expérimentalement et numériquement [GROS13]. La méthode d'ajustement par un processus d'optimisation décrit plus justement l'amplitude de la contrainte expérimentale que la méthode asymptotique mais cette dernière décrit mieux l'allure de la courbe expérimentale. Le couple de valeurs  $(M_{ox}, A_{ox})$  obtenu après 1 heure d'oxydation avec la méthode d'optimisation est le suivant :

$$M_{ox} = 1850 \text{ m}^{-1} \text{ et } A_{ox} = 3,01 \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

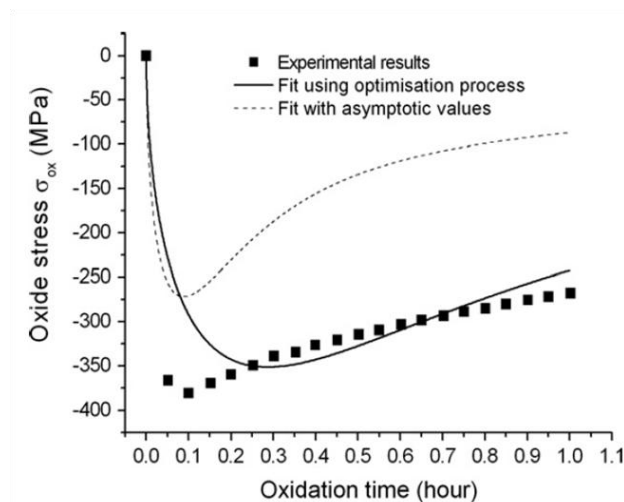


Figure 35 : évolution de la contrainte  $\sigma_{ox}$  (MPa) dans l'oxyde en fonction du temps [GROS13]. Comparaison entre les résultats expérimentaux de Huntz et al [HUNT02] et les simulations numériques correspondantes dans le cas de l'oxydation d'un alliage Ni-20Cr à 900°C sous air.

Grosseau-Poussard et al [GROS13] remarquent que la valeur de  $M_{ox}$  est différente pour chaque système métal/oxyde étudié, ce qui est en accord avec le fait que ce paramètre dépend de la température et de la microstructure de la couche d'oxyde qui se forme (l'inverse de  $M_{ox}$  correspond à une longueur caractéristique).

Maharjan et al [MAHA12] utilisent le modèle analytique développé par Huntz et al [HUNT02] (partie 1.7.2.1 précédente) pour décrire l'évolution des contraintes dans un système métal/oxyde ayant un comportement viscoplastique.

La Figure 36 illustre une troisième approche numérique de l'évolution des contraintes dans l'oxyde NiO après oxydation d'un alliage Ni-20Cr à 900°C sous air. Dans l'étude de Maharjan et al [MAHA12], toutes les courbes numériques ont la même allure que la courbe expérimentale. De plus, la courbe numérique la plus proche de la courbe expérimentale a une valeur de  $M_{ox}$  égale à  $5000 \text{ m}^{-1}$ .

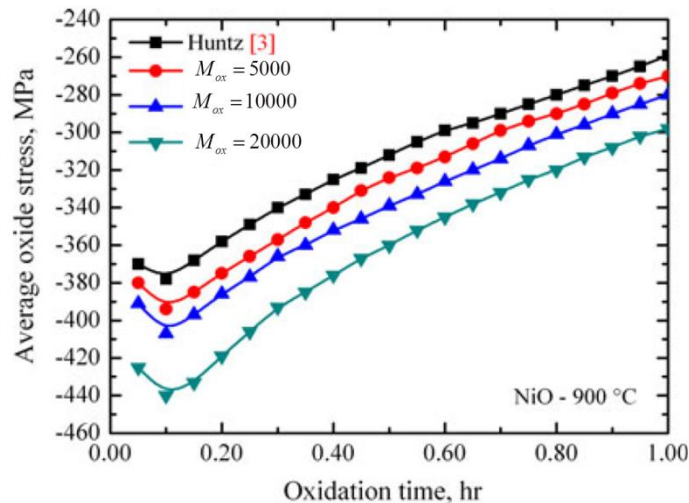


Figure 36 : évolution des contraintes moyennes dans la couche d'oxyde formée après oxydation d'un alliage Ni-20Cr à 900°C sous air, avec différentes valeurs du paramètre  $M_{ox}$  [MAHA12]. Les données expérimentales de Huntz et al [HUNT02] sont représentées en noir.

Les Figure 34, Figure 35 et Figure 36 montrent que différentes approches numériques sont possibles pour déterminer l'état de contrainte d'un système métal/oxyde lors d'un essai d'oxydation. Toutefois, les valeurs du couple  $(M_{ox}, A_{ox})$  peuvent différer d'une méthode à l'autre. En effet, le paramètre  $M_{ox}$  varie de  $400 m^{-1}$  à  $5000 m^{-1}$  pour l'étude du système Ni-20Cr/NiO à 900°C ayant un comportement viscoplastique. Il apparaît donc important de considérer avant tout les deux paramètres  $M_{ox}$  et  $A_{ox}$  comme des paramètres phénoménologiques, dont la valeur ne peut être déterminée que par ajustement d'un modèle sur une courbe expérimentale de déflexion ou des points de mesure de contraintes obtenus par DRX ou spectroscopie Raman.

Panicaud [PANI04] a également modélisé l'évolution des contraintes dans le système Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sous air à 400°C, comme illustré sur la Figure 37. Comme pour le système NiO/Ni (Figure 35), la méthode d'ajustement par un processus d'optimisation décrit plus justement l'amplitude de la contrainte expérimentale que la méthode asymptotique. Le couple de valeurs  $(M_{ox}, A_{ox})$  de la magnétite obtenu après 9 heures d'oxydation avec la méthode d'optimisation est le suivant [GROS13] :

$$M_{ox} = 1800 m^{-1} \text{ et } A_{ox} = 6,72 \cdot 10^{-16} Pa^{-1} \cdot s^{-1}$$

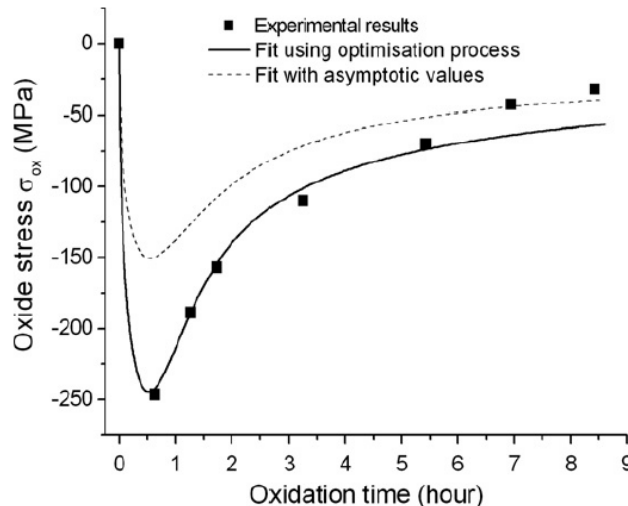


Figure 37 : évolution des contraintes dans la couche de magnétite lors de l'oxydation du fer sous air à 400°C. Comparaison entre les données expérimentales et différentes méthodes numériques [PANI04] [GROS13].

Plusieurs approches [HUNT02] [PANI04] [MAHA12] [RUAN13] [GROSS13] [ZHAN14] sont actuellement possibles pour modéliser l'évolution des contraintes dans un système métal/oxyde. Cependant, à notre connaissance, la comparaison entre des données expérimentales et numériques n'a fait l'objet d'aucune étude dans le cas de la croissance d'une multicouche d'oxyde ou sur un spinelle Fe-Cr.

## 1.8. Conclusions générales

En conclusion, l'oxydation d'aciers Fe-9Cr entre 500°C et 700°C en environnement vapeur d'eau mène à la formation d'une couche d'oxyde duplex spinelle Fe-Cr/magnétite ou triplex (avec la présence d'une couche d'hématite en surface) et un rapport d'épaisseurs de couches externes et internes constant.

La cinétique d'oxydation des alliages Fe-9Cr est parabolique, de  $k_p$  compris entre  $7.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $3.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 550°C. L'influence de la teneur en hydrogène et de la pression partielle en vapeur d'eau sur la nature, structure et cinétique de croissance de la couche d'oxyde ne sont actuellement pas établies.

Plusieurs mécanismes existent dans la littérature pour expliquer le comportement en corrosion des alliages Fe-Cr en environnement eau ou vapeur d'eau. Dans la plus grande partie des cas, le transport des cations s'effectue sous forme ionique à travers le réseau de l'oxyde ou via les joints de grain.

Par ailleurs, il a été observé que l'endommagement partiel ou total de la couche d'oxyde apparaît systématiquement lors de l'oxydation d'aciers Fe-9Cr en environnement vapeur d'eau. Les principaux modes d'endommagement de la couche sont la fissuration ou le cloquage, suivis d'un écaillage de la couche. Selon les études, la localisation de la zone d'écaillage de la couche d'oxyde est observée à l'interface métal/spinelle Fe-Cr, à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite ou dans la couche externe.

Différentes sources de déformations peuvent engendrer des contraintes dans le système métal/oxyde lors de la croissance de l'oxyde. Ces sources de déformation peuvent être

d'origine thermique, élastique, viscoplastique, chimique ou liées à la croissance de l'oxyde. Elles peuvent apparaître à la fois lors de la rampe en température, lors du palier isotherme ou lors du refroidissement.

Plusieurs techniques expérimentales existent (Raman, DRX, déflexion, EA) afin de caractériser mécaniquement les propriétés d'un système métal/oxyde lors d'un essai d'oxydation à haute température. De plus, le recours supplémentaire à une approche analytique et/ou numérique permet de mieux appréhender l'ensemble des phénomènes à l'origine de l'endommagement des systèmes métal/oxyde soumis à des sollicitations thermiques ou mécaniques.

Dans ce contexte, nous étudierons le comportement en oxydation de l'alliage T91 sous différents environnements vapeur d'eau à 550°C (Chapitre 2). Les résultats des essais d'oxydation nous amèneront à nous intéresser à l'étude des mécanismes d'endommagement et d'écaillage de la couche d'oxyde (Chapitre 3). Des essais expérimentaux de déflexion d'une lame mince asymétrique d'alliage T91 (Chapitre 4) seront réalisés et les résultats seront comparés à un modèle numérique simulant la croissance d'une multicouche d'oxyde lors de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau (Chapitre 5).

## CHAPITRE 2 : Expériences d'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar-D<sub>2</sub>O à 550°C

---

## 2.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de caractériser le comportement en oxydation de l'alliage Fe-9Cr T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C. Les expériences réalisées ont principalement pour but :

- de caractériser les oxydes formés lors de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C ;
- d'obtenir une cinétique de croissance de la couche d'oxyde : en milieu vapeur d'eau pure et sous différents environnements de type Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, afin d'identifier l'impact de la teneur en hydrogène et en vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation.

Deux types d'expérimentations sont réalisés en milieu vapeur d'eau à 550°C, sur deux installations :

- en four tubulaire sous un flux de vapeur d'eau pure, dans une installation spécifique nommée VAPOX ;
- en thermobalance, sous différentes atmosphères humides Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, l'utilisation de l'eau lourde permettant d'aider à l'interprétation des analyses issues des caractérisations des couches formées.

Nous présenterons dans un premier temps le matériau utilisé et les conditions expérimentales liées aux spécificités des deux installations. La nature et la structure de la couche d'oxyde formée seront ensuite finement analysées et discutées. Dans un second temps, les cinétiques de croissance déterminées à partir de mesures en ATG seront présentées et l'influence des pressions partielles en oxygène, hydrogène et vapeur d'eau sur la cinétique seront discutées. Enfin, nous tenterons d'évaluer quantitativement l'adéquation entre le modèle de l'« espace disponible » présenté dans le Chapitre 1 et les cinétiques de croissance mesurées lors de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C. Nous comparerons les résultats de la simulation aux résultats expérimentaux.

## 2.2. Matériau étudié et conditions expérimentales

### 2.2.1. Matériau étudié

#### 2.2.1.1. *Composition*

La dénomination standard de l'acier Fe-9Cr martensitique utilisé pour ces essais est UNS K90901 et sa dénomination commerciale est T91. La composition chimique de l'acier T91 est donnée dans le Tableau 3. Les échantillons d'alliage T91 bruts d'usinage sont des plaquettes de dimensions 30 x 10 x 1 mm<sup>3</sup>. Avant usinage, les échantillons subissent un traitement thermique : un maintien sous vide à 1040°C pendant 1 heure suivi d'une trempe à 760°C, température maintenue également pendant 1 heure.

| Elément              | C     | Mn    | P    | S     | Si    | Cu   | Ni    | Cr    | Mo    | Al    | Nb    | V     | Ti    | N     | Fe  |
|----------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| Composition (masse%) | 0,097 | 0,386 | 0,02 | 0,001 | 0,228 | 0,08 | 0,115 | 8,873 | 0,871 | 0,009 | 0,077 | 0,195 | 0,003 | 0,044 | bal |

Tableau 3 : composition chimique des échantillons d'alliage T91 donnée par le fabricant et utilisée dans le cadre de cette étude.



### 2.2.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons subissent tous un polissage mécanique jusqu'au papier SiC 1200 avant les essais d'oxydation. L'objectif de ce polissage est à la fois d'obtenir une surface d'échantillon reproductible et un état de surface qui se rapproche des conditions industrielles. Les échantillons sont tous dégraissés par ultrasons dans un bain mixte d'acétone/éthanol après polissage et avant les essais d'oxydation.

L'un des objectifs des essais par analyse thermogravimétrique (ATG) est de pouvoir comparer les résultats des cinétiques de croissance et les analyses de la couche d'oxyde en oxydation classique à ceux des essais de déflexion (Chapitre 5). Aussi, afin d'utiliser les échantillons de même épaisseur que ceux de déflexion, les échantillons destinés à l'ATG sont polis jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 200 µm. Ils sont polis au papier 1200 pour obtenir l'état de surface désiré.

Les échantillons introduits dans la thermobalance sont finalement de dimensions 30 x 10 x 0,2 mm<sup>3</sup>. Leur état de surface est identique à celui des échantillons utilisés lors des essais réalisés dans l'installation VAPOX.

### 2.2.2. Conditions expérimentales

#### 2.2.2.1. Essais d'oxydation dans VAPOX

Une expérience longue durée a été réalisée en four horizontal, en milieu vapeur d'eau pure et jusqu'à 1704 heures d'oxydation, dans l'installation VAPOX (VAPour Oxidation) schématisée sur la Figure 38. L'installation VAPOX est une boucle dans laquelle la vapeur d'eau pure circule à une pression de 1 bar. Cette installation est composée d'un flacon bouilleur (flacon n°1) qui, chauffé, produit de la vapeur d'eau pure. Celle-ci circule dans un réacteur en quartz et traverse le four tubulaire à 550°C. La vapeur d'eau est ensuite récupérée en sortie de four sous forme d'eau liquide dans un flacon récupérateur (flacon n°2) via un réfrigérant. Un système de pompe (anti-retour) transfère l'eau du flacon n°2 au flacon n°1. Le débit de vapeur d'eau est estimé à environ 195 ml/h, ce qui correspond à une vitesse de 0,05 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> de vapeur d'eau. Cette valeur est évaluée avant les essais dans des conditions identiques, en mesurant le niveau d'eau dans le flacon n°1 puis dans le flacon n°2 après condensation de la vapeur d'eau via le réfrigérant, dans un laps de temps donné.

Les échantillons sont positionnés deux par deux sur trois porte-échantillons dans la zone isotherme du four. Une sonde à oxygène (Setnag®) permet de mesurer *in-situ* en continu la pression partielle en oxygène dans la zone isotherme. Le principe de fonctionnement de la sonde à oxygène est présenté en Annexe 5. La pression partielle en oxygène varie de 1.10<sup>-5</sup> à 6.10<sup>-5</sup> bar durant les essais d'oxydation.

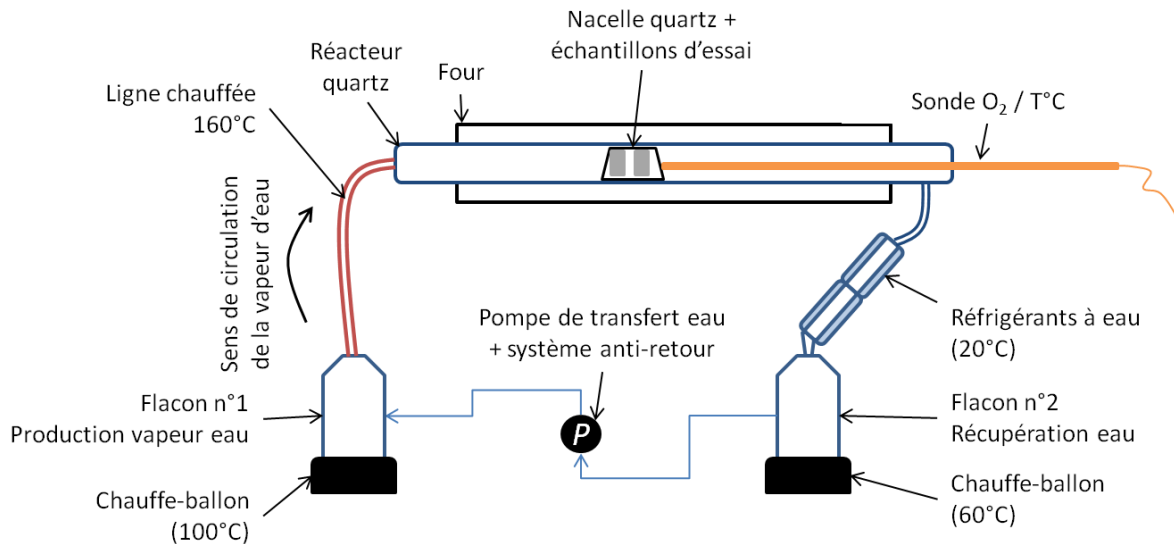


Figure 38 : schéma de l'installation VAPOX dans laquelle sont réalisés les essais d'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau pure à 550°C.

Le gradient de température est mesuré dans la zone isotherme du four et la position de chacun des porte-échantillons est notée. La température varie de 555°C à 561°C dans toute la zone isotherme, avec une température moyenne de 557°C. Dans le cadre de notre étude, les durées d'oxydations sont les suivantes : 48, 97, 236, 287, 300, 600, 1035 et 1704 heures. Pour placer et retirer les échantillons du four, on ouvre celui-ci sous vapeur d'eau pure sans faire chuter la température, puis l'un des 3 porte-échantillons est retiré avant de refermer le four. Le refroidissement des échantillons s'effectue par une trempe à l'air. Cette procédure a été choisie pour éviter le cyclage thermique (faire chuter la température lors de chaque retrait) des autres échantillons présents dans le four mais l'air du laboratoire peut toutefois rentrer dans le four à chaque retrait d'échantillons.

#### 2.2.2.2. Essais d'oxydation par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les essais d'oxydation par ATG ont été réalisés à 550°C sous différentes atmosphères humides composé d'un mélange Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> dans la thermobalance symétrique (SETARAM®) représentée sur la Figure 39. La thermobalance est constituée de deux fours dans lesquels sont suspendus (par des crochets jusqu'au fléau) deux échantillons : d'un côté l'échantillon à oxyder et de l'autre un échantillon de référence en Pt, dont la géométrie est proche de celle de l'échantillon d'acier T91. La thermobalance symétrique permet d'obtenir une grande précision de mesure (au microgramme près) et de limiter les effets parasites sur la mesure de variation de masse (courants de convection, poussée d'Archimède).

Pour alimenter la thermobalance en vapeur d'eau, nous utilisons un générateur d'humidité de type WETSYS® qui permet d'humidifier le gaz vecteur (Ar) qui circule de manière contrôlée via des débitmètres massiques. Le principe de fonctionnement du WETSYS® est détaillé en Annexe 6. Le réservoir de vapeur est rempli d'eau lourde (pure à 99,9%) provenant de la société Euriso-top®. Ainsi, l'hydrogène de la vapeur d'eau est remplacé par du deutérium. Le débit de gaz humide dans la thermobalance est fixé à 25 ml/min (ou 1,5 l/h)

pour chaque four. La rampe en température s'effectue sous gaz sec (Ar ou Ar+H<sub>2</sub>) selon l'essai, l'humidité est ensuite enclenchée une fois que le palier isotherme est atteint à 550°C.

Afin de connaître le type d'écoulement auquel est soumis l'échantillon, le nombre de Reynolds  $R_{e,tube}$  est calculé en Annexe 7. Une valeur de  $R_{e,tube}$  égale à 366 est obtenue, valeur très inférieure à la limite ( $R_e = 2000$ ) entre un écoulement laminaire et un écoulement turbulent. Nous pouvons en déduire que l'écoulement est laminaire au voisinage de l'échantillon.

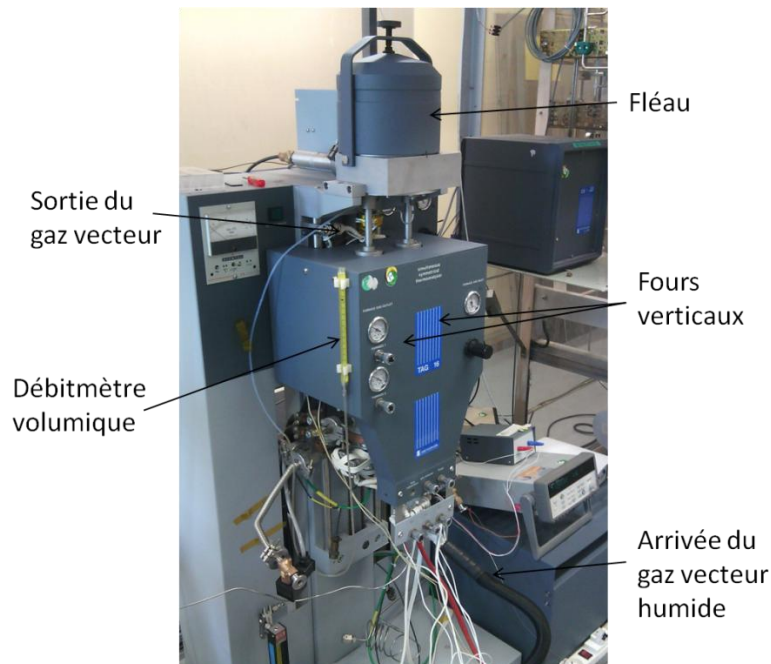
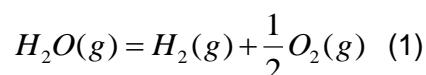


Figure 39 : vue extérieure de la thermobalance symétrique SETARAM® utilisée lors de cette étude pour l'ensemble des essais d'oxydation de l'acier T91 sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

Afin d'étudier l'influence de la pression partielle en hydrogène  $P_{H_2}$  (bar), en oxygène  $P_{O_2}$  (bar) et en vapeur d'eau  $P_{H_2O}$  (bar) sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, la teneur en hydrogène et en deutérium dans le gaz vecteur (Ar) est contrôlée pour l'ensemble des essais réalisés en thermobalance. Pour cela, des bouteilles de gaz Ar (pureté 6.0) avec différentes teneurs en hydrogène sont utilisées.

La pression partielle en oxygène théorique correspondante pour chacun des essais réalisés peut être calculée à l'aide des données thermodynamiques.

L'équation de la réaction d'équilibre à l'intérieur du four est la suivante :



Nous en déduisons l'expression de  $P_{O_2}$  en fonction de  $P_{H_2}$  et  $P_{H_2O}$  pour chaque essai :

$$P_{O_2} = \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 \exp \left( \frac{-\Delta H_f}{RT} + \frac{\Delta S_f}{R} \right)^2 \quad \text{Équation 34}$$

Avec

- $\Delta H_f$ , l'enthalpie de formation de la réaction (1) ( $J.mol^{-1}$ ),
- $\Delta S_f$ , l'entropie de formation de la réaction (1) ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ).

D'après la base de données du logiciel HSC [JANA85], l'enthalpie libre  $\Delta G_{f,H_2O}^\circ$  de la réaction (1) peut être calculée en fonction de la température. L'enthalpie libre de la réaction (1) est donnée par :

$$\Delta G_{f,H_2O}^\circ (kJ / mol) = -246,5 + 0,53T \quad \text{Équation 35}$$

Le Tableau 4 recense l'ensemble des conditions des essais d'oxydation effectués par ATG à 550°C. Pour tous les essais réalisés, la pression partielle d'oxygène,  $P_{O_2}$  du Tableau 4 est celle que nous avons calculée à partir de la réaction (1) et des conditions expérimentales.

Les paramètres identiques à tous les essais sont les suivants :

- débit de gaz vecteur par four : 25 ml.min<sup>-1</sup> soit 0.41 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>;
- rampe de montée en température : 10°C.min<sup>-1</sup> ;
- température du palier : 550°C ;
- refroidissement : inertie du four.

| Environnement gazeux     | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O (1) | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 100 ppm vol. H <sub>2</sub> (2) | Ar + 8% vol. D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> (3) | Ar + 4%vol. D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> (4) | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 4%vol. H <sub>2</sub> (5) |
|--------------------------|----------------------------------|--|---|--|--|
| $P_{D_2O} (bar)$         | 0,08                             | 0,08   | 0,08  | 0,04   | 0,08   |
| $P_{H_2} (bar)$          | $4,4.10^{-16}$                   | 0,0001   | 0,01  | 0,01   | 0,04   |
| $P_{O_2} (bar)$ calculée | $2,2.10^{-16}$                   | $2,1.10^{-20}$   | $2,17.10^{-25}$   | $5,43.10^{-25}$  | $1,36.10^{-25}$  |
| Durée d'oxydation (h)    | 235                              | 330  | 280   | 327  | 190  |

Tableau 4 : ensemble des conditions des essais d'oxydation réalisés en thermobalance lors de cette étude.

La pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$  théorique varie selon les essais de  $1,36.10^{-25} bar$  à  $2,2.10^{-16} bar$ .

### 2.2.2.3. Stabilité des oxydes

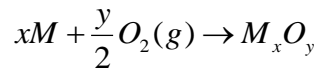
Afin de caractériser les oxydes pouvant se former lors de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau, il est nécessaire de déterminer quels oxydes sont susceptibles de se former dans les conditions des essais réalisés dans VAPOX ou en thermobalance. Nous avons ainsi réalisé une étude thermodynamique menant au calcul du diagramme d'Ellingham,

présenté sur la Figure 40. Ce diagramme présente la stabilité des oxydes de fer en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène dans le milieu gazeux.

Le calcul du diagramme d'Ellingham est détaillé dans le Tableau 5 suivant.

### Construction du diagramme d'Ellingham

L'activité en oxygène en équilibre avec la formation des oxydes  $M_xO_y$  présentés sur le diagramme d'Ellingham de la Figure 40 est obtenue par la relation suivante :



soit

$$RT \ln(a_{O_2}) = \Delta G_f^\circ(M_xO_y) - 2 \frac{x}{y} RT \ln(a_M) \quad \text{Équation 36}$$

Les activités de Fe et Cr sont prises égales à 1 sauf pour l'équilibre  $Fe / Fe_{3-x}Cr_xO_4$ .

Les enthalpies libres standard de formation des oxydes sont données par la littérature [JANA85] [BARI89] [CHIV04] :

$$\Delta G_{f,Al_2O_3}^\circ (kJ / mol) = -1618 + 0.157T \quad \text{Équation 37}$$

$$\Delta G_{f,SiO_2}^\circ (kJ / mol) = -878 + 0.102T \quad \text{Équation 38}$$

$$\Delta G_{f,Cr_2O_3}^\circ (kJ / mol) = -1076 + 203T \quad \text{Équation 39}$$

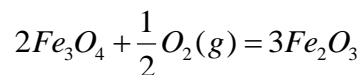
$$\Delta G_{f,FeO}^\circ (kJ / mol) = -537,1 + 0.129T \quad \text{Équation 40}$$

$$\Delta G_{f,FeCr_2O_4}^\circ (kJ / mol) = -1441 + 0.333T \quad \text{Équation 41}$$

$$\Delta G_{f,Fe_3O_4}^\circ (kJ / mol) = -1174 + 0.455T \quad \text{Équation 42}$$

$$\Delta G_{f,Fe_2O_3}^\circ (kJ / mol) = -852 + 0.33T \quad \text{Équation 43}$$

De plus, l'équilibre thermodynamique entre  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  est défini par la relation :



L'enthalpie libre standard de cette réaction s'écrit :

$$\Delta G_{r,Fe_2O_3}^\circ = 3\Delta G_{f,Fe_2O_3}^\circ - 2\Delta G_{f,Fe_3O_4}^\circ \quad \text{Équation 44}$$

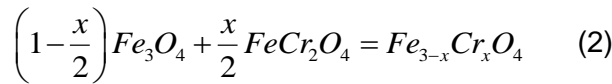
Nous pouvons écrire :

$$a_{O_2}^{Fe_3O_4/Fe_2O_3} = \exp\left(\frac{2\Delta G_{r,Fe_2O_3}^\circ}{RT}\right) \quad \text{Équation 45}$$

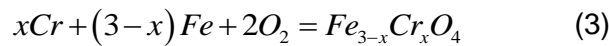
A 557°C, dans le cas des essais en milieu vapeur d'eau pure, la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$  d'équilibre entre  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  est :

$$P_{O_2}^{Fe_3O_4/Fe_2O_3} = 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ bar}$$

Concernant l'équilibre  $Fe / Fe_{3-x}Cr_xO_4$ , nous considérons dans un premier temps les équilibres suivants :



Et



L'équilibre de la réaction (2) conduit à l'égalité :

$$\begin{aligned} \Delta G_{f, Fe_{3-x}Cr_xO_4}^\circ + RT \ln a_{Fe_{3-x}Cr_xO_4} &= \frac{x}{2} \Delta G_{f, FeCr_2O_4}^\circ \\ &+ \left(1 - \frac{x}{2}\right) \Delta G_{f, Fe_3O_4}^\circ + RT \left( \frac{x}{2} \ln a_{FeCr_2O_4} + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \ln a_{Fe_3O_4} \right) \end{aligned}$$

Équation 46

Avec respectivement :

- $\Delta G_{f, Fe_{3-x}Cr_xO_4}^\circ$ ,  $\Delta G_{f, FeCr_2O_4}^\circ$  et  $\Delta G_{f, Fe_3O_4}^\circ$  les enthalpies libres standards de formation de  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ ,  $FeCr_2O_4$  et  $Fe_3O_4$  (J.mol<sup>-1</sup>),
- $a_{Fe_{3-x}Cr_xO_4}$ ,  $a_{FeCr_2O_4}$  et  $a_{Fe_3O_4}$  les activités de  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ ,  $FeCr_2O_4$  et  $Fe_3O_4$ .

L'activité de  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$  est prise égale à 1 et les activités respectives de  $FeCr_2O_4$  et  $Fe_3O_4$  sont prises égales à leurs fractions molaires  $\left(\frac{x}{2}\right)$  et  $\left(1 - \frac{x}{2}\right)$ .

L'équation 46 peut alors s'écrire :

$$\Delta G_{f, Fe_{3-x}Cr_xO_4}^\circ = \frac{x}{2} \Delta G_{f, FeCr_2O_4}^\circ + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \Delta G_{f, Fe_3O_4}^\circ + RT \left( \frac{x}{2} \ln \left(\frac{x}{2}\right) + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{x}{2}\right) \right)$$

Équation 47

L'équilibre de la seconde réaction permet de calculer l'activité en oxygène nécessaire pour que le spinelle se forme en fonction des activités des différents constituants :

$$a_{O_2} = a_{Fe}^{-(3-x)/2} a_{Cr}^{-x/2} \exp \left( \frac{\Delta G_{f, Fe_{3-x}Cr_xO_4}^\circ}{2RT} \right) \quad \text{Équation 48}$$

Soit

$$a_{O_2}^{Fe/Fe_{3-x}Cr_xO_4} = a_{Fe}^{-(3-x)/2} a_{Cr}^{-x/2} \exp \left( \frac{\frac{x}{2} \Delta G_{f, FeCr_2O_4}^\circ + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \Delta G_{f, Fe_3O_4}^\circ}{RT} + \frac{x}{2} \ln \left(\frac{x}{2}\right) + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{x}{2}\right) \right)$$

Équation 49

Les activités de Fe et Cr sont telles que  $a_{Fe} = a_{Cr} = 0,95$ .

En considérant les données de la littérature sur la stœchiométrie moyenne du spinelle Fe-Cr **[MART05]** (partie 1.3.1 du Chapitre 1) à 557°C, le calcul de la pression partielle d'équilibre entre  $Fe$  et  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$  donne :

- pour  $x = 0,3$  :

|                    |  |
|--------------------|--|
|                    | $P_{O_2}^{Fe/Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4} = 1,5 \cdot 10^{-27} \text{ bar}$  |
| - pour $x = 0,6$ : | $P_{O_2}^{Fe/Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4} = 2,48 \cdot 10^{-29} \text{ bar}$ |
| - pour $x = 1,1$ : | $P_{O_2}^{Fe/Fe_{1,9}Cr_{1,1}O_4} = 5 \cdot 10^{-31} \text{ bar}$    |

Tableau 5 : calcul thermodynamique menant à la détermination de l'enthalpie de formation des oxydes de fer et à celle de l'activité en oxygène nécessaire à la formation de ces oxydes.

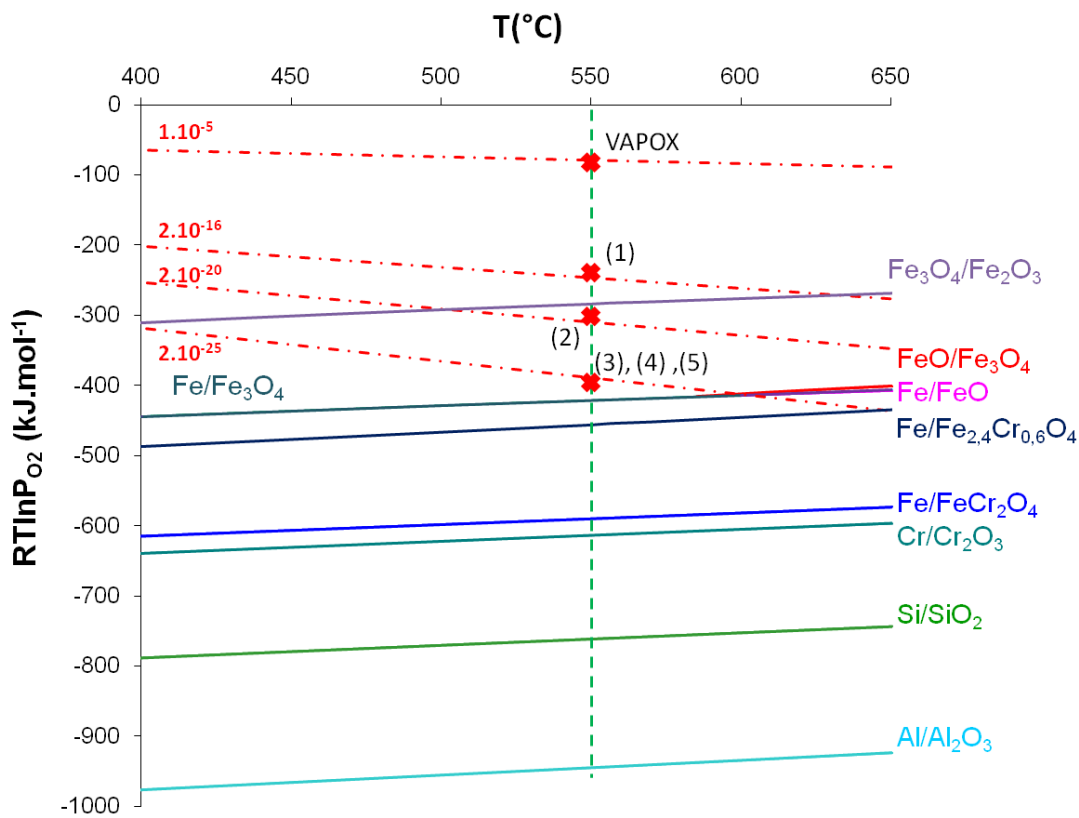


Figure 40 : diagramme de stabilité des oxydes et lignes d'iso-pression (en rouge pointillé) pour chaque essai d'oxydation en environnement vapeur d'eau.

Le diagramme d'Ellingham de la Figure 40 montre que les oxydes de fer comme la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, les spinelles Fe-Cr de type FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou Fe<sub>2,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>O<sub>4</sub>, l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou encore l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont susceptibles de se former lors des essais en milieu vapeur d'eau pure dans VAPOX. Pour les essais en thermobalance, l'équilibre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est atteint pour une pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$  égale à  $1,4 \cdot 10^{-18} \text{ bar}$ , valeur plus élevée que l'ensemble des valeurs de  $P_{O_2}$  théoriques calculées dans le Tableau 4, hormis pour l'essai 1 sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O. Nous pouvons en conclure que s'il n'y a pas d'entrée d'air dans la thermobalance, l'hématite ne peut se former que pour ce dernier essai.

### 2.2.3. Techniques de caractérisation

Après chaque essai d'oxydation, les échantillons sont systématiquement pesés, découpés, enrobés et polis. La couche d'oxyde formée à la surface de l'acier T91 est ensuite caractérisée par plusieurs techniques d'analyses :

- la microscopie optique (MO) ;
- la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse EDX ;
- la microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ;
- la spectroscopie Raman ;
- la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL).

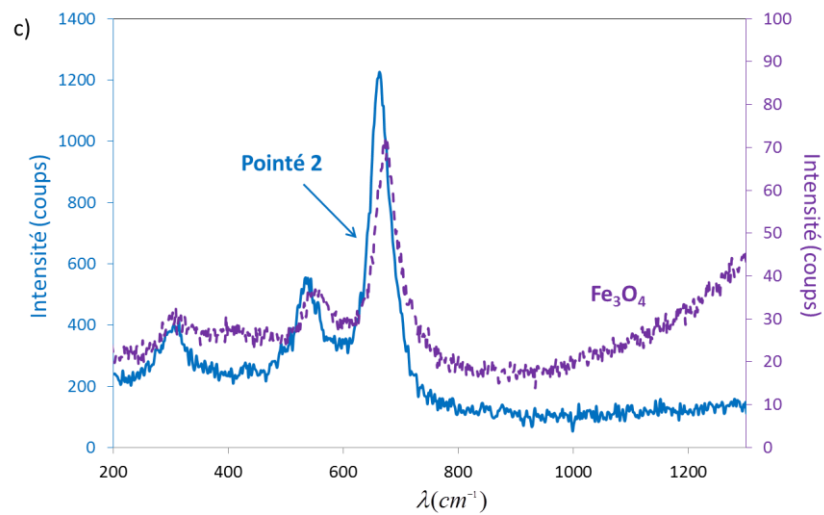
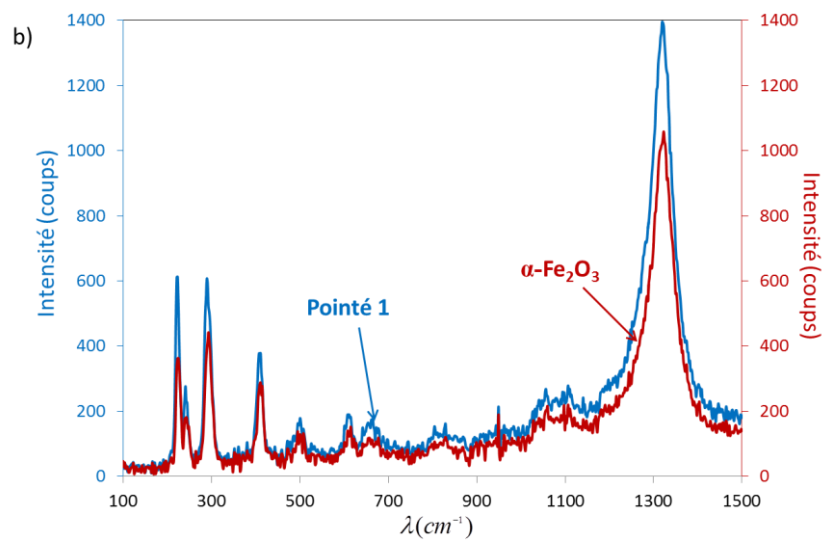
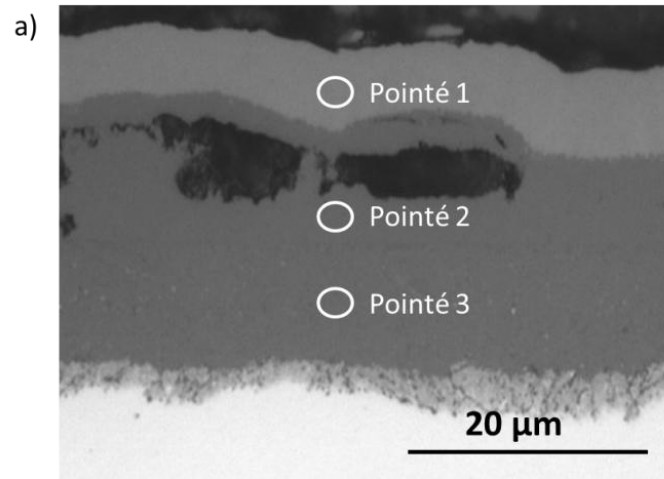
Le principe de fonctionnement de chacune des techniques de caractérisation est présenté en Annexe 4.

## 2.3. **Nature et structure de la couche après oxydation du T91 en milieu vapeur d'eau**

### 2.3.1. Essais d'oxydation dans l'installation VAPOX

La Figure 41 illustre une observation en coupe au microscope optique de la couche d'oxyde formée après 1704 heures d'oxydation dans VAPOX et les trois spectres correspondants aux pointés Raman effectués dans chacune des strates d'oxydes. Les spectres des pointés expérimentaux sont comparés aux spectres étalons des oxydes de fer pouvant se former dans ces conditions. D'après la Figure 41, la couche externe est une couche d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la couche du milieu est de la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la couche interne est un oxyde de type magnétite. Les spectres Raman de la Figure 41 d) et de la Figure 41 e) révèlent que la stœchiométrie de la couche interne de structure magnétite est du type Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> avec  $0 < x < 1,6$ . En revanche, cette strate interne ne peut pas être un spinelle du type FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comme le montre la Figure 41 d) qui compare le spectre expérimental Raman à la référence de la phase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.





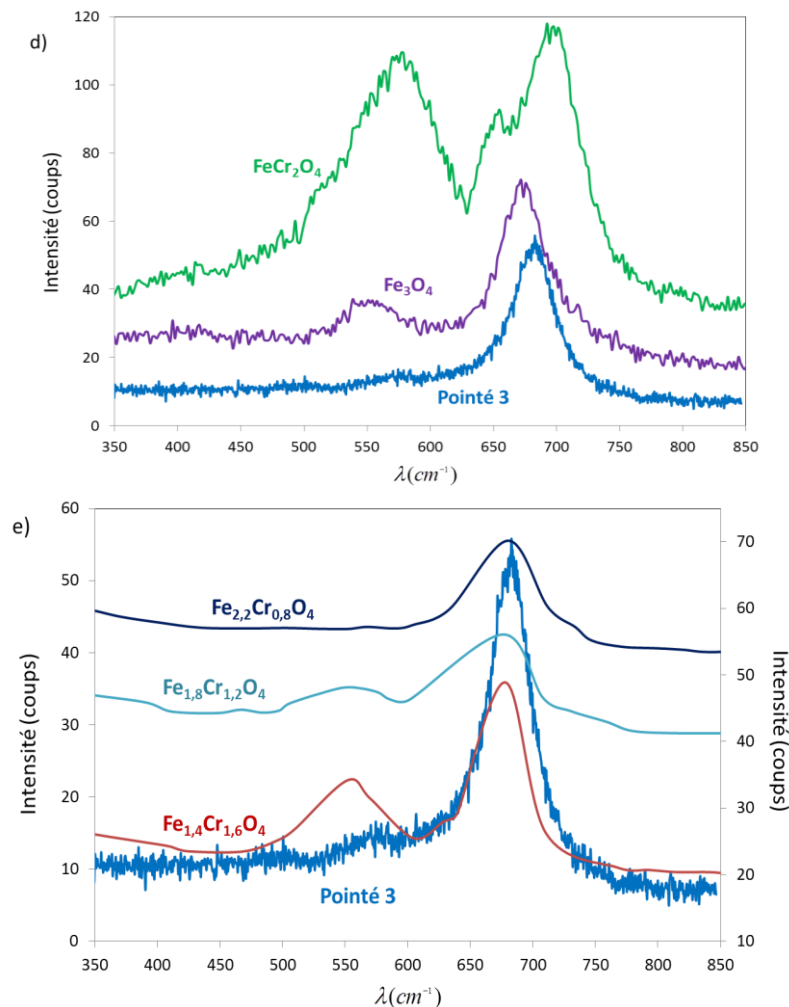


Figure 41 : a) observation en coupe au MO de la couche d'oxyde formée après 1704 heures d'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau pure à 557°C, b) spectre Raman du Pointé 1 et spectre Raman de l'hématite, c) spectre Raman du Pointé 2 et spectre Raman de la magnétite, d) spectre Raman du Pointé 3 et spectres Raman du spinelle Fe-Cr FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de la magnétite, e) spectre Raman du Pointé 3 et spectres Raman des spinelles Fe<sub>2,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>1,8</sub>Cr<sub>1,2</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>1,4</sub>Cr<sub>1,6</sub>O<sub>4</sub>.

La Figure 42 illustre deux images obtenues au MEB de la morphologie de surface de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage T91 après oxydation en milieu vapeur d'eau pure à 557°C. Des « whiskers » sont visibles sur chacune des deux observations. Cette morphologie est souvent reportée dans la littérature comme caractéristique de l'hématite. Aucune évolution particulière de la microstructure de surface n'a été observée avec le temps.

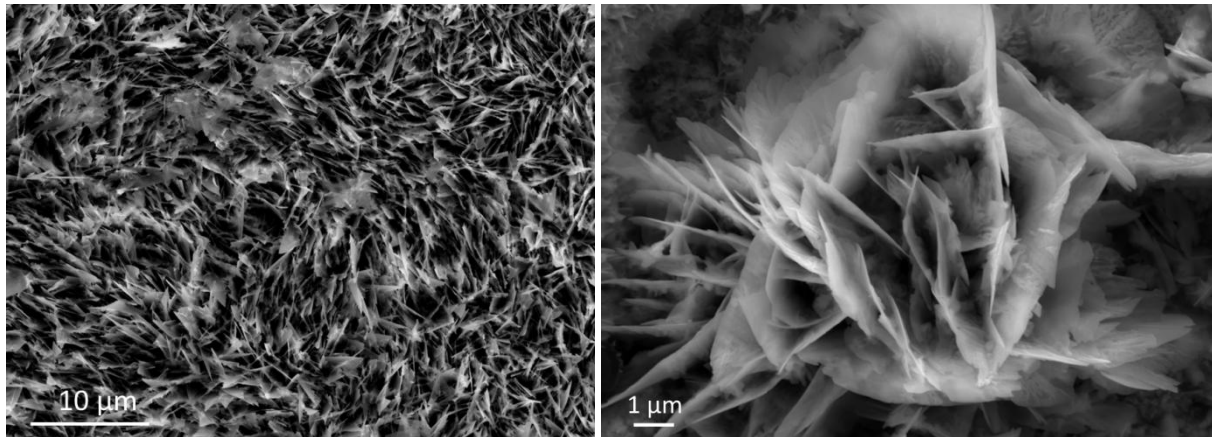
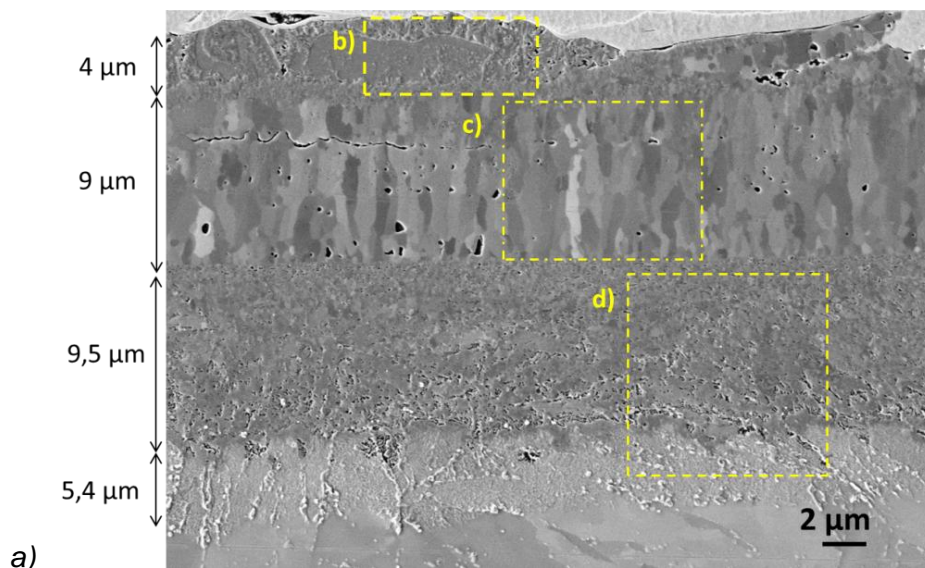


Figure 42 : observations de surface au MEB-FEG de la couche d'oxyde formée après 1704 heures d'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau pure à 557°C.

La Figure 43 a) représente une couche d'oxyde triplex formée après 300 heures d'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau pure à 557°C. La Figure 43 b) montre la morphologie de la couche d'hématite en surface. La Figure 43 c) montre la couche de magnétite, constituée de longs grains colonnaires, d'environ 1 µm de largeur. On observe de nombreux pores dans la magnétite, leur taille et volume varient avec la durée d'oxydation. L'étude de la porosité de la couche d'oxyde sera détaillée dans le chapitre suivant. Un agrandissement de l'observation en coupe transverse de la microstructure de la couche de spinelle Fe-Cr est également donné sur la Figure 43 d). Contrairement à la couche de magnétite, il y a peu de pores visibles à faible grandissement au sein de la couche de spinelle Fe-Cr, mais de nombreux pores de taille submicrométrique sont en revanche présents à l'interface T91/spinelle Fe-Cr.



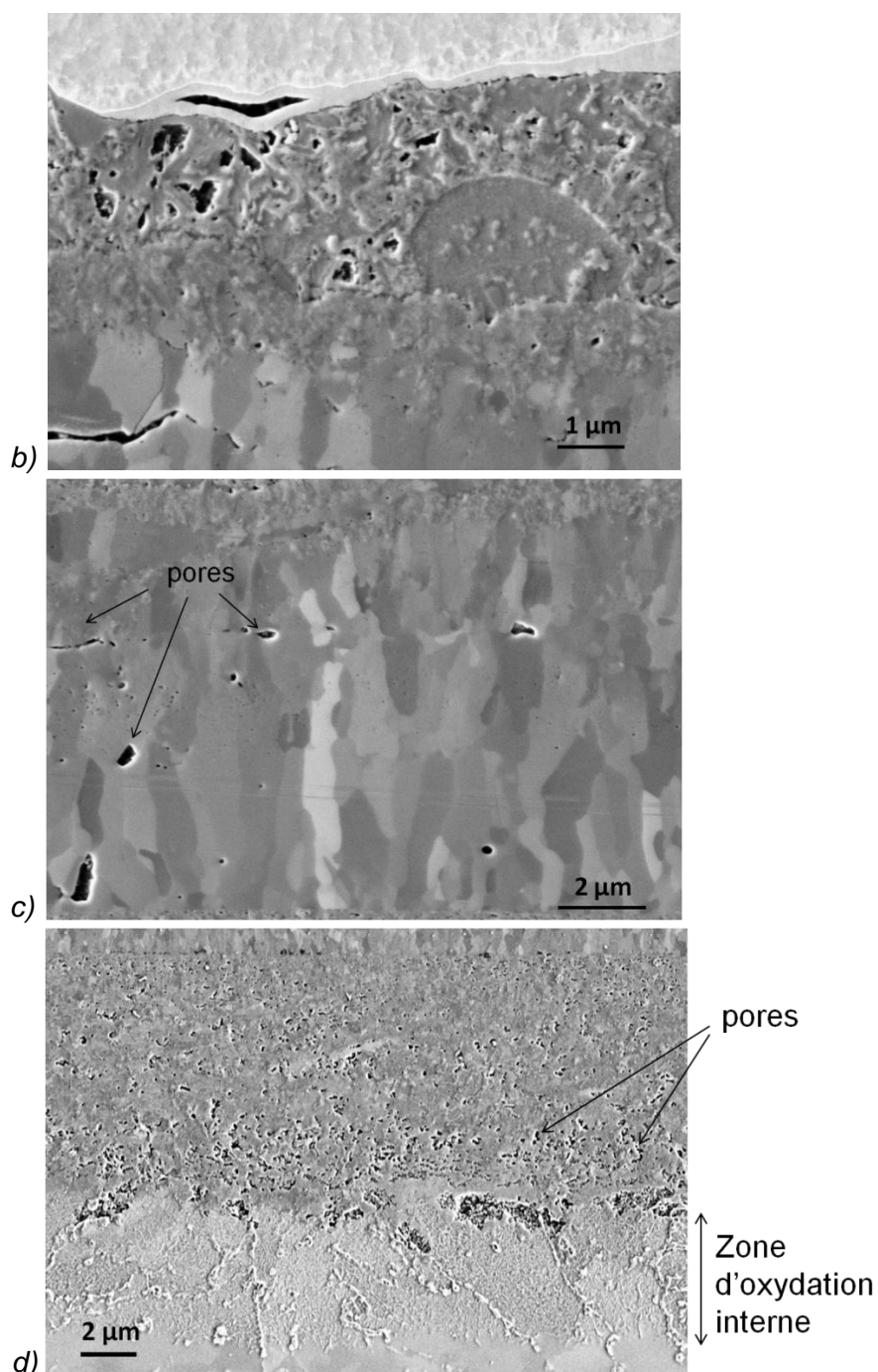


Figure 43 : observations en coupe au MEB-FEG aux électrons secondaires (SE) de la coupe transverse polie d'un échantillon oxydé pendant 300 heures en milieu vapeur d'eau pure à 557°C : Images SE a) de la couche totale, b) de la couche d'hématite, c) de la couche de magnétite et d) de la couche de spinelle Fe-Cr.

La Figure 44 présente l'évolution de la stœchiométrie du spinelle Fe-Cr en fonction de la durée d'oxydation à partir d'analyses EDX effectuées sur l'ensemble des échantillons d'alliage T91 oxydés en milieu vapeur d'eau pure à 557°C. Celle-ci est obtenue à partir des rapports des concentrations de fer sur celles de chrome issues des profils EDX.

A partir de l'équation de l'équilibre  $Fe / Fe_{3-x}Cr_xO_4$  définie dans le Tableau 5, la valeur de  $x$  dans la stœchiométrie  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$  est calculée par l'équation 50 suivante :

$$x = \frac{3C_{Cr,spi}}{C_{Cr,spi} + C_{Cr,T91}} \quad \text{Équation 50}$$

Avec  $C_{Cr,spi}$ , la concentration (at. %) de Cr dans la couche de spinelle Fe-Cr ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) et  $C_{Cr,T91}$  la concentration de Cr dans l'alliage T91 ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

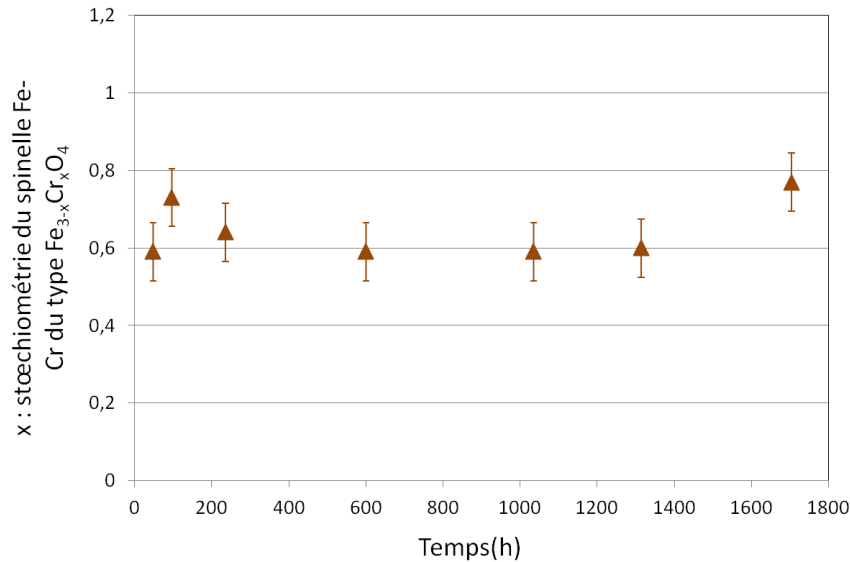


Figure 44 : évolution de la stœchiométrie du spinelle Fe-Cr, en fonction du temps, obtenue par analyses EDX sur l'ensemble des échantillons oxydés en milieu vapeur d'eau pure à 557°C.

Sur la Figure 44, la stœchiométrie du spinelle Fe-Cr varie entre  $0,6 < x < 0,7$ . Ce résultat est en accord avec ceux de Montgomery *et al* [MONT09] et Martinelli *et al* [MART15], qui ont obtenu une valeur de  $x$  proche de 0,6.

La Figure 45 présente le profil EDX effectué sur un échantillon d'alliage T91 oxydé 600 heures. La différence entre les strates d'oxydes Fe-Cr-O et Fe-O est identifiable grâce au profil EDX de concentration du fer à travers toute la couche. Cette méthode d'analyse ne permet toutefois pas de différencier les couches de magnétite et d'hématite, le profil d'oxygène étant identique dans toute la couche externe.

Pour une valeur de  $x$  comprise entre 0,6 et 0,7 (Figure 44), la concentration en Cr est relativement constante dans toute la strate de spinelle Fe-Cr ( $C_{Cr,spi} = 0,0136 - 0,0159 \text{ mol.cm}^{-3}$ ). Elle est très proche de la concentration en Cr dans le métal ( $C_{Cr,T91} = 0,013 \text{ mol.cm}^{-3}$ ).

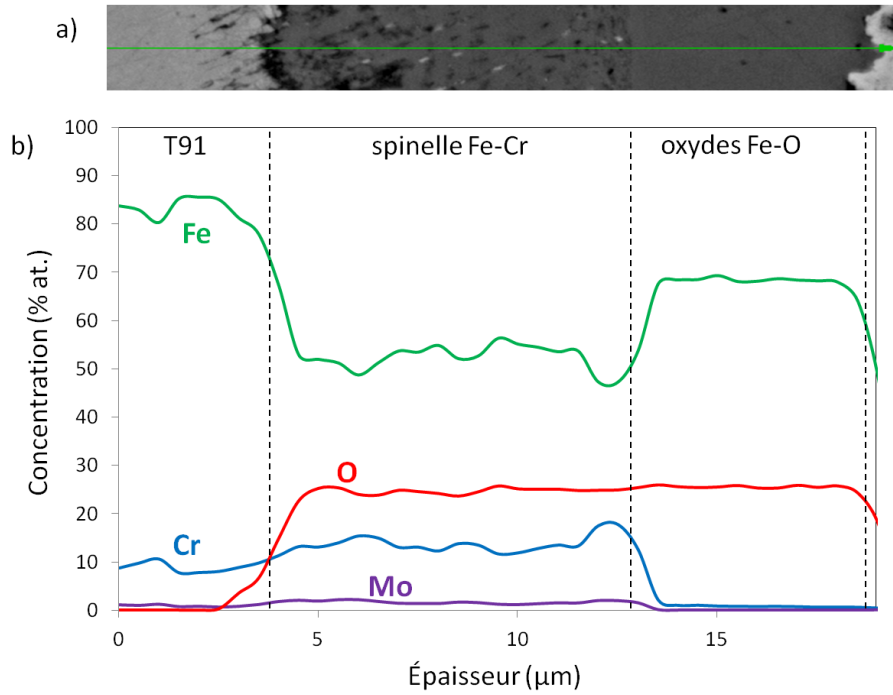


Figure 45 : a) image MEB-FEG BSE en coupe et b) profil EDX effectué sur un échantillon d'alliage T91 oxydés 600 heures en milieu vapeur d'eau pure à 557°C.

La Figure 46 représente un profil SDL issu de l'abrasion de la surface d'un échantillon oxydé 300 heures dans l'installation VAPOX. Il permet de connaître la répartition des espèces O, Fe, Cr, H, au sein de la couche. Le profil d'hydrogène présente un pic important en extrême surface et un pic plus faible dans le métal, proche de l'interface spinelle Fe-Cr/T91. Ce dernier se situe sous l'interface métal/oxyde, dans la zone d'oxydation interne observée sur l'agrandissement d) de la Figure 43.

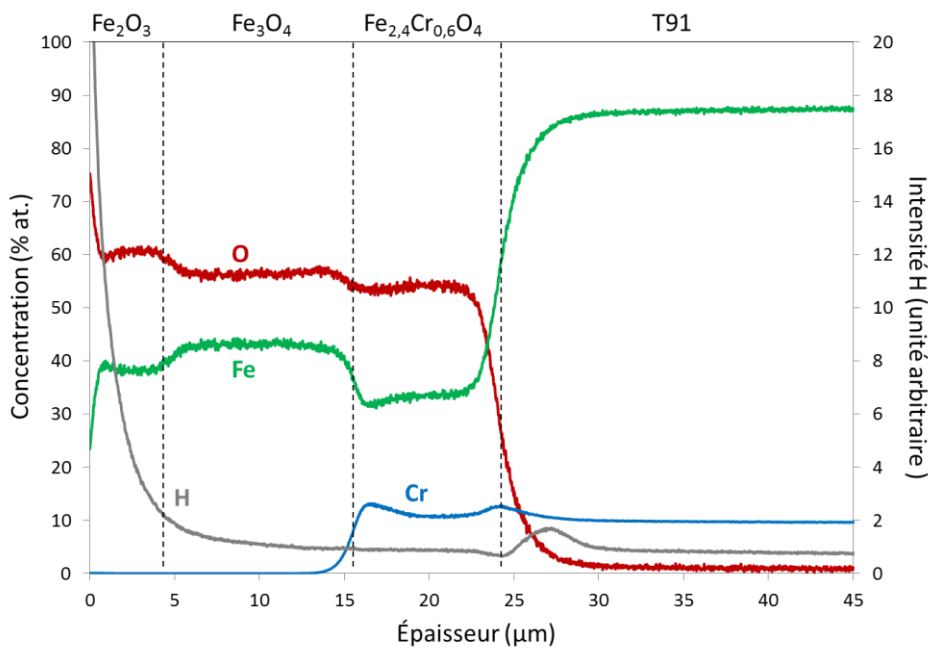


Figure 46 : profil SDL effectué sur la surface d'un échantillon d'alliage T91 après 300 heures d'oxydation en milieu vapeur d'eau à 557°C.



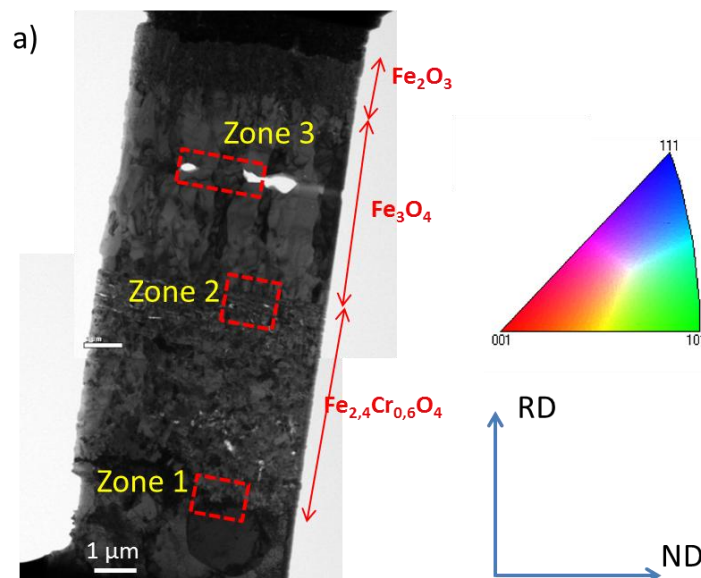
La présence d'hydrogène dans la couche et à l'interface spinelle Fe-Cr/T91 sera discutée dans la partie 2.3.2. suivante de ce chapitre.

Dans le but d'étudier plus finement la morphologie de la couche d'oxyde, un échantillon est observé au MET après 48 heures d'oxydation en milieu vapeur d'eau à 557°C. La Figure 47 illustre les observations au MET de cet échantillon en coupe et les cartographies d'orientations EBSD correspondant respectivement aux zones 2 et 3 de l'image MET. Les cartographies EBSD de la zone 1 et de la zone 2 sont présentées en Annexe 8.

La zone 1 de la Figure 47 représente l'interface métal/spinelle Fe-Cr. La cartographie correspondante (en Annexe 8) révèle que les grains équiaxes de spinelle Fe-Cr sont texturés au niveau de cette interface. La zone 2 illustre l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. La différence entre les orientations cristallographiques des grains équiaxes de la couche de spinelle Fe-Cr et les grains colonnaires de la couche de magnétite est largement visible. Cependant, toutes les orientations sont représentées sur ce cliché (toutes les couleurs de l'index d'orientation sont visibles), ce qui signifie qu'il n'y a pas d'orientation cristallographique préférentielle dans l'une ou l'autre des couches au niveau de cette interface.

La zone 3 représente une zone de porosité dans la couche de magnétite. Sur ces images (Figure 47 c), nous confirmons également qu'il n'y a pas de texture dans la magnétite autour des pores. La Figure 47 c) montre que les deux pores présents ont cru au sein des grains. Elle laisse supposer le fait que la croissance des pores est à minima intragranulaire et se produit au sein de grains présentant différentes orientations cristallines.

L'observation de l'orientation des grains à l'interface magnétite/hématite à partir de ce cliché MET n'a pas pu être obtenue, du fait d'un manque de pouvoir diffractant de l'hématite (dû à la taille de ses grains trop faible) au cours de l'analyse EBSD.



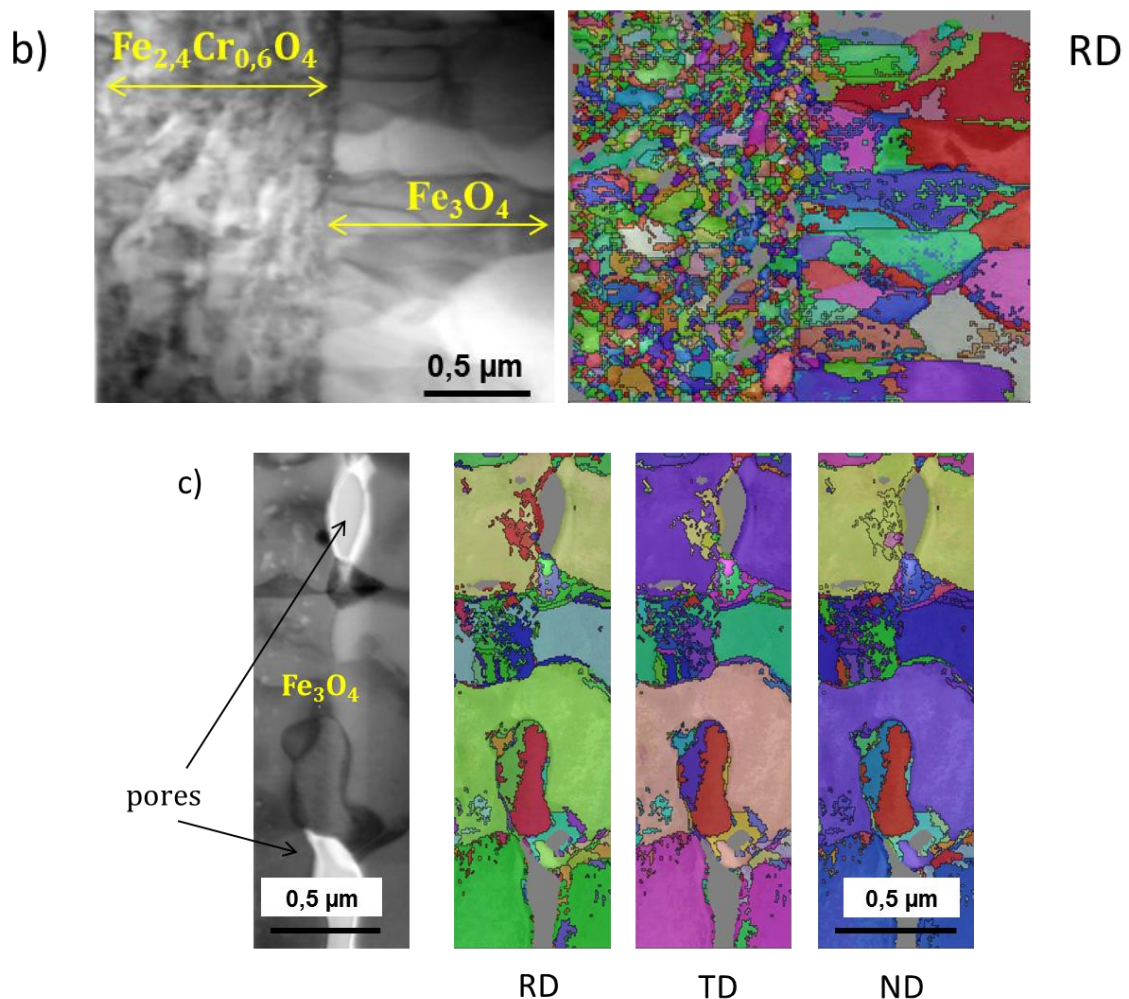


Figure 47 : a) observation MET en coupe d'un échantillon de T91 oxydé 48 heures en milieu vapeur d'eau à 557°C décrivant trois zones analysées en EBSD, b) Cartographie EBSD de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite selon la direction d'orientation RD et c) Cartographie au niveau de la position des pores dans la magnétite selon les trois directions d'orientations : direction de laminage RD, direction transverse TD et direction normale ND.

### 2.3.2. Essais d'oxydation en thermobalance

Nous nous intéresserons dans un premier temps à la nature et la structure de la couche d'oxyde formée lors des essais d'oxydation en thermobalance, puis nous étudierons les profils de diffusion du deutérium et de l'hydrogène dans la couche d'oxyde, grâce à des analyses SDL effectuées sur chaque échantillon.

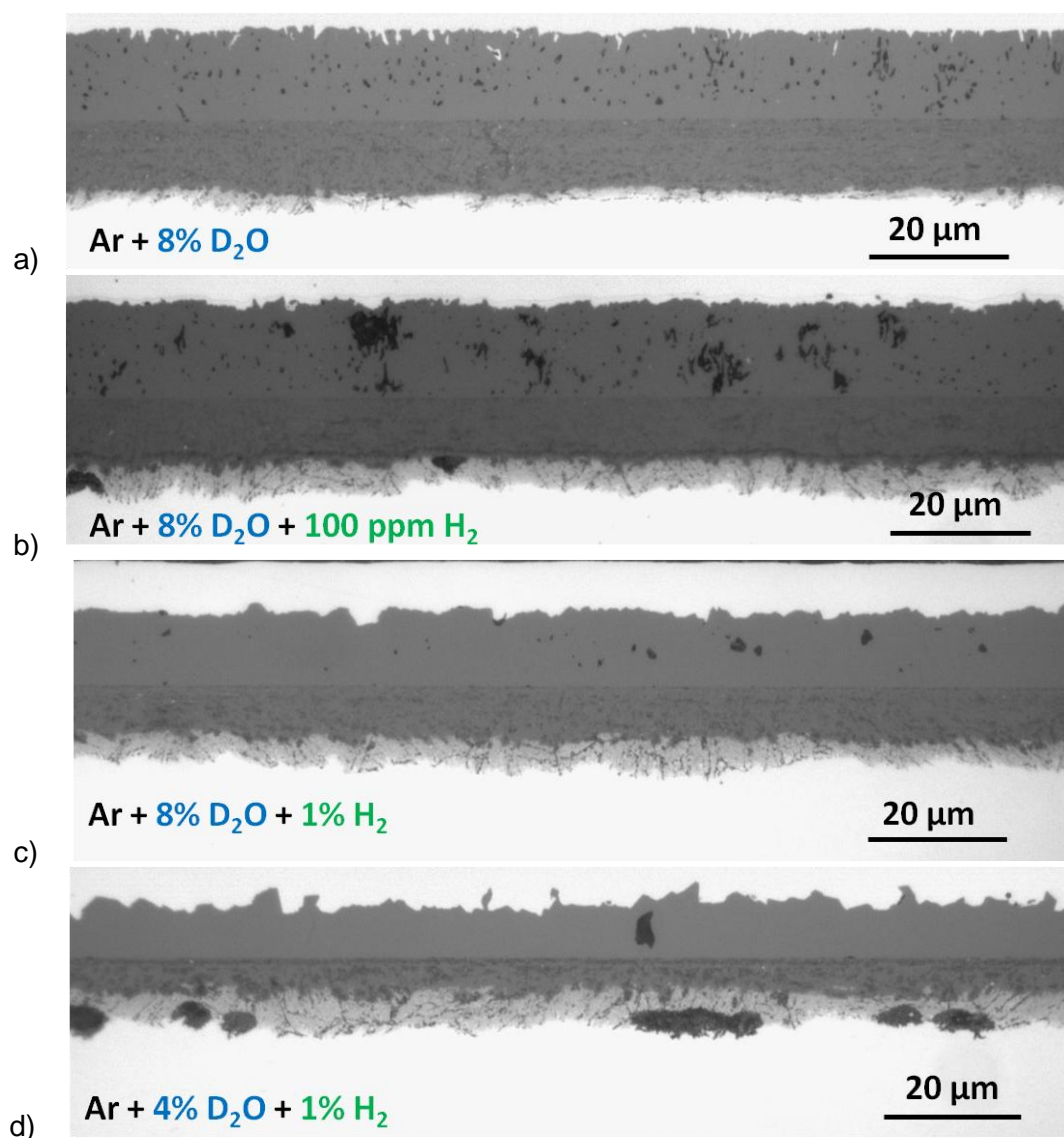
La Figure 48 illustre les observations en coupe transverse par microscopie optique de la couche d'oxyde formée lors des différents essais d'oxydation réalisés en thermobalance sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> à 550°C.

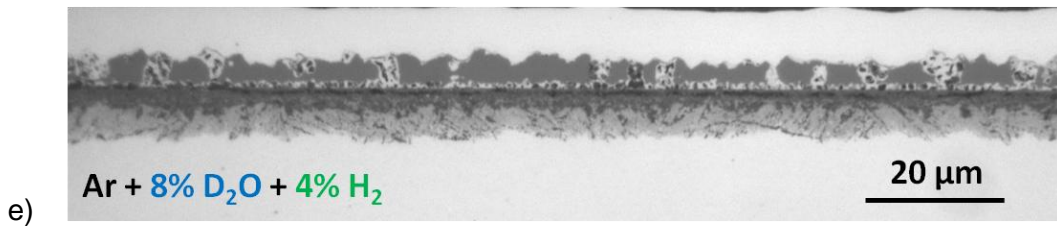
Quel que soit le milieu environnant, la couche d'oxyde formée est une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite, sans hématite en surface. Ce résultat est en accord avec les précisions du diagramme d'Ellingham de la Figure 40, hormis pour l'essai 1 sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O pour lequel on aurait pu s'attendre à former de l'hématite. Des observations par spectroscopie Raman en surface confirment que la couche externe ne présente pas



d'hématite après 235 heures d'oxydation sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O, comme illustré sur la Figure 49. La pression partielle en oxygène à l'interface externe doit donc être en réalité plus faible (dû probablement à une accumulation d'hydrogène dans le four ou une teneur en humidité plus faible dans le gaz vecteur) que celle que nous avons calculée à partir de l'équilibre thermodynamique de la réaction (1). Pour la suite de ce chapitre, nous supposons donc que la pression partielle en oxygène lors de l'essai sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O est celle de la limite de formation de l'hématite donné par l'équilibre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 550°C, soit  $P_{O_2} = 1,4.10^{-18} \text{ bar}$ .

Par ailleurs, pour une teneur en hydrogène de 4% dans l'atmosphère oxydante Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, la morphologie de la couche duplex formée est différente de celle observée pour l'essai sous Ar/D<sub>2</sub>O seul. En particulier, les couches de magnétite et de spinelle Fe-Cr semblent plus fines et d'épaisseurs non homogènes (Figure 48 et Figure 50). Le volume de pores semble diminuer lorsque la pression partielle en oxygène diminue dans l'environnement gazeux.





e) Figure 48 : observations en coupe au MO de la couche d'oxyde formée à 550°C a) après 235 heures d'oxydation sous Ar + 8% vol. D<sub>2</sub>O, b) après 330 heures d'oxydation sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 100 ppm vol. H<sub>2</sub>, c) après 280 heures d'oxydation sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 1%vol. H<sub>2</sub>, d) après 327 heures d'oxydation sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et e) après 190 heures d'oxydation sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub>.

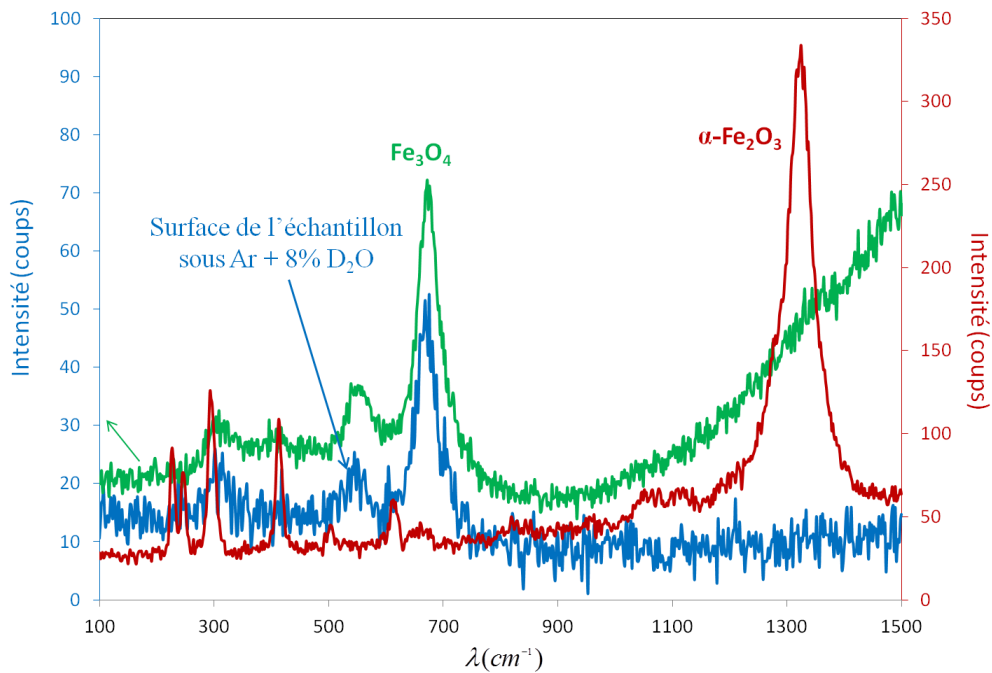
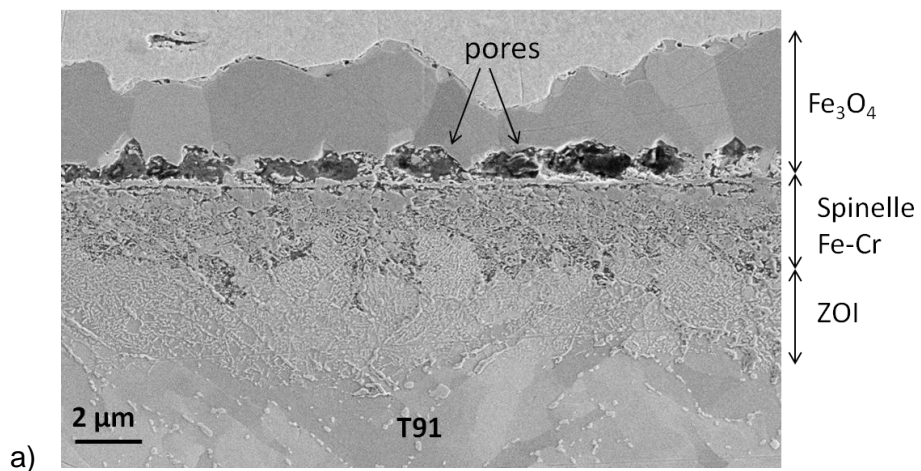


Figure 49 : comparaison entre le spectre Raman de la surface de l'échantillon oxydé pendant 235 heures sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O à 550°C et les spectres Raman de référence de l'hématite et de la magnétite.



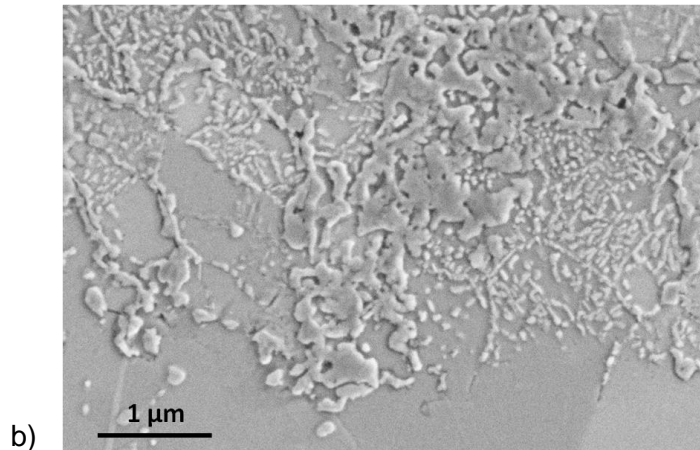


Figure 50 : observations en coupe au MEB-FEG SE a) de la couche d'oxyde formée après 190 heures d'oxydation sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> à 550°C et b) de la zone d'oxydation interne (ZOI) sous la couche d'oxyde interne.

Le Tableau 6 regroupe les valeurs des épaisseurs des zones d'oxydation interne (ZOI) obtenues à partir d'une dizaine de mesures sur les observations en coupe des observations présentées Figure 48 et Figure 50. D'après le Tableau 6, la ZOI est nettement plus importante sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> que sous Ar/D<sub>2</sub>O. En revanche, quelle que soit la teneur en hydrogène comprise entre 100 ppm vol. H<sub>2</sub> et 4% vol. H<sub>2</sub> dans le milieu gazeux, l'épaisseur de la ZOI est sensiblement la même, elle varie de 4,2 à 4,9 µm.

| Environnement gazeux | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O (1) | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 100 ppm vol. H <sub>2</sub> (2) | Ar + 8% vol. D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> (3) | Ar + 4%vol. D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> (4) | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 4%vol. H <sub>2</sub> (5) |
|----------------------|----------------------------------|--|---|--|--|
| ZOI (µm)             | 2,8                              | 4,2  | 4,9   | 4,5  | 4,7  |

Tableau 6 : épaisseurs des zones d'oxydation interne (ZOI) pour l'ensemble des échantillons oxydés en thermobalance en milieu vapeur d'eau à 550°C.

La Figure 51 illustre le profil SDL correspondant à l'échantillon de la Figure 48, oxydé 235 heures sous Ar + 8% vol. D<sub>2</sub>O à 550°C. Le profil SDL permet de suivre l'évolution des concentrations en O, Fe, Cr et D dans toute la couche d'oxyde et dans le métal. Seule l'utilisation de D<sub>2</sub>O permet de discerner l'hydrogène issu de l'eau et présent dans la couche dû à l'oxydation de celui lié à des artefacts de mesure comme l'absorption de l'hydrogène atmosphérique sur la lampe de la SDL (voir en Annexe 4 pour le fonctionnement de la technique de SDL). Tout comme le profil de diffusion de l'hydrogène sur la Figure 46, le profil de diffusion du deutérium est très faible dans toute la couche, sauf un pic élevé à l'interface externe et un plateau de quelque microns à proximité de l'interface T91/spinelle Fe-Cr.

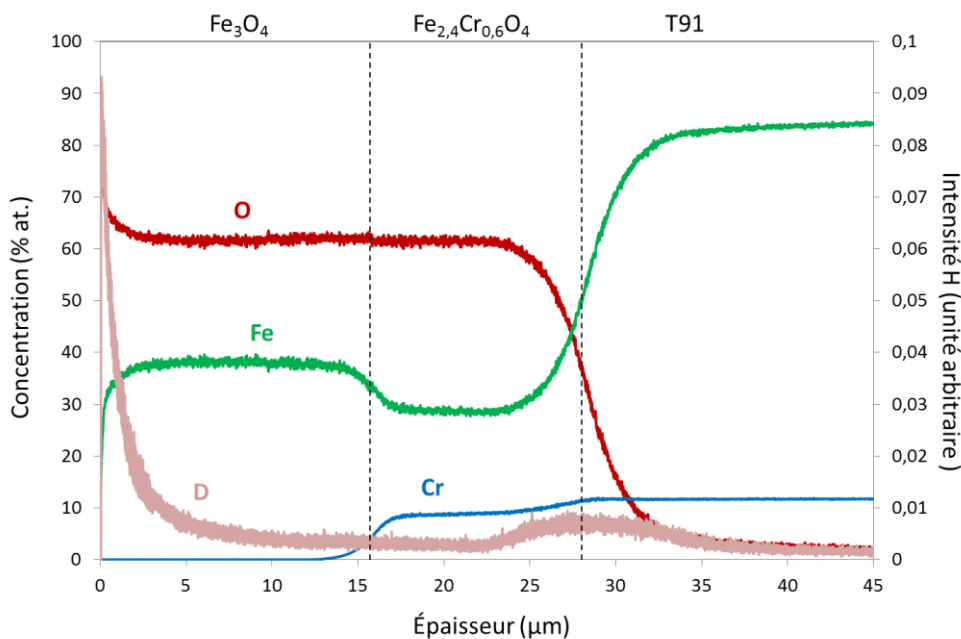
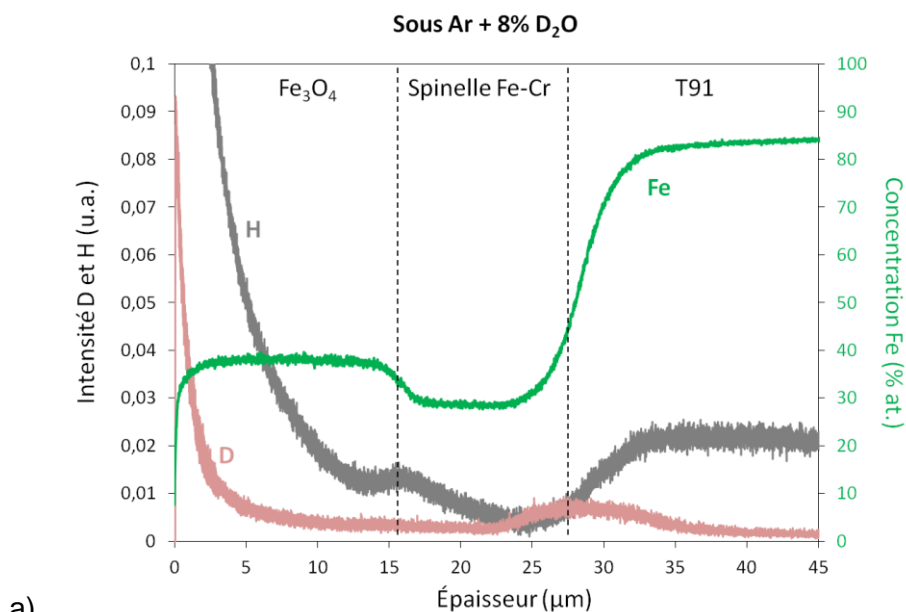


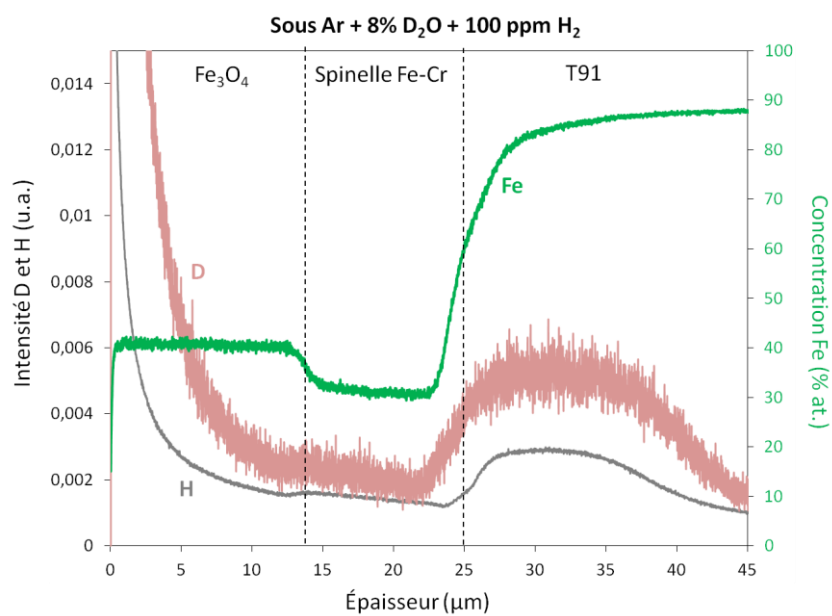
Figure 51 : profil SDL effectué sur la surface d'un échantillon d'alliage T91 après 235 heures d'oxydation en thermobalance sous Ar + 8%vol.  $D_2O$  à 550°C.

La

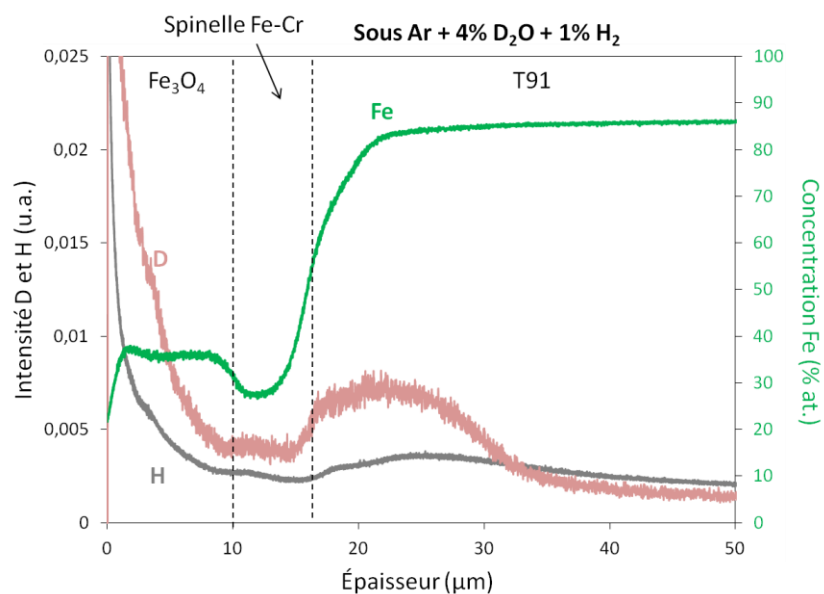
Figure 52 présente de manière plus détaillée 4 profils de concentration de D et H obtenus à partir des analyses SDL effectuées sur les échantillons issus des essais d'oxydation en milieu Ar/ $D_2O/H_2$  à 550°C. Notons que la SDL ne permet pas une analyse quantitative des espèces D et H dans la couche d'oxyde mais permet une comparaison qualitative des profils entre eux. Un trait noir en pointillé est placé pour situer l'interface métal/oxyde sur chacun des graphes. Sa position est estimée à l'aide du profil du Fe, également représenté sur chacun des graphes.



a)



b)



c)

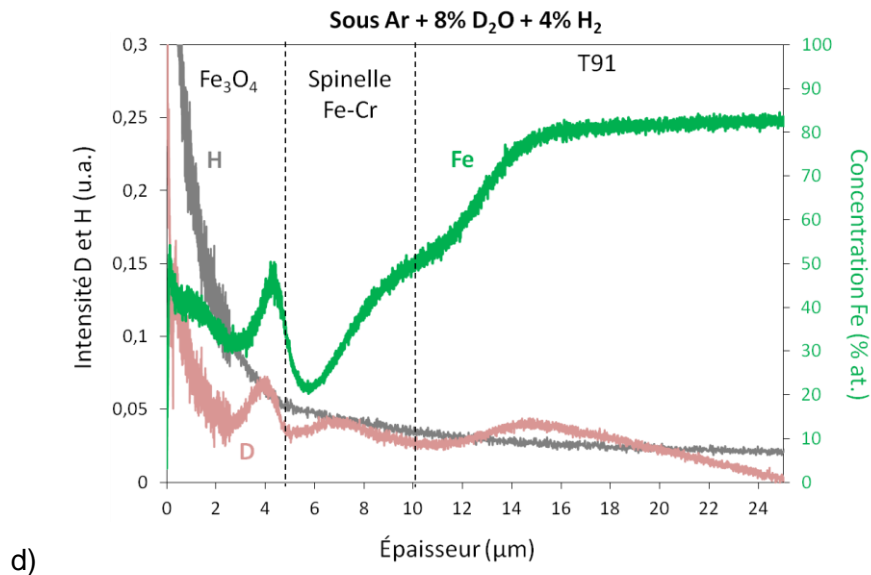


Figure 52 : profils par SDL de diffusion de D, H et Fe en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de l'alliage T91 en thermobalance à 550°C sous gaz humide pour différentes teneurs en H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O : a) sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O, b) sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 100 ppm vol. H<sub>2</sub>, c) sous Ar + 4%vol. D<sub>2</sub>O + 1%vol. H<sub>2</sub> et d) sous Ar + 8% vol.D<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub>.

Nous pouvons constater que les profils de D et H montrent systématiquement une intensité importante en extrême surface. De plus, les pics d'intensité de D et H sont également élevés à l'interface métal/oxyde et dans le métal, sur une zone plus ou moins large.

La Figure 53 représente l'évolution de la stœchiométrie  $x$  dans la couche de spinelle Fe-Cr au cours du temps pour les essais d'oxydation en thermobalance. Tout comme sur la Figure 44, la stœchiométrie du spinelle Fe-Cr est relativement homogène quel que soit l'environnement oxydant, elle est comprise entre 0,6 et 0,7.

Les Figure 44 et Figure 53 montrent que la stœchiométrie du spinelle Fe-Cr ne dépend ni du temps (pour des durées d'oxydation comprises entre 48 heures et 1704 heures d'oxydation), ni de la pression partielle en oxygène (entre  $10^{-5}$  et  $2.10^{-25}$  bar) et ni de la teneur en hydrogène (entre 100 ppm vol.H<sub>2</sub> et 4%vol.H<sub>2</sub>) dans le milieu oxydant. La valeur de  $x$  semble constante et comprise entre 0,6 et 0,7.



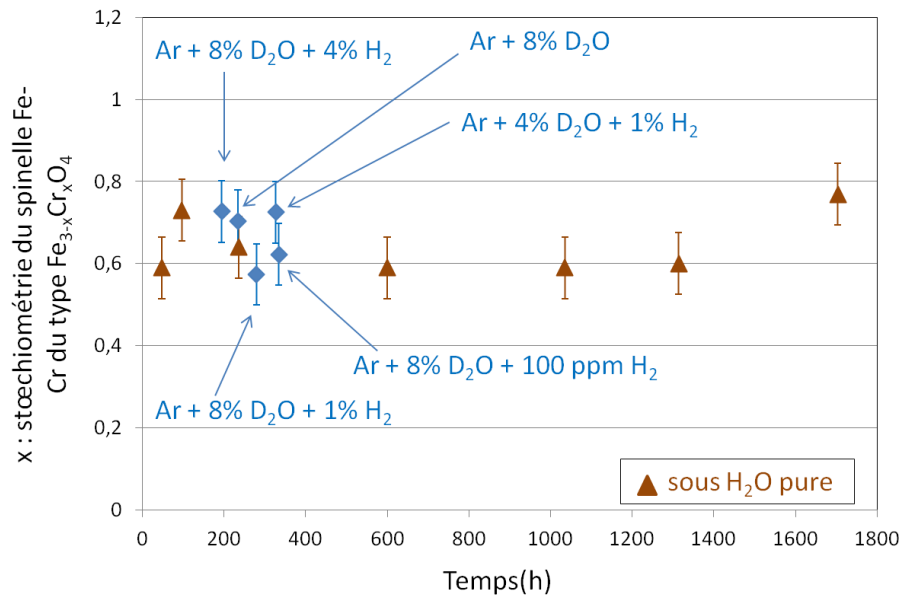


Figure 53 : évolution de la stoechiométrie du spinelle Fe-Cr au cours du temps, obtenue à partir des analyses SDL sur l'ensemble des échantillons oxydés en thermobalance en milieu humide à 550°C. Comparaison avec les valeurs obtenues par EDX après les essais d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure à 557°C dans VAPOX.

### 2.3.3. Conclusions

Les résultats de l'ensemble des analyses effectuées (Raman, MEB, EDX, MET) confirment les résultats de la littérature [QUAD05] [NISH05] [OTSU05] [EHLE06] [MONT09] [WRIG10] sur la nature et la structure des couches formées en milieu vapeur d'eau entre 500°C et 700°C sur des alliages Fe-Cr, que l'on peut synthétiser ainsi :

- 1) la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau pure à 557°C est constituée d'une couche triplex hématite/magnétite/spinelle Fe-Cr de stoechiométrie moyenne  $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$  en accord avec [MONT09]. La stoechiométrie moyenne du spinelle Fe-Cr est de  $x=0,6$ . Une zone d'oxydation interne est systématiquement observée sous la couche de spinelle Fe-Cr.

La couche d'oxyde formée en thermobalance en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> à 550°C est une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite. La présence d'hématite n'a jamais été détectée en surface, pour des pressions partielles en oxygène comprises entre  $1,36 \cdot 10^{-25} \text{ bar}$  et  $1,4 \cdot 10^{-18} \text{ bar}$ , ce qui est en accord avec le diagramme d'Ellingham de la Figure 40. A l'issue des résultats de la Figure 44 et la Figure 53, une stoechiométrie moyenne de  $x=0,6$  peut être considérée dans la couche de spinelle Fe-Cr.

- 2) Lors de l'oxydation en milieu vapeur d'eau pure, les strates d'oxydes ont des microstructures différentes : la couche de magnétite est poreuse et constituée de longs grains colonnaires tandis que la couche de spinelle Fe-Cr est constituée de grains submicroniques et équiaxes. De plus, la couche externe d'hématite présente

des « whiskers » en surface. Ces résultats sont en accord avec [EHLE06] [WRIG10]. Il n'y a pas d'orientation particulière des grains dans chacune des couches d'oxydes, ni aux interfaces métal/oxyde et oxyde/oxyde. La croissance des pores semble intragranulaire dans la couche de magnétite.

En milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, la morphologie de la couche semble différente lorsque la teneur en hydrogène est égale à 4%. L'épaisseur de la zone d'oxydation interne (ZOI) est similaire quelle que soit la teneur en hydrogène, comprise entre 100 ppm vol.H<sub>2</sub> et 4%vol.H<sub>2</sub>. Toutefois, l'épaisseur de la ZOI est au moins deux fois plus importante en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> que sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O. L'influence de la teneur en hydrogène sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sera étudiée plus en détails dans la partie 2.4 suivante.

- 3) D'après les analyses SDL des essais réalisés en milieu vapeur d'eau pure, la présence d'un pic d'hydrogène est systématiquement détectée à l'interface externe et à l'interface spinelle Fe-Cr/T91. Ce résultat montre que l'hydrogène diffuse dans toute la couche d'oxyde et semble s'accumuler à l'interface oxyde/métal, au niveau de la zone d'oxydation interne. Ces résultats sont en accord avec [CORY88].

La présence d'un pic de deutérium à l'interface externe et à l'interface interne spinelle Fe-Cr/métal montre que le deutérium diffuse dans toute la couche d'oxyde jusqu'à l'interface interne oxyde/métal. Ce résultat permet d'accepter l'hypothèse de la littérature [TOML89] [BRUC67] [BRUC72] [MART05] selon laquelle H diffuse en même temps que O sous la forme moléculaire H<sub>2</sub>O ou ionique OH<sup>-</sup>. De plus, les profils de D et H de la

Figure 52 sont qualitativement proches. Si l'espèce H ne diffuse qu'en étant combinée à l'oxygène, cela pourrait signifier qu'il y a un échange isotopique au niveau de l'atmosphère oxydante ou que D<sub>2</sub>O n'est pas pure.

## 2.4. Cinétique de croissance des couches d'oxydes

Les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde formée après chaque essai d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure (essais VAPOX) sont déterminées soit à partir des épaisseurs des couches d'oxyde évaluées à partir des observations en coupe transverse au MEB, soit à partir de la prise de masse de l'échantillon mesurée après essai. Celles des essais sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> (essais en thermobalance) sont directement obtenues de l'analyse thermogravimétrique (signal TG).

### 2.4.1. Cinétique de croissance expérimentale en milieu vapeur d'eau pure

La Figure 54 représente l'évolution des épaisseurs de chaque couche d'oxyde (la couche totale  $h_{tot}$ , la couche de magnétite  $h_{mag}$ , la couche de spinelle Fe-Cr  $h_{spi}$  et la couche d'hématite  $h_{hem}$  (en  $\mu\text{m}$ )) en fonction de la durée d'oxydation pour l'ensemble des échantillons d'acier T91 oxydés dans VAPOX à 557°C. Ces épaisseurs ont été déterminées grâce aux observations MO et MEB. Chaque point du graphe correspond à l'oxydation d'un échantillon.



Sur chaque échantillon, dix mesures sont réalisées et la moyenne de ces mesures est représentée sur la Figure 54.

Une loi parabolique simple du type  $h_{ox}^2 = k_p t$  (où  $h_{ox}$  est l'épaisseur d'oxyde ( $\mu\text{m}$ ),  $k_p$  la constante parabolique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $t$  (s) le temps) est ajustable sur les points expérimentaux de chaque strate d'oxyde. Les constantes paraboliques  $k_p$  obtenues par ajustement de la loi parabolique sur les points expérimentaux par la méthode des moindres carrés sont :

- $k_p^{tot} = 1,75 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la cinétique de croissance de la couche totale ;
- $k_p^{mag} = 2,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la cinétique de croissance de la magnétite ;
- $k_p^{spi} = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la cinétique de croissance du spinelle Fe-Cr ;
- $k_p^{hem} = 8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la cinétique de croissance de l'hématite.

Les lois paraboliques correspondantes sont tracées sur la Figure 54.

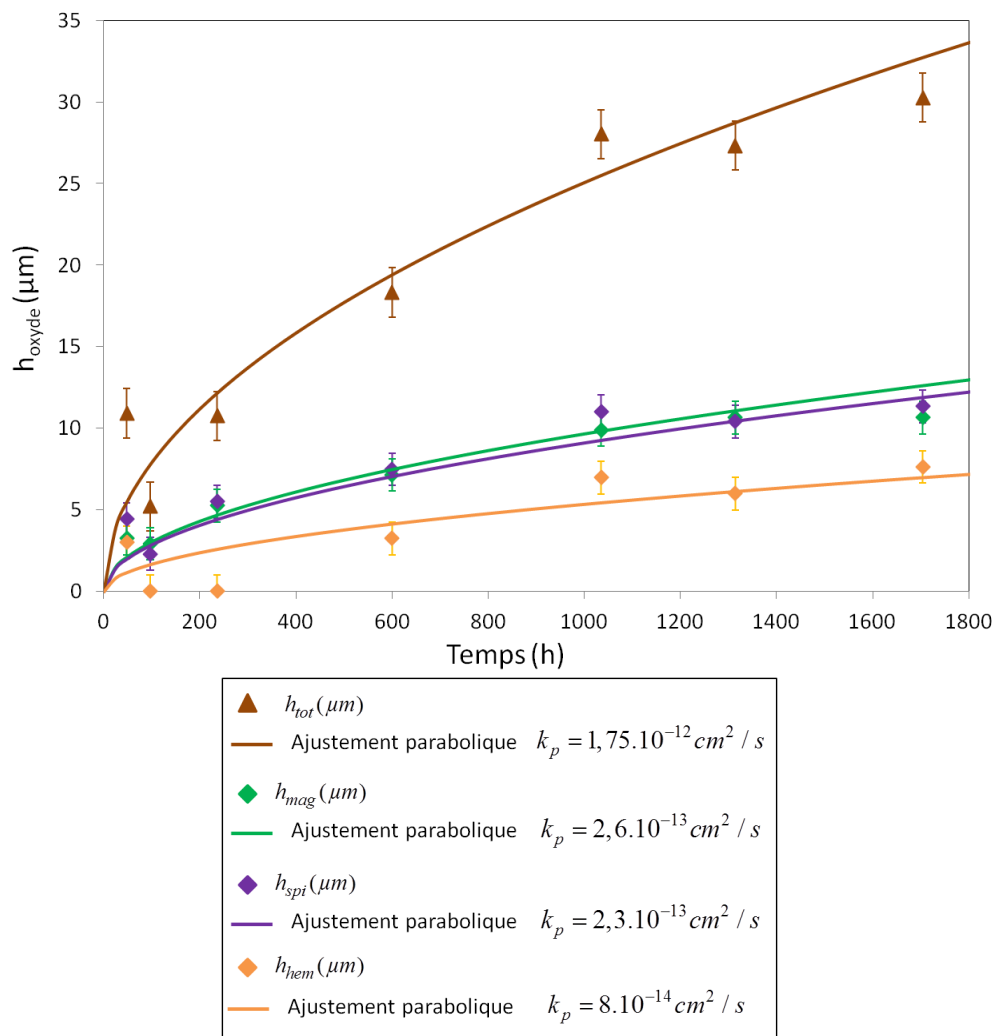


Figure 54 : évolution des épaisseurs des couches d'oxydes totales  $h_{tot}$ , de magnétite  $h_{mag}$ , de spinelle Fe-Cr  $h_{spi}$  et d'hématite  $h_{hem}$  ( $\mu\text{m}$ ) mesurées en fonction de la durée d'oxydation pour l'ensemble des échantillons oxydés dans l'installation VAPOX à 557°C en milieu vapeur d'eau pure. Une loi parabolique peut être ajustée sur les points expérimentaux de chaque couche d'oxyde.

La Figure 55 montre que les épaisseurs de magnétite  $h_{mag}$  et de spinelle Fe-Cr  $h_{spi}$  sont très proches quelle que soit la durée d'oxydation : le rapport  $h_{mag} / h_{spi}$  a été calculé, il est égal à 0,95 en moyenne (trait pointillé rouge sur la Figure 55) pour des durées d'oxydation comprises entre 48 heures et 1704 heures. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature pour des pressions partielles équivalentes en milieu vapeur d'eau [TOML89] [WRIG10] et dans d'autres environnements. D'après les résultats de Cox *et al* [COX72] et Rouillard *et al* [ROUI12], ce rapport est égal à 1 lors de l'oxydation d'un alliage T91 sous CO<sub>2</sub> à 550°C et d'après Martinelli *et al* [MART05] [MART15] il est égal à 1,25 dans Pb-Bi liquide contenant de l'oxygène à 470°C.

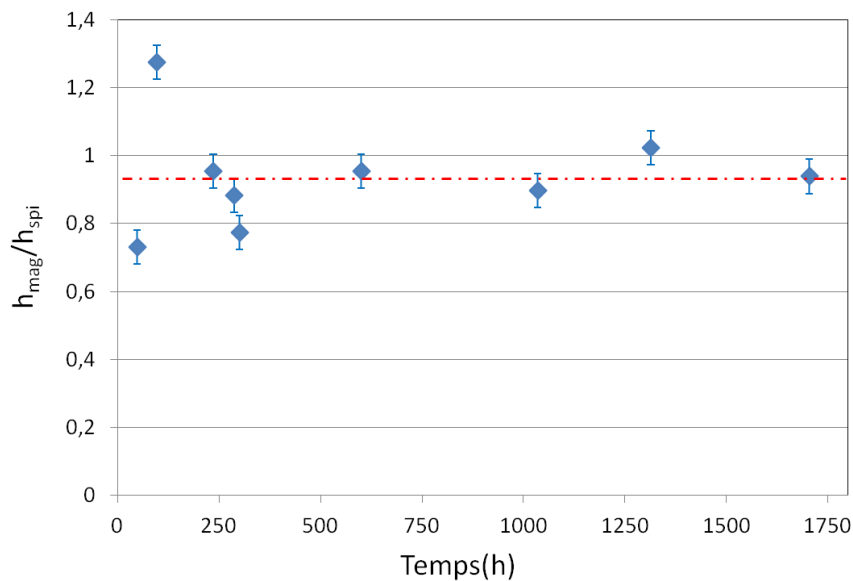


Figure 55 : évolution du rapport  $h_{mag} / h_{spi}$  mesuré au cours du temps pour chaque essai d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure à 557°C. Chaque point correspond à la moyenne des mesures effectuées sur chaque échantillon. Le trait rouge en pointillé correspond à la moyenne des mesures pour l'ensemble des échantillons.

#### 2.4.2. Cinétique de croissance en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>

Afin de comparer les résultats des essais en thermobalance et ceux en environnement vapeur d'eau, les gains de masse peuvent être transformés en épaisseur de couche d'oxyde. La masse molaire du spinelle Fe-Cr ( $M_{Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4} = 229,6 \text{ g.mol}^{-1}$  avec  $x = 0,6$ ) étant proche de celle de la magnétite ( $M_{Fe_3O_4} = 233,8 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et leurs masses volumiques étant égales ( $\rho_{Fe_3O_4} = 5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ), le calcul de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde  $h_{tot}$  ( $\mu\text{m}$ ) à partir du gain de masse  $\Delta m/S$  ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) de l'échantillon peut être approximé à celui d'une épaisseur de monocouche de magnétite. La relation s'écrit :

$$h_{tot} = \frac{\Delta m}{S} \frac{M_{Fe_3O_4}}{4M_O \rho_{Fe_3O_4}} \quad \text{Équation 51}$$

La Figure 56 représente l'évolution de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée en fonction de la durée d'oxydation, pour chaque échantillon d'alliage T91 oxydé sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. Pour l'ensemble des essais, la cinétique de croissance de la couche semble d'abord linéaire, puis parabolique.

Pour l'essai sous Ar + 8% vol. D<sub>2</sub>O +4% vol. H<sub>2</sub>, un arrêt du générateur d'humidité (Wetsys®) et donc de l'alimentation en gaz humide de la thermobalance est survenue 4 heures avant la fin de l'essai. Aussi, l'oxydation s'est effectuée sous atmosphère réductrice Ar + 4%vol. H<sub>2</sub> durant 4 heures. Ceci explique le fait que la masse diminue sur les dernières heures de l'essai. Aucun écaillage n'a eu lieu lors de cet essai.

D'après certains auteurs [ELHA11] [GHEN12], le fait d'introduire de la vapeur d'eau [ELHA11] ou du CO<sub>2</sub> [GHEN12] dans le gaz vecteur uniquement à partir du début de l'isotherme contribue à la formation d'une couche d'oxyde protectrice de type chromine lors de la rampe (sous gaz inerte). La croissance d'une couche triplex n'apparaît alors en isotherme qu'à la suite d'un phénomène de « breakaway » lors de l'introduction du gaz oxydant (H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>) dans le four. Ce phénomène serait caractérisé par la présence de nodules d'oxydes spinelle Fe-Cr/magnétite lors des premières heures de l'oxydation en milieu oxydant puis la formation d'une couche duplex continue qui croît de manière parabolique. Il pourrait expliquer l'allure initiale des courbes ATG.

Toutefois, n'ayant pas effectué d'essais d'oxydation de courte durée, ce phénomène n'a pas pu être confirmé. Aussi, dans la suite, seule la croissance parabolique de la couche d'oxyde en régime stationnaire sera exploitée.

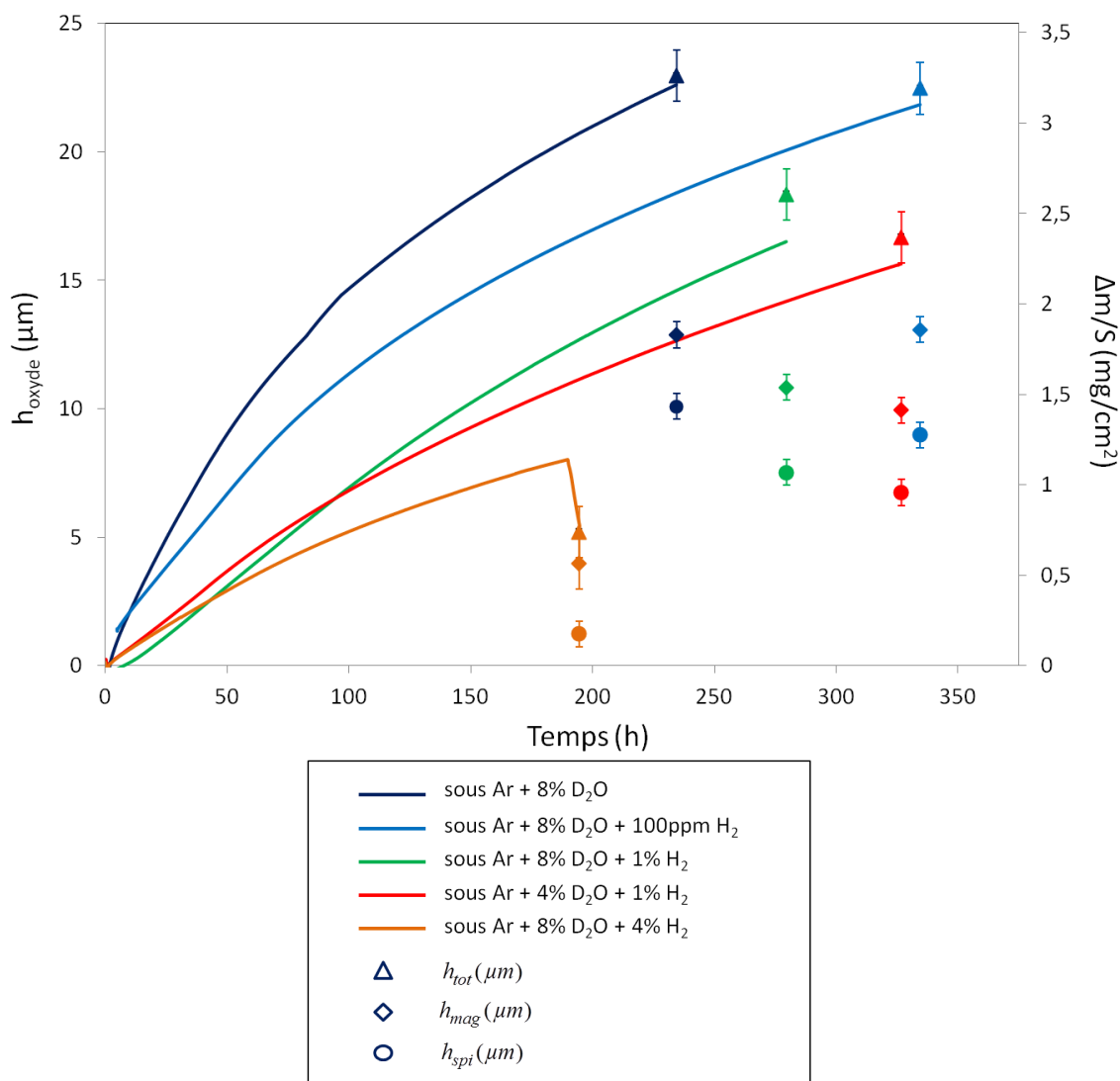


Figure 56 : évolution des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde formée et des épaisseurs  $h_{\text{tot}}$ ,  $h_{\text{mag}}$  et  $h_{\text{spi}}$  ( $\mu\text{m}$ ) mesurées pour l'ensemble des échantillons oxydés en thermobalance sous Ar/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> à 550°C.

Le rapport  $h_{\text{mag}} / h_{\text{spi}}$  est mesuré pour chaque essai. Il est constant et égal à 1,4, quel que soit le milieu gazeux Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> excepté pour l'essai sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub>, pour lequel le rapport équivaut à 3,2.

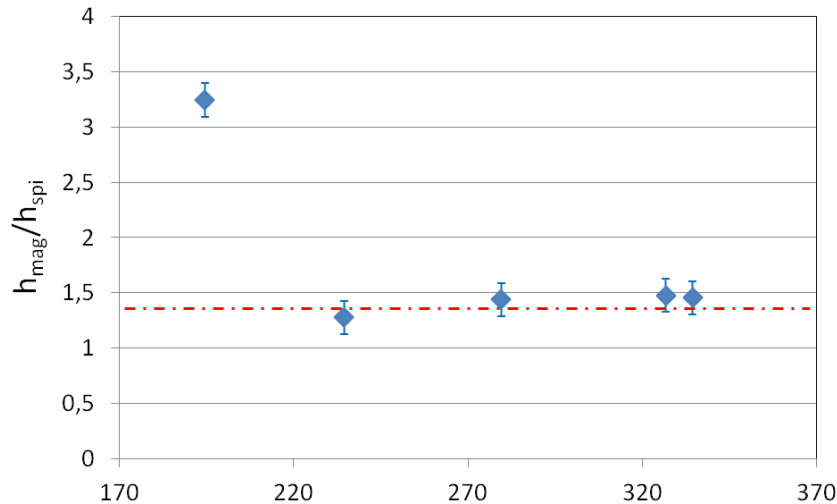


Figure 57 : évolution du rapport  $h_{mag} / h_{spi}$  mesuré au cours du temps pour chaque essai d'oxydation en thermobalance sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> à 550°C. Chaque point correspond à la moyenne des mesures effectuées sur chaque échantillon. Le trait rouge en pointillé correspond à la moyenne des mesures pour l'ensemble des échantillons.

Les courbes thermogravimétriques de la Figure 56 sont traitées plus finement afin de déterminer la constante cinétique lors de chaque essai d'oxydation sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, plusieurs lois cinétiques peuvent intervenir lors de la croissance de la couche d'oxyde. L'utilisation d'une loi parabolique simple dite « méthode globale », avec une loi du type  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$  ou  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$  permet d'obtenir la valeur de la constante cinétique parabolique  $k_p$  ( $cm^2.s^{-1}$ ) par régression linéaire sur la totalité de la couche, même si la cinétique n'a pas atteint un état stationnaire.

Une autre méthode, dite méthode « des  $k_p$  locaux » consiste à utiliser la loi parabolique complète définie par Monceau et Pieraggi [MONC98]. Cette loi s'exprime par :

$$t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \quad \text{Équation 52}$$

Avec

- A une constante liée à l'instant initial  $t_0$ ,
- $B = \frac{1}{k_l}$ , avec  $k_l$  ( $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ ) la constante cinétique linéaire,
- $C = \frac{1}{k_p}$ , avec  $k_p$  ( $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ ) la constante cinétique parabolique.

Cette loi a l'avantage de prendre en compte à la fois :

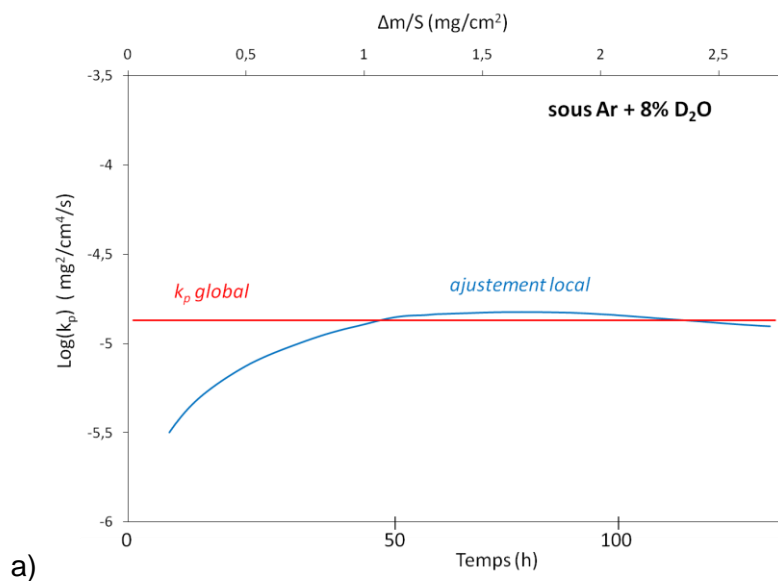
- les phénomènes réactionnels interfaciaux, qui interviennent souvent lors des premiers instants d'oxydation, décrits par  $k_l$  ;

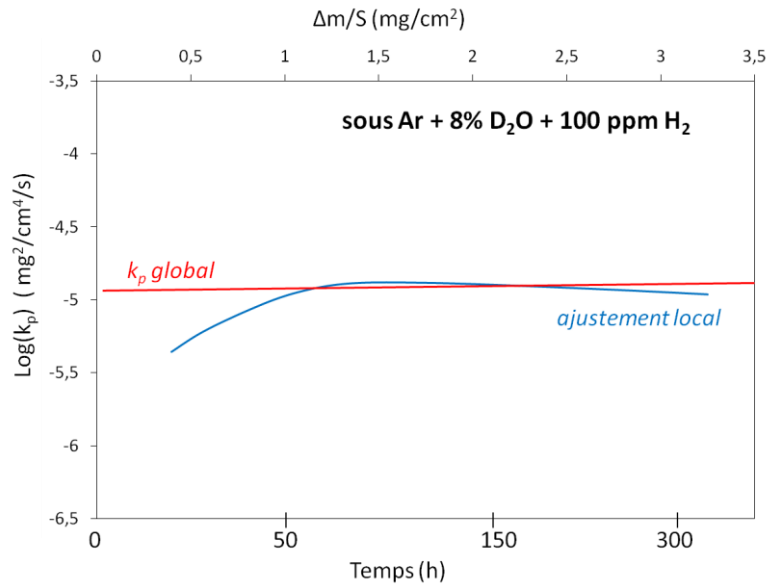
- les phénomènes diffusionnels, qui dominent lors de la croissance parabolique de la couche d'oxyde, définis par  $k_p$ .

Afin de s'affranchir du transitoire linéaire et de pouvoir comparer les différentes constantes paraboliques « stationnaires » obtenues pour les différentes conditions expérimentales, la méthode des «  $k_p$  locaux » [MONC98] est utilisée pour chaque essai sous Ar/D<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>). Cette méthode consiste à effectuer un ajustement à l'aide de l'équation 52 dans une fenêtre de prise de masse par unité de surface  $\Delta m/S$  qui se déplace le long de la courbe expérimentale, comme décrit en Annexe 9. Ainsi, l'évolution de  $k_p$  peut être calculée au cours du temps ou en fonction de l'épaisseur d'oxyde. Lorsque le  $k_p$  local devient constant, le régime stationnaire est atteint.

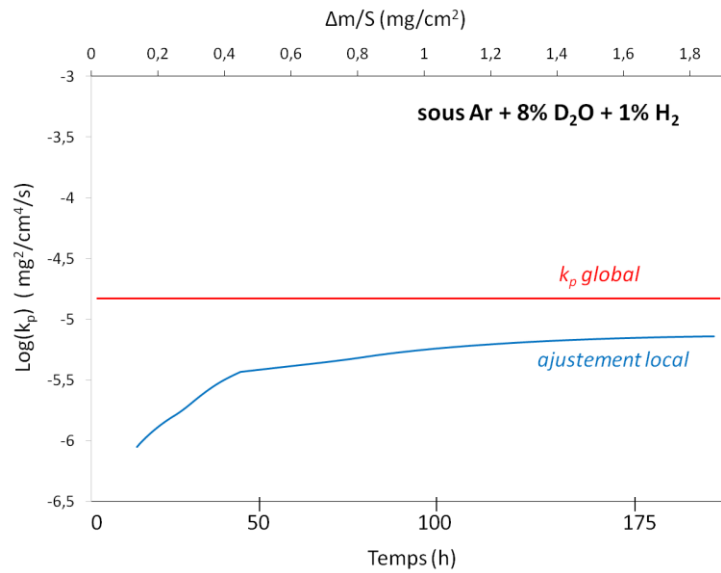
Cette valeur nous permet de nous affranchir d'une part de la prise de masse liée aux phénomènes transitoires et d'autre part de pouvoir extrapoler la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur des temps plus longs. Ces courbes peuvent aussi être très utiles pour révéler des ruptures dans la cinétique (écaillage par exemple). Seule la méthode d'ajustement locale désignée « C » dans l'Annexe 9 sera retenue pour l'interprétation de nos essais. Le  $k_p$  obtenu avec cette méthode « locale » sera ensuite comparé à celui de la « méthode globale » consistant à ajuster une loi parabolique sur l'ensemble de la courbe TG.

La Figure 58 illustre l'évolution de  $k_p$  en fonction de  $\Delta m/S$  pour l'ensemble des essais d'oxydation en thermobalance à 550°C en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>). La courbe en bleu représente systématiquement l'évolution de  $k_p$  à partir de la méthode d'ajustement « local » décrite précédemment et la droite rouge représente le  $k_p$  déterminé par la « méthode globale » (loi parabolique simple). Pour chaque essai, la courbe de  $k_p$  tend à se stabiliser à une valeur considérée comme le  $k_p$  stationnaire. Cette valeur reste cependant proche de la valeur du  $k_p$  global.

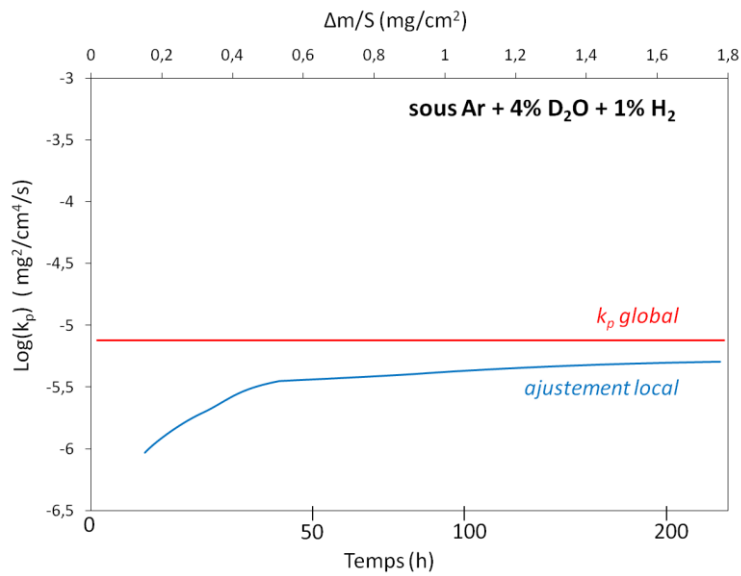




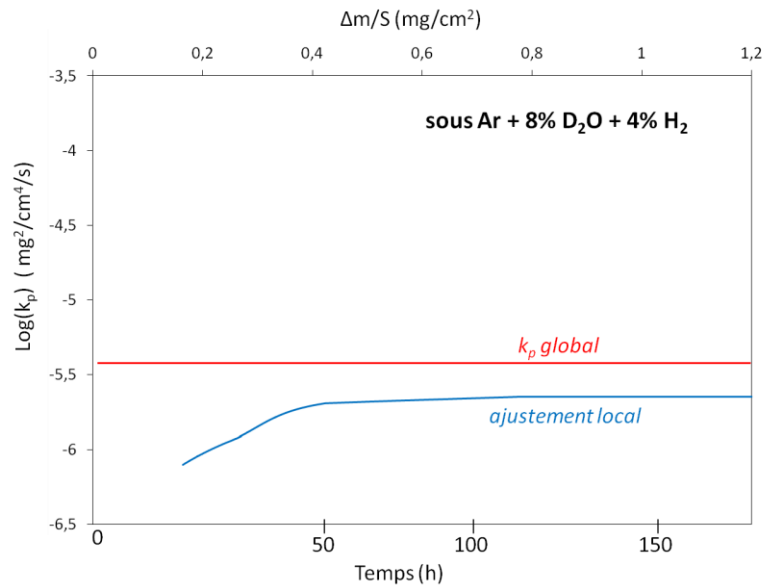
b)



c)



d)



e)

Figure 58 : évolution de  $k_p$  ( $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) en fonction de  $\Delta m/S$  pour l'ensemble des essais d'oxydation en thermobalance à 550°C en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> : a) sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O, b) sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O + 100 ppm H<sub>2</sub>, c) sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 1% vol.H<sub>2</sub>, d) sous Ar + 4%vol. D<sub>2</sub>O + 1%vol. H<sub>2</sub> et e) sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub>. La courbe bleue représente l'évolution du  $k_p$  obtenu par la méthode d'ajustement local et la droite rouge représente la valeur de  $k_p$  obtenu par la méthode « globale ».

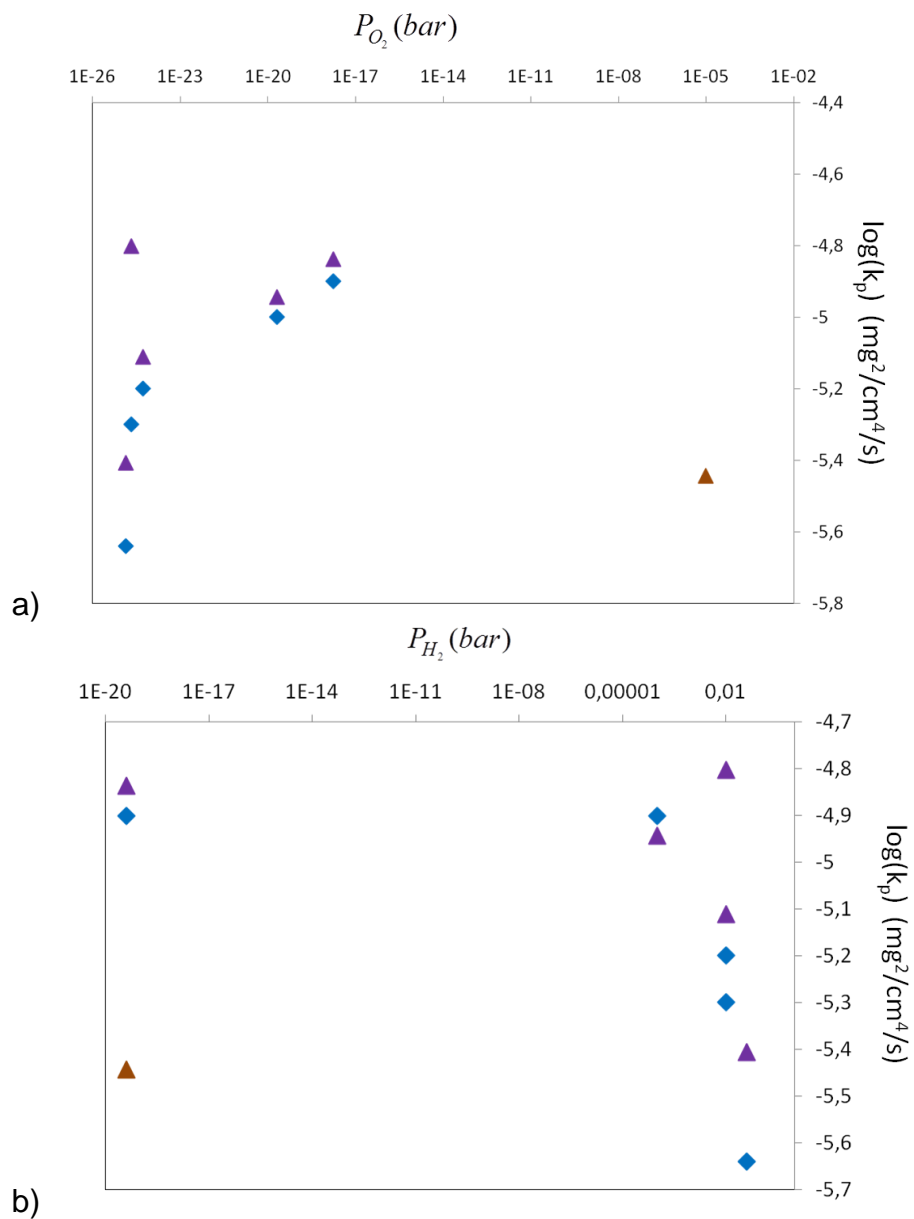
Le Tableau 7 rassemble les valeurs des  $k_p$  obtenues par analyse locale ou globale sont comparées en retenant la valeur au temps final pour le  $k_p$  issu de l'analyse local. On note un écart significatif entre les valeurs de constante parabolique obtenues par analyse local ou global pour les deux essais aux plus faibles  $P_{O_2}$ .

| Environnement gazeux     |  | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 100 ppm vol. H <sub>2</sub> | Ar + 8% vol. D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> | Ar + 4%vol. D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 4%vol. H <sub>2</sub> |
|--------------------------|--|------------------------------|--|---|--|--|
| $k_p$ global             | $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ | $1,5 \cdot 10^{-5}$          | $1,1 \cdot 10^{-5}$  | $1,6 \cdot 10^{-5}$                                   | $7,7 \cdot 10^{-6}$                                  | $3,9 \cdot 10^{-6}$                                  |
|                          | $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                      | $7 \cdot 10^{-12}$           | $5,5 \cdot 10^{-12}$                                       | $7,6 \cdot 10^{-12}$                                  | $3,8 \cdot 10^{-12}$                                 | $1,9 \cdot 10^{-12}$                                 |
| $k_p$ local stationnaire | $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$          | $1 \cdot 10^{-5}$  | $5 \cdot 10^{-6}$                                     | $6,3 \cdot 10^{-6}$                                  | $2,3 \cdot 10^{-6}$                                  |
|                          | $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                      | $6,1 \cdot 10^{-12}$         | $4,8 \cdot 10^{-12}$                                       | $3,1 \cdot 10^{-12}$                                  | $2,4 \cdot 10^{-12}$                                 | $1,1 \cdot 10^{-12}$                                 |

Tableau 7 : valeurs des  $k_p$  (en  $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  et en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour l'ensemble des essais d'oxydation en thermobalance à 550°C en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.



La Figure 59 représente l'évolution des  $k_p$  du Tableau 7 en fonction des pressions partielles  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $P_{H_2O}$  pour chaque essai d'oxydation sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.



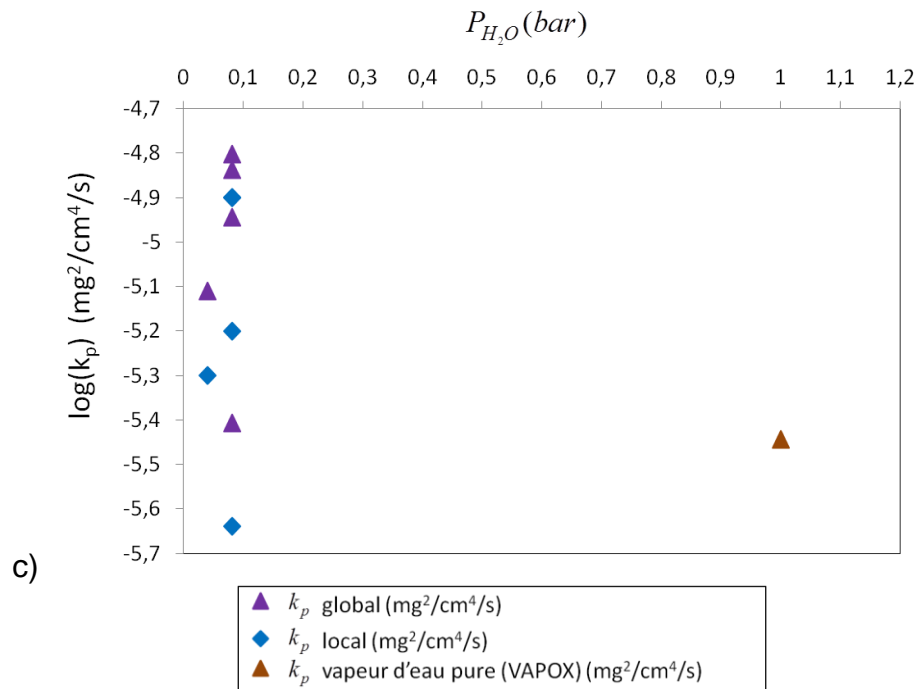


Figure 59 : évolution du  $k_p$  en fonction de  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $P_{H_2O}$  pour l'ensemble des essais réalisés en thermobalance à 550°C en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. Le  $k_p$  est obtenu par la méthode globale (violet) ou la méthode locale (bleu foncé), d'après les valeurs du Tableau 7.

Comme illustré par la Figure 59 a), quel que soit l'essai d'oxydation réalisé, la valeur de  $k_p$  utilisée (issue de l'analyse locale ou globale) n'évolue pas de manière significative avec la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ . La valeur de  $k_p$  obtenue sous vapeur d'eau pure (pour  $P_{O_2} = 1.10^{-5} \text{ bar}$ ) n'est pas plus élevée que l'ensemble des valeurs de  $k_p$  obtenues sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> pour de faibles valeurs de  $P_{O_2}$ . L'influence de  $P_{O_2}$  sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde paraît donc limitée en régime stationnaire.

De même, comme le montre la Figure 59 b), l'influence de la pression partielle en hydrogène est peu visible, quelle que soit la teneur de  $H_2$  dans l'environnement gazeux. En effet, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde semble identique entre les essais en milieu vapeur d'eau pure et pour une teneur en  $H_2$  de 4% sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, les valeurs de  $k_p$  global étant respectivement de  $1,75.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,9.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Enfin, la Figure 59 c) représente l'évolution de  $k_p$  en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau dans l'environnement. N'ayant que deux valeurs de  $P_{H_2O}$  différentes pour l'ensemble des essais réalisés sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, l'étude de l'influence de la teneur en  $H_2O$  sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est limitée. Cependant, nous pouvons remarquer que pour une même teneur en  $H_2O$  ( $P_{H_2O} = 0,08 \text{ bar}$ ), il y a une grande dispersion des résultats. Les valeurs  $k_p$  varient de  $1,9.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $7.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . De plus, la valeur de  $k_p$  global obtenue après oxydation sous vapeur d'eau pure est du même ordre de grandeur que la plus faible valeur de  $k_p$  obtenue sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> avec

$P_{H_2O} = 0,08 \text{ bar}$ . Nous concluons qu'il n'y a pas d'influence visible de la pression partielle en vapeur d'eau  $P_{H_2O}$  sur la cinétique de croissance de la couche à partir de l'ensemble des essais (dans VAPOX et en thermobalance) réalisés lors de cette étude.

### 2.4.3. Conclusions sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde

Dans les essais réalisés dans VAPOX, les premiers échantillons présentent une couche d'oxyde continue et non des nodules. Ceci laisse supposer que le régime stationnaire est plus vite atteint (en accord avec les résultats de [ELHA11]) mais l'on ne peut pas affirmer qu'il n'y a pas de transitoire. Pour les essais réalisés en thermobalance, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est linéaire puis parabolique.

La constante cinétique ajustée sur les points expérimentaux est  $k_p = 1,75 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en milieu vapeur d'eau pure et la constante cinétique stationnaire obtenue par la méthode d'ajustement local varie de  $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $6,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Tableau 7) pour les essais d'oxydation en thermobalance. Les valeurs obtenues dans les deux séries d'essais sont très proches. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde semble donc globalement similaire en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> et vapeur d'eau pure.

De plus, d'après la Figure 60, les résultats expérimentaux de cette étude (losanges rouges sur le graphe) sont en bon accord avec les données de la littérature lors de l'oxydation d'alliages Fe-9Cr en milieu vapeur d'eau entre 500°C et 700°C, bien que la dispersion des valeurs soit non négligeable pour une même température d'essai.

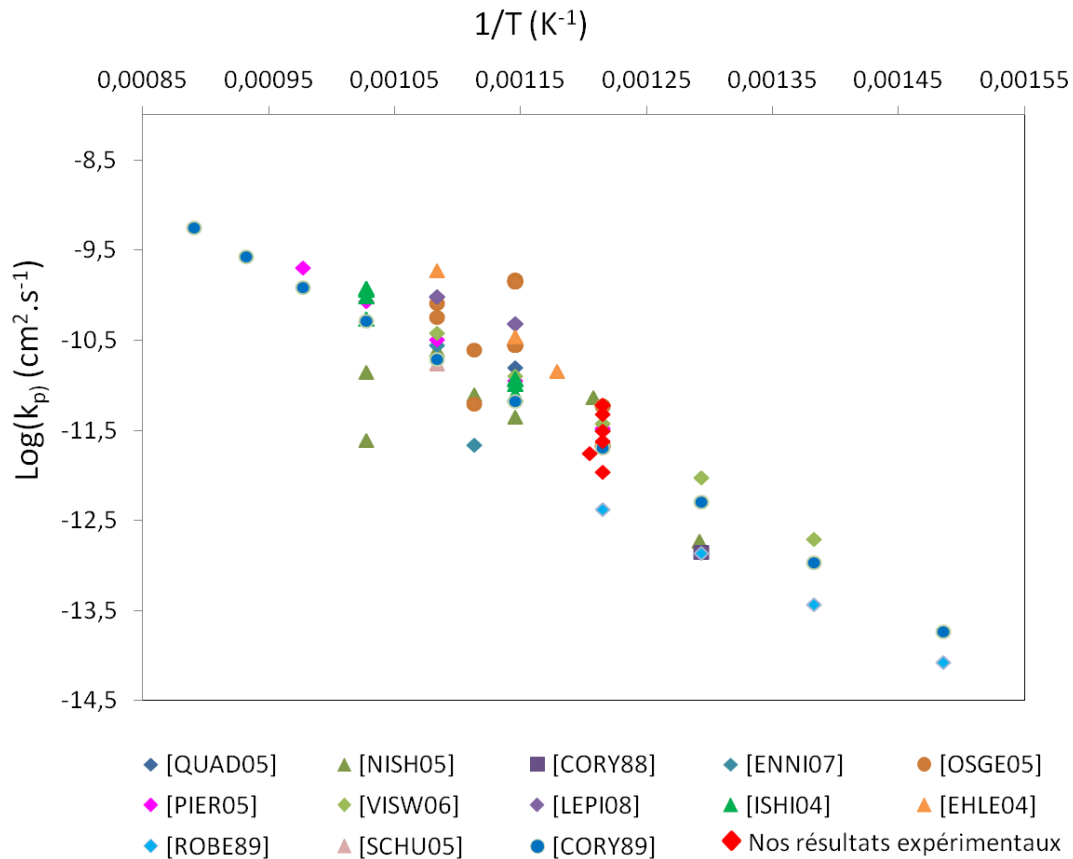


Figure 60 : évolution de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde après oxydation d'alliages Fe-9Cr en fonction de l'inverse de la température. Données de la littérature et résultats expérimentaux de cette étude (losanges rouges).

Le rapport d'épaisseur de la couche de magnétite sur celle de spinelle Fe-Cr est égal à environ 0,95 pour l'ensemble des essais dans VAPOX et environ 1,5 pour l'ensemble des essais réalisés en thermobalance. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Tomlison *et al* [TOML89] en milieu vapeur d'eau sur un alliage Fe-9Cr et ceux de Martinelli [MART05] lors de l'oxydation d'alliage T91 en milieu Pb/Bi liquide à 470°C, où le rapport d'épaisseurs magnétite/spinelle Fe-Cr est égal à 1,25. Ils sont également cohérents avec les travaux de Cox *et al* [COX72] et Rouillard *et al* [ROUI12], où le rapport d'épaisseurs magnétite/spinelle Fe-Cr est d'environ 1, lors de l'oxydation d'un alliage T91 sous CO<sub>2</sub> à 550°C.

L'étude de l'influence des pressions partielles  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $P_{H_2O}$  sur la cinétique de croissance de la couche nous a permis de constater que l'influence de chacune d'entre elles sur la valeur de  $k_p$  semble limitée, quel que soit le milieu environnant et la durée d'oxydation. Les résultats de la Figure 59 confirment les travaux de la littérature [FRY02] [WRIG10] sur l'étude de l'influence de la teneur en hydrogène et en vapeur d'eau sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, comme abordé dans les parties 1.3.4 et 1.3.5 du Chapitre 1 : les pressions partielles en H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ne présentent pas d'influence évidente sur les constantes paraboliques stationnaires.

## 2.5. Modèle de l'espace disponible (ASM)

D'après la littérature [TOML89] [GIBB73] [KOF88] [TOML81], le modèle de l'espace disponible présenté dans le Chapitre 1 est le seul modèle qui explique la croissance liée des deux couches d'oxydes spinelle Fe-Cr et magnétite. Elles dépendent de la vitesse de diffusion du fer dans le réseau de la couche d'oxyde. Il est important d'évaluer si le modèle peut également représenter quantitativement les cinétiques de croissance des couches d'oxydes.

En se fondant sur le modèle de l'espace disponible (voir Chapitre 1 partie 1.3.6.), Martinelli [MART05] a simulé la croissance de la couche d'oxyde duplex spinelle Fe-Cr/magnétite formée lors de l'oxydation de l'acier T91 dans un alliage Pb/Bi liquide contenant de l'oxygène à 470°C et a obtenu un bon accord avec la cinétique expérimentale mesurée.

Aussi, en premier lieu, nous adapterons ce modèle de croissance d'une couche duplex (sans hématite) à l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C. Il sera appliqué à la fois aux cas de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> à partir des résultats obtenus dans ce chapitre.

Puis, dans le but de modéliser la croissance de la couche triplex, nous prendrons en compte la croissance de la couche d'hématite de manière indépendante. Pour la croissance de cette couche, nous retiendrons les travaux de Bertrand [BERT06] qui a étudié le sens de croissance de l'hématite dans le cas de l'oxydation du fer pur sous air et en milieu humide à 400°C et les travaux de Evin [EVIN12] dans le cas de l'oxydation de l'acier T91 à 650°C sous air. Les deux auteurs ont effectué des expériences d'oxydation séquentielle en <sup>16</sup>O puis <sup>18</sup>O puis des analyses SIMS sur la couche d'oxyde formée. Les conclusions des travaux réalisés par Bertrand et Evin sont les suivantes :

- la cinétique de croissance de l'hématite est purement cationique et il y a réduction de l'hématite en magnétite à l'interface magnétite/hématite ;
- les défauts ioniques majoritaires sont les cations interstitiels triplement chargés.

Les hypothèses de la simulation, leur mise en équation et leur résolution analytique seront successivement présentées. Nous comparerons ensuite les résultats de la modélisation aux cinétiques expérimentales précédemment décrites.

### 2.5.1. Accord entre l'«ASM » et les résultats expérimentaux

La liste des symboles utilisés dans cette partie est présentée en début de manuscrit.

La modélisation de la cinétique de croissance de l'oxyde, en considérant l'ASM comme mécanisme d'oxydation, nécessite de confirmer que les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude vérifient les conditions de ce modèle.

Les spécificités de l'ASM (décrites dans le Chapitre 1) sont les suivantes :

- les cinétiques de croissance des couches interne  $h_{int}$  ( $\mu m$ ) et externe  $h_{ext}$  ( $\mu m$ ) sont liées, telles que le rapport  $h_{ext} / h_{int}$  soit constant au cours du temps ;
- la croissance de la couche interne a lieu à l'interface métal/oxyde mais n'est pas contrôlée par la diffusion de l'espèce oxydante ;

- la croissance de la couche externe a lieu à l'interface oxyde/environnement gazeux et est contrôlée par la diffusion des cations fer ;
- l'espèce oxydante diffuse sous forme moléculaire dans la couche d'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde, via des court-circuits de diffusion.

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que :

- le rapport  $h_{mag} / h_{spi}$  est constant, il est égal à environ 0,95 après oxydation sous vapeur d'eau pure et environ égal à 1,5 en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> (Figure 55 et Figure 57) ; la croissance de ces deux couches sont donc liées.
- les résultats des analyses SDL (Figure 46, Figure 51 et Figure 52) effectuées sur l'ensemble des échantillons après les deux séries d'essais ont confirmé que D et H diffusent dans toute la couche d'oxyde jusqu'à l'interface T91/spinelle Fe-Cr. Ces résultats permettent d'accepter l'hypothèse de l'ASM, selon laquelle l'espèce hydrogène diffuse en même temps que O sous la forme moléculaire H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup>.

Le sens de croissance de la couche d'oxyde n'a pas été étudié lors de cette étude. Toutefois, Ericsson *et al* [ERIC70a] [ERIC70b] ont montré lors de l'oxydation d'alliages Fe-Cr-Ni en milieu vapeur d'eau entre 600°C et 800°C que la croissance de la couche externe a lieu à l'interface externe oxyde/gaz. De plus, la croissance de la couche interne est localisée à l'interface métal/oxyde. Ces résultats sont confirmés par d'autres travaux lors de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu Pb-Bi liquide à 470°C [MART05] et sous CO<sub>2</sub> à 550°C [ROUI12]. Par ailleurs, il a été confirmé [CORY87] [ATKI82] que l'interface originale métal/oxyde se situe au niveau de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. Comme les résultats obtenus dans d'autres environnements ont mené à des morphologies de couche et cinétiques de croissance similaires, (pour des pressions partielles externes en oxygène identiques), nous supposons que c'est également le cas en milieu vapeur d'eau à 550°C.

Ainsi, les résultats obtenus à l'issue des deux séries d'essais d'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C sont considérés en accord avec les spécificités de l'ASM.

En conséquence, selon l'ASM, si la totalité des lacunes de fer créées par la diffusion cationique sont conservées, la croissance du spinelle Fe-Cr s'effectue dans la totalité du volume d'alliage T91 consommé. D'après Martinelli [MART05], l'égalité entre le volume d'alliage consommé et le volume de spinelle Fe-Cr formé peut être obtenu via la loi de conservation de la matière qui peut s'écrire pour l'ensemble du processus d'oxydation, en considérant que :

- tout le fer provenant de la consommation de l'alliage T91 se retrouve dans la couche de spinelle Fe-Cr et dans la couche de magnétite ;
- tout le chrome provenant de la consommation de l'alliage T91 se retrouve dans la couche de spinelle Fe-Cr.

Nous avons vérifié que c'était bien le cas pour les essais réalisés dans notre étude. Le détail du calcul est donné en Annexe 10.

### 2.5.2. Hypothèses de la simulation

Le modèle d'oxydation proposé par Martinelli [MART05] pour la cinétique de croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite lors de l'oxydation du T91 repose sur les hypothèses suivantes :

**H1** : Le fer diffuse en volume à travers le réseau de la couche d'oxyde.

**H2** : La couche de magnétite croît à l'interface magnétite/hématite et la couche de spinelle Fe-Cr croît à l'interface T91/spinelle Fe-Cr. La croissance de la couche de spinelle Fe-Cr dépend de celle de la couche de magnétite selon l'expression :

$$h_{spi} = \frac{C_{Fe,mag}}{C_{Fe,T91} - C_{Fe,spi}} h_{mag} \quad \text{Équation 53}$$

**H3** : La croissance latérale de la couche d'oxyde est négligée, la modélisation est effectuée selon une dimension perpendiculaire à l'interface métal/oxyde.

**H4** : On suppose qu'il existe un équilibre thermodynamique local dans la couche d'oxyde. Les potentiels chimiques du fer  $\mu_{Fe}$  ( $J.mol^{-1}$ ), de l'oxygène  $\mu_O$  ( $J.mol^{-1}$ ) et du chrome  $\mu_{Cr}$  ( $J.mol^{-1}$ ) sont donc liés par la relation suivante :

- dans la magnétite :

$$3\mu_{Fe} + 2\mu_{O_2} = \mu_{Fe_3O_4} \quad \text{Équation 54}$$

- dans le spinelle Fe-Cr :

$$2,4\mu_{Fe} + 0,6\mu_{Cr} + 2\mu_{O_2} = \mu_{Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4} \quad \text{Équation 55}$$

L'écart à la stœchiométrie dans la couche d'oxyde est négligeable, ce qui laisse supposer que les potentiels chimiques de  $Fe_3O_4$  et  $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$  sont constants à travers l'épaisseur de chaque strate. D'où l'égalité suivante dans la couche de magnétite :

$$d\mu_{Fe} = -\frac{2}{3}d\mu_{O_2} \quad \text{Équation 56}$$

Et dans la couche de spinelle Fe-Cr :

$$d\mu_{Fe} = -\frac{2}{2,4}d\mu_{O_2} \quad \text{Équation 57}$$

**H5** : Les activités en oxygène restent constantes aux interfaces métal/oxyde et oxyde/environnement. La pression partielle en oxygène à l'interface interne est au moins égale à celle nécessaire à la formation de l'oxyde Fe-Cr le plus riche en fer à l'interface métal/oxyde. Cet oxyde a été identifié récemment [MART15] et est compris entre  $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$  et  $Fe_{2,6}Cr_{0,4}O_4$ .

**H6** : Un état pseudo-stationnaire est atteint. Cette hypothèse implique qu'il existe un système de coordonnées (0,y) dans lequel l'activité en oxygène dans la couche d'oxyde n'évolue pas dans le temps.

**H7** : Le flux de fer est globalement constant en chaque point de la couche d'oxyde, soit :

$$J_{Fe,mag}(h_{mag},t)S = J_{Fe,mag}(x,t)S = J_{Fe,spi}(x,t)S \quad \text{Équation 58}$$

Avec

- $J_{Fe,mag}$  le flux de fer dans la magnétite ( $mol.cm^{-2}.s^{-1}$ ),
- $J_{Fe,spi}$  le flux de fer dans la couche de spinelle Fe-Cr ( $mol.cm^{-2}.s^{-1}$ ).

Cette hypothèse repose sur le fait que les interfaces de croissance de couche ont été identifiées aux interfaces internes et externes et non au cœur de la couche d'oxyde. Il n'y a donc pas de création d'oxyde au sein de la couche.

**H8** : Le flux de fer ne participe qu'à la croissance de la couche de magnétite. La diffusion du fer s'effectue en premier lieu à travers la couche interne puis à travers la couche externe, comme illustré sur la Figure 61. Les coefficients de diffusion du fer étant différents dans les deux couches, la modélisation du phénomène s'établit en plusieurs étapes.

Il est important de préciser que dans ce chapitre c'est bien le flux global (approximé) de fer qui nous intéresse. Toutefois, dans le chapitre 3 suivant, nous calculerons la divergence du flux de fer dans la magnétite en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Nous verrons que cette divergence est faible et est égale et opposée à la divergence du flux des lacunes de fer. Comme la concentration de lacunes est faible, une faible divergence du flux de lacunes jouera de manière importante sur la concentration de lacunes.

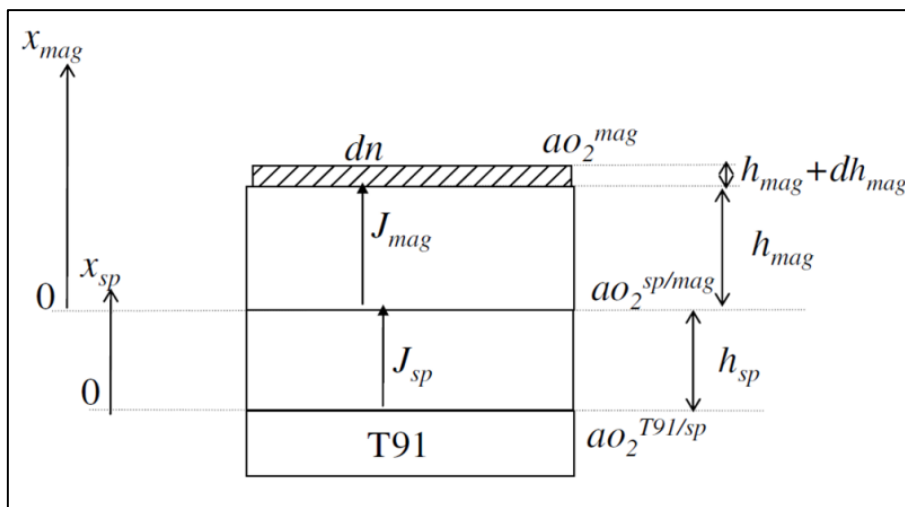


Figure 61 : schéma de diffusion du fer à travers le réseau de spinelle Fe-Cr et de la magnétite [MART11].

### 2.5.3. Calcul des coefficients de diffusion des espèces

Le coefficient de diffusion du fer dans la magnétite  $D_{Fe,mag}$  ( $cm^2.s^{-1}$ ) est extrapolé à partir des données de Dieckmann et Backhaus-Ricoult [BACK86]. Dieckmann *et al* ont déterminé le coefficient de diffusion du fer en fonction de l'activité en oxygène et de la température, entre 900 et 1400°C. Atkinson [ATK183] a confirmé la validité d'une extrapolation de ce coefficient



de diffusion du fer dans la magnétite à 500°C. Nous utiliserons ces données dans la modélisation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Le coefficient de diffusion du fer dans la magnétite s'écrit :

$$D_{Fe,mag} = Aa_{O_2}^{-2/3} + \frac{Ba_{O_2}^{2/3}}{1 + 2K_v a_{O_2}^{2/3}} \quad \text{Équation 59}$$

Avec  $A = (4/3)D_I K_I$  et  $B = (D_v K_v) / 12$

- $D_I$ , le coefficient de diffusion des interstitiels ( $cm^2.s^{-1}$ ) ;
- $D_v$ , le coefficient de diffusion des lacunes ( $cm^2.s^{-1}$ ) ;
- $K_I$ , la constante thermodynamique menant à la formation d'un interstitiel ;
- $K_v$ , la constante thermodynamique menant à la formation d'une lacune ;
- $\eta$ , une constant liée au coefficient de diffusion des lacunes.

Tels que

$$D_v = 0,177\eta \exp\left(\frac{-14600}{T}\right) + 1,16.10^{-3} (1-\eta) \exp\left(\frac{-8670}{T}\right)$$

$$\eta = \frac{1}{\left(1 + 3.10^{-3} \exp\left(\frac{11900}{T}\right)\right)}$$

$$D_I = \frac{1,22.10^4 \exp\left(\frac{-27700}{T}\right)}{\left(1 + 1,56.10^6 \exp\left(\frac{-20100}{T}\right)\right)}$$

$$K_v = 2,04.10^{-7} \exp\left(\frac{27170}{T}\right)$$

$$K_I = 1,93.10^3 \exp\left(\frac{-43140}{T}\right) + 3,01.10^9 \exp\left(\frac{-63270}{T}\right)$$

Tableau 8 : liste des valeurs des différents paramètres nécessaires au calcul des coefficients de diffusion du fer dans la magnétite [BACK86].

Le premier terme de l'équation 59 correspond à la diffusion du fer via les interstitiels, ce mode diffusion domine pour de faibles pressions partielles en oxygène. Le second terme de l'équation 59 correspond à la diffusion du fer via les lacunes. Il domine pour de fortes pressions partielles en oxygène.

Pour l'expression du coefficient de diffusion du fer dans la couche de spinelle Fe-Cr, nous utilisons, comme Martinelli [MART05], les résultats de Töpfer *et al* [TOPF95] pour le spinelle Fe-Cr du type Fe<sub>2,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>O<sub>4</sub> obtenus à 1200°C et extrapolées à 550°C, en considérant la même dépendance en température que celle de la magnétite. Le coefficient de diffusion du fer dans la couche de spinelle Fe-Cr s'exprime par [MART11] :

$$D_{Fe,spi} = 0,71a_{O_2}^{0,04} \left( Aa_{O_2}^{-2/3} \right) + 0,7 \left( \frac{Ba_{O_2}^{2/3}}{1 + 2K_v a_{O_2}^{2/3}} \right) \quad \text{Équation 60}$$

Les valeurs de  $D_v$  ( $cm^2.s^{-1}$ ),  $D_I$  ( $cm^2.s^{-1}$ ),  $K_v$  et  $K_I$  sont données dans le Tableau 9 pour une température de 557°C. Les activités  $a_{Fe}$  et  $a_{Cr}$  sont également rappelées.

| $D_v$ ( $cm^2.s^{-1}$ ) | $D_I$ ( $cm^2.s^{-1}$ ) | $K_v$       | $K_I$          | $a_{Fe}$ | $a_{Cr}$ |
|-------------------------|-------------------------|-------------|----------------|----------|----------|
| $3,37.10^{-8}$          | $3,93.10^{-11}$         | $3,37.10^7$ | $5,2.10^{-20}$ | 0,95     | 0,95     |

Tableau 9 : Données numériques utilisées pour la simulation de la croissance de la magnétite par la diffusion du fer via le réseau de l'oxyde.

Les coefficients de diffusion du fer dans le spinelle Fe-Cr et dans la magnétite dépendant de l'activité en oxygène, il est nécessaire de déterminer les activités en oxygène aux différentes interfaces métal/oxyde, oxyde/environnement et spinelle Fe-Cr/magnétite pour modéliser les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde.

#### 2.5.4. Calcul des pressions partielles en oxygène à chaque interface

##### 2.5.4.1. *Pression partielle en oxygène à l'interface interne*

En milieu vapeur d'eau pure entre 550°C et 560°C, il a été mis en évidence [MART15] par MET-EDX que les grains de spinelle Fe-Cr étaient de stœchiométrie variée, comprises entre  $Fe_{2,6}Cr_{0,4}O_4$  et  $FeCr_2O_4$  et dont la stœchiométrie moyenne était en accord avec nos résultats d'analyses MEB-EDX et SDL, soit :  $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ - $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$  (Chapitre 1). A partir de ces résultats, il peut être conclu que la teneur en oxygène à l'interface interne (métal/oxyde) est au moins suffisante pour former le spinelle Fe-Cr le moins stable observé :  $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$ . Par défaut d'autres informations, la valeur de  $P_{O_2}$  choisie à l'interface interne sera celle en équilibre avec  $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$ . Cette pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$  est calculée dans l'encadré du Tableau 5 et est égale à  $\underline{P_{O_2}^{int} = 1,5.10^{-27} bar}$  (pour  $x = 0,3$ ).

##### 2.5.4.2. *Pression partielle en oxygène à l'interface externe*

Dans le cas de la modélisation d'une couche duplex, nous supposons que l'interface externe est l'interface magnétite/hématite pour les essais en milieu vapeur d'eau pure et l'interface magnétite/environnement gazeux pour les essais en thermobalance.

En effet, dans le cas des essais en milieu vapeur d'eau pure, la couche d'hématite qui recouvre la couche de magnétite agit en réalité comme un « tampon » vis-à-vis de l'atmosphère oxydante. La pression partielle en oxygène à l'interface externe est donc déterminée à partir de l'équilibre thermodynamique entre  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  telle que détaillée dans l'encadré du Tableau 5. A 557°C, la pression partielle en oxygène à l'interface externe est  $\underline{a_{O_2}^{ext} = 1,4.10^{-18} bar}$ . Pour les essais en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, la pression partielle à l'interface externe est celle calculée dans le Tableau 4.

### 2.5.4.3. Pression partielle en oxygène à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite

A l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite, la pression partielle en oxygène est calculée à partir de deux calculs indépendants :

- la modélisation de la croissance de la couche externe via le flux de fer dans la couche externe, supposé égal à celui de la couche interne d'après l'hypothèse **H2**. Le gradient de  $P_{O_2}$  s'effectue entre les interfaces internes  $P_{O_2}^{ox/ox}$  et externe  $P_{O_2}^{ext}$  de la couche externe.
- la modélisation de la croissance de la couche externe via le flux de fer dans la couche interne. Le gradient de  $P_{O_2}$  s'effectue entre les interfaces internes  $P_{O_2}^{int}$  et externe  $P_{O_2}^{ox/ox}$  de la couche interne.

Les deux calculs indépendants, mais équivalents, mènent à l'obtention de l'épaisseur de la couche de magnétite et de la valeur  $P_{O_2}^{ox/ox}$ . Ces deux valeurs sont calculées par la suite. Selon l'hypothèse **H2** et d'après la seconde loi de Fick, la couche de magnétite croît à l'interface externe en  $x = h_{mag}$  telle que :

$$\frac{dn_{mag}}{d\theta} = C_{Fe,mag} S \frac{dh_{mag}}{d\theta} = J_{Fe,mag}(h_{mag}, \theta) S = J_{Fe,mag}(x, \theta) S \quad \text{Équation 61}$$

Avec

$$n_{mag} = C_{Fe,mag} S h_{mag} \quad \text{Équation 62}$$

Aussi, le flux de fer  $J_{Fe,mag}$  peut être calculé de deux manières, détaillées ci-dessous.

- Calcul de l'épaisseur de la couche de magnétite à partir du flux de fer à travers la couche de magnétite

Dans le premier calcul, l'épaisseur de la couche de magnétite  $h_{mag}^{(1)}$  ( $\mu m$ ) est calculée en considérant la part de diffusion du fer dans la couche de magnétite. A partir de la loi de la diffusion [**YOUN08**], le flux de fer dans la magnétite s'écrit :

$$J_{Fe,mag} = \frac{-D_{Fe,mag} C_{Fe,mag}}{RT} \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial x} \quad \text{Équation 63}$$

Avec

- $C_{Fe,mag} = \frac{3}{V_{Fe_3O_4}}$ , la concentration en fer dans la magnétite ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;
- $V_{Fe_3O_4} = \frac{3M_{Fe} + 4M_O}{\rho_{Fe_3O_4}}$ , le volume molaire de la magnétite ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

D'après l'équation 54 de l'hypothèse **H4**, l'équation 53 devient :

$$J_{Fe,mag} = \frac{2}{3} \frac{D_{Fe,mag} C_{Fe,mag}}{a_{O_2}} \frac{\partial a_{O_2}}{\partial x} \quad \text{Équation 64}$$

Sachant que

$$\partial \mu_o = RT \partial \ln P_{O_2} \quad \text{Équation 65}$$

Effectuons le changement de variable suivant :

$$y = \frac{x_{mag}}{h_{mag}}$$

Dans le système de coordonnées (0,y), l'activité en oxygène dans la couche de magnétite n'évolue pas dans le temps :

$$\frac{\partial a_{O_2}}{\partial x} = \frac{1}{h_{mag}} \frac{da_{O_2}}{dy} \quad \text{Équation 66}$$

Les expressions 61 et 64 deviennent alors :

$$C_{Fe} \frac{dh_{mag}}{d\theta} = \frac{2}{3} \frac{D_{Fe,mag}}{a_{O_2}} \frac{1}{h_{mag}} \frac{da_{O_2}}{dy} \quad \text{Équation 67}$$

L'équation 67 peut s'écrire :

$$\int_0^1 dy \int_0^{h_{mag}} h_{mag} dh_{mag} = \int_{a_{O_2}^{ox/ox}}^{a_{O_2}^{ext}} \frac{2}{3} \left( Aa_{O_2}^{-2/3} + \frac{Ba_{O_2}^{2/3}}{1+2K_v a_{O_2}^{2/3}} \right) \frac{da_{O_2}}{a_{O_2}} \int_0^t d\theta \quad \text{Équation 68}$$

L'intégration de l'équation 68 mène à l'expression analytique de l'épaisseur  $h_{mag}^{(1)}$  en fonction de la pression partielle en oxygène et du temps, telle que :

$$h_{mag}^{(1)} = \left[ \frac{D_v}{12} \ln \left( \frac{1+2K_v (a_{O_2}^{ext})^{2/3}}{1+2K_v (a_{O_2}^{ox/ox})^{2/3}} \right) - \frac{8}{3} D_I K_I \left( (a_{O_2}^{ext})^{-2/3} - (a_{O_2}^{ox/ox})^{-2/3} \right) \right]^{1/2} \sqrt{t} \quad \text{Équation 69}$$

- Calcul de l'épaisseur de la couche de magnétite à partir du flux de fer à travers la couche de spinelle Fe-Cr

Dans le second calcul, l'épaisseur de magnétite  $h_{mag}^{(2)}$  ( $\mu\text{m}$ ) est calculée en considérant le flux de fer dans la couche de spinelle Fe-Cr selon l'hypothèse **H7**. Le flux de fer s'écrit :

$$J_{Fe,spi} = \frac{2}{2,4} \frac{D_{Fe,spi} C_{Fe,spi}}{a_{O_2}} \frac{\partial a_{O_2}}{\partial x} \quad \text{Équation 70}$$

Avec

$$C_{Fe,spi} = \frac{(3-x)}{V_{Fe_3O_4}}$$

(En considérant que le volume molaire du spinelle Fe-Cr est égal à celui de la magnétite). D'après les équations 58 et 61 :

$$\frac{dn_{mag}}{d\theta} = C_{Fe,mag} S \frac{dh_{mag}}{d\theta} = J_{Fe,spi} S \quad \text{Équation 71}$$

Les équations 70 et 71 peuvent se combiner et donner l'équation 72 :

$$C_{Fe,mag} \frac{dh_{mag}}{d\theta} = \frac{2}{2,4} \frac{D_{Fe,spi} C_{Fe,spi}}{a_{O_2}} \frac{1}{h_{spi}} \frac{da_{O_2}}{dy} \quad \text{Équation 72}$$

L'intégration de l'équation 72 donne :

$$h_{mag}^{(2)} = \left[ \frac{4 C_{Fe,spi} (C_{Fe,T91} - C_{Fe,spi})}{2,4 C_{Fe,mag}^2} \left[ \left( \frac{0,71}{0,04 - \frac{2}{3}} \right) D_I K_I \left( (a_{O_2}^{ox/ox})^{0,04-2/3} - (a_{O_2}^{int})^{0,04-2/3} \right) + 0,7 \frac{D_v}{16} \ln \left( \frac{1 + 2K_v (a_{O_2}^{ox/ox})^{2/3}}{1 + 2K_v (a_{O_2}^{int})^{2/3}} \right) \right] \right]^{1/2} \sqrt{t}$$

Équation 73

L'égalité entre  $h_{mag}^{(1)}$  et  $h_{mag}^{(2)}$ , obtenue par ajustement des courbes  $h_{mag}^{(1)}(t)$  et  $h_{mag}^{(2)}(t)$  nous permet d'obtenir la valeur de la pression partielle en oxygène  $P_{O_2}^{ox/ox}$  à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. Le calcul nous donne  $\underline{P_{O_2}^{ox/ox} = 3.10^{-24} \text{ bar}}$  dans le cas d'une couche duplex en milieu vapeur d'eau pure.

#### 2.5.5. Calcul des épaisseurs $h_{mag}$ , $h_{spi}$ et $h_{tot}$ en fonction du temps

Il est ainsi possible de déterminer l'évolution de l'épaisseur de la magnétite  $h_{mag}$  au cours du temps, grâce à l'équation 69 ou l'équation 73.

D'après l'hypothèse **H2**, les équations 53 et 69 (ou 73) mènent à l'expression de l'épaisseur de la couche de spinelle Fe-Cr :

$$h_{spi}^2 = \frac{C_{Fe,mag}}{C_{Fe,T91} - C_{Fe,spi}} \left( \frac{D_v}{12} \ln \left( \frac{1 + 2K_v (a_{O_2}^{ext})^{2/3}}{1 + 2K_v (a_{O_2}^{ox/ox})^{2/3}} \right) - \frac{8}{3} D_I K_I \left( (a_{O_2}^{ext})^{-2/3} - (a_{O_2}^{ox/ox})^{-2/3} \right) \right) t$$

Équation 74

L'épaisseur totale de la couche d'oxyde est obtenue en sommant les épaisseurs des couches de magnétite et de spinelle Fe-Cr :

$$\boxed{h_{tot} = h_{mag} + h_{spi}} \quad \text{Équation 75}$$

#### 2.5.6. Comparaison modèle cinétique et résultats expérimentaux

Nous comparerons dans un premier temps les résultats obtenus par le modèle pour la croissance d'une couche duplex dans le cas de l'oxydation en milieu vapeur d'eau pure puis nous les comparerons aux résultats obtenus en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

##### 2.5.6.1. Comparaison avec les résultats des essais dans VAPOX

La Figure 62 illustre la simulation des cinétiques de croissance des couches de spinelle Fe-Cr et de magnétite pour l'ensemble des essais d'oxydation dans VAPOX, avec hypothèse

d'une couche duplex, calculées selon le modèle décrit plus haut (équations 69 et 74). Les constantes paraboliques relatives à chaque couche sont les suivantes :

- $k_p^{mag} = 3.10^{-13} \text{ cm}^2 .\text{s}^{-1}$  pour la simulation de la couche de magnétite ;
- $k_p^{spi} = 2.10^{-13} \text{ cm}^2 .\text{s}^{-1}$  pour la simulation de la couche de spinelle Fe-Cr ;

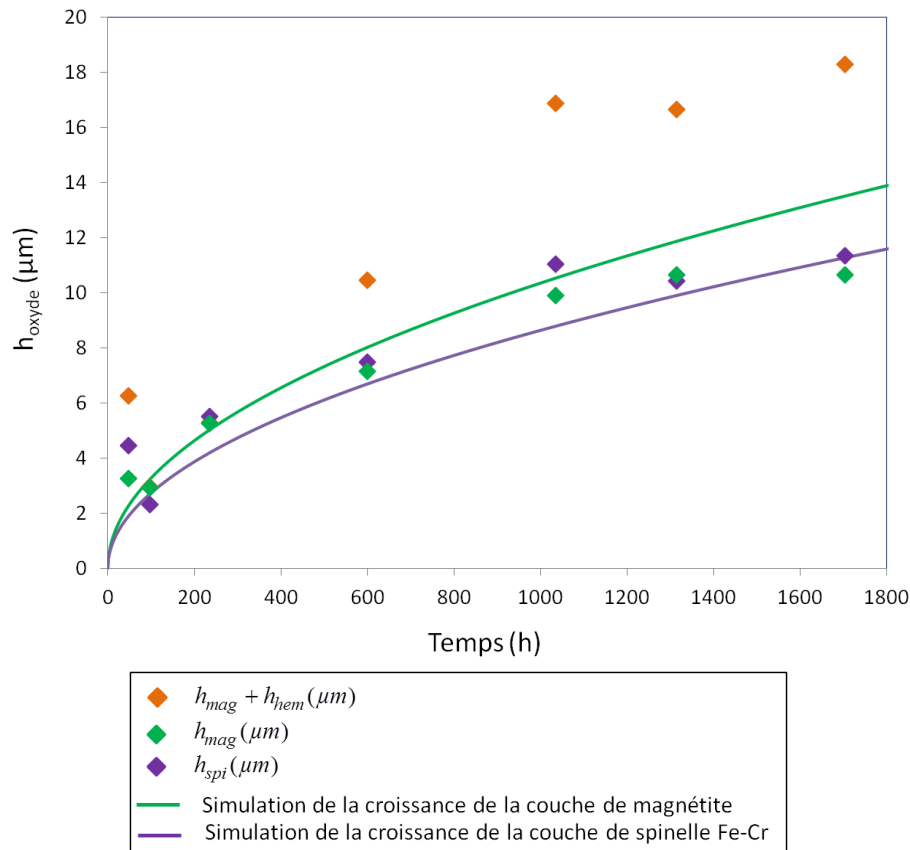


Figure 62 : simulation des cinétiques de croissance de la couche de spinelle Fe-Cr et de la couche de magnétite. Comparaison avec les points expérimentaux.

La Figure 62 montre que la simulation d'une couche duplex est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les épaisseurs de magnétite  $h_{mag}$  et de spinelle Fe-Cr  $h_{spi}$ . D'après les hypothèses du modèle, la croissance des deux couches de magnétite et de spinelle Fe-Cr semble bien contrôlée par la diffusion du fer via le réseau de l'oxyde. Ces résultats confirment les hypothèses du modèle de l'espace disponible proposé par la littérature [MART05] (partie 1.3.6. du Chapitre 1). En revanche, les points expérimentaux représentant la totalité de la couche externe  $h_{mag} + h_{hem}$  sont assez éloignés de la simulation de la croissance d'une couche de magnétite seule. Il apparaît nécessaire de prendre en compte la couche d'hématite dans la simulation pour rendre compte au mieux de la réalité expérimentale.

#### 2.5.6.2. Comparaison modèle cinétique et résultats des essais en thermobalance

Pour l'ensemble des essais réalisés en thermobalance, nous simulons la croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite à partir du modèle défini dans la partie précédente et nous comparons les résultats de la simulation aux résultats expérimentaux. Les

coefficients de diffusion du fer dans la magnétite et le spinelle Fe-Cr sont les mêmes que précédemment.

L'ensemble des données des simulations est rappelé dans le Tableau 10 pour une stœchiométrie du spinelle Fe-Cr le moins stable, égale à  $x = 0,3$  ou  $x = 0,4$  à l'interface T91/spinelle Fe-Cr.

| Milieu                  | Valeur de $x$ | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 100 ppm vol. H <sub>2</sub> | Ar + 8% vol.D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> | Ar + 4%vol. D <sub>2</sub> O + 1%vol. H <sub>2</sub> | Ar + 8%vol. D <sub>2</sub> O + 4%vol. H <sub>2</sub> |
|-------------------------|---------------|------------------------------|--|--|--|--|
| $P_{O_2}^{int}$ (bar)   | 0,3           | $1,5.10^{-27}$               | $1,5.10^{-27}$   | $1,5.10^{-27}$                                       | $1,5.10^{-27}$                                       | $1,5.10^{-27}$                                       |
|                         | 0,4           | $3,8.10^{-28}$               | $3,8.10^{-28}$   | $3,8.10^{-28}$                                       | $3,8.10^{-28}$                                       | $3,8.10^{-28}$                                       |
| $P_{O_2}^{ext}$ (bar)   | 0,3 ou 0,4    | $1,4.10^{-18}$               | $2,1.10^{-20}$   | $2,17.10^{-25}$                                      | $5,43.10^{-25}$                                      | $1,36.10^{-25}$                                      |
| $P_{O_2}^{ox/ox}$ (bar) | 0,3           | $5.10^{-20}$                 | $1,3.10^{-25}$   | $5,7.10^{-26}$                                       | $7,75.10^{-26}$                                      | $4,9.10^{-26}$                                       |
|                         | 0,4           | $1.10^{-25}$                 | $3,4.10^{-26}$   | $2,3.10^{-26}$                                       | $2,7.10^{-26}$                                       | $2,2.10^{-26}$                                       |

Tableau 10 : ensemble des valeurs des pressions partielles en oxygène  $P_{O_2}^{int}$ ,  $P_{O_2}^{ox/ox}$  et  $P_{O_2}^{ext}$  utilisées lors de la simulation de chacun des essais d'oxydation réalisés en thermobalance, pour une stœchiométrie du spinelle Fe-Cr de  $x = 0,3$  et  $x = 0,4$ .

L'ensemble des résultats du Tableau 10 permet de déterminer les épaisseurs  $h_{mag}$ ,  $h_{spi}$  et  $h_{tot}$  d'après le modèle de l'espace disponible proposé en amont. La Figure 63 regroupe les valeurs de  $k_p$  obtenues par le modèle pour une stœchiométrie du spinelle Fe-Cr de  $x = 0,3$  et  $x = 0,4$ . Les valeurs de  $k_p$  du modèle sont comparées aux résultats expérimentaux de  $k_p$  locaux stationnaires pour les essais en thermobalance (Figure 59) et au  $k_p$  global pour les essais dans VAPOX.

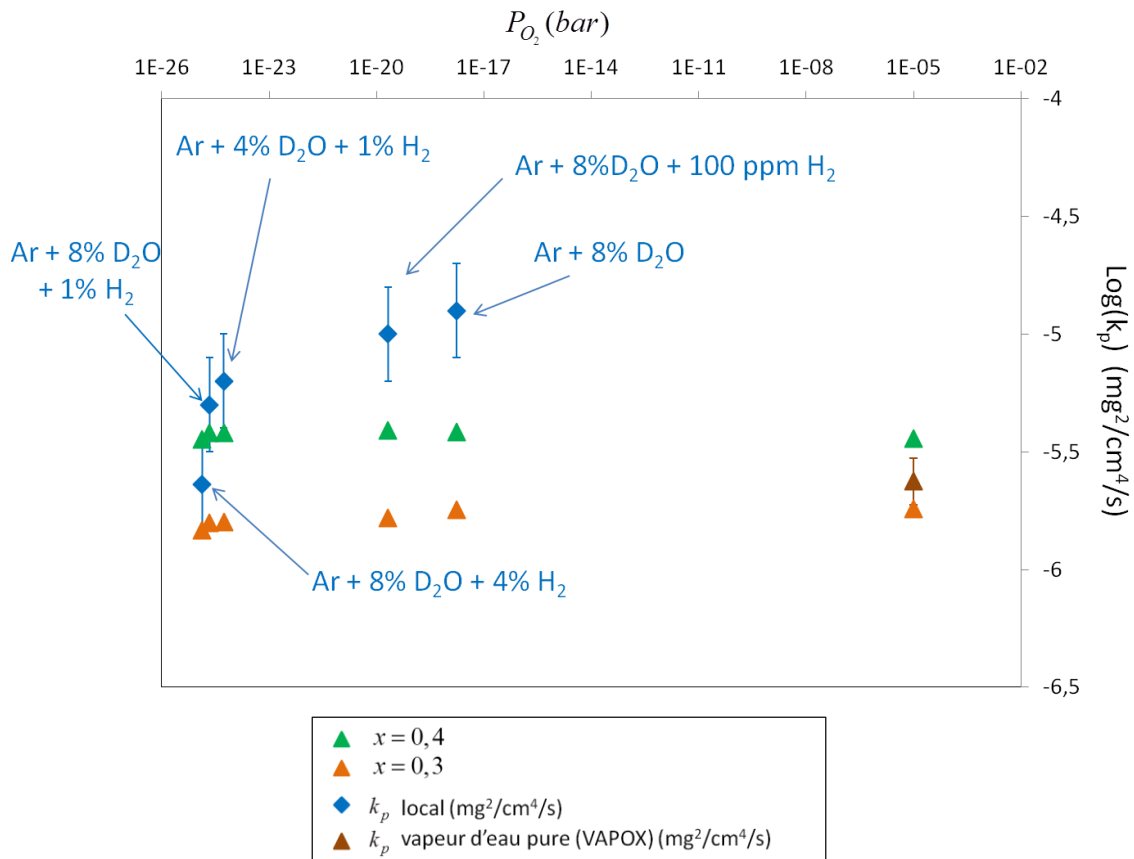


Figure 63 : simulation des cinétiques de croissance de la couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite pour deux stœchiométries différentes du spinelle Fe-Cr à l'interface T91/ Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> :  $x=0,3$  (en bleu) et  $x=0,4$  (en vert). Résultats expérimentaux après essais en thermobalance (incertitude de valeurs entre les valeurs de  $k_p$  obtenues par la méthode locale) et valeurs obtenues en milieu vapeur d'eau pure ( $k_p$  d'une couche totale).

La Figure 63 montre que les  $k_p$  du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux :

- pour l'essai sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> ( $P_{O_2} = 1,36.10^{-25}$  bar) et en milieu vapeur d'eau pure (VAPOX), les valeurs de  $k_p$  du modèle encadrent les valeurs expérimentales.
- Pour les essais sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O + 1%vol.H<sub>2</sub> et Ar + 4%vol.D<sub>2</sub>O + 1%vol.H<sub>2</sub>, les valeurs de  $k_p$  du modèle et des expériences sont plus proches dans le cas où la simulation considère un équilibre à l'interface interne T91/Fe<sub>2,6</sub>Cr<sub>0,4</sub>O<sub>4</sub>.
- Pour les deux essais sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O + 100 ppm vol. H<sub>2</sub> et Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O, il semblerait que le modèle soit en accord avec les résultats expérimentaux pour un équilibre à l'interface interne métal/oxyde avec une stœchiométrie du spinelle Fe-Cr supérieure à 0,4.

La stœchiométrie de l'oxyde le moins stable en contact avec l'acier T91 joue donc un rôle majeur sur la valeur de  $k_p$  donc sur la cinétique de croissance de la couche globale.



### 2.5.7. Croissance d'une couche d'hématite en surface

Dans cette seconde modélisation nous chercherons à simuler la croissance d'une couche d'hématite dans le cas de la formation d'une couche triplex. Le Tableau 21 de l'Annexe 11 recense l'ensemble des travaux de la littérature qui traitent de la cinétique de croissance de la couche d'hématite, de son sens de croissance et des valeurs des énergies d'activations correspondantes.

Plusieurs expressions du coefficient de diffusion du fer dans la couche d'hématite  $D_{Fe,hem}$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) sont proposées dans la littérature [ATKI85] [SABI05] [HOSH85] [AMAM01]. En considérant que les défauts majoritaires sont les cations interstitiels [ATKI85] (hypothèse retenue à partir des résultats de la littérature détaillés en Annexe 11), l'expression du coefficient de diffusion du fer dans l'hématite s'écrit sous la forme :

$$D_{Fe,hem} = D_{Fe,hem}^0 \exp\left(\frac{-Q_{hem}}{RT}\right) a_{O_2}^{-3/16} \quad \text{Équation 76}$$

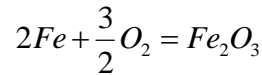
Avec

- $D_{Fe,hem}^0$ , une constante de diffusion du fer dans le réseau de l'oxyde (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),
- $Q_{hem}$ , l'énergie d'activation de la diffusion du fer dans l'hématite (J.mol<sup>-1</sup>).

La détermination de l'épaisseur d'hématite s'effectue selon la même méthodologie que dans le cas de la couche de magnétite. Le flux de fer dans la couche d'hématite s'écrit :

$$J_{Fe,hem} = \frac{-D_{Fe,hem} C_{Fe,hem}}{RT} \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial x} \quad \text{Équation 77}$$

De plus, on suppose un équilibre local au sein de la couche d'hématite et l'activité en oxygène est liée à celle du fer par la réaction chimique suivante :



En considérant un équilibre thermodynamique en tout point de la couche et en supposant que le potentiel chimique de l'hématite est constant en tout point de la couche :

$$d\mu_{Fe} = -\frac{3}{4} d\mu_{O_2} \quad \text{Équation 78}$$

Les équations 77 et 78 donnent :

$$J_{Fe,hem} = \frac{3 D_{Fe,hem} C_{Fe,hem}}{4 a_{O_2}} \frac{\partial a_{O_2}}{\partial x} \quad \text{Équation 79}$$

Tout comme dans la couche de magnétite (équation 61), nous pouvons écrire :

$$\frac{dn_{hem}}{d\theta} = C_{Fe,hem} S \frac{dh_{hem}}{d\theta} = J_{Fe,hem} (h_{hem}, \theta) S \quad \text{Équation 80}$$

En supposant un état pseudo-stationnaire dans la couche d'hématite, le changement de variable précédent peut s'appliquer. L'équation 80 peut s'écrire :

$$h_{hem} dh_{hem} dy = \frac{3 D_{Fe,hem}}{4 a_{O_2}} da_{O_2} d\theta \quad \text{Équation 81}$$

En intégrant l'équation 81, nous obtenons :

$$h_{hem}^2 = \frac{3}{2} t \int_{a_{O_2}^{mag/hem}}^{a_{O_2}^{ext}} \frac{D_{Fe,hem}(a_{O_2})}{a_{O_2}} da_{O_2} \quad \text{Équation 82}$$

Soit

$$h_{hem} = \left( -8D_{Fe,hem}^0 \exp\left(\frac{-Q_{hem}}{RT}\right) \left( a_{O_2}^{ext(-3/16)} - a_{O_2}^{mag/hem(-3/16)} \right) \right)^{1/2} \sqrt{t} \quad \text{Équation 83}$$

La pression partielle en oxygène à l'interface externe est celle mesurée par la sonde à oxygène pour l'ensemble des essais réalisés dans VAPOX, c'est-à-dire  $a_{O_2}^{ext} = 1.10^5 \text{ bar}$ . La pression partielle en oxygène à l'interface magnétite/hématite est celle de l'équilibre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> définie précédemment, soit  $a_{O_2}^{mag/hem} = 1,4.10^{-18} \text{ bar}$ .

La Figure 64 illustre la simulation de la cinétique de croissance de la couche d'hématite en fonction du temps avec le coefficient de diffusion du fer donné par Atkinson et al [ATKI85]. La comparaison avec les points expérimentaux montre que la cinétique de croissance est très largement sous-estimée avec le couple de valeurs  $D_{Fe,hem}^0 = 2,8.10^{-9} \text{ cm}^2.s^{-1}$  et  $Q_{hem} = 173 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

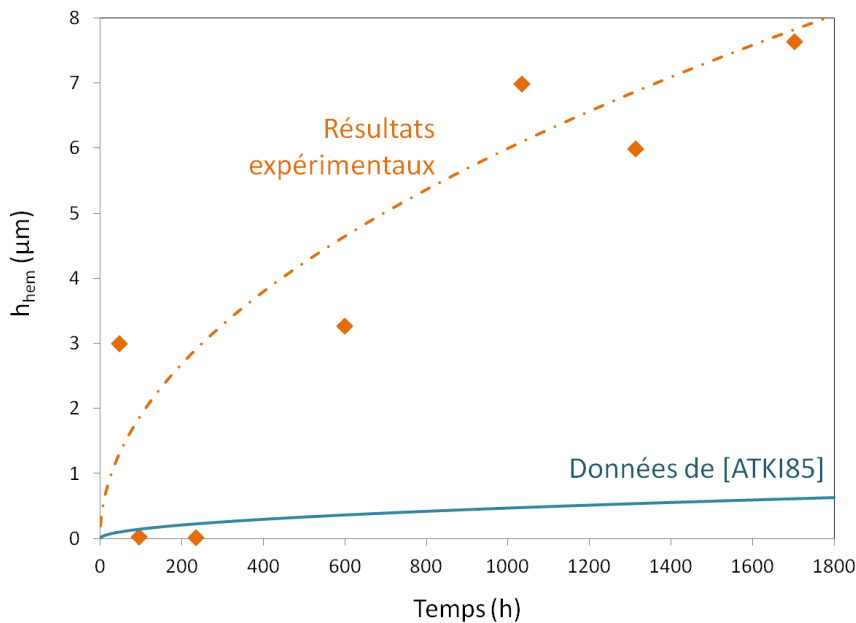


Figure 64 : simulation de la cinétique de croissance de la couche d'hématite avec le coefficient de diffusion du fer donné par Atkinson et al [ATKI85] ( $D_{Fe,hem}^0 = 2,8.10^{-9} \text{ cm}^2.s^{-1}$  et  $Q_{hem} = 173 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Comparaison avec les points expérimentaux.

D'après la Figure 64, les données de la littérature ne permettent pas de rendre compte des résultats expérimentaux. Les autres valeurs de coefficient de diffusion  $D_{Fe,hem}$  proposées par la littérature (regroupées dans l'Annexe 11) impliquent une cinétique de croissance de la couche d'hématite encore plus faible que celle proposée par Atkinson et al [ATKI85]. La cinétique de croissance de la couche d'hématite prenant en compte uniquement la diffusion

des cations interstitiels par le réseau de l'oxyde, il serait intéressant de prendre également en compte la diffusion des cations par les joints de grains.

### 2.5.8. Conclusions sur le modèle proposé

Nous pouvons en conclure que l'ASM proposé dans cette partie pour simuler la croissance de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar/H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>) est en bon accord avec les résultats expérimentaux dans le cas de la simulation d'une couche duplex de magnétite et d'un spinelle Fe-Cr (Figure 62) et reste dans le même ordre de grandeur dans le cas d'une couche triplex. Cependant, la prise en compte de la couche d'hématite en surface est nécessaire pour simuler globalement la cinétique de croissance de la couche triplex. Les données de coefficient de diffusion  $D_{Fe,hem}$  sont trop faibles pour rendre compte des épaisseurs d'hématite mesurées dans cette étude.

Le bon accord modèle/expériences permet de valider les hypothèses de l'ASM. Aussi, la cinétique de croissance des deux couches spinelle Fe-Cr et magnétite est limitée par la diffusion du fer à travers toute la couche d'oxyde jusqu'à l'interface externe. D'après la littérature [MART15] (voir Chapitre 1), le spinelle Fe-Cr est formé d'une alternance de grains riches et pauvres en Cr. La stœchiométrie des grains les moins riches permet de déterminer la pression partielle en oxygène à l'interface métal/oxyde. Cette valeur joue fortement sur la cinétique d'oxydation. Comme les cinétiques expérimentales sont proches pour un intervalle de  $P_{O_2}$  important ( $10^{-5} - 10^{-25}$  bar), on peut supposer que la stœchiométrie du spinelle pauvre en Cr à l'interface interne ne varie que très peu sur cette gamme de  $P_{O_2}$ .

Les coefficients de diffusion du fer dans le réseau volumique de l'hématite issus de la littérature [ATK185] [SABI05] [HOSH85] [AMAM01] ne permettent pas de reproduire les résultats expérimentaux. Il semble nécessaire de prendre en compte la diffusion des cations via les joints de grains afin de simuler une diffusion plus rapide dans la couche d'oxyde. Pour cela, il est indispensable d'obtenir des données supplémentaires sur le mode de diffusion des cations dans la couche d'hématite.

## 2.6. Conclusions

Les essais d'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau nous ont permis de compléter et confirmer les travaux de la littérature sur ce sujet (partie 1.3. du Chapitre 1). A l'issue de cette étude, nous pouvons conclure les points suivants :

- 1- La couche d'oxyde formée lors de la série d'essais d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure est une couche triplex hématite/magnétite/spinelle Fe-Cr.
- 2- La couche d'oxyde formée lors de l'oxydation sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> (avec une teneur en humidité systématiquement inférieure à 10% et une teneur en hydrogène allant jusqu'à 4% vol.) est une couche duplex magnétite/spinelle Fe-Cr.

- 3- Quel que soit l'essai d'oxydation en milieu vapeur d'eau, la magnétite est constituée de longs grains colonnaires tandis que le spinelle Fe-Cr est constitué de petits grains équiaxes.
- 4- A l'échelle de la WDS et du MEB-EDX, la stœchiométrie de la couche de spinelle Fe-Cr est Fe<sub>2,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>O<sub>4</sub>, quel que soit l'environnement humide.
- 5- La cinétique de croissance de la couche d'oxyde est linéaire puis parabolique lors de l'oxydation sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. Dans le cas des essais d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure, nous supposons que le régime stationnaire est atteint.
- 6- Pour des teneurs en hydrogène de 0 à 4%vol. et pour une teneur en humidité de 4% vol. à 8% vol., les pressions partielles  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$  et  $P_{H_2O}$  semblent avoir peu d'influence sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde à 550°C, dans la gamme de  $P_{O_2}$  étudiée (de  $5,43.10^{-25} \text{ bar}$  à  $1,4.10^{-18} \text{ bar}$ ). De plus, pour une même pression partielle en vapeur d'eau  $P_{H_2O}$ , la dispersion des valeurs des constantes paraboliques « globales » est élevée tandis que les constantes paraboliques stationnaires sont proches.
- 7- Par une modélisation basée sur une résolution analytique, nous avons démontré que le modèle de l'espace disponible proposé dans le cas de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> permet de représenter quantitativement (cinétique, proportion des phases) les résultats expérimentaux lors de la croissance d'une couche duplex. Il paraît nécessaire de prendre en compte la couche d'hématite lors de la simulation d'une couche triplex mais les informations disponibles actuellement dans la littérature ne sont pas suffisantes pour décrire correctement la diffusion du fer dans l'hématite. Il serait intéressant d'étudier la diffusion des cations par les joints de grains, a priori plus rapide que par le réseau.
- 8- Le modèle de l'espace disponible appliqué à nos résultats nous a permis de confirmer que l'espèce qui contrôle la cinétique de croissance de la couche d'oxyde totale spinelle Fe-Cr/magnétite est le fer.
- 9- Le rapport d'épaisseur de la magnétite sur celle du spinelle Fe-Cr est constant quel que soit la durée d'oxydation ou le milieu gazeux. Ce rapport est d'environ 0,95 en milieu vapeur d'eau pure et 1,5 en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.
- 10- L'hydrogène (ou le deutérium dans le cas des essais sous D<sub>2</sub>O) provenant de la vapeur d'eau est retrouvé à l'interface métal/oxyde côté métal. Ceci laisse supposer que l'espèce oxydante diffuse dans toute la couche d'oxyde et jusque dans le métal via des court-circuits préférentiels de diffusion sous forme moléculaire H<sub>2</sub>O ou HO<sup>•</sup>.

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la nature et la structure des couches d'oxydes formées lors d'essais d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. La cinétique de croissance de la couche a été déterminée à partir des résultats expérimentaux et calculée à partir du modèle de l'espace disponible. Le bon accord d'une part entre les résultats de la modélisation et les cinétiques et d'autre part entre les hypothèses et spécificités du modèle et nos observations expérimentales permettent de valider ce modèle dans le cas de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau.

Cependant nous n'avons abordé à aucun moment les différentes formes d'endommagement de la couche qui surviennent lors de l'oxydation. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, l'endommagement de la couche d'oxyde a un impact non négligeable sur l'évolution de la nature, de la morphologie et de la cinétique de croissance de l'oxyde en milieu vapeur d'eau.

L'étude de l'endommagement de la couche et de ses origines fait l'objet du chapitre suivant.



## CHAPITRE 3 : Endommagement de la couche d'oxyde

---

### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à identifier les formes d'endommagement et à localiser les zones d'endommagement de la couche ainsi que leur évolution au cours du temps. Aucun endommagement n'ayant été observé pour les couches d'oxydes formées en thermobalance sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, nous ne nous intéresserons qu'à l'endommagement des couches formées lors des essais d'oxydation à 557°C en milieu vapeur d'eau pure. Enfin, un modèle de prédiction de la localisation de la décohésion sera proposé.

### 3.2. Caractérisation de l'endommagement de la couche d'oxyde

Dans cette partie, nous nous intéressons aux modes et morphologies de rupture de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de l'acier T91 en milieu vapeur d'eau pure à 557°C et à la localisation de la zone de rupture.

#### 3.2.1. Modes et morphologies de rupture

La Figure 65 illustre l'état de surface des échantillons de l'acier T91 oxydés en milieu vapeur d'eau pure après 48, 287, 1035, 1314 et 1704 heures. Par une simple observation à l'œil des échantillons, la surface apparaît de couleur grise, noire ou rouge. Nous pouvons constater que son aspect n'est pas uniforme sur tout l'échantillon, signe d'un endommagement de la couche d'oxyde. La Figure 65 montre que l'endommagement de surface semble augmenter entre 48 heures et 1035 heures puis diminuer pour de plus longues durées d'oxydation.

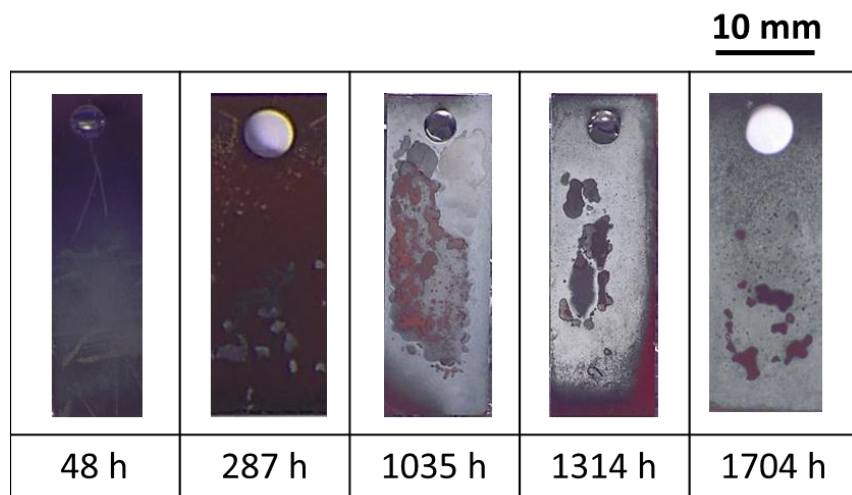


Figure 65 : état de surface des échantillons après chaque essai d'oxydation à 557°C en milieu vapeur d'eau pure, dans l'installation VAPOX.

Les deux principaux types d'endommagements des couches d'oxyde reportés dans la littérature (Chapitre 1) sont la délamination et le cloquage, conduisant tous deux à un écaillage de la couche. Dans notre cas, l'endommagement de la surface apparaît très majoritairement être du cloquage (près de 90% des observations).

La Figure 66 illustre l'ensemble des formes d'écaillage observées au MEB-FEG. Les cloques présentent des largeurs, hauteurs et morphologies différentes, sans lien avec la durée



d'oxydation. Nous avons également observé quelques cas très rares d'écaillage de la couche suite à une délamination, comme l'illustre la Figure 67. Ce second mode de rupture n'ayant été observé que 5 fois en comparaison à environ 200 cloques, reste très minoritaire.

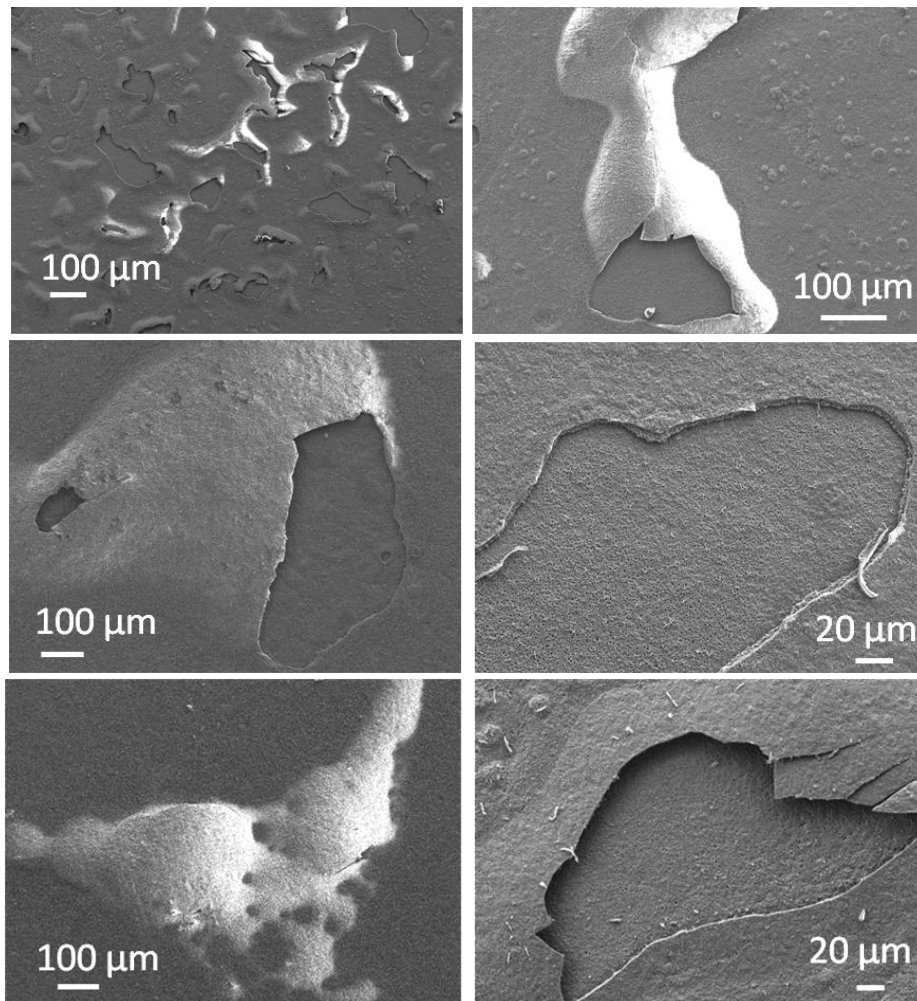


Figure 66 : observation MEB-FEG SE de surface illustrant les différents types d'endommagement par cloquage de la surface de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de plusieurs échantillons d'alliage T91 à 557°C sous vapeur d'eau pure.

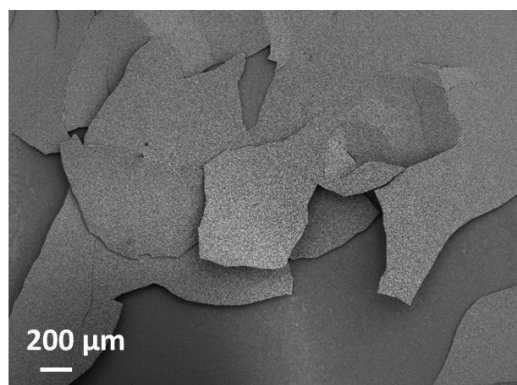


Figure 67 : observation MEB-FEG SE de surface illustrant un cas d'écaillage par délamination de la couche lors de l'oxydation d'un échantillon de T91 à 557°C sous vapeur d'eau pure.

La Figure 68 présente les deux morphologies types de cloques que nous avons observées: la Figure 68 a) illustre un « cordon de téléphone » longitudinal et la figure b) montre une bulle circulaire écaillée à partir de son sommet.

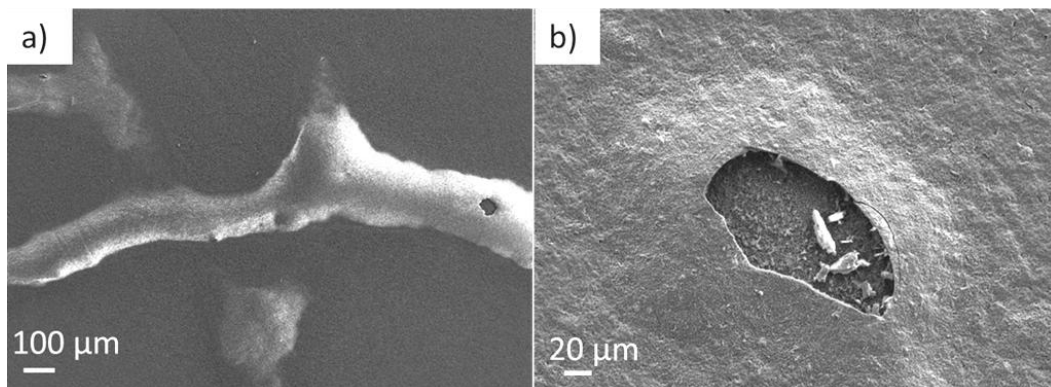


Figure 68 : observation MEB-FEG SE de surface a) d'une morphologie de cloque type «cordon de téléphone» et b) d'une morphologies de cloque type « bulle » lors de l'oxydation d'un échantillon de T91 à 557°C sous vapeur d'eau pure.

### 3.2.2. Evolution de l'endommagement au cours du temps

Dans le but d'étudier l'évolution de l'endommagement de la couche d'oxyde au cours du temps, la surface de chaque échantillon a été observée au microscope optique et au MEB-FEG. Une étude statistique a consisté à mesurer les dimensions de chaque cloque. Les cloques écaillées et non écaillées ont été distinguées.

La Figure 69 illustre l'évolution du nombre de cloques, écaillées ou non, en fonction de la durée d'oxydation pour l'ensemble des échantillons de l'alliage T91 oxydés en milieu vapeur d'eau pure. Chaque point du graphe représente le nombre de cloques observées sur une face d'un échantillon. Pour une même durée d'oxydation, on observe une grande dispersion de valeurs dans les résultats obtenus. Par exemple pour 1035 heures d'oxydation, le nombre de cloques peut varier de 4 à 33 selon la face de l'échantillon. Le nombre de cloques observées à la surface de chaque échantillon reste toutefois majoritairement compris entre 5 et 11.

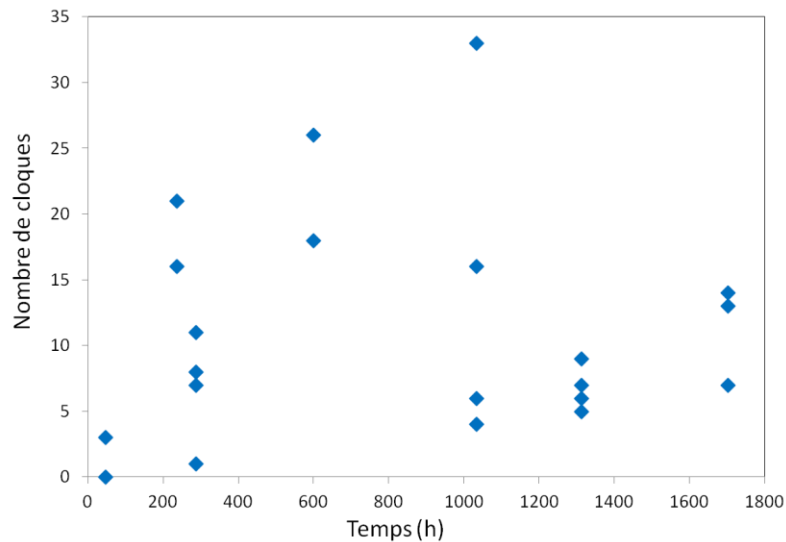


Figure 69 : évolution du nombre de cloques en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons d'acier T91 oxydés à 557°C en milieu vapeur d'eau pure. Chaque point représente le nombre de cloques sur une face d'un échantillon.

La Figure 70 représente l'aire des cloques ( $\text{mm}^2$ ), écaillées ou non, en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons de l'alliage T91 oxydés en milieu vapeur d'eau. Les cloques occupent toutes moins de  $50 \text{ mm}^2$ , excepté une cloque de  $113 \text{ mm}^2$  après 1035 heures d'oxydation. Cette cloque écaillée est d'ailleurs largement visible sur la surface de l'échantillon correspondant et présenté sur la Figure 65. De plus, la plupart des cloques de type « bulle » présentent une surface inférieure à  $10 \text{ mm}^2$ . Bien qu'aucune tendance globale ne puisse être dégagée, les bulles tendent à croître légèrement durant les 1000 premières heures d'oxydation puis stoppent leur progression. Après 1314 heures d'oxydation, la surface d'une cloque ne dépasse pas  $3 \text{ mm}^2$ .

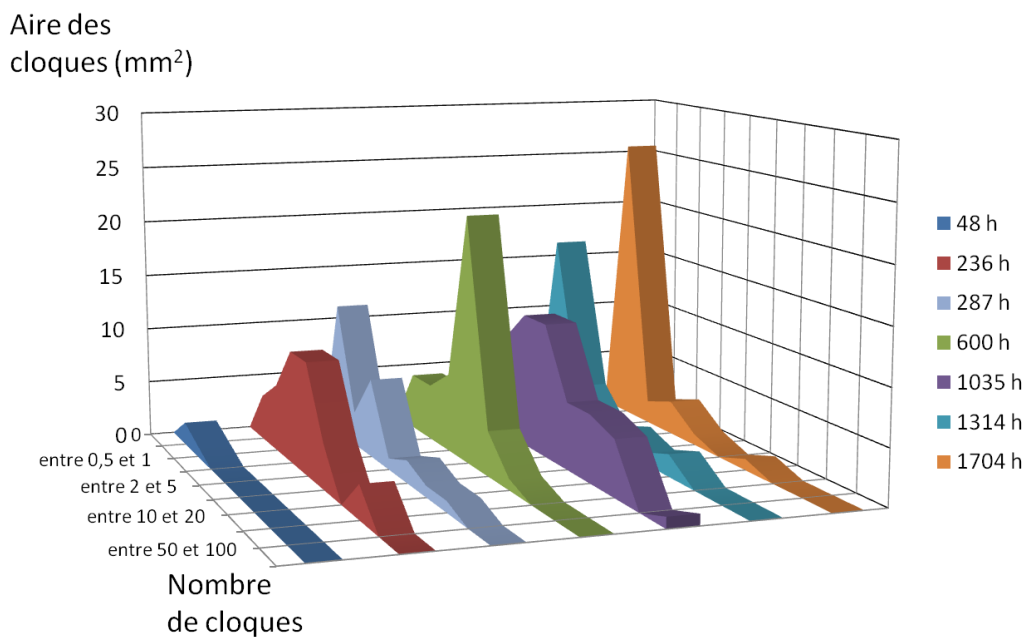


Figure 70 : évolution du nombre de cloques et de l'aire des cloques (en  $\text{mm}^2$ ), écaillées ou non, à différents temps, pour l'ensemble des échantillons d'alliage T91 oxydés à 557°C en milieu vapeur d'eau pure.

A partir des résultats des Figure 69 et Figure 70, la fraction surfacique endommagée  $R$  peut être calculée :

$$R = \frac{\sum_i A_c^i}{A} \quad \text{Équation 84}$$

Avec  $A_c^i$  ( $mm^2$ ), l'aire de chaque cloque (écaillées ou non) à la surface d'une face d'un échantillon et  $A$  ( $mm^2$ ), l'aire totale d'une face.

La Figure 71 illustre l'évolution de  $R$  en fonction de la durée d'oxydation pour l'ensemble des échantillons de l'alliage T91 oxydés en milieu vapeur d'eau à 557°C. Chaque point représente la valeur de  $R$  sur une face d'un échantillon. La dispersion des valeurs de  $R$  est assez importante pour une même durée d'oxydation. Toutefois, quelle que soit la durée d'oxydation, l'endommagement n'excède pas la moitié de la surface de l'échantillon. Il apparait nettement que malgré cette forte disparité,  $R$  croit progressivement jusqu'à 0,5 pour 1035 heures d'oxydation, puis chute à 0,1 maximum après 1314 heures d'oxydation et très faible (moins de 0,05) jusqu'à 1704 heures.

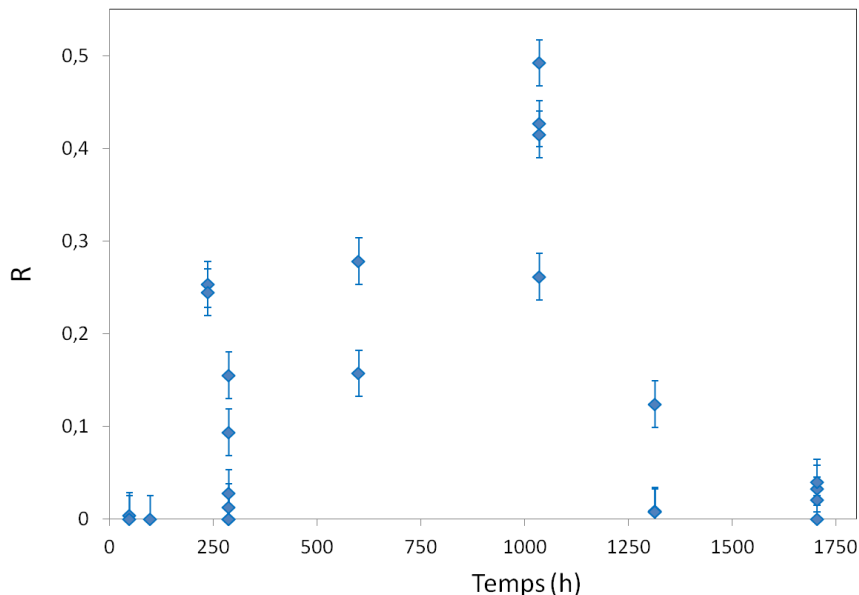


Figure 71 : évolution du paramètre  $R$  en fonction de la durée d'oxydation pour l'ensemble des échantillons oxydés à 557°C en milieu vapeur d'eau pure.

A partir de la Figure 71, nous pouvons supposer que les cloques se forment, croissent et s'écaillent continuellement au cours de l'oxydation, jusqu'à atteindre un certain seuil d'endommagement. Dans notre cas, cette valeur seuil de  $R$  est atteinte après environ 1035 heures d'oxydation, pour une fraction surfacique endommagée comprise entre 0,25 et 0,5. Au-delà de ce seuil, il n'y a plus de propagation de l'endommagement de la surface, une diminution très nette du cloquage de la couche est même observée, jusqu'à de très faibles valeurs ( $R < 0,05$ ). Ce résultat est très bien illustré par l'état de surface des échantillons de la Figure 65.

### 3.2.3. Localisation de la décohésion de la couche

D'après le Chapitre 1, les travaux de la littérature sur l'oxydation des alliages Fe-9Cr en milieu vapeur d'eau entre 500°C et 700°C situent la zone de décohésion de la couche suivant les études à l'interface métal/oxyde [ARMI78] [WRIG10], à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite [QUAD05] [ENNI07] ou au sein de la couche externe (dans la magnétite ou l'hématite) [QUAD05].

Afin de localiser l'interface de décohésion dans notre étude, nous avons observé et analysé, sur plus de 200 cloques écaillées, le fond du cratère de chacune d'entre elles. Au total, nous avons recensé uniquement trois morphologies d'oxydes différentes en fond des 200 cratères analysés par spectroscopie Raman et observés au MEB (Figure 72 et Figure 73).

La Figure 72 illustre les 3 types de morphologies observées au cœur des cratères des cloques écaillées. Les cercles jaunes correspondent aux zones au niveau desquelles les pointés Raman ont été effectués. La Figure 73 représente respectivement les spectres Raman des pointés 1, 2 et 3 et les spectres de référence de l'hématite, la maghémite et la magnétite.

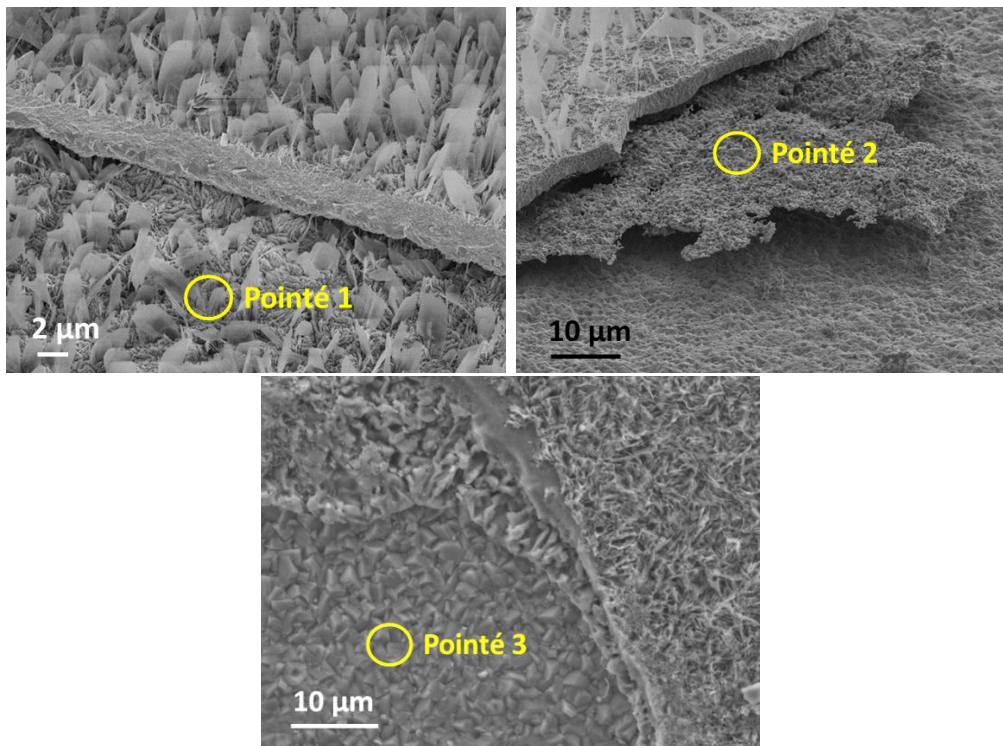


Figure 72 : observation MEB FEG SE des 3 types de morphologie de l'oxyde à l'intérieur du cratère d'une cloque écaillée, lors de l'oxydation d'un échantillon d'alliage T91 en milieu vapeur d'eau pure.

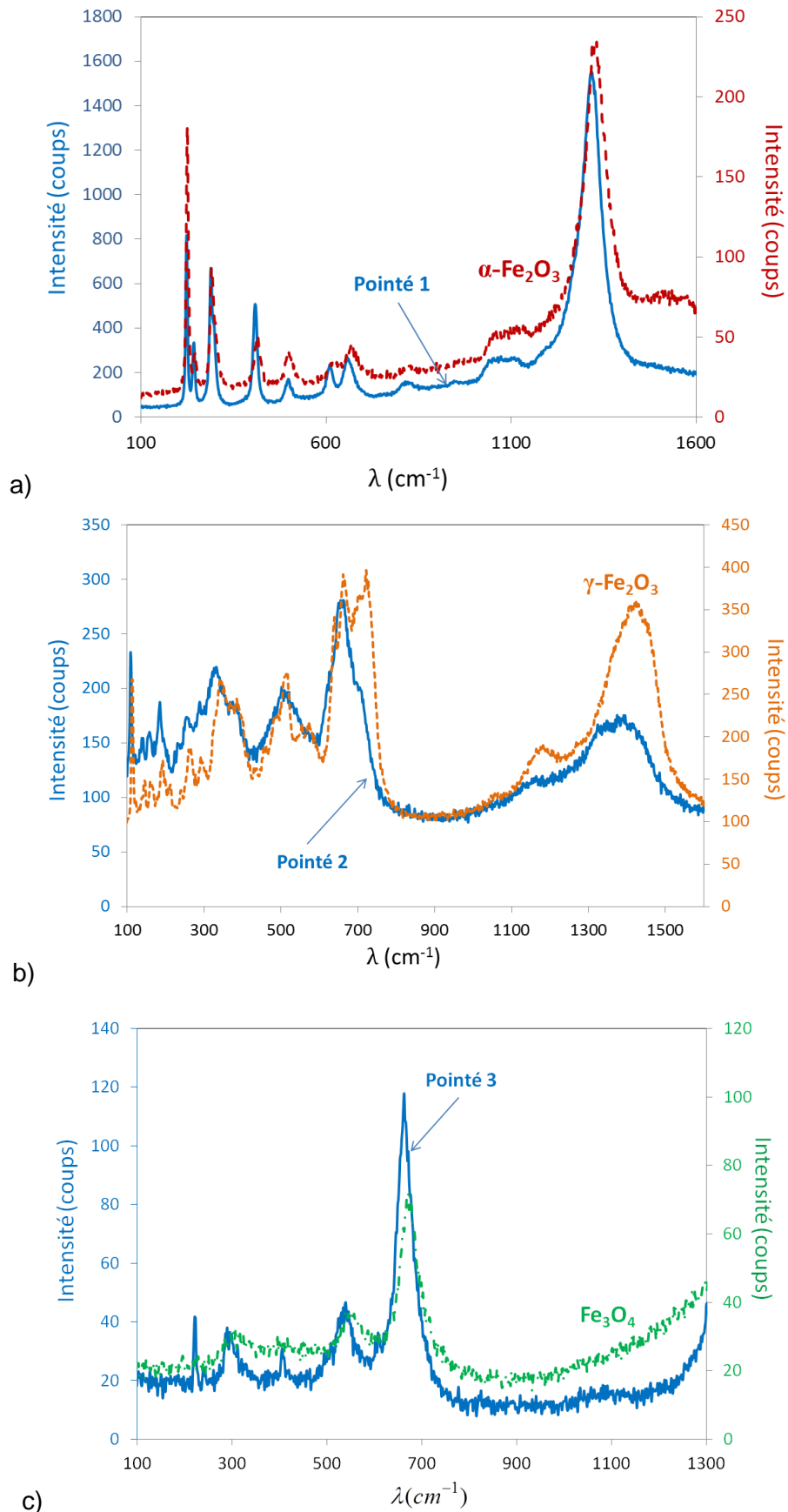


Figure 73 : spectres Raman des pointés 1, 2 et 3 de la Figure 72 et spectres Raman de référence respectifs a) de l'hématite, b) la maghémite et c) la magnétite.



La Figure 73 met en évidence que l'oxyde présent au niveau du pointé 1 est de l'hématite. Le spectre correspondant au pointé 2 est très similaire à celui de la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). En effet, les pics des deux spectres Raman sont identiques pour pratiquement toutes les raies de faibles longueurs d'ondes, jusqu'à celle à  $665\text{ cm}^{-1}$ . Ils se décalent légèrement pour les longueurs d'ondes plus élevées. Le spectre correspondant au pointé 3 est très similaire à celui de la magnétite et il comporte le pic à  $670\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de cet oxyde. Cela peut cependant correspondre aussi à un spinelle Fe-Cr inverse de type de celui présent dans la couche interne de l'oxyde triplex.

Dans le but de déterminer si la décohésion peut se produire au sein de la couche de spinelle Fe-Cr, des analyses EDX ont été systématiquement réalisées en fond de cratère. Ces analyses révèlent uniquement la présence de Fe et O. Ceci met en évidence le fait que la décohésion n'a jamais lieu à l'interface métal/oxyde, ni dans le spinelle Fe-Cr, ni à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. La décohésion apparaît se produire préférentiellement dans la couche supérieure d'oxyde de fer.

Ainsi, les analyses Raman couplées aux analyses EDS mettent en évidence le fait que l'oxyde présent en fond de cratère des cloques écaillées peut être uniquement de l'hématite, de la maghémite (essentiellement aux bords du cratère) ou de la magnétite. L'écaillage apparaît systématiquement dans la couche externe, quelle que soit la durée d'oxydation. La question est à présent de savoir où la délamination se situe dans la couche externe : dans la magnétite, dans l'hématite ou à l'interface entre les deux ?

La Figure 74 présente un cliché MEB-FEG en coupe transverse d'un échantillon d'acier T91 oxydé pendant 300 heures en milieu vapeur d'eau pure à  $557^\circ\text{C}$  où l'on distingue nettement l'épaisseur de la couche externe écaillée, notée  $h_c$  ( $\mu\text{m}$ ) après oxydation. Les épaisseurs de la couche écaillée  $h_c$ , de la couche de magnétite  $h_{mag}$  et celle d'hématite  $h_{hem}$  sont repérées par des flèches. Comme l'illustre la Figure 74, la décohésion a lieu dans la couche de magnétite.

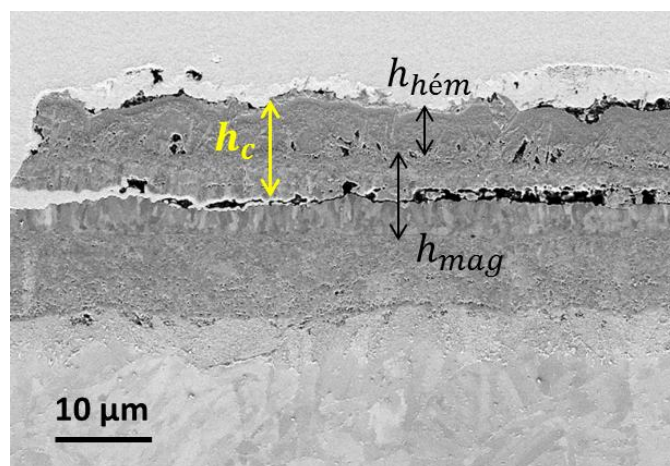


Figure 74 : observation MEB-FEG SE en coupe d'un échantillon de l'acier T91 après 300 heures d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure.  $h_c$  ( $\mu\text{m}$ ) représente l'épaisseur d'oxyde écaillée,  $h_{hem}$  ( $\mu\text{m}$ ) l'épaisseur de la couche d'hématite et  $h_{mag}$  ( $\mu\text{m}$ ) l'épaisseur de la couche de magnétite.

La Figure 75 représente l'évolution de chacune des épaisseurs  $h_c$ ,  $h_{mag}$  et  $h_{hem}$  en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons d'acier T91 oxydés en milieu vapeur d'eau pure à 557°C. Chaque point correspond à une moyenne de l'épaisseur de chaque couche à partir de mesures sur plusieurs coupes transverses d'un même échantillon. La Figure 75 illustre que, quelle que soit la durée d'oxydation, l'épaisseur de la couche écaillée est comprise entre celle de la couche d'hématite  $h_{hem}$  et celle de la couche d'oxyde de fer  $h_{hem} + h_{mag}$ . L'inégalité suivante est systématiquement vérifiée :

$$h_{hem} < h_c < h_{hem} + h_{mag}$$

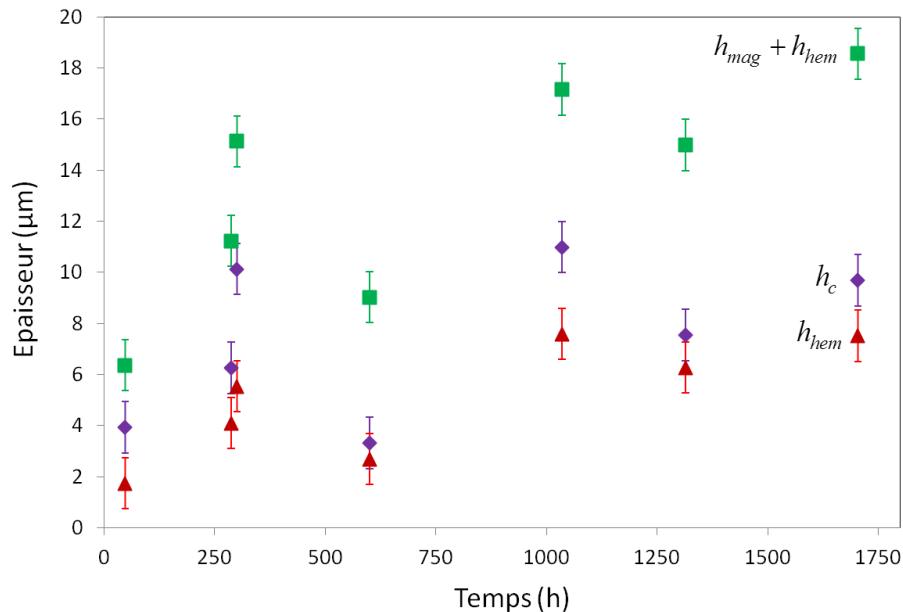


Figure 75 : Evolution des épaisseurs de magnétite + hématite  $h_{mag} + h_{hem}$  ( $\mu\text{m}$ ), hématite  $h_{hem}$  ( $\mu\text{m}$ ) et couche écaillée  $h_c$  ( $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons d'acier T91 oxydés à 557°C en milieu vapeur d'eau pure.

L'écaillage a donc systématiquement lieu dans la couche de magnétite. Aucun écaillage n'a été observé à l'interface magnétite/hématite, ni au sein de la couche d'hématite. Toutefois, nous avons pu constater sur les observations et analyses des fonds de cratère de cloques que l'oxyde peut être de l'hématite, de la maghémite ou de la magnétite. Il est donc nécessaire d'expliquer ces deux résultats conjointement.

La maghémite étant thermodynamiquement stable entre 200 et 400°C [FARI97] [CHOW12], il est probable que la nature de la couche d'oxyde formée dans le cratère soit révélatrice de la température à laquelle l'écaillage a lieu.

Nous pouvons alors proposer l'explication suivante pour justifier les résultats des analyses Raman pour lesquelles trois phases différentes sont observées dans les zones écaillées :

- si une cloque se propage dans la couche de magnétite et s'écaille à une température supérieure à 400°C, c'est-à-dire lors de l'isotherme ou lors du début du refroidissement, alors la zone délaminiée dans la magnétite peut s'oxyder en hématite.



- Si une cloque se propage en isotherme et s'écaille lors du refroidissement, entre 400 et 200°C, alors la zone délaminée de la magnétite peut s'oxyder en maghémite.
- Enfin, si une cloque s'écaille à la fin du refroidissement ou au retour à température ambiante, alors la couche de magnétite ne peut s'oxyder à nouveau et de la magnétite sera détectée en fond de cratère de la cloque.

#### 3.2.4. Causes de l'écaillage

D'après le Chapitre 1, deux paramètres jouent un rôle clé dans l'écaillage de la couche : le niveau de contrainte de la couche d'oxyde et l'énergie à fournir pour mener à une décohésion, qui est d'autant plus faible que les défauts microstructuraux sont importants. L'accumulation des contraintes de compression dans la couche au cours de sa croissance, joue un rôle sur l'endommagement de celle-ci en isotherme. Toutefois, le niveau de contrainte dans la couche est difficile à évaluer dans la mesure où plusieurs sources de déformations peuvent contribuer à accentuer l'endommagement. De plus, plusieurs travaux de la littérature [EVAN95] [SCHU97] ont confirmé (Chapitre 1) que les contraintes générées au refroidissement ont une influence majeure sur la rupture par fissuration. L'ensemble des déformations pouvant apparaître dans la couche d'oxyde sont détaillées dans le Chapitre 1 et seront étudiées dans les chapitres suivants (Chapitres 4 et 5).

Par ailleurs, d'après la littérature [VISW06], les pores sont des sites préférentiels de relaxation de contraintes jusqu'à un certain seuil. En effet, dès lors que l'énergie stockée dans la couche devient trop importante pour être relaxée via les défauts, la rupture de la couche peut être favorisée. Dans notre cas, les défauts majoritairement observés dans la couche d'oxyde sont les pores et cavités essentiellement présents dans la magnétite (Chapitre 2). Pour connaître l'évolution de la proportion de pores au cours du temps, l'aire occupée par les pores dans la couche de magnétite a été déterminée à partir d'observations en coupes transverses polies sur toute la surface de chaque échantillon. Grâce à un logiciel d'analyse d'image (ImageJ), le pourcentage surfacique de pores  $f(\%)$  dans la magnétite a été évalué pour chaque échantillon.

La Figure 76 illustre l'évolution de  $f(\%)$  dans la couche de magnétite pour l'ensemble des échantillons d'acier T91 oxydés à 557°C en milieu vapeur d'eau pure. Chaque point correspond à la moyenne de l'aire occupée par les pores dans la magnétite à partir de plusieurs clichés MEB. L'évolution de  $f(\%)$  est comparée à l'évolution de  $R$  au cours du temps (Figure 71).

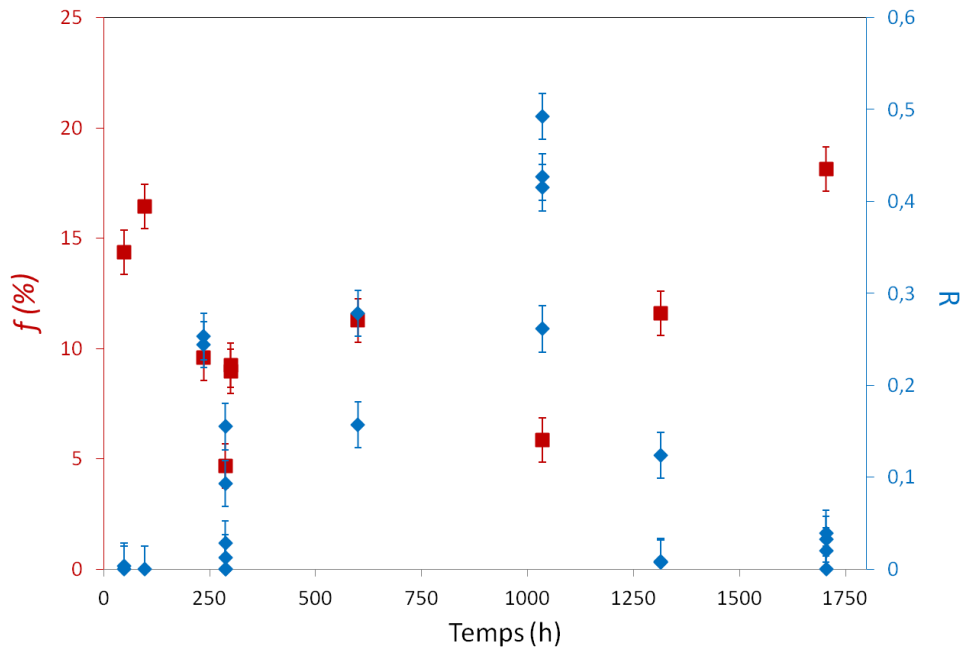


Figure 76 : évolution du pourcentage surfacique de pores  $f(\%)$  dans la couche de magnétite et de l'endommagement  $R$  en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons d'alliage T91 oxydés à 557°C en milieu vapeur d'eau pure. Un point correspond à la moyenne de plusieurs clichés MEB d'un même échantillon.

La Figure 76 montre que le pourcentage surfacique de pores est compris entre 5 et 17% avec une moyenne de 10,5%. Cette surface est donc relativement constante. Cependant la coupe transverse de la Figure 74 montre que les pores peuvent avoir des tailles très variées. Il semblerait donc que la formation de pores volumineux résulte presque entièrement de l'accumulation de pores plus petits. La Figure 76 semble montrer que lorsque la surface écaillée est maximale, la surface de pore est minimale et vice versa.

La Figure 77 illustre une observation MEB-FEG en coupe d'un échantillon d'alliage T91 après 300 heures d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure. Les différentes étapes de l'évolution des pores dans la couche  $\gamma$  sont suggérées. On peut donc supposer que la délamination est initiée par les pores, comme proposé par la littérature (Chapitre 1).

Un mécanisme d'écaillage peut être proposé et illustré à partir de la Figure 77, dans le cas d'une couche triplex:

- lors de la croissance de la couche, des pores se forment au sein de la couche de magnétite. Ces pores sont soit de taille micrométrique ou submicrométrique et forment une ceinture de pores au cœur de la magnétite (Figure 74), soit ils sont de taille supérieure au micron et forment des cavités isolées.
- La croissance des cavités crée une zone de décohésion au sein de la couche de magnétite, ce qui permet à la partie supérieure de la couche d'oxyde de se soulever pour relaxer partiellement ses contraintes, ce qui génère l'apparition de cloques, visibles en surface de la couche d'oxyde.

- La relaxation des contraintes peut ensuite continuer via la croissance des cloques à condition qu'il existe toujours des zones de décohésion. En parallèle, des contraintes locales apparaissent et augmentent sur les contours des cloques. Au bout d'un certain temps, un écaillage se produit lorsque les contraintes locales dépassent une valeur critique et qu'une fissure se propage dans l'oxyde. L'écaillage peut se produire en isotherme ou au cours du refroidissement.

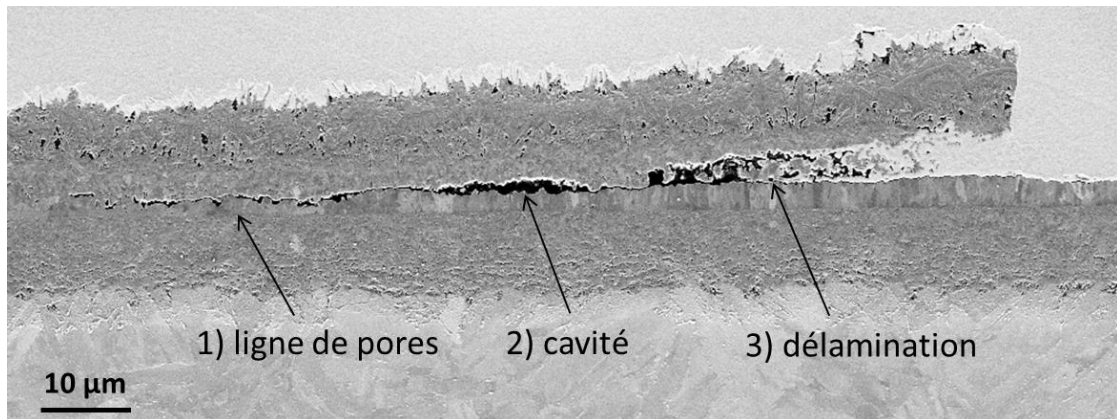


Figure 77 : observation MEB-FEG SE en coupe d'un échantillon d'alliage T91 après 300 heures d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure. Les étapes menant à la délamination de la couche semblent apparaître : a) apparition d'une ligne continue de pores dans la magnétite, b) formation de cavités et c) délamination de la couche externe.

### 3.3. Origine de la formation des pores et modélisation de leur lieu de formation

Dans cette partie, nous tenterons de localiser le lieu de formation des pores dans la couche d'oxyde.

Selon Maruyama *et al* [MARU04] [MARU10] (partie 1.4 du Chapitre 1), les pores se forment dans la couche d'oxyde là où la valeur maximale de la divergence du flux des espèces qui diffusent est atteinte. Par ailleurs, il a été démontré dans la littérature [MART05] et confirmé dans le Chapitre 2 que la cinétique de formation de l'oxyde est limitée par la diffusion des cations fer dans le réseau de l'oxyde. Ainsi, nous considérerons que la formation des pores apparaît dans la couche d'oxyde à l'endroit où la divergence du flux des lacunes de fer est positive et maximale. Nous nous placerons dans le cas de la croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite lors de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau.

En se basant sur la seconde loi de Fick, trois cas particuliers de distribution des flux des espèces au sein de la couche d'oxyde peuvent être distingués, comme illustré sur la Figure 78 :

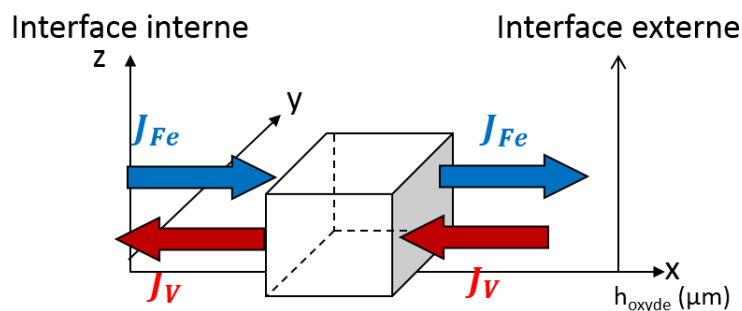
- Si la divergence du flux de fer (ou des lacunes de fer) est nulle dans toute la couche, il n'y a pas de lieu d'accumulation du fer ou des lacunes au sein de la couche et donc pas de surconcentrations de lacunes pouvant mener à la formation de pores (Figure 78 a).

- Si la divergence du flux de fer est positive (i.e. si celle du flux de lacunes de fer est négative), alors cette position est le lieu d'accumulation de lacunes dans la couche pouvant éventuellement mener à la formation de pores (Figure 78 b).
- Si la divergence du flux de fer est négative (i.e. celle du flux des lacunes de fer est positive au même endroit), alors il y a une sous-concentration de lacunes dans cette zone (Figure 78 c).

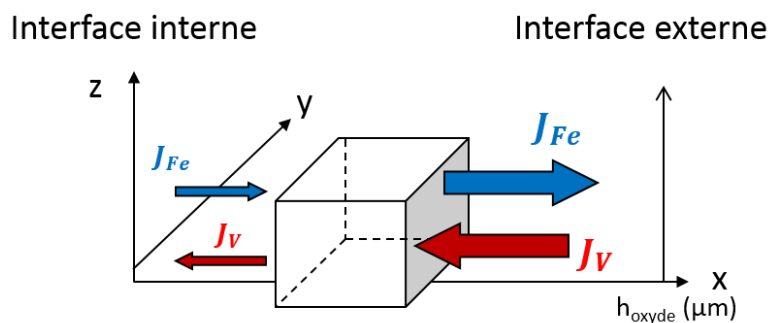
En conséquence, le calcul de la divergence local du flux de fer ou des lacunes de fer, en fonction d'une position  $x$  ( $\mu\text{m}$ ) dans la couche, nous permettra de localiser les lieux de plus forte probabilité de formation des pores dans la couche d'oxyde duplex spinelle Fe-Cr/magnétite.

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord le principe du calcul du lieu de formation des pores dans la couche d'oxyde. Nous présentons ensuite les résultats obtenus à partir de cette méthode dans le cas de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à  $557^\circ\text{C}$  et nous comparons les résultats du modèle aux résultats expérimentaux du Chapitre 2.

a) Les flux sont constants : pas de formation de pores



b) Formation d'un pore



c) Zone à sous-concentration de lacunes

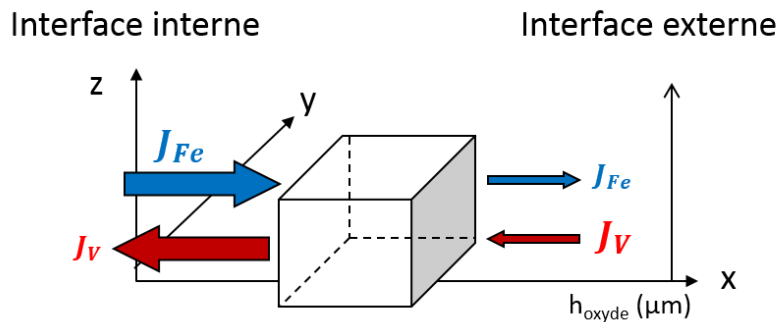


Figure 78 : schéma représentatif des différents cas de distribution des flux des espèces qui diffusent dans la couche d'oxyde après oxydation d'un alliage Fe-Cr en milieu vapeur d'eau pure : a) les flux des espèces sont constants, il n'y a pas de formation de pore, b) il y a formation d'un pore et c) il y a sous-concentration de lacunes dans une zone de la couche d'oxyde.

3.3.1. Principe du calcul de formation des pores et calcul associé

La liste des symboles utilisés dans cette partie est présentée en début de manuscrit.

D'après la seconde loi de Fick, les lacunes cationiques s'accumulent à l'endroit où la divergence du flux de lacune est négative et maximale. Afin de localiser ce lieu, certaines des hypothèses du modèle de Maruyama *et al* [MARU04] [UEDA06], développé pour une monocouche de magnétite, seront considérées. Le modèle cinétique proposé par Martinelli [MART05] et appliqué au cas de l'oxydation du T91 en environnement vapeur d'eau dans le Chapitre 2 sera utilisé. En effet, il permet de modéliser la croissance d'une couche duplex  $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4/Fe_3O_4$  et de déterminer les pressions partielles en oxygène aux interfaces de croissance de l'oxyde. Aucun modèle n'existant pour représenter la croissance d'une couche triplex  $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4/Fe_3O_4/Fe_2O_3$ , nous nous limiterons à considérer une couche duplex pour laquelle la pression partielle à la surface de la magnétite correspond à la pression partielle d'oxygène d'équilibre entre  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$ .

Dans le cas de la croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite, nous supposerons les hypothèses **H1-H8** définies précédemment dans le Chapitre 2 (partie 5.3). De plus, dans le cas de l'ASM, l'espèce oxydante diffuse sous forme moléculaire à travers des courts-circuits de diffusion jusqu'à l'interface interne métal/oxyde, mais ce n'est pas l'étape limitante du mécanisme de croissance de la couche. Le fer diffuse à travers les réseaux des deux couches d'oxyde (spinelle Fe-Cr et magnétite). Le flux de fer est considéré comme quasi-constant dans toute la couche car les expériences de marqueurs  $^{18}O$  de la littérature [ERIC70a] [ERIC70b] (Chapitre 1) ont montré que l'oxyde ne croît qu'aux interfaces métal/oxyde et oxyde environnement. Aussi, s'il y a divergence du flux de lacunes (égale et opposée à celle du flux de fer), elle sera de très faible valeur.

Afin de connaître l'évolution de la divergence du flux de fer en fonction de la position dans la couche, le flux de fer doit d'abord être calculé dans la magnétite ( $J_{Fe,mag}$ ) et le spinelle Fe-Cr

( $J_{Fe,spi}$ ). Dans le repère local lié au réseau de l'oxyde à partir des équations 63 et 70 du Chapitre 2, les flux  $J_{Fe,mag}$  et  $J_{Fe,spi}$  s'écrivent :

$$J_{Fe,mag} = \frac{2}{3} D_{Fe,mag} C_{Fe,mag} \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial x} \quad \text{Équation 85}$$

Et

$$J_{Fe,spi} = \frac{2}{2,4} D_{Fe,spi} C_{Fe,spi} \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial x} \quad \text{Équation 86}$$

Dans chacune des couches, le flux de lacunes cationiques est opposé et égal en valeur absolue à celui du flux de fer dans la couche, tel que :

$$J_v = -J_{Fe} \quad \text{Équation 87}$$

Afin de déterminer l'évolution des flux de fer et de lacunes de fer dans chacune des couches en fonction de la position dans la couche, il faut donc connaître les coefficients de diffusion du fer dans la magnétite ( $D_{Fe,mag}$ ), le spinelle Fe-Cr ( $D_{Fe,spi}$ ) et les pressions partielles en oxygène à chacune des interfaces :  $P_{O_2}^{int}$ ,  $P_{O_2}^{ox/ox}$  et  $P_{O_2}^{ext}$ . Les valeurs de  $D_{Fe,mag}$ ,  $D_{Fe,spi}$ ,  $P_{O_2}^{int}$ ,  $P_{O_2}^{ox/ox}$  et  $P_{O_2}^{ext}$  sont données dans le Tableau 9 du Chapitre 2.

### 3.3.2. Calcul dans le cas d'une couche duplex

En suivant Maruyama *et al* [MARU10], la distribution du potentiel chimique de l'oxygène est déterminée en fonction d'un rapport d'épaisseurs  $x/X$  avec  $x$  ( $\mu\text{m}$ ) une position donnée dans la couche d'oxyde et  $X$  ( $\mu\text{m}$ ) l'épaisseur totale de la couche considérée.

Dans la couche de magnétite, le rapport d'épaisseur  $x/X$  entre la position mobile  $x_{mag}$  ( $\mu\text{m}$ ) et l'épaisseur totale de magnétite  $h_{mag}$  ( $\mu\text{m}$ ) s'écrit :

$$\frac{x_{mag}}{h_{mag}}(\mu_{O_2}) = \frac{\int_{\mu_{O_2}^{ox/ox}}^{\mu_{O_2}^x} (D_{Fe,mag}) d\mu_{O_2}}{\int_{\mu_{O_2}^{ox/ox}}^{\mu_{O_2}^{ext}} (D_{Fe,mag}) d\mu_{O_2}} \quad \text{Équation 88}$$

Soit

$$\frac{x_{mag}}{h_{mag}}(P_{O_2}) = \frac{\int_{\ln P_{O_2}^{ox/ox}}^{\ln P_{O_2}^x} (D_{Fe,mag}) d \ln P_{O_2}}{\int_{\ln P_{O_2}^{ox/ox}}^{\ln P_{O_2}^{ext}} (D_{Fe,mag}) d \ln P_{O_2}} \quad \text{Équation 89}$$

En prenant en compte l'expression analytique du coefficient de diffusion du fer  $D_{Fe,mag}(P_{O_2})$  issue des travaux de Backhaus-Ricoult et Dieckmann [BACK86], chacune des intégrales de l'équation 88 peut s'écrire :

$$\int_{\ln P_{O_2}^{ox/ox}}^{\ln P_{O_2}^x} (D_{Fe,mag}) d \ln P_{O_2} =$$

$$-\frac{3}{2} A \left( P_{O_2}^{x(-\frac{2}{3})} - P_{O_2}^{ox/ox(-\frac{2}{3})} \right) + \frac{3}{4} \frac{B}{K_v} \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{x(\frac{2}{3})}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{ox/ox(\frac{2}{3})}} \right)$$

Équation 90

Et

$$\int_{\ln P_{O_2}^{ox/ox}}^{\ln P_{O_2}^{ext}} (D_{Fe,mag}) d \ln P_{O_2} =$$

$$-\frac{3}{2} A \left( P_{O_2}^{ext(-\frac{2}{3})} - P_{O_2}^{ox/ox(-\frac{2}{3})} \right) + \frac{3}{4} \frac{B}{K_v} \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{ext(\frac{2}{3})}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{ox/ox(\frac{2}{3})}} \right)$$

Équation 91

En remplaçant l'équation 88 par les équations 90 et 91, l'expression du rapport d'épaisseurs  $x_{mag} / h_{mag}$  dans la magnétite en fonction de la pression partielle en oxygène devient :

$$\frac{x_{mag}}{h_{mag}} (P_{O_2}) = \frac{-\frac{3}{2} A \left( P_{O_2}^{x(-\frac{2}{3})} - P_{O_2}^{ox/ox(-\frac{2}{3})} \right) + \frac{3}{4} \frac{B}{K_v} \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{x(\frac{2}{3})}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{ox/ox(\frac{2}{3})}} \right)}{-\frac{3}{2} A \left( P_{O_2}^{ext(-\frac{2}{3})} - P_{O_2}^{ox/ox(-\frac{2}{3})} \right) + \frac{3}{4} \frac{B}{K_v} \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{ext(\frac{2}{3})}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{ox/ox(\frac{2}{3})}} \right)}$$

Équation 92

L'équation 92 permet de tracer l'évolution du rapport d'épaisseurs  $x_{mag} / h_{mag}$  en fonction de la pression partielle en oxygène dans la couche de magnétite. En pratique, nous discrétisons numériquement les valeurs de  $P_{O_2}$  avec un faible pas de  $P_{O_2}$  ( $\Delta \log P_{O_2} = 10^{-3} bar$ ), de  $P_{O_2}^{ox/ox}$  à  $P_{O_2}^{ext}$ , ce qui permet d'obtenir les valeurs du rapport  $x_{mag} / h_{mag}$  correspondant à chaque  $P_{O_2}^x$ . A partir de l'équation 92, il est possible d'établir la relation entre le flux de fer dans la magnétite (équation 75) et le rapport d'épaisseurs  $x_{mag} / h_{mag}$  dans la couche d'oxyde.

La même démarche s'applique dans la couche de spinelle Fe-Cr. L'équation 88 peut s'appliquer pour le calcul du rapport d'épaisseurs d'une position mobile  $x_{spi}$  ( $\mu m$ ) dans la couche interne d'épaisseur totale  $h_{spi}$  ( $\mu m$ ), telle que :

$$\frac{x_{spi}}{h_{spi}} (\mu_{O_2}) = \frac{\int_{\mu_{O_2}^{int}}^{\mu_{O_2}^x} (D_{Fe,spi}) d\mu_{O_2}}{\int_{\mu_{O_2}^{int}}^{\mu_{O_2}^{ox/ox}} (D_{Fe,spi}) d\mu_{O_2}} \quad \text{Équation 93}$$

Tout comme pour la détermination du rapport  $x_{mag} / h_{mag}$  dans la couche de magnétite, l'équation 93 peut se décomposer selon les équations 94 et 95 :

$$\int_{\ln P_{O_2}^{int}}^{\ln P_{O_2}^x} (D_{Fe,spi}) d \ln P_{O_2} = \left( \frac{0,7A}{0,04 - \frac{2}{3}} (P_{O_2}^{x(0,04-2/3)} - P_{O_2}^{int(0,04-2/3)}) + \frac{3}{4} \left( \frac{0,7B}{K_v} \right) \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{x(2/3)}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{int(2/3)}} \right) \right)$$

Équation 94

Et

$$\int_{\ln P_{O_2}^{int}}^{\ln P_{O_2}^{ox/ox}} (D_{Fe,spi}) d \ln P_{O_2} = \left( \frac{0,7A}{0,04 - \frac{2}{3}} (P_{O_2}^{ox/ox(0,04-2/3)} - P_{O_2}^{int(0,04-2/3)}) + \frac{3}{4} \left( \frac{0,7B}{K_v} \right) \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{ox/ox(2/3)}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{int(2/3)}} \right) \right)$$

Équation 95

En remplaçant l'équation 93 par les équations 94 et 95, l'expression du rapport d'épaisseurs  $x_{spi} / h_{spi}$  en fonction de la pression partielle en oxygène dans la couche de spinelle Fe-Cr s'écrit :

$$\frac{x_{spi}}{h_{spi}} (P_{O_2}) = \frac{\left( \frac{0,7A}{0,04 - \frac{2}{3}} (P_{O_2}^{x(0,04-2/3)} - P_{O_2}^{int(0,04-2/3)}) + \frac{3}{4} \left( \frac{0,7B}{K_v} \right) \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{x(2/3)}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{int(2/3)}} \right) \right)}{\left( \frac{0,7A}{0,04 - \frac{2}{3}} (P_{O_2}^{ox/ox(0,04-2/3)} - P_{O_2}^{int(0,04-2/3)}) + \frac{3}{4} \left( \frac{0,7B}{K_v} \right) \ln \left( \frac{1 + 2K_v P_{O_2}^{ox/ox(2/3)}}{1 + 2K_v P_{O_2}^{int(2/3)}} \right) \right)}$$

Équation 96

L'équation 96 permet de tracer l'évolution du rapport d'épaisseurs  $x_{spi} / h_{spi}$  en fonction des pressions partielles en oxygène dans la couche de spinelle Fe-Cr. Tout comme pour la couche de magnétite, nous discrétisons numériquement les valeurs de la pression partielle en oxygène dans la couche de spinelle Fe-Cr, de  $P_{O_2}^{int}$  à  $P_{O_2}^{ox/ox}$  (avec le même pas de  $P_{O_2}$   $\Delta \log P_{O_2} = 10^{-3} bar$ ), afin d'obtenir les valeurs de  $x_{spi} / h_{spi}$  correspondantes.

Grâce aux équations 92 et 96, le rapport d'épaisseurs  $x / X$  ( $X$  correspondant à  $h_{mag}$  ou  $h_{spi}$ ) peut être calculé dans toute la couche d'oxyde duplex, quelle que soit la pression partielle en oxygène comprise entre  $P_{O_2}^{int}$  et  $P_{O_2}^{ext}$ .



En conséquence, la relation entre la divergence de flux de fer ou de lacunes de fer et le rapport d'épaisseurs  $x/X$  peut être établie au sein de la couche duplex, à partir des équations 85, 86, 92 et 96.

### 3.3.3. Résultats du modèle

Les résultats obtenus à partir de la méthode décrite ci-dessus sont présentés dans le cas de la croissance d'une couche d'oxyde duplex spinelle Fe-Cr/magnétite lors de l'oxydation du T91 en milieu vapeur d'eau à 557°C.

#### 3.3.3.1. Données numériques

Les données numériques utilisées dans les calculs sont définies dans le Tableau 11 suivant. La  $P_{O_2}^{int}$  est définie à partir de l'équilibre entre l'alliage T91 et le spinelle  $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$  (voir Tableau 9 Chapitre 2). La  $P_{O_2}^{ext}$  est définie à partir de l'équilibre entre  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$ , comme expliqué dans le Chapitre 2.

|                  |                       |                         |                       |                                   |                                   |
|------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $A(cm^2.s^{-1})$ | $B(cm^2.s^{-1})$      | $\eta(cm^2.s^{-1})$     | $D_I(cm^2.s^{-1})$    | $D_V(cm^2.s^{-1})$                | $K_I$                             |
| $2,73.10^{-30}$  | $9,94.10^{-2}$        | $1,98.10^{-4}$          | $3,95.10^{-11}$       | $3,37.10^{-8}$                    | $5,2.10^{-20}$                    |
| $K_v$            | $P_{O_2}^{int} (bar)$ | $P_{O_2}^{ox/ox} (bar)$ | $P_{O_2}^{ext} (bar)$ | $C_{Fe,mag}$<br>( $mol.cm^{-3}$ ) | $C_{Fe,spi}$<br>( $mol.cm^{-3}$ ) |
| $3,34.10^7$      | $1,5.10^{-27}$        | $3.10^{-24}$            | $1,4.10^{-18}$        | 0,067                             | 0,0538                            |

Tableau 11 : liste des valeurs utilisées dans le calcul de la divergence du flux de fer et de lacunes de fer dans le cas d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite à 557°C.

#### 3.3.3.2. Coefficients de diffusion du fer et gradient de potentiel chimique dans la couche duplex

La Figure 79 illustre l'évolution du coefficient de diffusion du fer dans la couche de spinelle Fe-Cr et dans la magnétite en fonction de la pression partielle en oxygène, d'après les expressions déterminées par les travaux de Backaus-Ricoult et Dieckmann [BACK86]. Chacune des interfaces métal/oxyde et oxyde/oxyde est représentée par un trait rouge. Les domaines de pression partielle en oxygène pour lesquels la diffusion du fer domine en interstitiel ou en lacunaire sont également représentés. Le coefficient de diffusion du fer suit une courbe en « V » en fonction de la pression partielle en oxygène pour les deux oxydes spinelle Fe-Cr et magnétite. La Figure 79 montre que pour le coefficient de diffusion du fer dans la magnétite  $D_{Fe,mag}$ , le changement de régime (interstitiel à lacunaire) a lieu à une  $P_{O_2}$  égale à  $4.10^{-22}$  bar. Dans le spinelle Fe-Cr, la diffusion du fer est purement interstitielle.

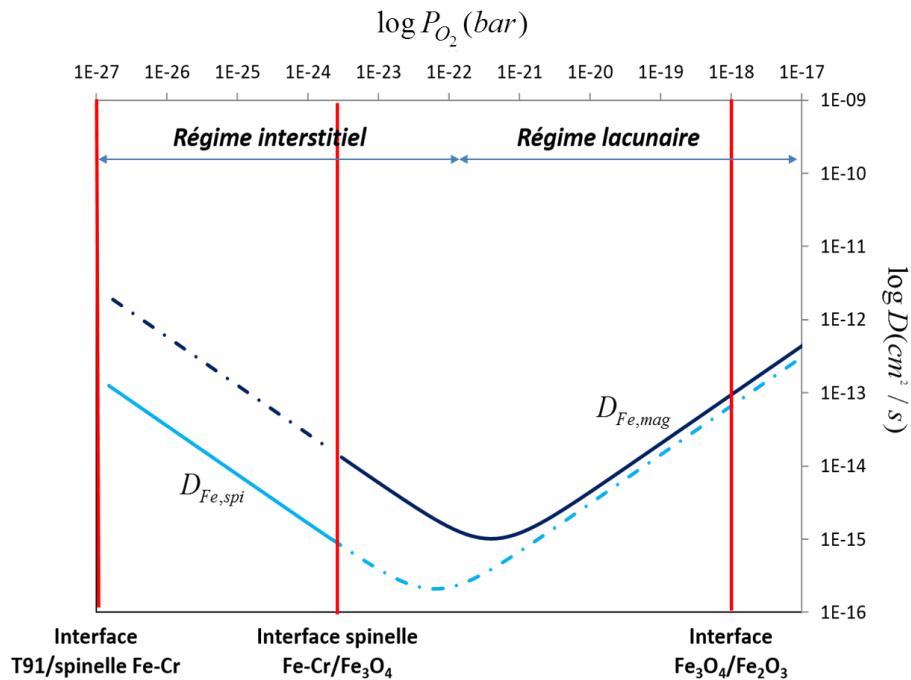


Figure 79 : évolution des coefficients de diffusion du fer dans la couche de spinelle Fe-Cr (en bleu clair) et dans la magnétite (en bleu foncé) en fonction de la pression partielle en oxygène.

La Figure 80 représente l'évolution du potentiel chimique du fer et de l'oxygène en fonction du rapport d'épaisseur  $x/X$  dans la couche duplex, calculée numériquement à partir des équations 69 et 74 du Chapitre 2, les équations 92 et 96 ci-dessus et les données du Tableau 11.

Sur la Figure 80, le potentiel chimique du fer  $\mu_{Fe}$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) diminue de 283 à 250  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans la couche de spinelle Fe-Cr et diminue de 250 à 188  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans la magnétite. Le potentiel chimique de l'oxygène  $\mu_O$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) augmente de -425 à -377  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans le spinelle Fe-Cr et augmente de -377 à -283  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans la magnétite. Comme le montre la Figure 80, les courbes de  $\mu_{Fe}$  et  $\mu_O$  sont symétriques par construction (équations 54 et 55 du Chapitre 2).

La Figure 80 met également en évidence un point d'inflexion des courbes à une distance de 0,3 de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. Ce point d'inflexion correspond à un changement de signe de la dérivée seconde  $\partial^2 \mu / \partial x^2$  c'est-à-dire à un changement de courbure du potentiel chimique marquant le passage d'une croissance à une décroissance ou inversement de la dérivée première  $\partial \mu / \partial x$ .

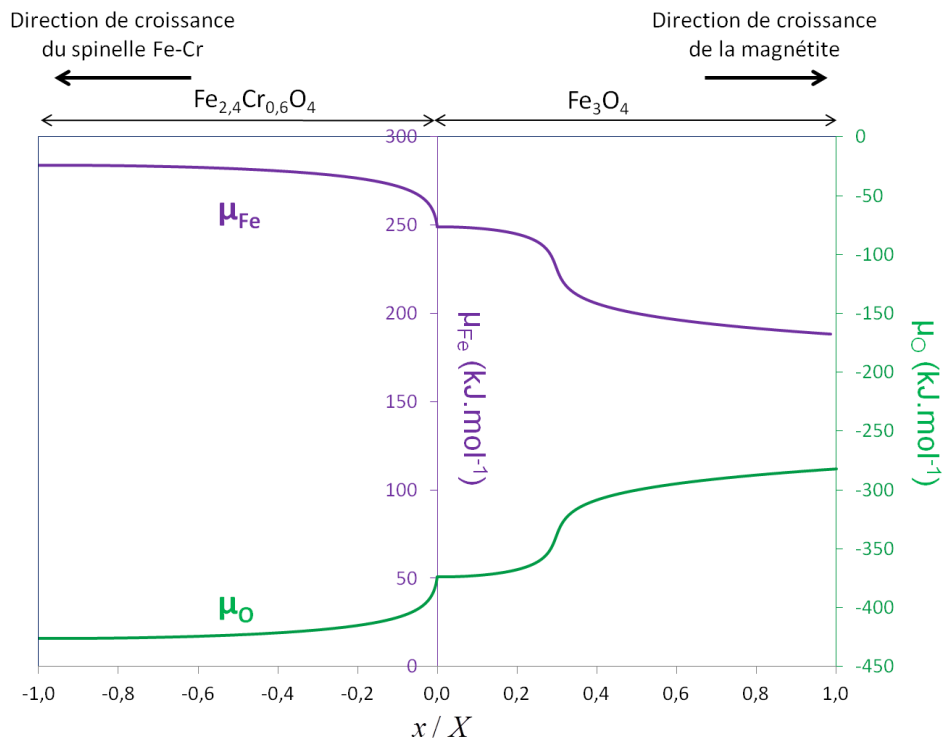


Figure 80 : évolution du potentiel chimique du fer et de l'oxygène en fonction du rapport  $x/X$  dans la couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite, à 557°C. L'origine  $x/X = 0$  est fixée à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

A partir des équations 92 et 96 et des Figure 79 et Figure 80, l'évolution du coefficient de diffusion du fer est calculée dans la couche duplex en fonction du rapport d'épaisseurs  $x/X$  comme illustré sur la Figure 81.

D'après la Figure 81, le coefficient de diffusion du fer dans la couche de spinelle Fe-Cr diminue lorsqu'on se rapproche de l'interface  $\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dans la magnétite, l'inflexion en « V » correspond au changement de mode de diffusion du fer (interstitiel à lacunaire). Ce changement de régime se situe à une distance d'environ 0,3 de l'interface  $\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , à une pression partielle en oxygène égale à  $4.10^{-22}$  bar. En dessous de cette position le fer diffuse majoritairement en interstitiel et au-delà de ce rapport d'épaisseurs, le fer diffuse majoritairement en lacunaire.

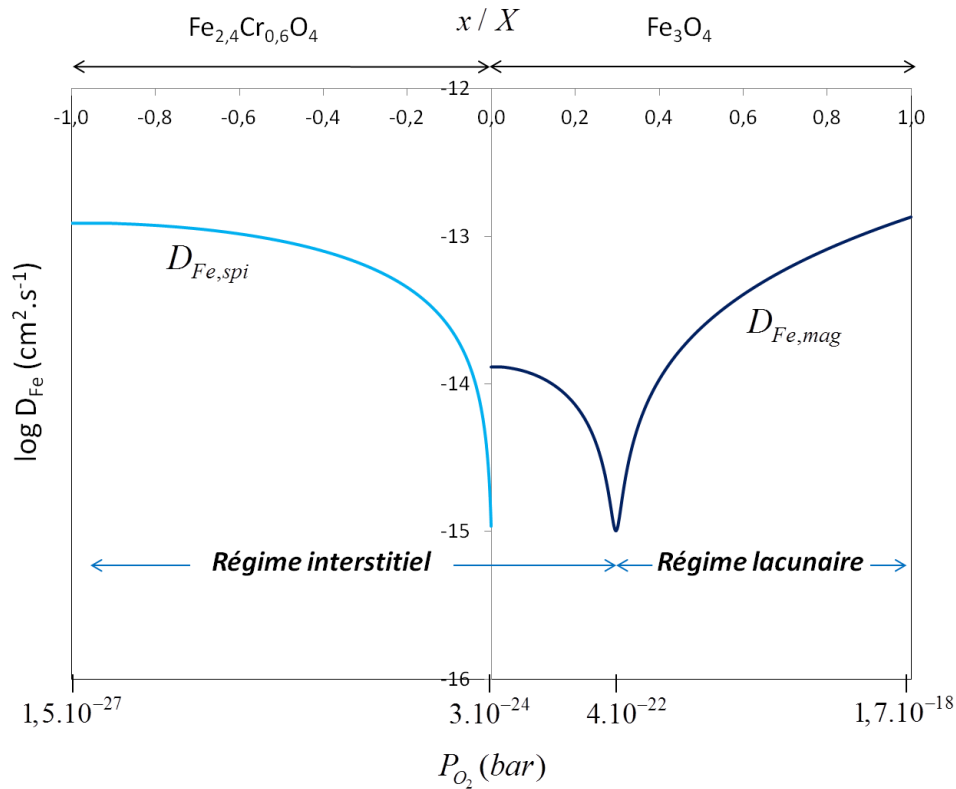


Figure 81 : évolution des coefficients de diffusion du fer dans la couche de spinelle Fe-Cr (en bleu clair) et dans la magnétite (en bleu foncé) en fonction du rapport  $x / X$  dans la couche d'oxyde duplex. L'origine  $x / X = 0$  est fixée à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

### 3.3.3.3. Divergence du flux de fer dans la couche duplex

La Figure 82 représente l'évolution de la divergence du flux de fer  $\partial J_{Fe} / \partial(x / X)$  ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ ) en fonction du rapport d'épaisseurs  $x / X$  dans la couche d'oxyde duplex. Cette courbe est obtenue en dérivant numériquement deux fois la courbe du potentiel chimique du fer (Figure 80) par rapport à  $x/X$ . Dans la couche de spinelle Fe-Cr, la divergence du flux de fer est positive et constante, égale à  $1,82.10^{-14} mol.m^{-2}.s^{-1}$  pour un rapport  $x / X$  compris entre -1 et -0,8. Puis, sa valeur diminue progressivement jusqu'à  $1,74.10^{-14} mol.m^{-2}.s^{-1}$  lorsque l'on se rapproche de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. Dans la couche de magnétite, la divergence du flux de fer est positive et constante autour de  $1,99.10^{-14} mol.m^{-2}.s^{-1}$  depuis l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. Elle augmente ensuite fortement et atteint une valeur maximale égale à  $2,18.10^{-14} mol.m^{-2}.s^{-1}$  autour de  $x / X = 0,3$ . Elle revient à sa valeur initiale pour un rapport d'épaisseurs supérieur à 0,3 et ce jusqu'à l'interface externe (pour  $x / X = 1$ ).

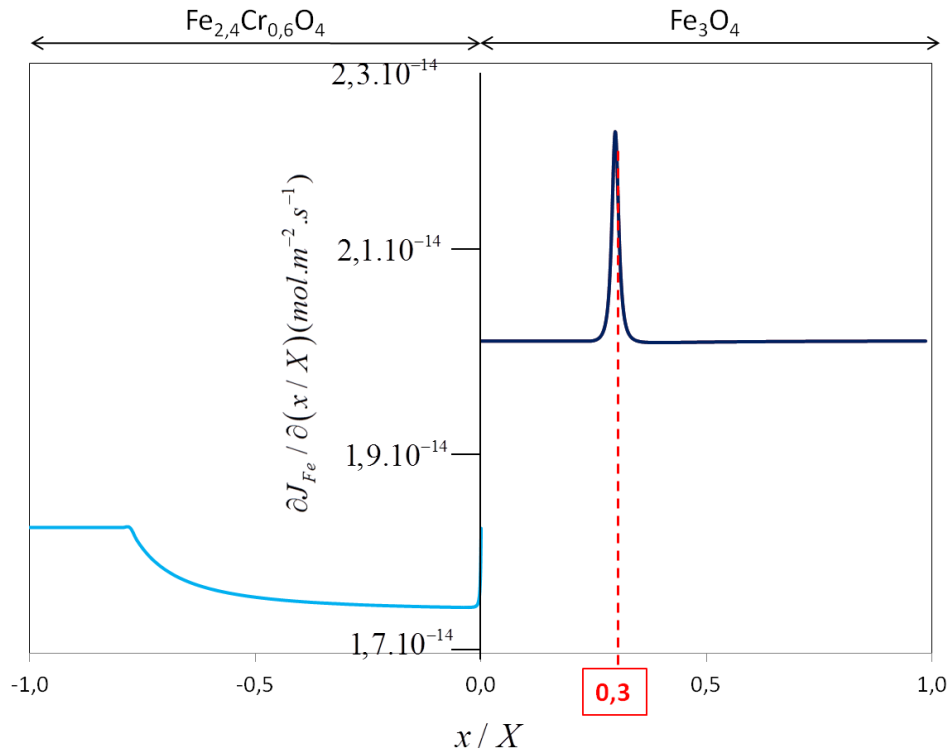


Figure 82 : évolution de la divergence du flux de fer dans la couche d'oxyde duplex en fonction du rapport  $x/X$  dans la couche d'oxyde duplex. L'origine  $x/X = 0$  est fixée à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

L'évolution de la divergence du flux de fer dans la couche duplex (Figure 82) laisse supposer que la formation de lacunes serait favorisée à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite et dans la couche de magnétite, au niveau du rapport d'épaisseurs  $x/X = 0,3$ .

Le fer diffusant en régime interstitiel à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite, la formation de lacunes n'est pas possible dans le spinelle Fe-Cr. En revanche en  $x/X = 0,3$  dans la magnétite, le fer change son mode de diffusion préférentiel. Aussi, l'évolution de la divergence du flux de lacunes de fer doit être étudiée dans la couche de magnétite.

Le résultat de la Figure 82 est en accord avec celui de Maruyama *et al* [MARU04] (Chapitre 1) qui obtiennent une valeur de divergence du flux de O positive et maximale à une position donnée de la couche de magnétite. En revanche, dans notre cas, aucune zone de sous-concentration de lacunes n'est observée, ni dans la magnétite, ni dans le spinelle Fe-Cr.

#### 3.3.3.4. Divergence du flux de lacunes de fer dans la couche de magnétite

La Figure 83 illustre l'évolution de la divergence du flux de fer  $\partial J_{Fe} / \partial(x/X)$  ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ ) et de lacunes de fer  $\partial J_v / \partial(x/X)$  ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ ) en fonction du rapport d'épaisseurs  $x/X$  dans la couche de magnétite. Tout comme sur la Figure 82, la divergence du flux des lacunes de fer est constante dans toute la couche, égale à  $-1,99.10^{-14} mol.m^{-2}.s^{-1}$  sauf pour

un rapport d'épaisseurs de  $x/X = 0,3$ . A cette position, la divergence du flux de lacunes de fer augmente jusqu'à  $-2,18 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

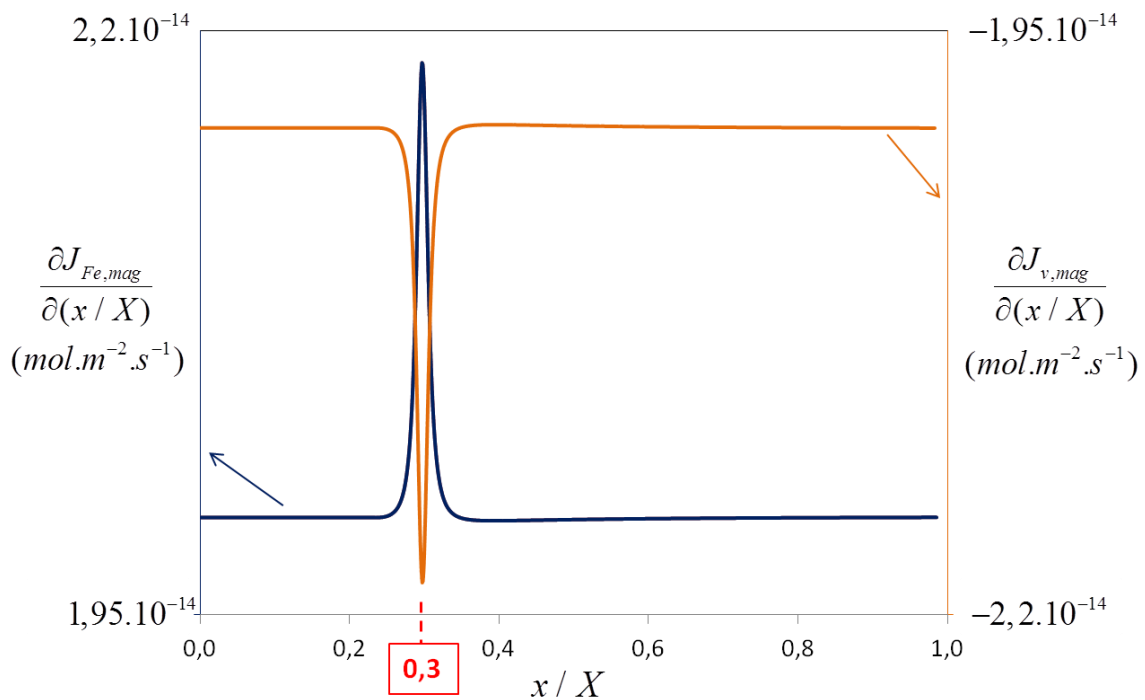


Figure 83 : évolution de la divergence du flux de fer et de lacunes de fer en fonction du rapport  $x/X$  dans la couche de magnétite. L'origine  $x/X = 0$  est fixée à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

D'après les Figure 80, Figure 81, Figure 82 et Figure 83, il existe une position dans la couche d'oxyde duplex au niveau de laquelle une inflexion des courbes de  $\mu_{Fe}$  et  $\mu_O$  est observée et où la divergence du flux de fer et des lacunes de fer est maximale. Cette position correspond à un rapport d'épaisseurs  $x/X = 0,3$  et est situé dans la couche de magnétite. Les résultats obtenus suggèrent donc qu'à la distance  $x/X = 0,3$  de l'interface spinelle Fe-Cr, l'accumulation des lacunes de fer (donc la formation de pores) est possible et favorisée dans la magnétite. Cela correspond également à la position au niveau de laquelle le fer passe d'un régime interstitiel à un régime lacunaire (Figure 81), comme le propose Tan et al [TAN06] (partie 1.4. du Chapitre 1).

#### 3.3.4. Comparaison avec les résultats expérimentaux

La Figure 84 illustre une observation MEB en coupe transverse de la couche de magnétite formée après 300 h d'oxydation d'un échantillon d'alliage T91 en milieu vapeur d'eau pure à 557°C. L'épaisseur de la couche de magnétite est de 10  $\mu\text{m}$ . D'après les résultats de la partie 3.3.3., une zone d'accumulation de lacunes devrait se situer à une distance d'environ 3  $\mu\text{m}$  de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite.

La Figure 84 confirme que pour une distance inférieure à 3  $\mu\text{m}$  de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite, aucun pore ne se forme dans la couche de magnétite. De plus, une zone

d'accumulation de pores est visible dans la couche, à une distance comprise entre 3 et 4  $\mu\text{m}$  de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. L'observation faite sur la Figure 84 est en accord avec le modèle défini dans la partie 3.3.3.

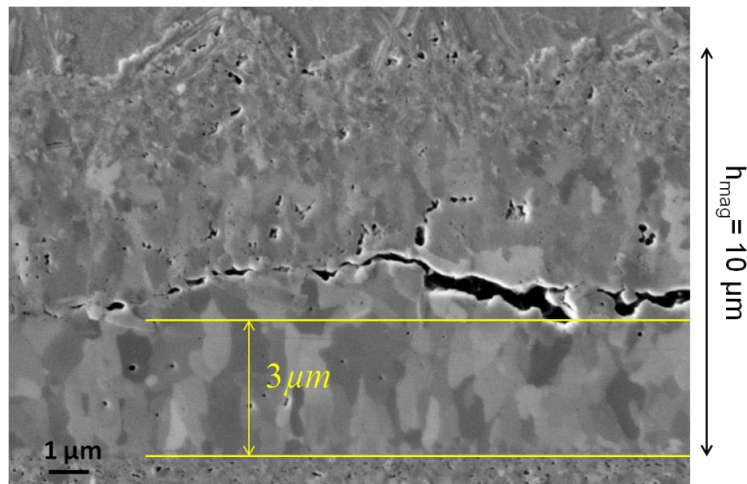


Figure 84 : observation MEB-FEG SE en coupe de la couche de magnétite formée après 300 h d'oxydation d'un échantillon d'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 557°C.

Les résultats expérimentaux sont comparés au modèle pour l'ensemble des échantillons oxydés à 557°C en milieu vapeur d'eau pure (Figure 85). Pour cela, l'épaisseur de la couche de magnétite en dessous des pores a systématiquement été mesurée sur les observations en coupe transverse des échantillons. Les valeurs obtenues sont comparées à celles du modèle, pour les durées d'oxydation correspondantes.

La Figure 85 illustre l'évolution de la position  $x_{mag}^{pore}$  ( $\mu\text{m}$ ) au niveau de laquelle la formation des pores peut être favorisée dans la couche de magnétite. Les valeurs mesurées expérimentalement sont représentées par les points en bleu et le rapport d'épaisseur  $x/X = 0,3$  obtenu par le modèle est représenté par une droite. D'après la Figure 85, nous pouvons remarquer que l'ensemble des données mesurées expérimentalement sont globalement en accord avec le modèle proposé, pour une stœchiométrie du spinelle Fe-Cr égale à  $\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$ .

D'après le Chapitre 2, la variation de  $x$  dans la stœchiométrie  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  change les valeurs de  $P_{O_2}^{int}$  et de  $P_{O_2}^{ox/ox}$ , ce qui impacte l'évolution du coefficient de diffusion du fer dans toute la couche d'oxyde. En conséquence, en fonction de la stœchiométrie du spinelle Fe-Cr, la position au niveau de laquelle la diffusion du fer devient majoritairement lacunaire change dans la couche de magnétite. Un faible écart à la stœchiométrie peut donc avoir un impact significatif sur la distribution de pression partielle en oxygène dans toute la couche et donc sur la position au niveau de laquelle la formation des pores est favorisée.

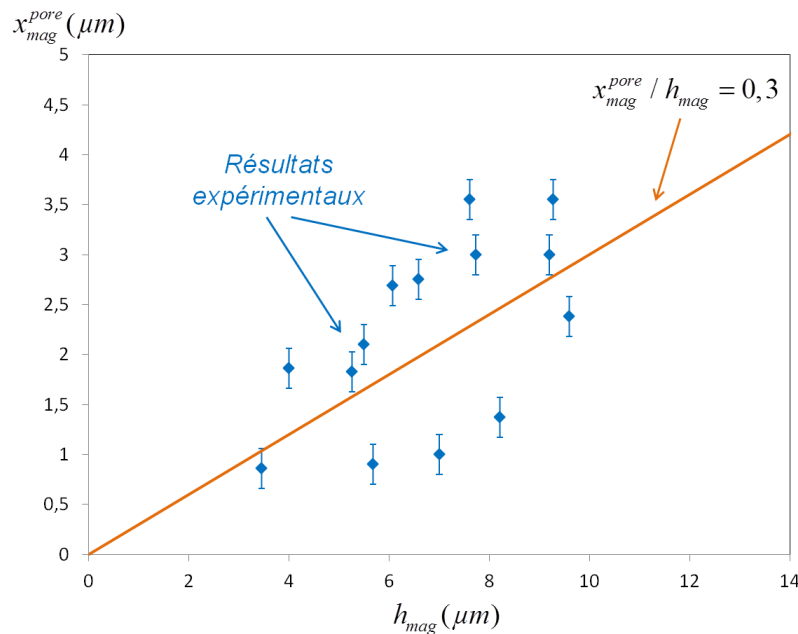


Figure 85 : évolution de la position  $x_{mag}^{pore}$  au niveau de laquelle la formation des pores peut être favorisée en fonction de l'épaisseur totale de magnétite  $h_{mag}$ . Les points bleus représentent les valeurs mesurées expérimentalement sur l'ensemble des échantillons oxydés en milieu vapeur d'eau à 557°C. La droite représente l'évolution de cette position déterminée par le modèle (rapport  $x / X = 0,3$ ).

### 3.3.5. Bilan du modèle dans le cas d'une couche duplex

Un modèle prédictif de la position de formation des pores dans une couche d'oxyde formée lors de l'oxydation d'un alliage T91 à 557°C a été proposé. Cette étude s'est fondée sur le modèle de Maruyama *et al* [MARU04], qui propose que le lieu d'accumulation de lacunes est favorisé dans la couche d'oxyde là où la valeur maximale de la divergence du flux des espèces qui diffusent est atteinte.

Nous avons adapté le modèle de Maruyama *et al* en considérant que la cinétique de formation de l'oxyde est limitée par la diffusion des cations dans le réseau de l'oxyde [MART05]. De plus, contrairement aux modèles de Maruyama *et al* [MARU04] et Tan *et al* [TAN06], le cas d'une couche duplex a été traité et les pressions partielles en oxygène ont été calculées à chaque interface (métal/spinelle Fe-Cr, spinelle Fe-Cr/magnétite et magnétite/hématite). La stœchiométrie moyenne du spinelle Fe-Cr a été prise égale à  $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ , d'après les résultats du Chapitre 2.

Les résultats des calculs montrent qu'au niveau d'une même position  $x$  dans la couche de magnétite :

- le gradient de potentiel chimique des espèces Fe et O atteint un optimum ;
- le coefficient de diffusion du fer dans la magnétite passe d'un régime diffusionnel interstitiel à un régime lacunaire ;
- la divergence du flux de fer (et des lacunes de fer) est positive (négative) et maximale ;



Les résultats expérimentaux (Figure 85) confirment que cette position  $x$  (rapport d'épaisseur égal à  $x/X = 0,3$  dans le cas de notre calcul) correspond à une zone préférentielle de formation des pores dans la couche duplex.

Toutefois, le modèle actuel est fondé sur le calcul d'un flux instantané dans une couche d'oxyde duplex. Pour enrichir quantitativement ce modèle, il faudrait pouvoir intégrer numériquement les flux de fer et lacunes de fer dans le temps à travers toute la couche d'oxyde. De plus, la présence de la couche d'hématite en surface pourrait être prise en compte dans le calcul. Il est possible que la diffusion des espèces dans la couche d'hématite ait une influence sur la diffusion des espèces et sur le lieu d'accumulation des pores dans la magnétite.

### 3.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de caractériser l'endommagement dans la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 557°C, puis de prévoir la localisation de cet endommagement.

Les principaux résultats obtenus par analyse systématique de chaque échantillon oxydé sont :

1. en milieu vapeur d'eau à 557°C, la couche triplex formée lors de l'oxydation de l'alliage T91 s'endommage systématiquement et se rompt majoritairement par cloquage puis écaillage.
2. D'après les observations de surface, les cloques semblent croître et s'écailler continuellement jusqu'à environ 1000 heures d'oxydation, puis leur progression stoppe dès que la surface cloquée atteint une valeur seuil (fraction surfacique comprise entre 0,25 et 0,5 de la surface totale). La surface endommagée chute ensuite significativement au-delà de cette valeur seuil, pour des durées d'oxydation comprises entre 1035 heures et 1704 heures.
3. L'écaillage a systématiquement lieu dans la couche de magnétite. En fonction de la température à laquelle l'écaillage se produit, la couche de magnétite s'oxyde ou non. Si la température est supérieure à 400°C alors une couche d'hématite se forme en fond de cratère et si la température est comprise entre 200°C et 400°C, alors une couche de maghémite peut apparaître en fond de cratère.
4. La formation et croissance des pores dans la couche de magnétite est à l'origine de la décohésion et de la formation de cloques dans la magnétite. Il est probable que les pores soient des sites privilégiés de décohésion de la couche.
5. Un modèle prédictif de la position des pores dans la couche d'oxyde duplex a été proposé. Ce modèle est validé par les résultats expérimentaux : l'accumulation de lacunes à l'origine de la formation des pores semble favorisée dans la magnétite, à une distance d'environ un tiers de l'épaisseur de la couche de magnétite par rapport à l'interface spinelle Fe-Cr / magnétite. Au même niveau la diffusion du fer passe d'un

régime interstitiel à lacunaire. C'est la détermination de la divergence du flux de fer et de lacunes de fer qui nous a permis de localiser la position de formation des pores dans la magnétite, connaissant les pressions partielles en oxygène aux interfaces internes et externes. Ce modèle prédictif de la localisation de formation des pores est particulièrement intéressant pour prévoir l'endommagement dans la couche d'oxyde.

A partir de ces résultats, il est clair que la formation et la croissance des cloques sont directement liées à l'accumulation des pores sous forme de cavités dans la magnétite. Nous pourrions supposer que le faible taux d'endommagement observé entre 1035 heures et 1704 heures d'oxydation soit lié au fait que la vitesse de formation des pores n'est pas aussi élevée qu'au début de l'oxydation. Or nous avons pu confirmer expérimentalement que la fraction volumique de pores est globalement constante dans la magnétite, quelle que soit la durée d'oxydation. Il est alors possible que l'état de contrainte du système change durant l'essai d'oxydation et ait une influence sur la croissance des pores dans la magnétite.

D'après cette hypothèse, la connaissance de l'état de contrainte apparaît comme primordiale dans la compréhension des mécanismes menant à l'endommagement de la couche lors de sa croissance. Bien qu'il soit difficile de pouvoir étudier directement l'état de contrainte d'un système métal/oxyde donné, les sources de déformations qui génèrent les contraintes sont quant à elles toujours identiques, quel que soit le niveau de contrainte appliqué sur le système. Il apparaît alors important de définir et quantifier les sources de déformations qui agissent sur la couche d'oxyde lors de l'oxydation d'un alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C. Cette problématique fait l'objet du chapitre suivant.

## CHAPITRE 4 : Déflexion d'une lame mince asymétrique

---

## 4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la détermination de l'ensemble des sources de déformation subies par le système métal/oxyde lors d'un essai de déflexion d'une lame mince d'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C.

Nous présenterons dans un premier temps le principe de l'essai de déflexion d'une lame mince et le dispositif utilisé dans le cadre de notre étude. Nous présenterons ensuite les objectifs de l'étude, les conditions des essais et les résultats expérimentaux. Nous détaillerons ensuite l'ensemble des phénomènes pouvant intervenir sur la courbure de la lame au cours d'un essai de déflexion: lors de la rampe en température, de l'isotherme et du refroidissement. Enfin, nous discuterons des formes d'endommagement de la couche lorsque celle-ci est soumise à des contraintes lors de sa croissance.

## 4.2. Principe de l'essai de déflexion d'une lame mince

Le principe de l'essai de déflexion a déjà été décrit au Chapitre 1. Rappelons succinctement que ce test consiste à suivre la courbure d'un échantillon provoquée par la croissance d'une couche d'oxyde sur l'une de ses faces lors d'un essai d'oxydation. Une des faces de la lame doit être au préalable recouverte d'un revêtement protecteur. La croissance de la couche d'oxyde sur la face non protégée engendre progressivement des contraintes mécaniques dans le métal et l'oxyde. Le fait que ces contraintes ne peuvent se compenser au cours de l'oxydation, (en raison de la présence du revêtement) provoque la déformation de la lame mince. A partir de la mesure du rayon de la courbure de la lame à chaque instant, il est possible d'évaluer les différentes contraintes qui agissent sur le système métal/oxyde. Avant de décrire le dispositif expérimental utilisé, un historique des études utilisant ce type d'essai est présenté.

### 4.2.1. Historique

Cette méthode a été développée par Stoney en 1909 [STON09] mais n'est utilisée qu'à partir des années 1950. La liste des premiers travaux de déflexion réalisés dans la littérature est succinctement présentée :

- les travaux d'Evans [EVAN48], qui prouvent l'existence de contraintes associées à la croissance de la couche d'oxyde après oxydation d'une lame de nickel ;
- les travaux de Dančov et Chuarev [DANC50] qui appliquent cette méthode pour la première fois pour étudier l'oxydation d'un métal. Les auteurs étudient le comportement d'une feuille de mica recouverte sur une face d'un film métallique de Fe, Ni ou Mg (environ 200 Å) par dépôt en phase vapeur. Dankov *et al* [DANK50] observent la déflexion de la lame suite à la formation d'un oxyde en surface (FeO, NiO ou MgO) à température ambiante sous oxygène et sous air humide.
- Les travaux successifs de Bradshaw et Clarke [BRAD49] puis Vermilyea [VERM57] qui traitent essentiellement de la détermination de contraintes lors de l'oxydation anodique de différents métaux.

## Chapitre 4 : Déflexion d'une lame mince asymétrique

- Les travaux de Brenner et Senderoff [**BREN49**], qui ont mis en place en 1949 une seconde méthode de détermination de contraintes sur des électrodépôts en utilisant un contractomètre à spirale.

Le Tableau 12 fournit une liste non exhaustive des principaux systèmes métal/oxyde étudiés grâce à la technique de déflexion d'une lame mince asymétrique.

| Auteurs                      | Test       | Métal/alliage   | oxyde formé  | gaz oxydant   | T(°C)       | Durée palier (h) | film protecteur                                  | référence |
|------------------------------|------------|---|--|---|-------------|------------------|--|-----------|
| Jaenicke et al.              | élongation | Cu  | Cu <sub>2</sub> O/CuO  | oxygène   | 220-400     | 1                | Au/Ag  | [JAEN64]  |
| Pawell, Cathcart et Campbell | déflexion  | Ta  | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                     | oxygène   | 500         | 1, 7, 24, 168    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [PAWE63]  |
| Pawel et Campbell            | déflexion  | Ta-10W<br>Ta-10W-2,5Hf                                | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                     | oxygène   | 350-550     | 24               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [PAWE66]  |
| Howes-Richardson             | déflexion  | Fe-28Cr   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | oxygène   | 750-1050    | 1                | Pt   | [HOWE69]  |
| Weirick                      | déflexion  | Nb  | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                     | oxygène   | 425         | 3                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [WEIR69]  |
| Norin                        | déflexion  | Fe-Cr-Ni  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /spinelle Fe-Ni                     | CO <sub>2</sub>                                     | 600-700     | 3, 30            | Pt   | [NORI75]  |
|                              | déflexion  | Fe-23Cr-5Al<br>76Ni-16Cr-8Fe (Inconel 600)            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | oxygène   | 1000        | 1                | SiO <sub>2</sub>                                 | [HUNT84]  |
|                              | déflexion  | Ni-20Cr   | NiO  | air   | 900         | 1                | SiO <sub>2</sub>                                 | [HUNT02]  |
|                              | élongation | Ni  | NiO  | air<br>Ar/H <sub>2</sub>                            | 900         | 1                | pas de revêtement                                | [HUNT02]  |
| Huntz et al.                 | déflexion  | Fe-28Al-5Cr   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | air<br>Argon<br>Ar/H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O | 1000        | 4                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [HUNT07]  |
|                              | déflexion  | Si  | SiO <sub>2</sub>   | Argon<br>oxygène                                    | 300         | 1                | SiO <sub>2</sub>                                 | [HUNT08]  |
|                              | déflexion  | Ag/Ni(ou Cr)/SiO <sub>2</sub> /Si                     | SiO <sub>2</sub>   | oxygène<br>Argon                                    | 300         | 1                | SiO <sub>2</sub>                                 | [HUNT08]  |
|                              | déflexion  | FeCrAl (dopé Hf ou Y)                                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | Argon<br>air  | 1000        | 4                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [HUNT08b] |
| Maréchal et al.              | déflexion  | FeCrAl (PM 2000)                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | Ar/H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O                 | 700-900     | 1                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [MARE05]  |
| Donchev et al.               | déflexion  | Fe-9Cr (P91)  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeCr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | air<br>Air + 10%H <sub>2</sub> O                    | 650         | 100              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [DONCO5]  |
| Schütze et al.               | déflexion  | Fe-1Cr-0,4Mo (12T)<br>12Cr-1Mo<br>18Cr-9Ni (AISI 321) | (Fe,Cr)S-FeS   | Ar+5%H <sub>2</sub> -<br>1%H <sub>2</sub> S         | 400-600     | 80               | Au   | [SCHU99]  |
| Przybilla et al.             | déflexion  | Ti-48Al-2Cr   | TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | air   | 800-900     | 100              | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | [PRZY02]  |
|                              | déflexion  | Ni  | NiO  | air   | 800-900     | 100              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | [PRZY02b] |
| Kurpaska                     | déflexion  | Zr  | ZrO <sub>2</sub>   | oxygène   | 400-500-600 | 24               | Pt   | [KURP12]  |

Tableau 12 : tableau récapitulatif de l'ensemble des essais de déflexion réalisés dans la littérature.

#### 4.2.2. Dispositif utilisé

La Figure 86 présente le montage expérimental utilisé dans le cadre de cette étude. Il s'agit du montage développé au LEHME –Université PARIS-Sud Orsay- que nous avons adapté aux essais sous vapeur d'eau. Une lame d'alliage T91 est attachée à une canne en alumine placée verticalement dans un tube en silice et inséré dans un four. Ce dispositif expérimental permet de suivre en continu l'évolution de la position de la lame métallique lors d'un essai d'oxydation à haute température. Le gaz oxydant circule dans notre cas de haut en bas.

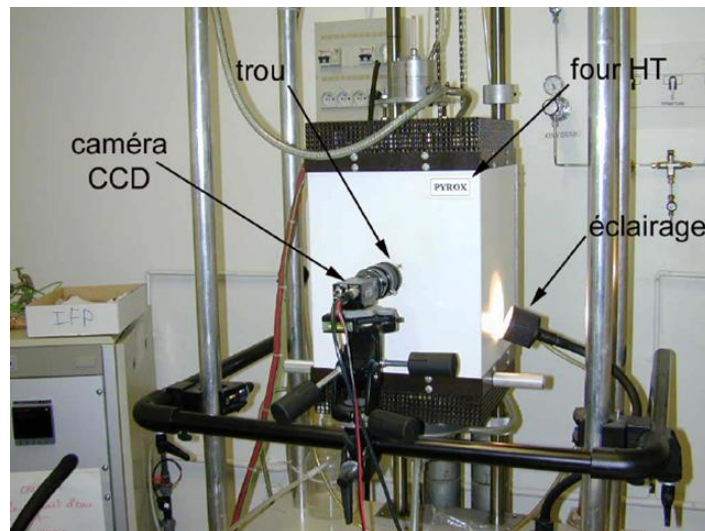
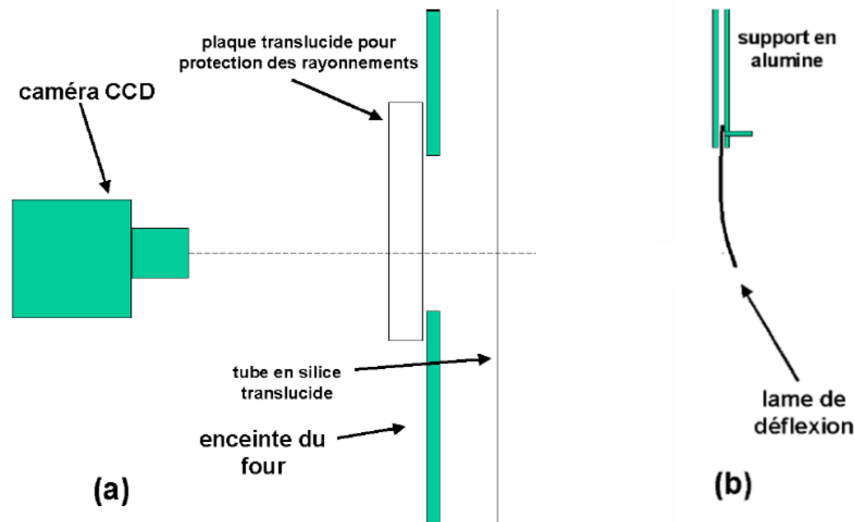


Figure 86 : photographie du montage expérimental de déflexion utilisé dans cette étude.

La Figure 87 illustre schématiquement de profil et de face le montage utilisé dans cette étude pour suivre le déplacement de la lame lors d'un test d'élongation ou de déflexion. Le suivi s'effectue grâce à une caméra CCD, qui visualise l'extrémité de la lame à travers le tube translucide du four et une plaque en quartz. Cette plaque a pour but de réduire significativement la température au niveau de l'objectif de la caméra, la protégeant ainsi des rayonnements possibles lors des essais d'oxydation [MARE02]. Pour une meilleure visibilité lors de l'acquisition d'images, une lampe placée sur le côté du montage assure en permanence l'éclairage de l'intérieur du four.



Les méthodes de mesures du déplacement et de la courbure de la lame sont détaillées en Annexe 12.

#### 4.3. Essais de déflexions réalisés

Plusieurs essais de déflexions ont été réalisés. Les principaux objectifs de ces essais sont les suivants :

- 1) Déterminer expérimentalement la déformation thermique du métal en fonction de la température. Un essai d'élongation d'une lame mince de T91 non pré-oxydée sera réalisé lors d'une rampe sous gaz inerte jusqu'à 550°C, suivi d'une oxydation en milieu humide et d'un refroidissement lent.
- 2) Etudier l'ensemble des phénomènes agissant sur le déplacement de la lame d'alliage T91 lors de la rampe thermique, lors de l'isotherme et lors du refroidissement.
- 3) Déterminer le niveau de contraintes dites « intrinsèques » généré lors de la croissance de la couche d'oxyde en isotherme. Trois milieux d'oxydation seront comparés : l'air synthétique, des mélanges Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub>.
- 4) Etudier l'influence de la teneur en hydrogène sur le niveau de contraintes dans la couche d'oxyde. Pour ce faire et de manière identique aux essais en thermobalance, différents environnements Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> seront testés : un essai sous Ar +10%vol. H<sub>2</sub>O et un essai sous Ar + 8% vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>.
- 5) Etudier l'impact de l'humidité. Pour cela, les essais effectués sous gaz humide (Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>) seront comparés à un essai sous CO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, l'oxydation de la lame conduit à la croissance d'une couche d'oxyde de même nature et formée selon le même mécanisme.

Cette partie regroupe l'ensemble du protocole et des résultats expérimentaux. En premier lieu, la méthode de préparation des lames sera présentée puis les conditions expérimentales choisies seront expliquées. Les faciès des couches d'oxydes formées lors des essais de déflexion puis les résultats de déflexion seront enfin présentés.

#### 4.3.1. Préparation des lames

Pour que la courbure de la lame soit mesurable à l'aide d'une caméra optique lors de la croissance d'une couche d'oxyde, la lame métallique doit être très fine [VALL00]. D'après les résultats de Kurpaska [KURP12] sur la déflexion de lames de Zr entre 400°C et 600°C sous air, l'épaisseur de la lame doit être inférieure à 200 µm pour que la courbure soit observée.

Pour cette étude les lames d'alliage T91 bruts de réception de dimensions 60 x 10 x 0,3 mm sont donc systématiquement polies mécaniquement sur les deux faces, jusqu'au papier SiC 2400. Après polissage, l'épaisseur des lames est relativement constante : 150 µm ± 30 µm pour l'ensemble des échantillons. Pour éviter un écrouissage trop important en surface, la force exercée lors du polissage mécanique est d'environ 10 daN.

Le revêtement d'une des deux faces de l'échantillon par un film protecteur empêchant toute oxydation est une étape cruciale pour garantir la déflexion de la lame en température au cours du temps. Les principales méthodes recensées dans la littérature pour obtenir un revêtement protecteur sont les suivantes :

- la métallisation (dépôt type Pt de quelques centaines de nm) sur la surface de la lame métallique [KURP12] ;
- la formation d'une couche d'oxyde protectrice (le plus souvent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>) obtenue par pré-oxydation sous gaz « inerte » à haute température [HUNT02] ;
- une aluminisation par cémentation en caisse [DONC05].

Les seuls travaux de la littérature qui relatent des essais de déflexion sur des alliages Fe-9Cr sont ceux de Donchev *et al* [DONC05]. Parmi les méthodes décrites précédemment, les auteurs ont effectué tout d'abord une aluminisation par pack-cémentation (1% NH<sub>4</sub>Cl- 20% Al- 79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), suivie d'une pré-oxydation sous air à 650°C pour obtenir une couche fine et protectrice d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur un revêtement riche en Al.

N'ayant pas la possibilité d'effectuer facilement des traitements d'aluminisation par pack-cémentation, nous avons testé successivement les deux autres méthodes décrites en amont. La méthode d'obtention d'un revêtement protecteur par métallisation d'un dépôt de Pt n'a pas été concluante. Elle est décrite en Annexe 13.

Les étapes de la méthode par pré-oxydation sont illustrées sur la Figure 88. Il s'agit de la formation d'une couche d'oxyde (le plus souvent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtenue après pré-oxydation de la lame mince métallique à haute température sous gaz inerte. Cette couche est le plus souvent de quelques microns et sa vitesse d'oxydation est supposée très lente [HUNT02]. Une étape de polissage mécanique sur l'une des deux faces oxydées permet ensuite d'obtenir une face « nue », libre de s'oxyder à nouveau lors de l'essai de déflexion.



Sur la Figure 88, le sens de déplacement  $D$  de la lame est positif vers la droite et il est négatif vers la gauche. Le signe du sens de déplacement est ici choisi de façon arbitraire et cette notation sera utilisée dans tout ce Chapitre.

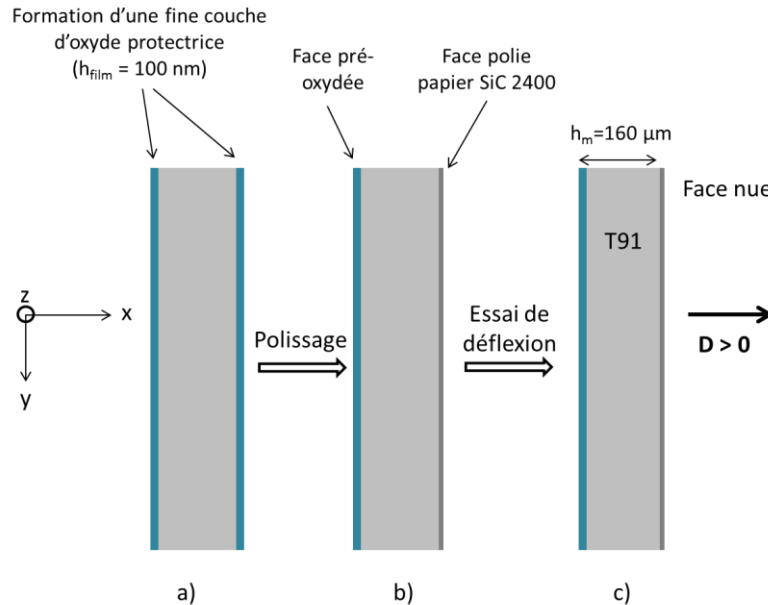


Figure 88 : schéma des différentes étapes de préparation d'une lame mince asymétrique : a) pré-oxydation sous gaz inerte suivie b) d'un polissage mécanique jusqu'au papier SiC 2400 sur l'une des deux faces de la lame puis c) l'essai de déflexion de la lame d'alliage T91. Le sens  $D$  positif est donné vers la droite.

Selon l'étude de Bouhieda [BOUH12], une oxydation sous He 6.0 à 600°C de l'alliage de T91 permet d'obtenir une fine couche protectrice. L'oxyde formé dans ces conditions est différent d'un oxyde natif de quelques nm formé lors d'une rampe sous Ar, composé d'un oxyde externe riche en Fe. Nous avons testé la tenue de cet oxyde à 550°C et en milieu vapeur d'eau (Figure 89).

La Figure 89 montre une image MEB d'une observation en coupe du film protecteur après 68 heures d'oxydation sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O. La couche d'oxyde reste fine (inférieure à 100 nm), ce qui confirme qu'elle reste protectrice durant l'essai d'oxydation.

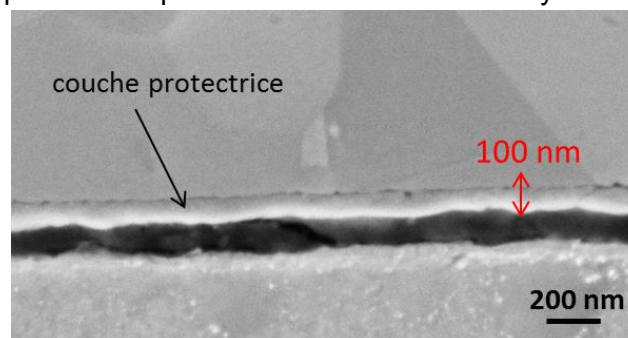


Figure 89 : observation MEB-FEG SE en coupe de la face protégée (60 heures de pré-oxydation sous He à 600°C) d'un échantillon de T91 après 68 heures d'oxydation sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O.

En se basant sur cette étude, les pré-oxydations effectuées pour les essais de déflexion ont donc été réalisés sous He à 600°C pendant différentes durées. Dans le but de déterminer exactement la nature de l'oxyde formé à l'issue de la pré-oxydation sous He, une analyse par spectroscopie Raman a été effectuée sur la surface d'une lame. La Figure 90 présente la comparaison entre le spectre Raman de la couche d'oxyde formée après pré-oxydation sous He à 600°C pendant 60 heures et les différents spectres étalons des oxydes pouvant se former dans ces conditions.

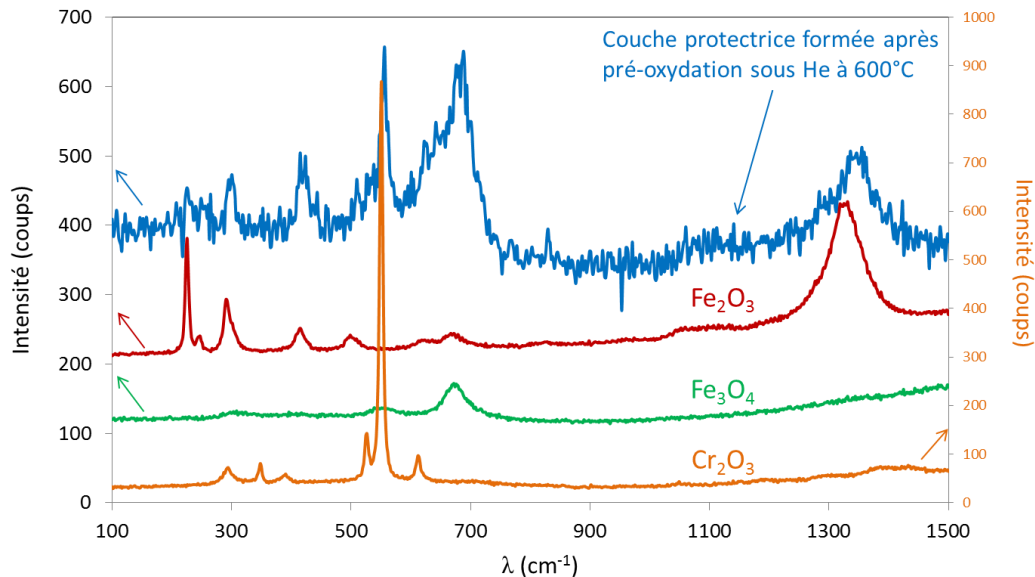


Figure 90 : spectres Raman de surface de la couche d'oxyde obtenue après 60 heures d'oxydation sous He à 600°C et spectres étalons des différents oxydes pouvant se former dans ces conditions.

Le spectre de la couche protectrice de la Figure 90 présente des raies caractéristiques de l'hématite (pics à 290, 413 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ ), de la magnétite (pic autour de 672  $\text{cm}^{-1}$ ) et un pic caractéristique de la chromine à 552  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats des analyses Raman permettent de supposer que l'oxyde formé est composé de phases corindon et spinelle Fe-Cr. Ce résultat est en accord avec les travaux de Bouhieda [BOUH12] qui observent la formation d'une couche d'oxyde duplex après pré-oxydation d'un alliage Fe-9Cr sous He +  $<1\mu\text{bar O}_2$  à 550°C pendant 100 heures. Celle-ci est composée d'une couche externe riche en fer, chrome et manganèse et d'un oxyde interne riche en chrome (30% at.). L'épaisseur totale de la couche est d'environ 70 nm après 100 heures de pré-oxydation sous He.

Par la suite, la méthode de préparation d'une lame mince asymétrique définie par la Figure 88 sera systématiquement utilisée. Les échantillons subissent tous une pré-oxydation sous He 6.0 à 600°C puis un polissage mécanique sur l'une des deux faces.

#### 4.3.2. Conditions expérimentales

Le Tableau 13 ci-dessous liste l'ensemble des essais de déflexion réalisés pour répondre aux objectifs de cette étude. Pour l'ensemble des essais, la fréquence d'acquisition de la caméra est la suivante :

- une image/minute pendant toute la durée de la rampe ;

- une image toutes les 5 minutes pendant toute la durée de l'isotherme ;
- une image/minute lors du refroidissement.

Les paramètres identiques à tous les essais sont les suivants :

- pression : 1 bar ;
- rampe en température :  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sauf pour l'essai sous  $\text{CO}_2$  ;
- température du palier :  $550^{\circ}\text{C}$  ;
- refroidissement (programmé) :  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sauf pour l'essai sous  $\text{CO}_2$ .

Pour l'essai sous  $\text{CO}_2$ , la rampe en température est de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et le refroidissement (programmé) est de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . N'ayant pas la possibilité de placer un thermocouple dans le four au niveau de la lame, la mesure de la température n'est pas très précise au cours de l'essai. De plus, la consigne programmée lors du refroidissement ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ou  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) ne peut être assurée que jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$  en raison de l'inertie du four au-delà de cette température [MARE02].

| Essai                         | Gaz oxydant   | T( $^{\circ}\text{C}$ )<br>humidité | durée<br>palier(h) | Epaisseur<br>de lame<br>( $\mu\text{m}$ ) | Conditions de la pré-<br>oxydation |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------|---|------------------------------------|
| Elongation                    | Ar (5.0) + 10%vol.H <sub>2</sub> O                          | 500                                 | 125                | 270                                       | /                                  |
| Déflexion                     | air synthétique   | /                                   | 60                 | 128                                       | 60 h à $600^{\circ}\text{C}$       |
| Déflexion<br><b>(essai 1)</b> | Ar (6.0) + 10%vol.H <sub>2</sub> O                          | 308                                 | 60                 | 144                                       | 60 h à $600^{\circ}\text{C}$       |
| Déflexion<br><b>(essai 2)</b> | Ar (6.0) + 10%vol.H <sub>2</sub> O                          | 310                                 | 266                | 151                                       | 60 h à $600^{\circ}\text{C}$       |
| Déflexion<br><b>(essai 3)</b> | Ar (6.0) + 8%vol.H <sub>2</sub> O<br>+ 4%vol.H <sub>2</sub> | 225                                 | 342                | 184                                       | 6 h à $600^{\circ}\text{C}$        |
| Déflexion<br><b>(essai 4)</b> | $\text{CO}_2$ (4.8)   | /                                   | 192                | 165                                       | 12 h à $600^{\circ}\text{C}$       |

Tableau 13 : liste des essais de déflexion réalisés lors de cette étude et conditions expérimentales associées. L'humidité du gaz vecteur a été déclenchée à partir d'une température « T( $^{\circ}\text{C}$ )humidité » différente pour chaque essai.

Avant de donner les résultats des essais de déflexion, les caractérisations des couches d'oxydes formées au cours des essais de déflexion sont présentées.

#### 4.3.3. Nature et structure des couches d'oxydes formées

L'échantillon ayant subi l'essai de déflexion sous air synthétique a été observé en coupe, comme le montre la Figure 91. Le cliché MEB confirme que la face non protégée ne s'est pratiquement pas oxydée (formation d'une fine couche d'oxyde de type corindon de quelques dizaines de nm seulement).

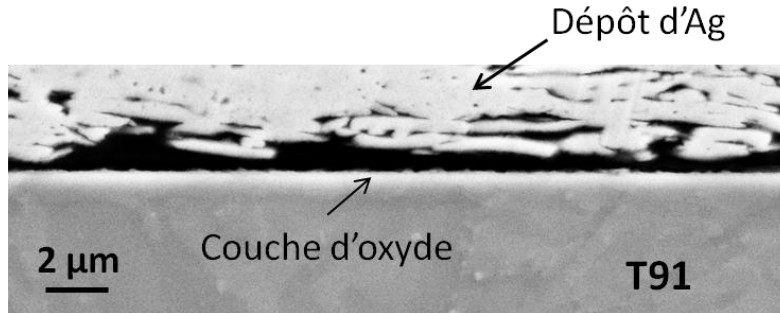


Figure 91 : observation au MEB-FEG SE en coupe de la face non protégée d'une lame de T91 après 60 heures d'oxydation sous air synthétique à 550°C.

La Figure 92, la Figure 93 et la Figure 94 représentent respectivement la structure de la couche d'oxyde obtenue après 60 heures de déflexion sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (essai 1), 266 heures de déflexion sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (essai 2) et 342 heures de déflexion sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> (essai 3).

Les observations MEB-FEG confirment que la couche d'oxyde est identique à celle observée dans le chapitre 2. La couche d'hématite est présente en surface sur chaque échantillon. En effet, une analyse Raman est effectuée sur différentes zones de la surface de la lame et les spectres obtenus sont comparés au spectre étalon de l'hématite.

La Figure 95 donne un exemple des spectres réalisés. Cette couche d'hématite est parfois surmontée de « whiskers » (Figure 92). Bien que la nature de la couche soit identique à celle d'un cas d'oxydation classique, sa morphologie est différente. En effet, les Figure 92, Figure 93 et Figure 94 montrent que très peu de pores apparaissent dans la couche de magnétite, par rapport à leur quantité observée sur les échantillons oxydés classiquement (Chapitre 2). Sur la Figure 92, ils semblent « écrasés » parallèlement à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite. L'étude de la morphologie des pores lors des essais de déflexion sous Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> sera abordée dans la partie suivante. De plus, de nombreuses cavités sont visibles dans la couche de spinelle Fe-Cr et à l'interface métal/oxyde.

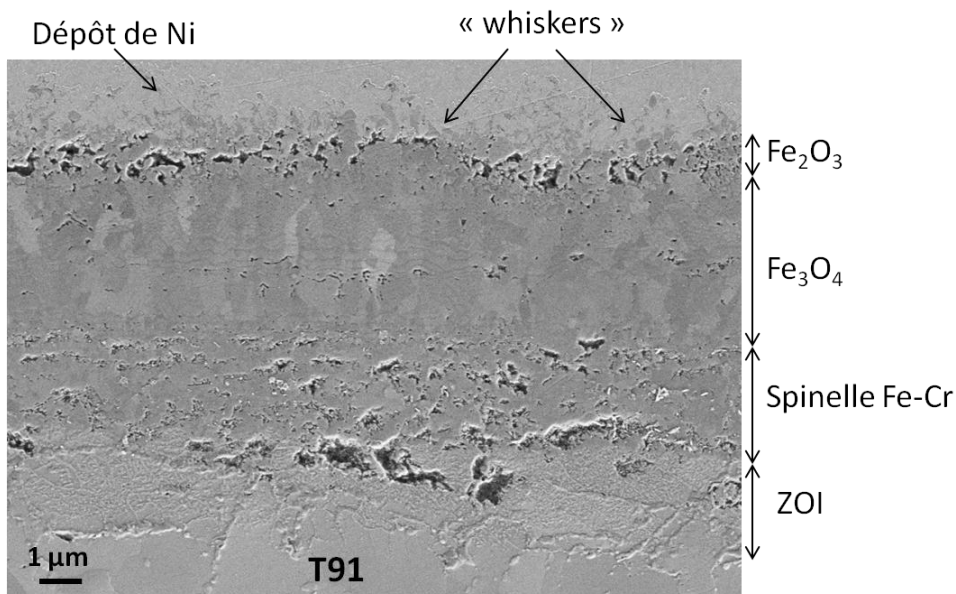


Figure 92 : observation MEB-FEG SE d'un échantillon d'alliage T91 après 60 heures de déflexion sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (essai 1) à 550°C.

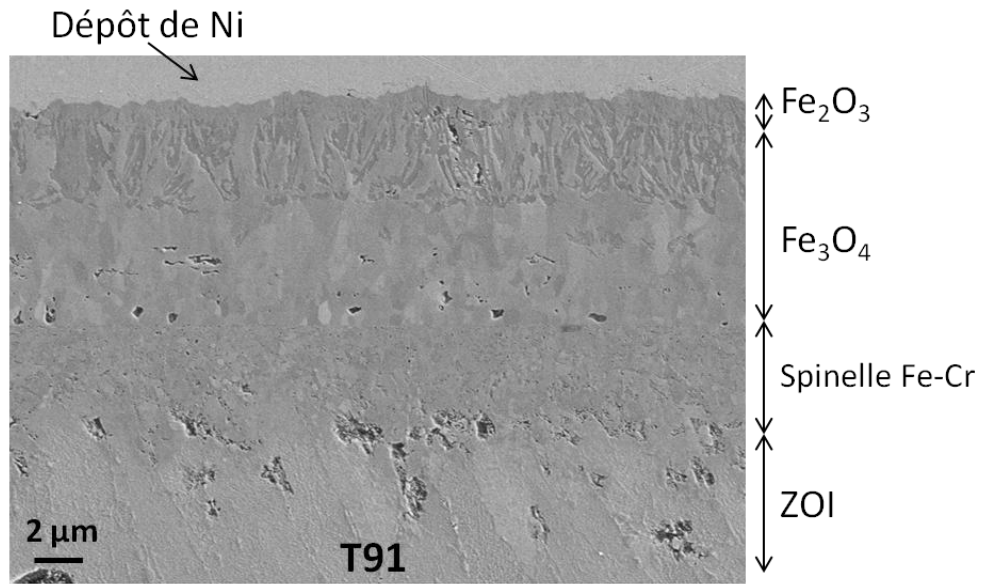


Figure 93 : observation MEB-FEG SE d'un échantillon d'alliage T91 après 266 heures de déflexion sous Ar + 10%vol. $\text{H}_2\text{O}$  (essai 2) à 550°C.

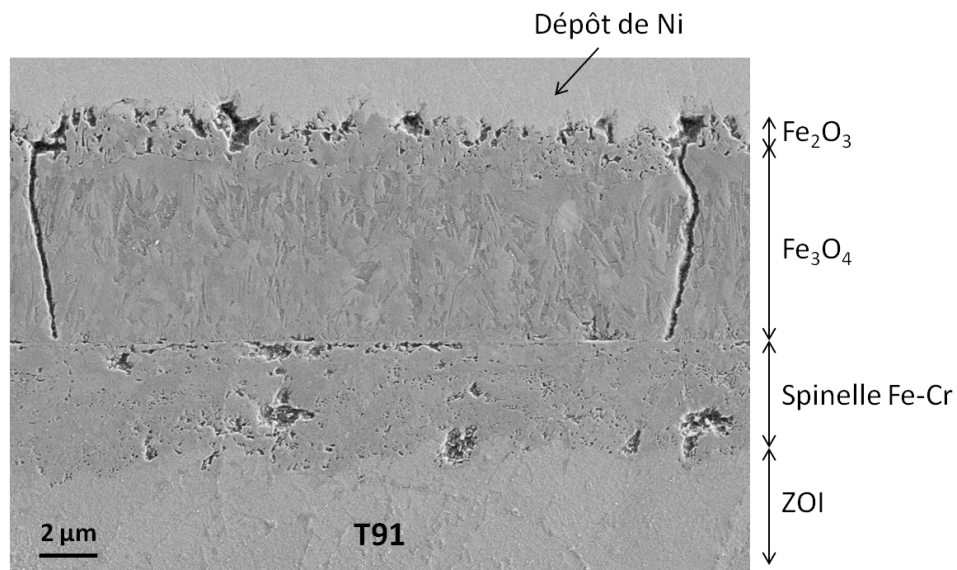


Figure 94 : observation MEB-FEG SE d'un échantillon d'alliage T91 après 342 heures de déflexion sous Ar + 8%vol. $\text{H}_2\text{O}$  + 4%vol. $\text{H}_2$  (essai 3) à 550°C (bas de la lame).

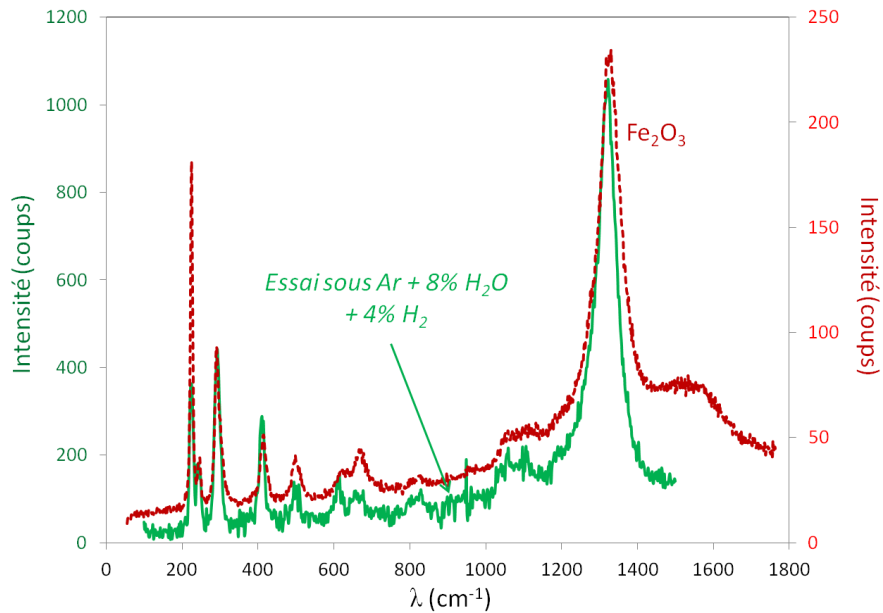


Figure 95 : spectres Raman de surface de la couche d'oxyde (en vert) obtenus après 342 heures déflexion sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> à 550°C (essai 3) et spectre étalon de l'hématite (en rouge).

La Figure 96 montre une observation en coupe au MO de l'échantillon d'alliage T91 après l'essai de déflexion de 192 heures sous CO<sub>2</sub> à 550°C. La couche d'oxyde triplex spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite de la Figure 96 est de la même nature que celle des essais sous Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. Une zone d'oxydation interne et une épaisse zone de carburation (environ 43 μm) sont également visibles. Contrairement aux essais sous Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, des pores volumineux sont présents dans la couche de magnétite. De plus, la couche d'hématite est plus épaisse sous CO<sub>2</sub> (environ 3,8 μm) que pour les essais sous vapeur d'eau (inférieure à 1 μm). Hormis la zone de carburation dans le métal, l'échantillon d'alliage T91 après déflexion sous CO<sub>2</sub> a une morphologie similaire aux échantillons oxydés en milieu vapeur d'eau pure (dans l'installation VAPOX) à 550°C (partie 2.3.2. du Chapitre 2).

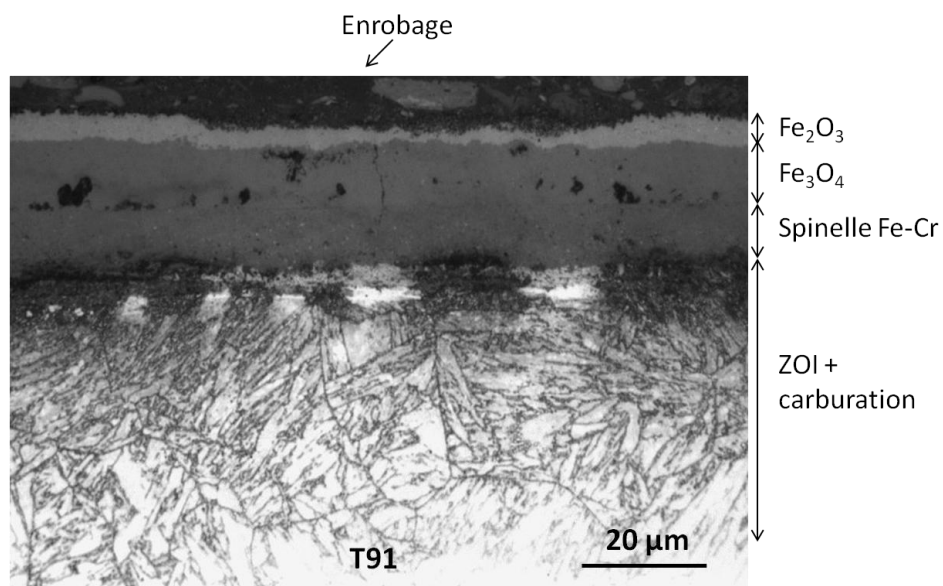


Figure 96 : observation MO en coupe d'un échantillon d'alliage T91 après 192 heures de déflexion sous CO<sub>2</sub> (essai 4) à 550°C.

Le Tableau 14 compare les épaisseurs de chacune des couches d'oxydes formées en milieu humide. Dans le cas de l'essai de déflexion sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> (3), des observations en coupe ont été effectuées au niveau de trois positions différentes sur la lame de T91 oxydée : en haut (partie fixée à la canne en alumine), au milieu et en bas de la lame (partie visible face à la caméra). En considérant une croissance purement parabolique et un début de croissance d'oxyde en début d'isotherme, les constantes paraboliques  $k_p (cm^2.s^{-1})$  associées à chaque essai sont calculées et reportées dans le Tableau 14.

Les épaisseurs, durées des essais et constantes paraboliques des essais effectués en thermobalance dans des conditions similaires sont rassemblées dans les Tableau 4 et Tableau 7 du Chapitre 2.

| Essai  | Position sur la lame | $h_{tot} (\mu m)$ | $h_{ext} (\mu m)$ | $h_{int} (\mu m)$ | Durée (h) | $k_p (cm^2.s^{-1})$ |
|--|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|---------------------|
| Elongation   | bas                  | 10                | 5,5               | 4,5               | 125       | $2.10^{-12}$        |
| Ar + 10%vol. H <sub>2</sub> O (1)                      | bas                  | 8,5               | 5,3               | 3,2               | 60        | $3,5.10^{-12}$      |
| Ar + 10%vol. H <sub>2</sub> O (2)                      | bas                  | 14                | 9                 | 5                 | 266       | $2.10^{-12}$        |
| Ar + 8%vol.H <sub>2</sub> O + 4%vol.H <sub>2</sub> (3) | Haut                 | 14                | 9                 | 5                 | 342       | $1,6.10^{-12}$      |
|  | Milieu               | 13                | 8,5               | 4,5               |           | $1,4.10^{-12}$      |
|  | Bas                  | 12,5              | 8                 | 4,5               |           | $1,3.10^{-12}$      |
| CO <sub>2</sub> (4)                                    | Bas                  | 22                | 12                | 10                | 192       | $7.10^{-12}$        |

Tableau 14 : tableau récapitulatif des épaisseurs de chaque couche d'oxyde mesurées après les essais d'élongation et de déflexion d'une lame mince d'alliage T91 sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O, sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> et sous CO<sub>2</sub>. Les valeurs des constantes paraboliques  $k_p (cm^2.s^{-1})$  sont calculées pour chaque essai à partir des épaisseurs mesurées en fin d'essai.

D'après les observations faites au niveau de trois positions différentes sur une même lame (essai 3), la cinétique de croissance de la couche semble légèrement changer le long de la lame suivant la position dans le four. Les épaisseurs de couches observées en bas d'échantillon sont plus faibles qu'en haut de l'échantillon. Cependant la différence d'épaisseur mesurée étant de l'ordre de 10%, elle est proche de la dispersion expérimentale et sera négligée par la suite.

En comparant les résultats de la partie 2.3.2. du Chapitre 2 et ceux du Tableau 14, il s'avère que les valeurs des  $k_p$  sont similaires à celles obtenues dans le cas d'une oxydation classique dans un four horizontal. En effet, les  $k_p$  obtenus sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (1) et (2) sont compris entre  $2.10^{-12} cm^2.s^{-1}$  et  $3,5.10^{-12} cm^2.s^{-1}$ . Ces constantes sont comprises entre la constante parabolique obtenue en environnement vapeur d'eau pure ( $1,75.10^{-12} cm^2.s^{-1}$ ) et la constante mesurée en thermobalance sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O ( $6.10^{-12} cm^2.s^{-1}$ ). De plus, la constante parabolique obtenue pour l'essai de déflexion sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> (3) est entre  $1,3.10^{-12}$  et  $1,6.10^{-12} cm^2.s^{-1}$ , ce qui est en accord avec l'essai de

thermobalance sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> ( $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Les essais de déflexion reproduisent donc convenablement les cinétiques d'oxydation obtenues dans les mêmes environnements oxydants. Aussi, l'absence de porosité dans la couche de magnétite ne semble pas modifier la cinétique de croissance de la couche triplex pour les essais sous Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

Afin de comparer également la cinétique d'oxydation de la lame d'alliage T91 sous CO<sub>2</sub> entre une oxydation classique et un essai de déflexion, un essai a été réalisé en thermobalance sous CO<sub>2</sub> pendant 286 heures à 550°C. L'évolution de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde lors de l'essai en thermobalance est présentée en Annexe 14. La valeur de  $k_p$  obtenue à l'issu de l'essai en thermobalance est de  $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valeur légèrement plus faible que celle obtenue à l'issu de l'essai de déflexion ( $7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Les systèmes oxydés sur deux faces (dans l'installation VAPOX et en thermobalance, Chapitre 2) et oxydés sur une seule face (essais de déflexion) sont soumis à des niveaux de contraintes différents. Or, d'après les résultats du Tableau 15, les cinétiques de croissance des couches d'oxydes sont similaires dans les deux cas. L'ensemble des caractérisations réalisées sur les échantillons issus des différents essais de déflexion semble donc montrer que l'état de contrainte du système métal/oxyde lié à la courbure de la lame ne modifie pas la cinétique d'oxydation, ni la nature de la couche dans le cas de l'oxydation d'un alliage de T91 en milieu vapeur d'eau ou sous CO<sub>2</sub> à 550°C. Seule la morphologie de la couche apparait différente sous Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>. Ce point sera abordé dans la partie 4.4.2.3.

#### 4.3.4. Mesure de l'élongation de la lame

Un test destiné à mesurer l'élongation de la lame d'alliage T91 est réalisé sous Ar 5.0 avec une rampe thermique de 5°C/min de 25°C à 550°C, suivie d'une oxydation sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O pendant 125 heures.

La Figure 97 représente l'évolution de l'allongement de la lame au cours du temps lors de la rampe, pendant laquelle la température croit de 25°C à 550°C. La durée du test est de 120 min. Sur la Figure 97, l'allongement de la lame est progressif jusqu'à 0,925 mm pendant les 100 premières minutes d'acquisition (c'est-à-dire jusqu'à 525°C) puis se stabilise jusqu'à 0,975 mm pendant les dernières minutes de la rampe et au début de l'isotherme à 550°C.

A partir de la mesure de l'allongement  $\Delta y$ , il est possible de calculer l'évolution de la déformation thermique de la lame en fonction de la température. Dans un cas supposé isotrope, la déformation  $\varepsilon_{T91}^{therm}$  est définie par :

$$\varepsilon_{T91}^{therm} = \frac{\Delta y}{l} \quad \text{Équation 97}$$

Avec  $l$ , la longueur de la lame de T91 (m), ici  $l = 60 \text{ mm}$ .



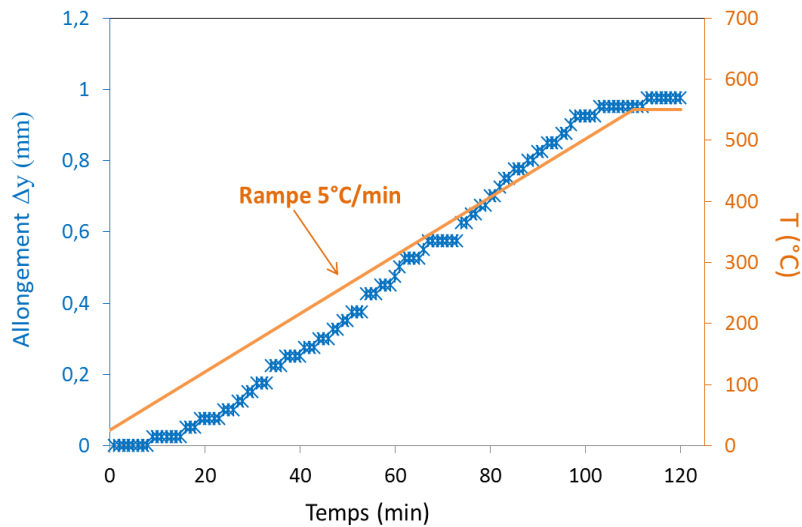


Figure 97 : évolution de l'allongement d'une lame d'alliage T91 lors d'une rampe de 5°C/min calculée de 25°C à 550°C sous Argon.

La Figure 98 représente l'évolution de  $\Delta y / l$  calculée en fonction de la température (K) lors d'une rampe thermique de 5°C/min jusqu'à 550°C sous argon. L'évolution de  $\Delta y / l$  est comparée aux valeurs de la littérature [ARM178] pour un alliage Fe-9Cr-1Mo. Un écart croissant est observé entre les deux droites (bleue et rouge) pour des températures supérieures à 450 K. Ceci peut être dû au fait que les données de la littérature ont été calculées à partir de la différence de coefficients de dilatation thermique entre l'alliage Fe-9Cr-1Mo et un oxyde type  $Fe_3O_4$  lors d'un refroidissement en milieu vapeur d'eau depuis 600°C.

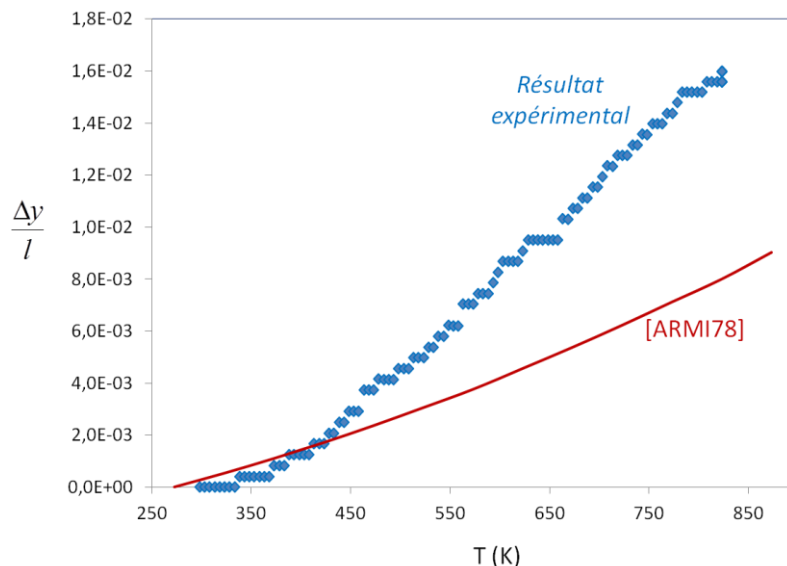


Figure 98 : évolution de la déformation de la lame d'alliage T91 en fonction de la température (K) à partir d'un test d'élongation lors d'une rampe de 5°C/min sous Ar (en bleu) et courbe issue de la littérature [ARM178] (en rouge) dans le cas d'un alliage Fe-9Cr-1Mo.

#### 4.3.5. Résultats des essais de déflexion

Les conditions des essais de déflexion sont rappelées dans le Tableau 13. Pour l'ensemble des essais de déflexion, les épaisseurs de lames sont proches, elles sont comprises entre 144  $\mu\text{m}$  et 184  $\mu\text{m}$  (Tableau 13). Le comportement de la lame peut être étudié entre les différents essais à partir de l'évolution de la déflexion  $D$  (m) en fonction de la durée d'oxydation.

La Figure 99 superpose les résultats obtenus à l'issue de l'ensemble des essais de déflexion sous air synthétique, sous  $\text{Ar-H}_2\text{O/H}_2$  et sous  $\text{CO}_2$ . Pour plus de clarté, la Figure 100 et la Figure 101 illustrent respectivement l'évolution de la déflexion de la lame au cours de l'oxydation sous  $\text{Ar} + 10\%\text{vol.H}_2\text{O}$  (essai 1) pendant 60 heures et sous air synthétique pendant 60 heures. Pour l'essai 1 sous  $\text{Ar} + 10\%\text{vol.H}_2\text{O}$ , la rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  s'effectue sous  $\text{Ar}$  jusqu'à  $308^\circ\text{C}$ . L'humidité est ensuite introduite dans le gaz vecteur (via un humidificateur de gaz type WETSYS®, comme pour les essais réalisés en thermobalance) jusqu'au début de l'isotherme et durant tout l'essai à  $550^\circ\text{C}$ .

D'après la Figure 100, le déplacement de la lame (initialement verticale) est d'environ 1 mm vers la droite ( $D$  positif) lors de la rampe. La déflexion  $D$  oscille ensuite autour de cette valeur avec une amplitude de 0,2 mm, puis diminue progressivement pendant 20 heures jusqu'à 0,6 mm et stagne autour de cette valeur pendant les 20 heures restantes. Les oscillations brusques sont présentes tout au long de l'essai, bien qu'elles tendent à diminuer au cours du temps. Lors du refroidissement, la lame se déplace à nouveau vers la droite ( $D$  positif) jusqu'à 2 mm. L'amplitude totale de la déflexion est de 1,4 mm à l'issue du refroidissement.

Sur la Figure 99, pour l'essai 2 de déflexion sous  $\text{Ar} + 10\%\text{vol.H}_2\text{O}$  pendant 266 heures, une forte déflexion est observée vers la droite ( $D$  positif) lors de la rampe. Au début de l'isotherme, la déflexion de la lame est de 1,5 mm. Elle augmente encore pendant les premières heures d'oxydation à  $550^\circ\text{C}$  jusqu'à 1,7 mm puis diminue progressivement jusqu'à -1,16 mm à la fin de l'essai. L'alternance fréquente de paliers et pics de durées et amplitudes variables est observable durant tout l'essai. Lors du refroidissement, la lame se déplace à nouveau vers la droite avec une forte amplitude, atteignant une valeur positive de 1,33 mm à la fin de l'essai. L'amplitude totale est de 2,5 mm.

Pour l'essai 3 de déflexion sous  $\text{Ar} + 8\%\text{vol.H}_2\text{O} + 4\%\text{vol.H}_2$  à  $550^\circ\text{C}$  pendant 342 heures, l'évolution de la déflexion de la lame d'alliage T91 est globalement similaire à celle de l'essai 2 sous  $\text{Ar} + 10\%\text{vol.H}_2\text{O}$ . La lame se courbe fortement vers la droite ( $D$  positif) jusqu'à environ 1,6 mm lors de la rampe. Puis elle change de direction dès les premiers instants de l'isotherme et se déplace continuellement dans l'autre sens ( $D$  négatif) jusqu'à la fin de l'essai. Lors du refroidissement, l'amplitude de la déflexion est encore plus élevée que celle observée lors des deux essais sous  $\text{Ar} + 10\%\text{vol.H}_2\text{O}$ . Le déplacement total est d'environ 5,7 mm lors de l'essai 3. En revanche, le comportement local de la lame diffère des essais 1 et 2. Contrairement aux nombreuses oscillations de 0,5 mm d'amplitudes observées sur la Figure 100, il y a très peu d'oscillations pour l'essai 3 mais elles sont toutes de forte amplitude. De plus, l'évolution de la déflexion par « paliers » observée lors de l'essai 2 semble moins évidente dans le cas de l'essai 3.

Le déplacement de la lame lors de l'essai 4 sous  $\text{CO}_2$  s'apparente également à celui des essais 2 et 3 en environnement humide. La lame se déplace vers la droite (D positif) lors de la rampe jusqu'à 1,67 mm, puis change brusquement de direction dès les premiers instants de l'isotherme. Au cours de son déplacement vers la gauche (diminution de D), la lame atteint sa position initiale (D=0) deux fois plus rapidement que lors des précédents essais. A la fin de l'isotherme, le déplacement final est de  $-2,6$  mm. Lors de l'essai 4, l'amplitude de la déflexion est très faible lors du refroidissement (environ 0,35 mm) et aucune oscillation de grande amplitude n'est détectée.

Sur la Figure 101, pour l'essai de déflexion sous air synthétique, l'analyse d'images nous permet de constater que la lame a un comportement singulièrement différent des autres essais. Initialement courbée vers la gauche (côté face potégée, à une distance  $\Delta x = -1,6$  mm de l'axe verticale de la canne) elle se déplace progressivement vers la droite au cours de la rampe et des 40 premières heures d'oxydation, puis s'immobilise (position verticale  $\Delta x = 0$ ) jusqu'à la fin de l'essai d'oxydation.

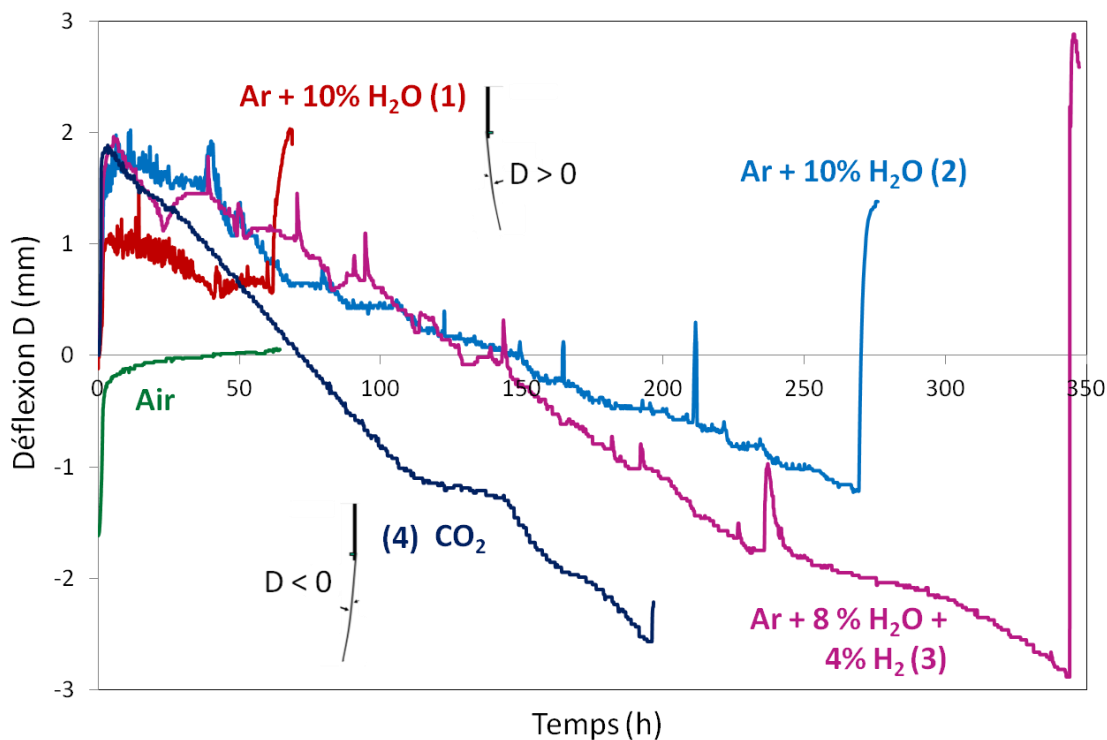


Figure 99 : comparaison entre les essais de déflexion d'une lame d'alliage T91 en fonction du temps après pré-oxydation sous He à 600°C puis oxydation à 550°C sous différentes atmosphères oxydantes : sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (en bleu clair), sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> (en fuschia) et sous CO<sub>2</sub> (en bleu foncé).

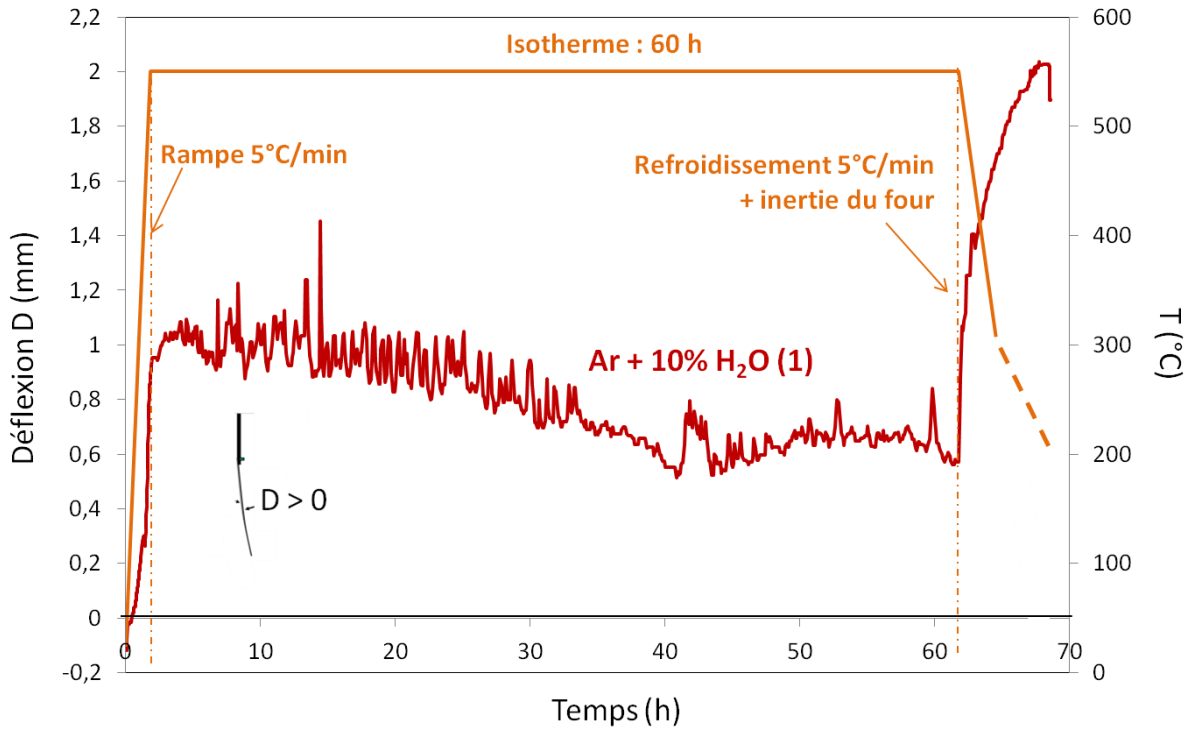


Figure 100 : évolution de la déflexion d'une lame d'alliage T91 après 60 heures de pré-oxydation sous He à 600°C puis 60 heures d'oxydation sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O à 550°C.

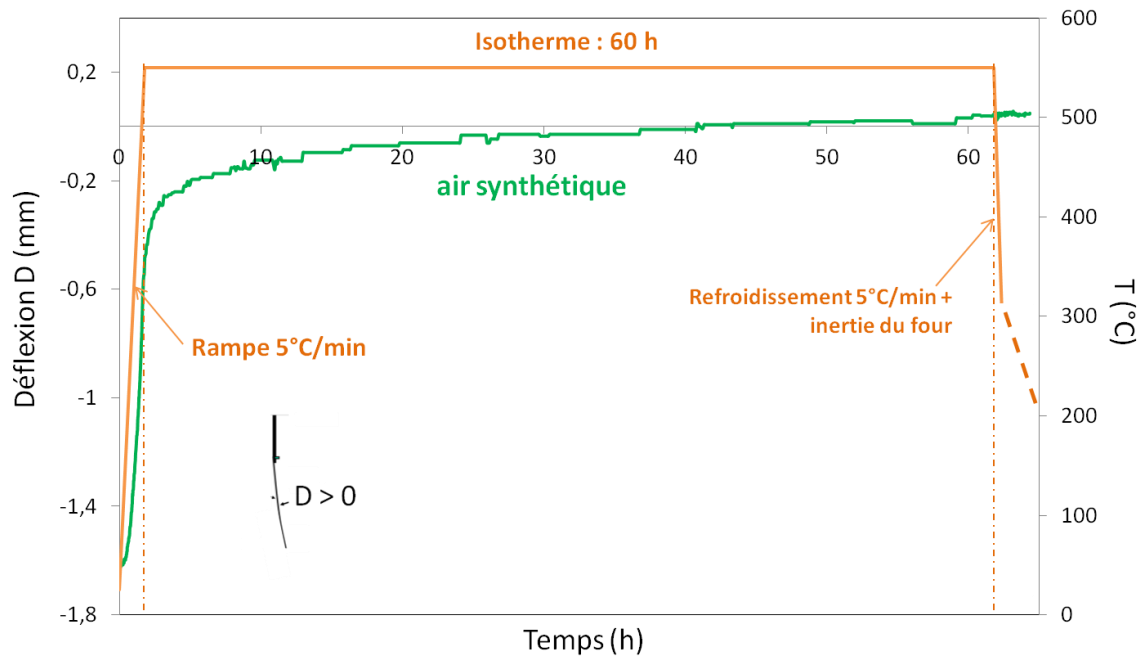


Figure 101 : évolution de la déflexion d'une lame d'alliage T91 (pré-oxydée 60 heures sous He à 600°C) au cours d'une oxydation sous air synthétique de 60 heures à 550°C.

#### 4.3.6. Conclusions

L'allure globale de la courbe de déflexion diffère complètement entre l'essai sous air synthétique et les essais en milieu humide Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Cela montre que la nature et la cinétique de l'oxyde formé (fine couche de type corindon ou couche triplex de type spinelle Fe-Cr) a une influence sur le niveau de contrainte dans la couche, comme l'on pouvait s'y attendre.

Bien que le comportement global de la lame soit similaire entre tous les essais de la Figure 99 (hormis l'essai sous air), la déflexion est néanmoins plus importante sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> que sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O. Elle est nettement plus marquée encore sous CO<sub>2</sub> qu'en environnement humide Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O.

#### 4.4. Discussion

Pour pouvoir évaluer l'ensemble des phénomènes agissant sur le niveau de contrainte de la lame dans chaque environnement, le comportement à chaque étape du traitement thermique doit être étudié pour chaque essai de déflexion : lors du chauffage, lors de l'isotherme et lors du refroidissement.

##### 4.4.1. Lors du chauffage

D'après la littérature [HUNT05], les phénomènes pouvant avoir une influence sur la direction et l'amplitude du déplacement de la lame lors de la rampe sont les suivants:

- le développement de contraintes liées aux déformations thermiques si les coefficients de dilatation thermique du film protecteur (couche d'oxyde riche en Cr) et du métal sont différents ;
- la relaxation de contraintes résiduelles induites lors de la préparation des lames ;
- la croissance de la couche d'oxyde, si la rampe s'effectue sous atmosphère oxydante. Ce phénomène sera négligé dans cette étude, car nous supposons que l'oxyde apparaît sous forme de nodules et sa croissance latérale n'engendre pas encore de contraintes de compression à la surface de la lame. La croissance de la couche de corindon qui se forme lors de la rampe sous gaz inerte avant l'introduction de l'humidité sera également négligée.

##### 4.4.1.1. Contraintes liées aux déformations thermiques

Notons  $\alpha_f(K^{-1})$ , le coefficient de dilatation thermique du film protecteur et  $\alpha_{T91}(K^{-1})$  le coefficient de dilatation thermique du métal. De manière générale, deux types de déplacement d'origine thermique peuvent apparaître lors de la chauffe :

- si  $\alpha_f(K^{-1})$  est supérieur à  $\alpha_{T91}(K^{-1})$ , le film va davantage se dilater que le métal lors du changement de température. Pour que l'adhérence entre le film et le substrat reste permanente, des contraintes de compression vont alors apparaître dans le film tandis que des contraintes de tension se développeront dans le métal. La lame va davantage s'allonger et elle va se déplacer vers la droite ( $D > 0$ ) par rapport à sa position initiale  $\Delta x = 0$ .

- Si  $\alpha_f(K^{-1})$  est inférieur à  $\alpha_{T91}(K^{-1})$ , le métal va plus se dilater que le film protecteur lors de la rampe thermique. Le métal sera alors soumis à des contraintes de compression tandis que le film sera en tension. La lame va avoir tendance à se rétracter et elle va se déplacer vers la gauche ( $D > 0$ ) par rapport à sa position initiale  $\Delta x = 0$ .
- Si  $\alpha_f(K^{-1})$  est équivalent à  $\alpha_{T91}(K^{-1})$ , aucune contrainte liée aux déformations thermiques ne va apparaître. La lame va s'allonger lors de la rampe en température comme lors d'une élévation sans qu'il y ait une courbure de cette dernière. .

Dans le but d'évaluer l'influence des contraintes, l'allongement de la lame a été mesuré en fonction de la température pour chaque essai à partir des séquences d'images, comme illustré sur la Figure 102. L'allongement de chaque lame est comparé à celui de la lame d'alliage T91 sous Ar (allongement de référence lors du test d'élongation).

Au cours de la rampe précédant les essais 1 et 2 sous Ar +10%vol. H<sub>2</sub>O et sous air synthétique, l'allongement de la lame est plus faible que celui de la lame de référence (sans film protecteur) . Il est donc probable que lors de ces trois essais,  $\alpha_f(K^{-1})$  soit inférieur à  $\alpha_{T91}(K^{-1})$ . Des contraintes de tension s'exercent dans ce cas dans le film et des contraintes de compression s'exercent dans le métal. La lame devrait se déplacer vers la gauche ( $D$  négatif). A l'inverse, l'allongement de la lame sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> est plus important que celui de la lame de référence. Dans ce cas,  $\alpha_f(K^{-1})$  doit être supérieur à  $\alpha_{T91}(K^{-1})$ . L'oxyde va plus se dilater que le métal, ce qui va conduire à la formation de contraintes de compression dans l'oxyde et de tension dans la lame. Ce phénomène va contribuer à déplacer la lame vers la droite (du côté  $D > 0$ ) jusqu'à ce que l'isotherme soit atteinte. La courbe de l'allongement de la lame précédant l'essai 4 sous CO<sub>2</sub> est moins linéaire que les autres courbes. L'allongement est nettement plus faible que la lame de référence jusqu'à 600 K puis croît avec une forte pente jusqu'au début de l'isotherme, de sorte que l'allongement final (1,1 mm) soit supérieur à celui de référence (0,95 mm).

La différence d'allongement observée sur la Figure 102 entre les différents essais en milieu humide (essais 1, 2 et 3) peut être expliquée par différentes durées de pré-oxydation (voir Tableau 13). En effet, les lames des essais 1 et 2 sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O ont subi des pré-oxydations de 60 heures tandis que la lame de l'essai 3 sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> a subi une pré-oxydation de 6 heures. Par ailleurs, plus le traitement de pré-oxydation est long, plus l'oxyde formé est riche en chrome [BOUH12]. La différence de coefficients de dilatation thermique entre les essais en milieu humide est probablement due au fait que l'oxyde formé lors de la pré-oxydation avant l'essai 3 est moins riche en chrome que celui des essais 1 et 2. D'après les données de la littérature, le coefficient de dilatation thermique de la chromine  $\alpha_{Cr_2O_3}(K^{-1})$  est proche de  $7,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [SCHU90] tandis que celui des spinelle Fe-Cr comme (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> varie entre  $12,2 \cdot 10^{-6}$  et  $14,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

L'allongement tardif de la lame lors de la rampe précédant l'essai 4 sous CO<sub>2</sub> pourrait être dû à l'influence de la vitesse de chauffe. En effet, celle-ci est deux fois plus élevée que lors des autres essais. Ceci est en accord avec les résultats de Huntz *et al* [HUNT07]. D'après ces auteurs, plus la vitesse de rampe est lente, plus le déplacement de la lame est important

lors du changement de température.

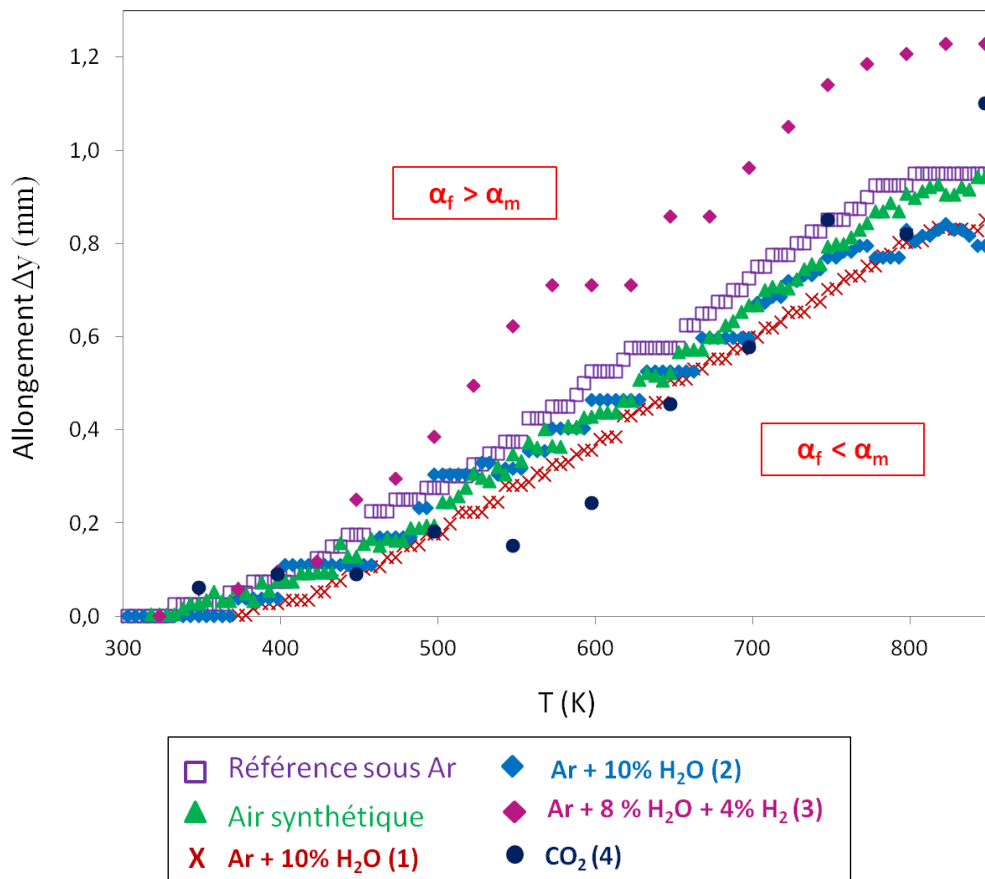


Figure 102 : comparaison entre l'allongement des lames de T91 lors des rampes thermiques avant essais de déflexion en fonction du temps : sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (en bleu clair et en rouge), sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> (en fuschia), sous air (en vert) et sous CO<sub>2</sub> (en bleu foncé).

La Figure 103 compare le déplacement de la lame lors de la rampe thermique pour chacun des essais décrits sur la Figure 99. La croix rouge représente le moment à partir duquel l'humidité a été rajoutée dans le gaz vecteur (l'argon) pour les essais sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O et Ar + 8% vol.H<sub>2</sub>O + 4% vol.H<sub>2</sub>.

D'après les résultats de la Figure 102, les contraintes dues aux déformations thermiques assureraient le déplacement de la lame vers la droite pour l'essai sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> et vers la gauche ( $D < 0$ ) pour les autres essais. Or nous pouvons constater d'après les Figure 101 et Figure 103 que le déplacement s'effectue systématiquement vers la droite ( $D > 0$ ), quel que soit l'essai de déflexion. Sur la Figure 103, la déflexion de la lame est même légèrement plus importante lors de l'essai sous CO<sub>2</sub> ( $D = 1,7$  mm) que sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> ( $D=1,5$  mm).

Il est donc très probable qu'un autre phénomène soit présent lors de la rampe et inverse le déplacement de la lame pour les essais sous air, sous Ar +10%vol.H<sub>2</sub>O et sous CO<sub>2</sub>. Dans ses travaux, Huntz *et al* [HUNT07] prennent systématiquement en compte la présence de contraintes résiduelles, qui se forment lors des différentes étapes de la préparation des

lames (notamment les différents polissages mécaniques). D'après Huntz *et al* [HUNT07], ces contraintes se relaxent plus ou moins vite lors de la rampe thermique et le début de l'isotherme, puis disparaissent au cours de l'essai de déflexion.

Nous nous sommes donc intéressés à la présence éventuelle de contraintes résiduelles et à l'évaluation de leur ordre de grandeur.

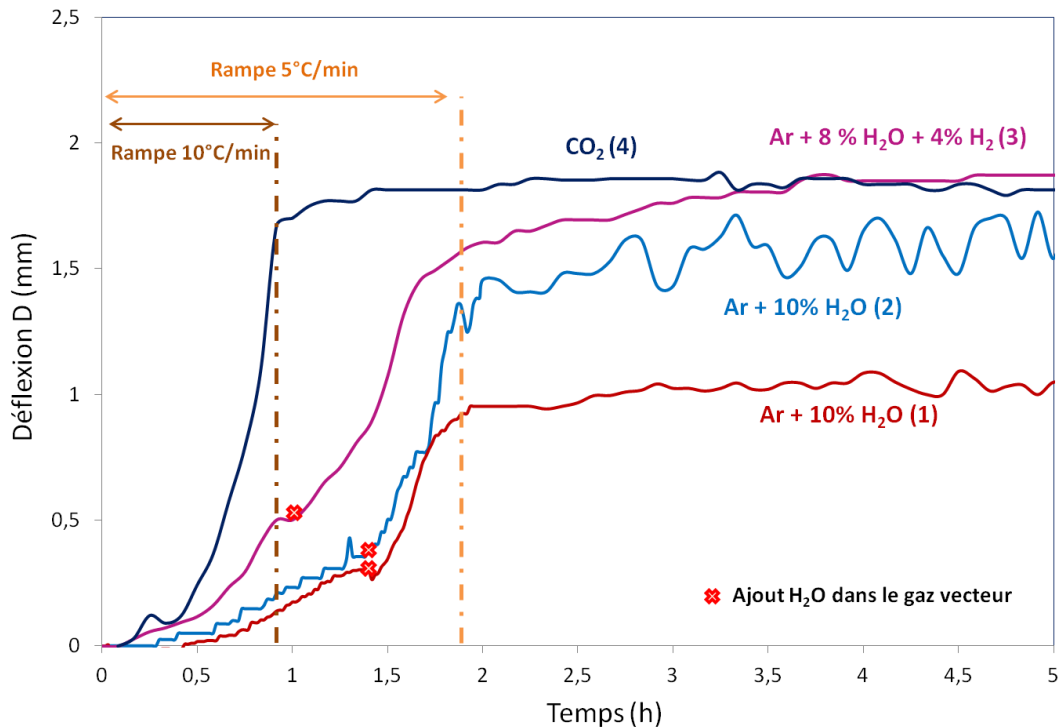


Figure 103 : comparaison entre les rampes thermiques des essais de déflexion d'une lame de T91 en fonction du temps après pré-oxydation sous He à 600°C puis oxydation à 550°C sous différentes atmosphères oxydantes : sous Ar + 10% H<sub>2</sub>O (en bleu clair et en rouge), sous Ar + 8% H<sub>2</sub>O + 4% H<sub>2</sub> (en fuschia) et sous CO<sub>2</sub> (en bleu foncé). La croix correspond au moment où l'humidité a été introduite dans le gaz vecteur.

#### 4.4.1.2. Contraintes résiduelles

L'une des méthodes les plus adaptées à la mesure de déformations à la surface d'un matériau cristallisé est la diffraction des rayons X. La technique de détermination des contraintes résiduelles dans la lame de T91 est décrite plus en détails en Annexe 15.

Trois échantillons caractéristiques ont été analysés par diffraction des rayons X.

- Echantillon 1 :

Le premier échantillon est une lame d'alliage T91 ayant subi un polissage mécanique sur ses deux faces (jusqu'au papier SiC 1200) et un recuit à 800° sous vide (expérience Dragons SCCME LECNA) pendant 1 heure (rampe : 2°C/min). Cet échantillon est censé ne pas présenter de contraintes résiduelles, qui sont supposées se relaxer complètement lors de la rampe jusqu'à 800°C [PIOZ14]. Cet échantillon est analysé pour fournir un état de référence, c'est-à-dire libre de contrainte.



- Echantillon 2 :

L'échantillon 2 est une lame ayant subi un recuit à 600°C sous He suivi d'un polissage mécanique (papier SiC 2400) sur l'une des deux faces. Cet échantillon est représentatif des lames pré-oxydées utilisées dans les essais de déflexion avant la rampe thermique.

- Echantillon 3 :

L'échantillon 3 est une lame ayant subi un recuit à 600°C sous He, suivi d'un polissage mécanique (papier SiC 2400) sur l'une des deux faces et d'une rampe thermique de 10°C/min jusqu'à 550°C sous He. Cet échantillon est similaire à un échantillon de déflexion en début d'isotherme.

La Figure 104 illustre l'orientation des lames de T91 lors des analyses de détermination de contraintes par diffraction des rayons X.



Figure 104 : schéma de l'orientation d'un échantillon de T91 lors des analyses de détermination de contrainte par DRX.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X dans les directions longitudinales et transverses sont regroupés dans le Tableau 15 suivant :

| Direction de contrainte | $\sigma_L$ (MPa) | $\sigma_T$ (MPa) |
|-------------------------|------------------|------------------|
| Echantillon 1           | 7,4              | -13,6            |
| Echantillon 2           | -275,4           | -246,9           |
| Echantillon 3           | -67              | -73,2            |

Tableau 15 : valeurs des contraintes résiduelles (en MPa) à la surface de chaque échantillon dans les directions longitudinales et transverses.

Le Tableau 15 permet de constater que d'une part les contraintes résiduelles induites par la préparation des lames sont très élevées en compression (de l'ordre de -260 MPa pour l'échantillon 2) et d'autre part qu'une grande partie de ces contraintes résiduelles s'est relaxée lors de la rampe thermique. En effet, une fois l'isotherme atteint, le niveau de contraintes de compression a considérablement diminué (de l'ordre de -70 MPa à la surface de l'échantillon 3). L'incertitude de la mesure de la contrainte est d'environ 20 MPa, du fait de l'hétérogénéité au sein du matériau et de la détermination de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ .

Ces résultats nous permettent de confirmer la présence de contraintes résiduelles et leur influence significative sur le déplacement de la lame lors de la rampe. Nous pouvons alors supposer que le déplacement de la lame vers la droite sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (Figure 100) et sous air synthétique (Figure 101) est fortement influencé par la relaxation des contraintes

résiduelles. Pour l'essai sous air, l'absence de contraintes dues aux déformations thermiques indique même que le déplacement de la lame est exclusivement dû à la relaxation des contraintes résiduelles. Un déplacement de la lame d'environ  $\Delta x = 1,6 \text{ mm}$  correspondrait à une relaxation de contraintes de compression d'environ +210 MPa (de -260 MPa à -70 MPa lors de la rampe). Bien qu'ayant analysé un seul échantillon avant et après la rampe, nous supposons que les résultats de DRX sont reproductibles.

Le « poids » de la relaxation des contraintes résiduelles est donc largement supérieur à celui des contraintes induites par les déformations thermiques. L'amplitude de déflexion positive et maximale au début de l'isotherme est ainsi due à la relaxation des contraintes résiduelles, qui contribue à déplacer l'ensemble des échantillons vers la droite (Figure 99, Figure 100 et Figure 101). Selon l'écroissage plus ou moins important des lames et la vitesse de chauffe, il est possible que l'incertitude de mesure de la contrainte (de l'ordre de 20 MPa) puisse expliquer la différence d'amplitude de D entre chaque essai.

#### 4.4.1.3. Conclusion

Les deux phénomènes ayant un impact sur le déplacement de la lame lors de la rampe thermique sont : les contraintes induites à cause des déformations thermiques différentielles entre le film protecteur et le métal et la relaxation des contraintes résiduelles induites lors de la préparation des lames.

Des mesures de DRX pour le second ont permis d'estimer les valeurs des contraintes résiduelles, de l'ordre de -70 MPa à la fin de la rampe. Aussi, l'importante déflexion positive (jusqu'à 1,7 mm) observée au début de l'isotherme peut être attribuée à l'unique impact de la relaxation des contraintes résiduelles.

Huntz *et al* [HUNT07] se sont affranchis de ce second phénomène en enchainant plusieurs essais de déflexion sur la même lame et en étudiant systématiquement le second cycle. Les durées des essais réalisées lors de cette étude et la teneur en humidité du gaz ne nous permettaient pas d'utiliser une telle méthode.

#### 4.4.2. En isotherme

D'après la littérature [HUNT07] [SCHU01] [PRZY02] [MARE02], de nombreux phénomènes peuvent contribuer à la déflexion de la lame en isotherme.

Une courbure de la lame vers la gauche (D négatif) peut être associée à :

- la génération de contraintes de compression dans le nouvel oxyde formé, suite à sa croissance sur la face non protégée de la lame dans le cas d'un PBR > 1 ;
- la génération de contraintes de compression dans le métal lors de l'apparition d'oxydation interne ou de carburation dans le métal ;
- la relaxation de contraintes résiduelles en tension, si celles-ci ne se sont pas toutes relaxées à la fin de la rampe thermique.

A l'inverse, une courbure de la lame vers la droite (D positif) peut être associée aux phénomènes opposés à ceux décrits précédemment, comprenant notamment :

- une relaxation possible des contraintes induites par la croissance de la couche d'oxyde, par fluage viscoplastique ou suite à un endommagement brusque au sein de l'oxyde (une fissuration, une décohésion ou un écaillage).
- Le développement de contraintes de compression du côté du film protecteur si celui-ci vient à s'oxyder (apparition de nodules ou d'une couche d'oxyde suite à un phénomène de « breakaway »).
- Un changement de composition ou une transformation de phase dans l'oxyde.

Dans cette partie, l'influence de chacun de ces phénomènes sur la courbure de la lame, (à gauche ou à droite) sera étudié, afin d'appréhender au mieux le comportement local en déformation dans le système métal/oxyde lors de l'isotherme.

#### 4.4.2.1. Contraintes de croissance

Les contraintes de croissance générées lors de l'essai de déflexion sous air synthétique (Figure 101) peuvent être considérées comme négligeables. Comme les contraintes résiduelles ne sont pas complètement relaxées au début de l'isotherme (égales à environ -70 MPa), il est possible que le déplacement de la lame durant les 40 premières heures d'oxydation corresponde uniquement à la fin de la relaxation de ces contraintes résiduelles. Au-delà de 40 heures, plus aucune mobilité de la lame n'est d'ailleurs observée. Ainsi, dans le cas de la croissance d'une fine couche d'oxyde, il ne semble pas y avoir de contrainte liée à la croissance de l'oxyde lors de l'isotherme. Ce résultat est en accord avec la littérature pour d'autres systèmes métal/oxyde [EVAN95] [HUNT05].

D'après l'équation 29 du Chapitre 1, la valeur de la contrainte  $\sigma_{croissance}$  (MPa) générée dans la couche d'oxyde au cours de sa croissance peut être calculée pour l'ensemble des essais de déflexion 1, 2 3 et 4.

Pour le métal, les données numériques utilisées sont identiques quel que soit l'essai :

- $E_m = E_{T91} = 160 \text{ MPa}$  [FOUR07] ;
- $\nu_m = 0,3$  [FOUR07] ;
- $h = 160 \mu m$  (une valeur moyenne déterminée à partir des mesures des épaisseurs de chaque lame de T91).

Pour l'oxyde, la croissance d'une monocouche d'oxyde ayant les propriétés de la magnétite sera supposée pour tous les essais. Les données numériques utilisées sont les suivantes :

- $E_{ox} = E_{Fe_3O_4} = 220 \text{ MPa}$  [PANI04] ;
- $\nu_{ox} = \nu_{Fe_3O_4} = 0,262$  [PANI04] ;
- $\xi = \sqrt{k_p t}$  avec les valeurs de  $k_p$  ( $cm^2 / s$ ) déterminées dans le Tableau 14.

La Figure 105 compare les valeurs des contraintes  $\sigma_{croissance}$  en fonction du temps pour les essais de déflexion 1, 2, 3 et 4. L'allure des courbes est similaire entre les essais 2, 3 et 4. Après 50 heures de déflexion, les valeurs de  $\sigma_{croissance}$  calculées oscillent entre -50 MPa et -150 MPa. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Przybilla

**[PRZY02]** lors de la comparaison de modèles analytiques après déflexion d'un échantillon de Ni sous air synthétique à 900°C (Figure 31 du Chapitre 1). Il obtient des valeurs de  $\sigma_{croissance}$  comprises entre -100 MPa et -200 MPa après 10 heures de déflexion, en supposant un comportement purement élastique de la lame. Les valeurs de  $\sigma_{croissance}$  sont plus faibles pour l'essai 1 sous Ar+10%vol.H<sub>2</sub>O. Elles oscillent avec une forte amplitude entre 0 MPa et -50 MPa pendant les 60 heures de déflexion.

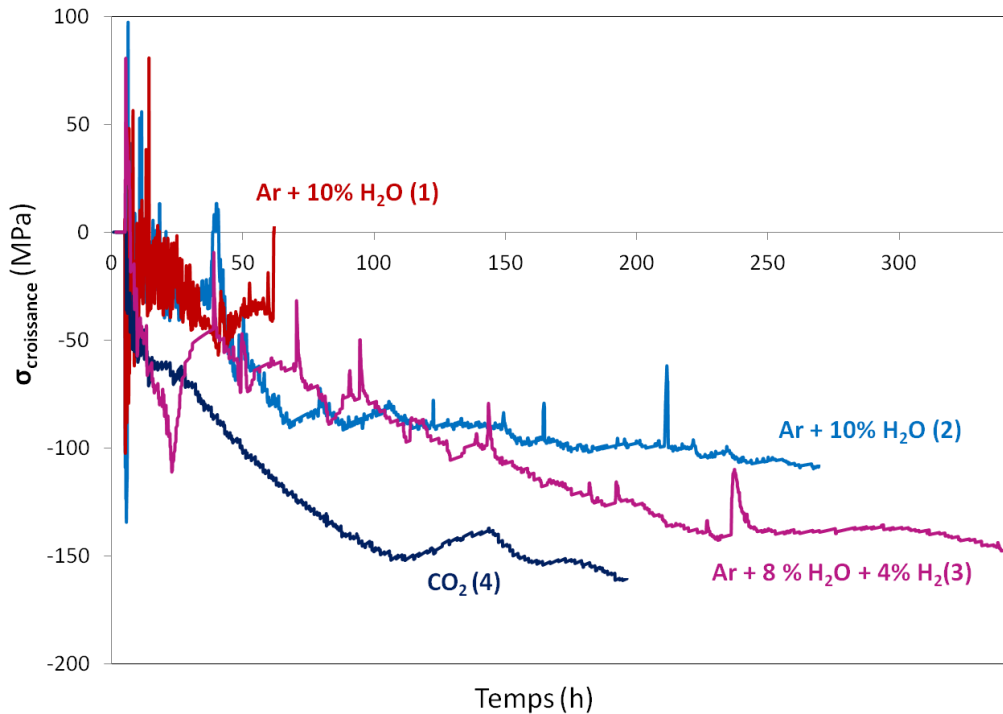


Figure 105 : contraintes de croissance  $\sigma_{croissance}$  générées dans la couche d'oxyde en fonction du temps lors de chaque essai de déflexion : sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (essai 1) en bleu clair et (essai 2) en rouge, sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> (essai 3) en fuschia et sous CO<sub>2</sub> (essai 4) en bleu foncé.

Le modèle analytique utilisé pour la détermination de  $\sigma_{croissance}$  sur la Figure 105 ne permet toutefois d'évaluer la contrainte de croissance que de manière approximative. En effet, les hypothèses considérées dans ce modèle sont drastiques : Przybilla **[PRZY02]** se place dans le cas de la croissance d'une monocouche d'oxyde dont le comportement est purement élastique (partie 1.7.2. du Chapitre 1). La description de l'état de contrainte n'est donc pas complète.

Dans le cas de l'oxydation d'un alliage de T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C, il faudrait également prendre en compte la croissance d'une multicouche d'oxyde (duplex ou triplex) et considérer un comportement viscoplastique du système métal/oxyde.

Une fois en isotherme, la lame est supposée avoir relaxé une grande partie des contraintes résiduelles (dues aux polissages avant essai). Le côté non protégé de la lame est donc « libre » de contrainte lors des premières heures d'oxydation. Les contraintes thermiques différentielles entre la lame et le film protecteur deviennent également nulles une fois l'isotherme atteint. De plus, la croissance d'une couche d'oxyde engendre des contraintes de

compression dans l'oxyde (Chapitre 1 partie 1.5.3.), quel que soit le milieu oxydant Ar-H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>. La présence de ces contraintes explique que pour chaque essai de déflexion, après déplacement vers la droite lié à la relaxation des contraintes résiduelles, la lame se déplace vers la gauche ( $D < 0$ ). A priori, plus la vitesse de croissance de la couche augmente, plus les contraintes en compression sont élevées et plus la valeur de  $D$  (en mm) est négative.

D'après ce raisonnement, la lame de l'essai 4 sous CO<sub>2</sub> devrait être la plus courbée de toutes ( $k_p = 7.10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ). Ensuite, la lame de l'essai 1 sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O ( $k_p = 3,5.10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) devrait se courber plus que celle de l'essai 2 sous Ar + 10% vol.H<sub>2</sub>O ( $k_p = 2.10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) et que l'essai 3 sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O+ 4%vol.H<sub>2</sub> ( $k_p = 1,3.10^{-12} - 1,6.10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ). D'après la Figure 105, c'est le cas pour la lame de l'essai 4 sous CO<sub>2</sub>. Toutefois, lorsque l'on compare le déplacement de la lame entre les essais 1, 2 et 3, on remarque que celui-ci est identique pour les deux essais sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O et qu'à long terme il est plus marqué pour l'essai 3 sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>.

D'après le Chapitre 2, la cinétique de croissance est plus rapide lors des premières heures d'oxydation (cinétique linéaire), la croissance stationnaire de la couche apparaît seulement à partir d'un certain temps. Cependant, d'après les résultats des essais en thermobalance (Figure 56 et Figure 58 du Chapitre 2), l'état stationnaire est atteint aussi rapidement sous Ar + 8%vol.D<sub>2</sub>O+ 4%vol.H<sub>2</sub> que sous Ar + 10%vol.D<sub>2</sub>O (après 40 heures d'oxydation).

Ainsi, la seule prise en compte des déformations de croissance et d'un comportement purement élastique ne suffit pas pour décrire le comportement de la lame lors d'un essai de déflexion. Il faut prendre en compte l'influence possible d'autres paramètres cités en amont, dont :

- l'évolution de la cinétique de croissance de la couche au cours du temps (évolution du  $k_p$  au cours de l'essai) ;
- la formation de nodules du côté protecteur ;
- la croissance d'une zone d'oxydation interne à l'interface métal/oxyde ;
- l'apparition de carburation dans le métal dans le cas de l'essai sous CO<sub>2</sub> ;
- la relaxation du système sous différentes formes (comme la plasticité, la viscoplasticité et l'écaillage de la couche).

#### 4.4.2.2. Formation de nodules, d'une zone d'oxydation interne et de carburation

Le Tableau 16 indique pour chaque essai réalisé, le pourcentage de nodules présents à la surface de la lame du côté du film protecteur et l'épaisseur de la zone d'oxydation interne du côté non protégé. Pour les deux essais sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O et sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>, le Tableau 16 révèle que le film protecteur s'est partiellement oxydé. De plus, pour l'ensemble des essais 2, 3 et 4, l'épaisseur de la zone d'oxydation interne est similaire (autour de 5-6  $\mu\text{m}$ ).

Dans le cas de la lame oxydée sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>, les trois valeurs

successives représentent respectivement les résultats d'observations en coupe en haut, milieu et bas de la lame. Sur une même lame, le pourcentage de nodules en surface est très hétérogène (0,3 % en bas de la lame et 28 % en haut de la lame).

| Essai   | Elongation                  | Déflexion       |                                       |                                       |   |                           |
|---|-----------------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------|
|   |                             | Air synthétique | Ar+10%vol. H <sub>2</sub> O (essai 1) | Ar+10%vol. H <sub>2</sub> O (essai 2) | Ar+8%vol. H <sub>2</sub> O+4%vol.H <sub>2</sub> (essai 3) | CO <sub>2</sub> (essai 4) |
| Gaz oxydant                                       | Ar+10%vol. H <sub>2</sub> O | Air synthétique | Ar+10%vol. H <sub>2</sub> O (essai 1) | Ar+10%vol. H <sub>2</sub> O (essai 2) | Ar+8%vol. H <sub>2</sub> O+4%vol.H <sub>2</sub> (essai 3) | CO <sub>2</sub> (essai 4) |
| % nodules   | 0                           | 0               | 0                                     | 7                                     | 28 (haut)<br>0,5 (milieu)<br>0,3 (bas)                    | 0                         |
| Profondeur de zone d'oxydation interne (ZOI) (µm) | 2                           | 0               | 2                                     | 6                                     | 6 (haut)<br>6 (milieu)<br>5 (bas)                         | 4                         |

Tableau 16 : tableau comparatif indiquant le pourcentage de nodules présents à la surface de la lame du côté du film protecteur et l'épaisseur de la zone d'oxydation interne après chaque essai de déflexion sous différentes atmosphères oxydantes.

La Figure 106 illustre le résultat du Tableau 16 pour l'essai de déflexion 2 sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O. La nucléation des nodules est liée à un « breakaway » cinétique dans la couche d'oxyde protectrice. Ces nodules tendent progressivement à coalescer pour former une couche d'oxyde continue. Du fait de leur croissance latérale, le développement de ces nodules induit des contraintes de compression du côté du film protecteur, de la même manière que sur la face non protégée. Il est probable que lors des essais sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O et sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>, le déplacement de la lame vers la gauche (D négatif) soit freiné car celle-ci est soumise à des contraintes de compression sur les deux faces. La lame se dirige toutefois vers la gauche de manière monotone car la croissance des nodules reste faible comparée à la croissance de la couche d'oxyde du côté non protégé.

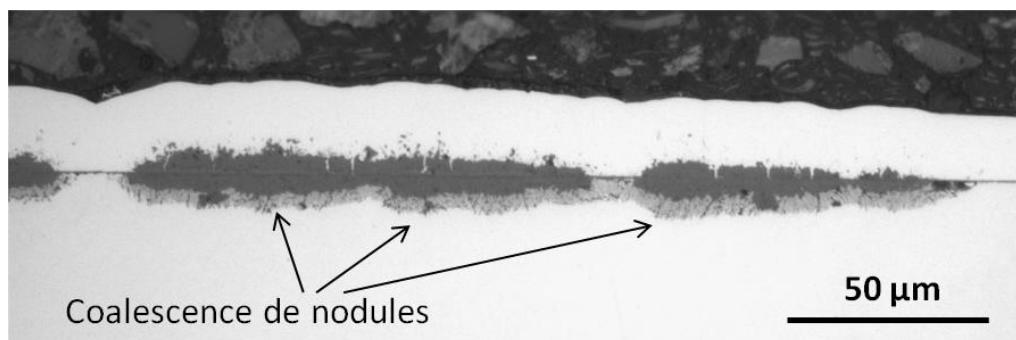


Figure 106 : observation au MO en coupe des nodules apparaissant du côté du film protecteur après déflexion d'une lame d'alliage T91 pendant l'essai 2 de 266 heures à 550°C sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O.

La Figure 107 représente un cliché MEB de la zone d'oxydation interne formée après déflexion d'une lame d'alliage T91 à 550°C sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O. La Figure 108 illustre cette même zone après déflexion d'une lame de T91 à 550°C sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>. Cette zone est constituée majoritairement d'un oxyde riche en chrome (Chapitre 2). Elle présente également des cavités, assimilables (en considérant que le mécanisme

d'oxydation est le modèle de l'«espace disponible» ou ASM) à une coalescence de lacunes à l'interface métal/oxyde. Les zones d'accumulation des lacunes apparaissent plus larges et nombreux sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> que sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O. La présence de ces cavités n'est pas expliquée.

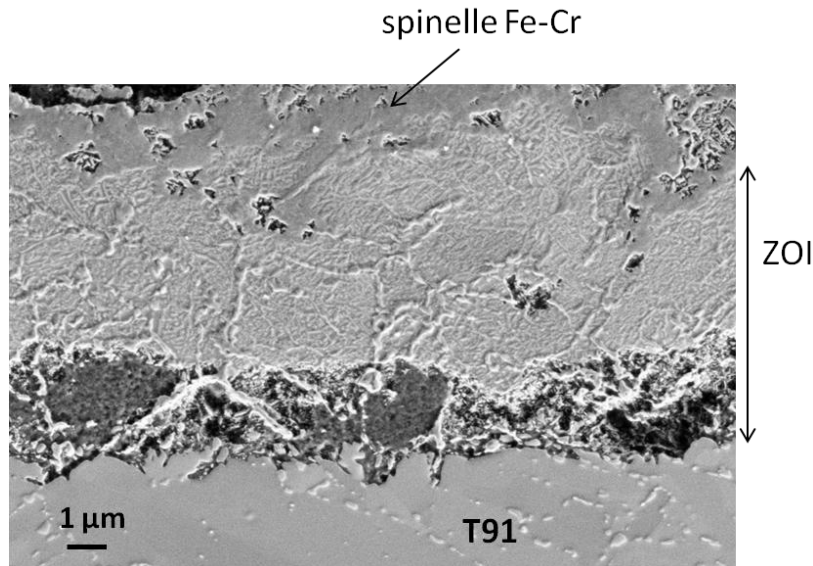


Figure 107 : observation au MEB-FEG SE en coupe de la zone d'oxydation interne après déflexion d'une lame de T91 pendant 266 heures à 550°C sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O.

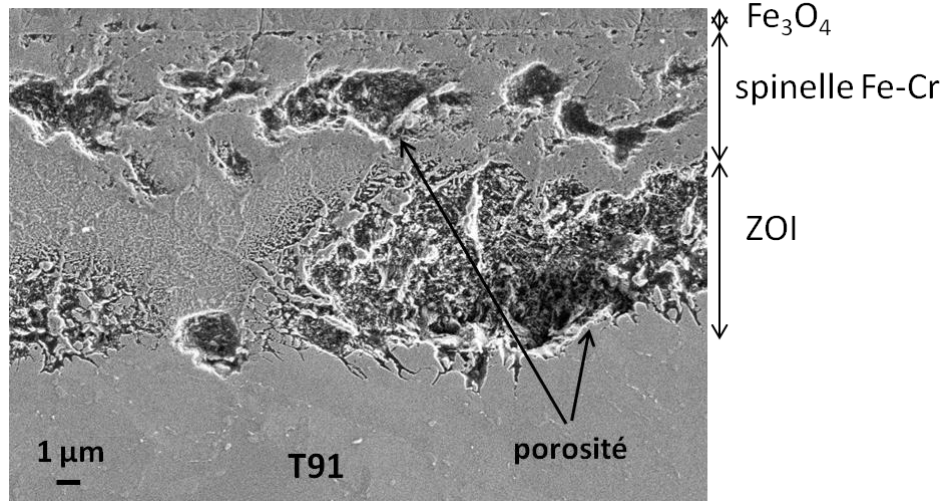


Figure 108 : observation au MEB-FEG SE en coupe de la zone d'oxydation interne après déflexion d'une lame d'alliage T91 pendant 342 heures à 550°C sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>.

L'oxydation interne est un phénomène qui peut contribuer à augmenter les contraintes de compression du côté oxydé de la lame, en raison de la formation d'un nouvel oxyde au sein du métal. Cependant, la présence de cavités au niveau de cette même zone peut, à l'inverse, avoir tendance à relaxer les contraintes de compression qui se développent à l'interface. Il est possible que ces deux facteurs agissent en compétition lors de la croissance de la couche. Déduire l'influence du cumul de ces deux facteurs sur le déplacement plus ou



moins marqué de la lame vers la gauche (D négatif) entre les essais sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O et sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> reste difficile.

D'après le Tableau 16, la zone d'oxydation interne est du même ordre de grandeur sur la lame oxydée sous CO<sub>2</sub> que celles oxydées sous gaz humide (essais 1, 2 et 3). Par ailleurs, d'après les Figure 96 et Figure 109, une importante zone de carburation est observée sur l'échantillon d'alliage T91 oxydé sous CO<sub>2</sub>. Sur la Figure 96, l'épaisseur de métal affectée par la carburation est d'environ 47 μm et sur la Figure 109, cette zone tend à recouvrir progressivement toute l'épaisseur de métal, depuis le bord de la lame.

D'après Huntz *et al* [HUNT07], la carburation est un phénomène qui contribue à générer des contraintes de compression dans le métal. Dans le cas de l'essai de déflexion sous CO<sub>2</sub>, il est donc probable que la zone de métal affectée par la carburation du côté oxydé de la lame subisse des contraintes de compression. Ce phénomène supplémentaire (à la formation d'une ZOI) et uniquement observé dans le cas de l'essai 4 pourrait expliquer le fait que la courbure de la lame oxydée sous CO<sub>2</sub> soit deux fois plus accentuée que celle des essais sous gaz humide.

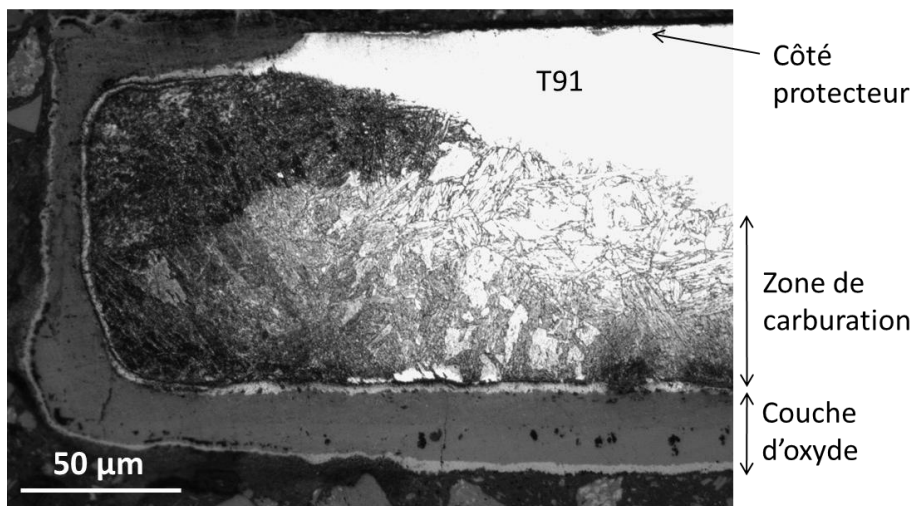


Figure 109 : observation MO en coupe d'un des bords de la lame d'alliage T91 oxydée sous CO<sub>2</sub> pendant 192 heures à 550°C.

#### 4.4.2.3. Relaxation des contraintes par fluage

La notion de viscoplasticité des oxydes de fer a déjà été abordée dans le chapitre 1. Dans le cadre de cette étude, deux formes de relaxation peuvent intervenir lors de la déflexion de la lame : la microfissuration permanente de la couche et le fluage viscoplastique de l'oxyde qui est évoqué comme possible apport d'oxydant dans l'ASM.

Nous tenterons donc de répondre aux deux questions suivantes :

- Est-il possible de détecter le phénomène de microfissuration dans la couche d'oxyde grâce aux essais de déflexion ?
- Peut-on confirmer la présence de fluage dans l'oxyde lorsqu'il est soumis à des contraintes de compression ?

La Figure 110 illustre l'évolution de la déflexion en fonction du temps pour les deux lames de T91 oxydées en milieu humide Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>. Pour les deux essais 1 et 2, le comportement de



la lame est identique sur les 60 premières heures. Une succession de pics de faibles amplitudes et de forte fréquence est observée au cours des 30 premières heures de déflexion. L'amplitude des pics diminue ensuite au cours des 30 heures suivantes mais leur fréquence reste relativement constante. La Figure 110 montre que pour l'essai 3, les oscillations sont nettement moins fréquentes, mais les pics ponctuels de plus forte amplitude apparaissent au même moment (à 40 et 50 heures) que ceux de l'essai 2. Sur la Figure 99, on remarque que pour l'essai 4 sous  $\text{CO}_2$ , le phénomène d'oscillations est nettement plus faible qu'en milieu humide et aucun pic de forte amplitude n'est observé.

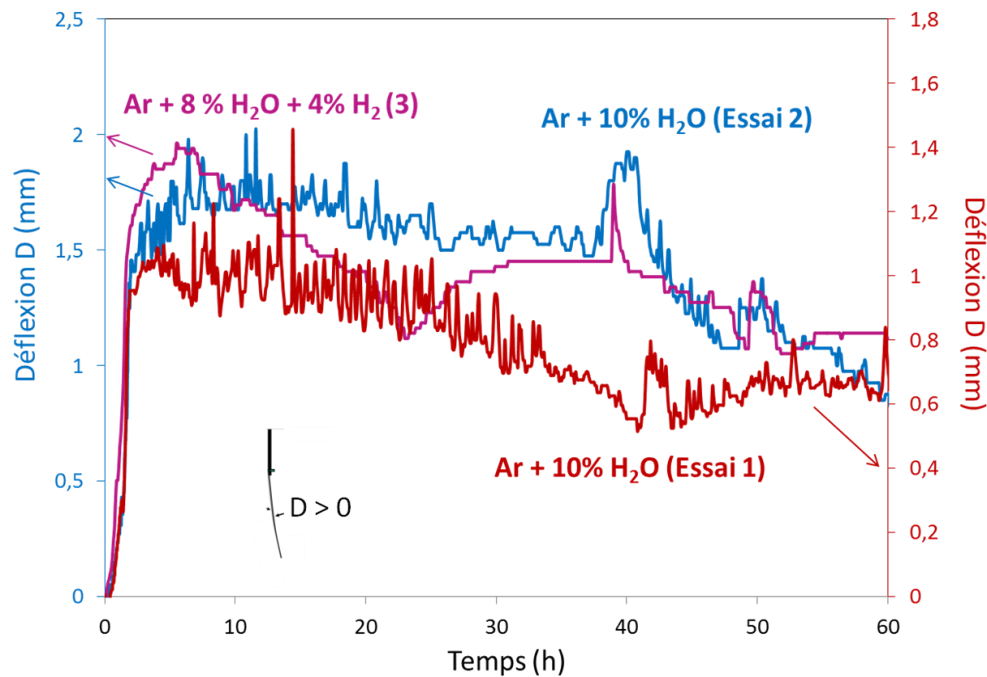


Figure 110 : comparaison entre les essais de déflexion d'une lame d'alliage T91 après 60 heures de pré-oxydation sous He à  $600^\circ\text{C}$  puis (1) 60 heures et (2) 266 heures d'oxydation sous Ar + 10%vol. $\text{H}_2\text{O}$  ; (3) 341 heures d'oxydation sous Ar + 8%vol. $\text{H}_2\text{O}$ + 4%vol. $\text{H}_2$  à  $550^\circ\text{C}$ .

Les Figure 111 et Figure 112 montrent une observation en coupe de la couche d'oxyde triplex formée après déflexion d'une lame d'alliage T91 pendant 60 heures sous Ar + 10%vol. $\text{H}_2\text{O}$ . La Figure 112 est un agrandissement de la zone encadrée en jaune sur la Figure 111.

Ces observations laissent supposer que la couche de magnétite a été fortement sollicitée en compression lors de sa croissance, entraînant une déformation plastique de la couche. La Figure 112 montre la présence de porosités aplaties, suivant la même direction que les lamelles, qui auraient été comprimées par les déformations. Cette structure en forme de « vaguelettes » est observée à plus long terme lors de l'essai 2 sous Ar + 10%vol. $\text{H}_2\text{O}$ , comme illustré sur la Figure 113. Cette déformation semble moins accidentée que celle de la Figure 112, ce qui pourrait être dû à de la viscoplasticité, adoucissant la morphologie accidentée.

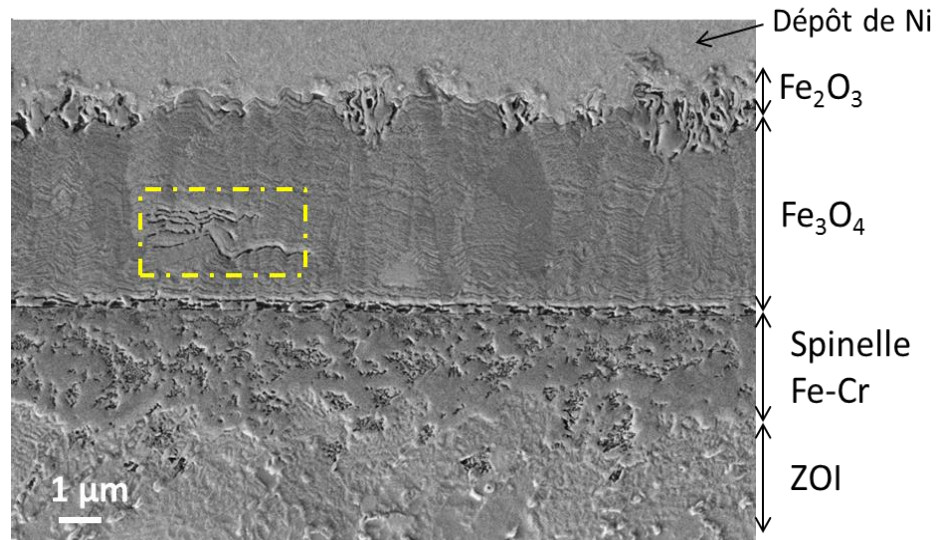


Figure 111 : observation MEB-FEG SE en coupe de la couche triplex formée après déflexion d'une lame de T91 pendant 60 heures sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O à 550°C.

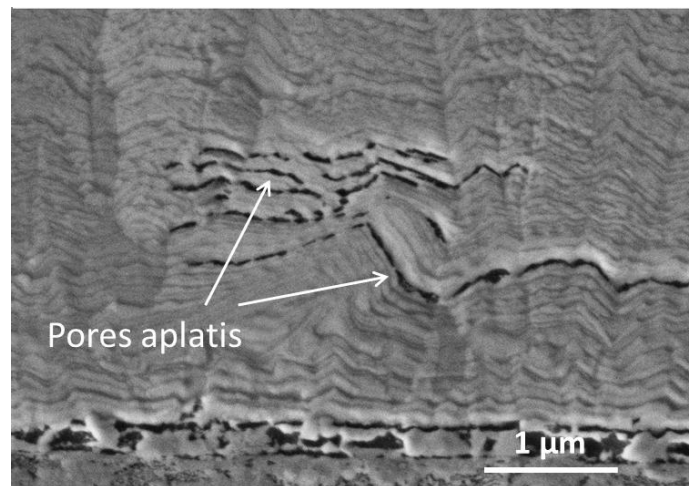


Figure 112 : agrandissement de la zone encadrée (en jaune) sur la Figure 111 : observation MEB-FEG SE en coupe de la couche de magnétite formée après déflexion d'une lame de T91 pendant 60 heures sous Ar + 10 %vol.H<sub>2</sub>O à 550°C.

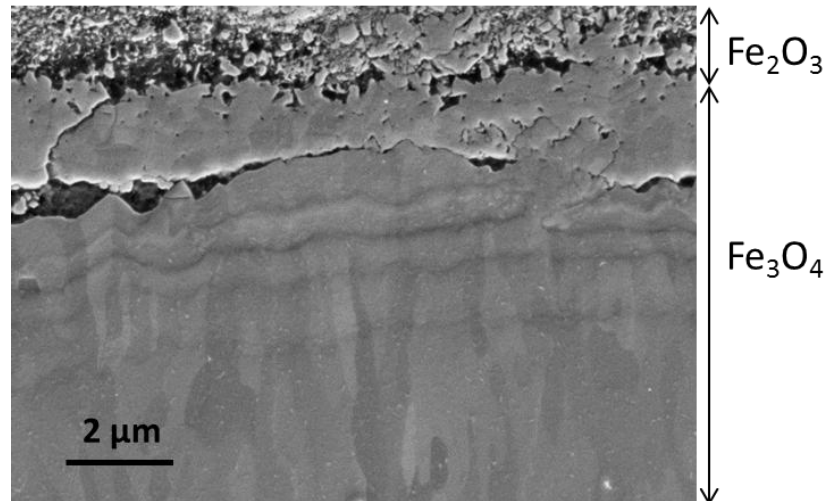


Figure 113 : observation MEB-FEG SE en coupe d'une partie de la couche de magnétite formée après déflexion d'une lame de T91 pendant 266 heures sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O à 550°C.

La plasticité dans la magnétite est nettement moins visible lors de la déflexion sous Ar + 8% H<sub>2</sub>O + 4%H<sub>2</sub> comme l'illustre l'image MEB de la Figure 114. L'endommagement de la couche de magnétite semble plutôt dû à la formation de fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde et traversant une grande partie de la couche totale. Cette seconde forme de relaxation dans la couche est plutôt caractéristique d'un endommagement brusque et irréversible.

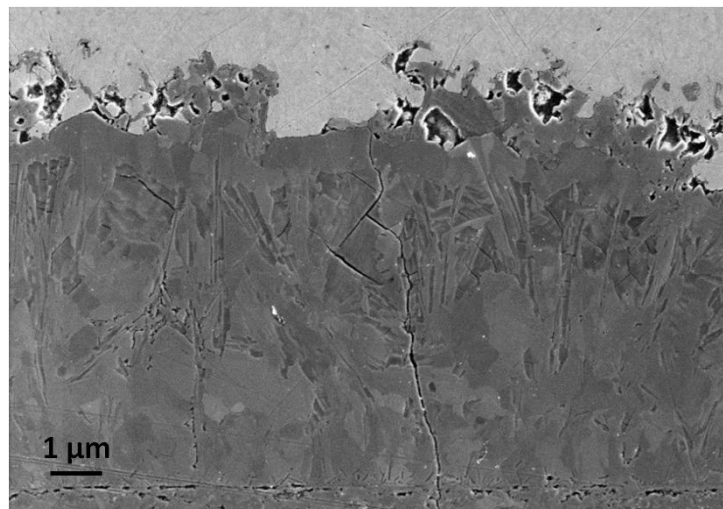


Figure 114 : observation MEB-FEG SE en coupe de la couche de magnétite formée après déflexion d'une lame de T91 pendant 342 heures sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> à 550°C.

Plusieurs formes de relaxation, visibles essentiellement au sein de la magnétite contribuent à diminuer le niveau de contraintes en compression dans la couche et ainsi à limiter le déplacement de la lame vers la gauche (D décroissant).

Les différentes formes de relaxation observables sont les suivantes :

- la présence d'un mécanisme de plasticité dans la couche semble largement observée en milieu Ar + 10 %vol.H<sub>2</sub>O ;
- une microfissuration de la couche peut être supposée pour tous les essais en milieu humide, en considérant qu'elle est liée à l'oscillation fréquente et de faible amplitude

observée lors des 50 premières heures d'oxydation (Figure 110) ;

- en milieu Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>, la relaxation semble dominée par des fissurations macroscopiques de la couche (Figure 114). La présence d'hydrogène dans le gaz oxydant semble fragiliser la couche d'oxyde.

Les signes de fluage ont davantage été observés sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O que dans les autres essais. Cela pourrait expliquer le déplacement plus lent de la lame sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O.

#### 4.4.2.4. Conclusions

Nous avons pu mettre en évidence l'ensemble des phénomènes qui sembleraient agir sur le déplacement de la lame en isotherme :

- la croissance de la couche d'oxyde génère de fortes contraintes de compression lors de tout l'essai de déflexion (D décroissant).
- L'oxydation interne à l'interface métal/oxyde et la carburation dans le métal génèrent des contraintes de compression supplémentaires à l'interface métal/oxyde (direction  $D < 0$ ).
- La présence de cavités contribue à relaxer une partie des contraintes de compression à l'interface métal/oxyde (D croissant).
- La croissance de nodules sur la couche protectrice génère de faibles contraintes de compression du côté du film protecteur (D croissant).
- Dans la couche de magnétite, la relaxation des contraintes par fluage limite le déplacement de la lame vers la gauche.
- Plusieurs formes d'endommagement irréversible peuvent apparaître comme la fissuration, la délamination ou le cisaillement à travers la couche d'oxyde (Pic D croissant).

Finalement, une interprétation de l'allure globale des courbes de déflexion observées sur la Figure 99 et la Figure 100 peut être proposée pour la partie en isotherme. Le déplacement de la lame est très accentué vers la gauche (D décroît) pour l'essai sous CO<sub>2</sub> du fait :

- du cumul de contraintes en compression dues à la croissance de la couche d'oxyde dont la cinétique de croissance est plus élevée ( $7.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$ ) que pour les essais en milieu humide (entre  $1,3.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$  et  $3,5.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$ ) ;
- de la présence d'une zone d'oxydation interne d'environ 4  $\mu\text{m}$  sous l'interface métal/oxyde ;
- de la présence d'une épaisse zone de carburation dans le métal (environ 47  $\mu\text{m}$ ).

Lors de cet essai, ni oscillation de grande amplitude caractéristique d'un endommagement de la couche (Figure 99), ni changement de morphologie après observations en coupe (Figure 96) ne sont observés. Le déplacement de la lame est plus accentué vers la gauche sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> que sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O laissant supposer que la relaxation par fluage est moins développée en présence d'hydrogène que sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O. De plus, on observe moins d'oscillations assimilables à des microfissures et la croissance des nodules du côté film est globalement plus faible (en bas de la lame).

Le phénomène de formation/rebouchage en continu d'un réseau de microfissurations peut être envisagé lors de la croissance de la couche pour expliquer les oscillations observées sur la Figure 110, comme le proposent Przybilla et Schütze [PRZY02] (Chapitre 1 Figure 30). Les pics ponctuels de forte amplitude sont attribués à un endommagement irréversible de la couche : probablement une fissuration ou une décohésion de la couche.

#### 4.4.3. Lors du refroidissement

La Figure 99 et la Figure 100 montrent que lors du refroidissement, le déplacement de la lame est systématiquement orienté vers la droite (D croît) mais l'amplitude de ce déplacement varie considérablement d'un essai à l'autre : de + 0,35 mm sous CO<sub>2</sub> à + 5,7 mm sous Ar + 8% H<sub>2</sub>O + 4% H<sub>2</sub>. Sous air, aucune variation de D n'est observée au refroidissement.

D'après la littérature [EVAN95], des contraintes d'origine thermique agissent sur le déplacement de la lame lors du refroidissement. Il est donc possible de déterminer les contraintes liées aux déformations thermiques  $\sigma_{ox}^{therm}$  (MPa) à partir de l'équation 98 suivante [HUNT05]. Dans le cas d'un comportement purement élastique, les contraintes thermiques sont égales aux contraintes élastiques, telles que :

$$\sigma_{ox}^{therm} = D \frac{E_{T91}}{(1-\nu_{T91}^2)} \frac{h_m^2}{3h_{ox} l^2} \quad \text{Équation 98}$$

La Figure 115 représente l'évolution de la contrainte  $\sigma_{ox}^{therm}$  liée aux déformations thermiques en fonction de l'écart de température  $\Delta T$  (K) pour chaque essai. L'amplitude de  $\sigma_{ox}^{therm}$  est élevée au début du refroidissement (jusqu'à  $\Delta T = 50K$ ). Puis, la contrainte thermique continue progressivement à croître jusqu'à  $\Delta T = 200K$  et se stabilise jusqu'au retour à la température ambiante. A la fin du refroidissement,  $\sigma_{ox}^{therm}$  est de 15 MPa pour l'essai 4 sous CO<sub>2</sub>, environ 75-85 MPa pour les essais 1 et 2 sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O et 150 MPa pour l'essai 3 sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>.

Les contraintes thermiques calculées sur la Figure 115 sont positives, ce qui signifie que l'oxyde est en tension lors du refroidissement. Nous pouvons en déduire que le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde formé en isotherme est plus élevé que celui du métal. Ceci est en accord avec les données disponibles dans la littérature pour les coefficients d'expansion des oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et spinelles Fe-Cr) et celui de l'alliage T91 (Figure 24 du Chapitre 1). De plus, les contraintes thermiques sont du même ordre de grandeur que les contraintes de croissance calculées lors de l'isotherme (Figure 105).

Contrairement au processus lent et stable de microfissuration supposé lors de la croissance

de la couche en isotherme, le développement de fissures lors du refroidissement s'accompagne bien plus souvent d'une forte libération d'énergie. Ce type d'endommagement est caractéristique d'une fissuration rapide, conduisant au détachement de la couche. Les deux phénomènes (contraintes thermiques et relaxation de ces contraintes) sont donc à prendre en compte lors du refroidissement. Dans le cas de l'oxydation de l'alliage T91 à 550°C en milieu humide ou sous CO<sub>2</sub>, les deux phénomènes dévient la lame dans le même sens.

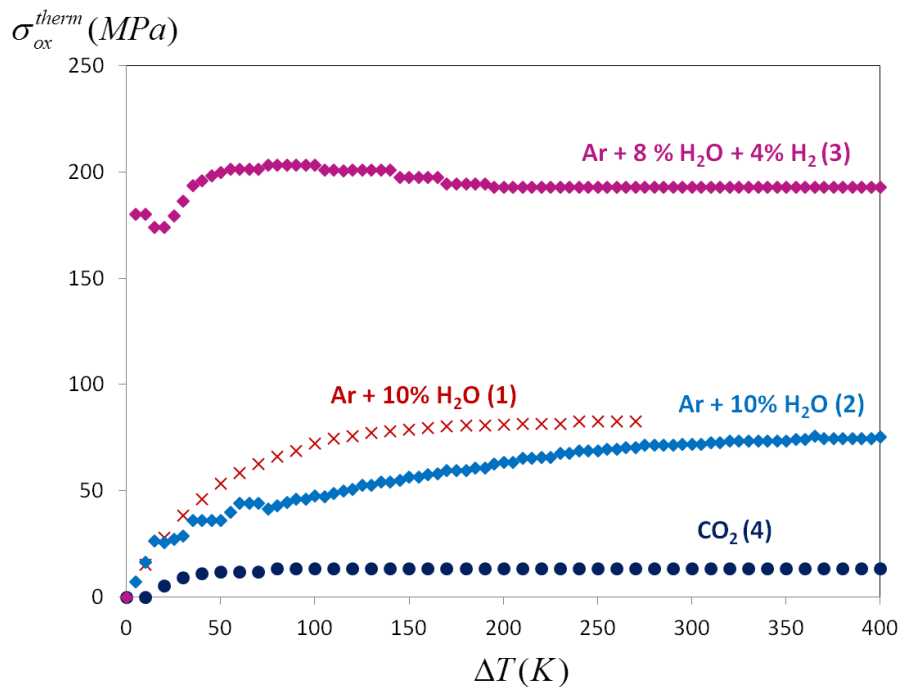


Figure 115 : comparaison entre les contraintes de croissance (MPa) en fonction de l'écart de température (K) lors du refroidissement après chaque essai de déflexion : sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O (en bleu clair et en rouge), sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> (en fuschia) et sous CO<sub>2</sub> (en bleu foncé).

#### 4.4.4. Rôle de la porosité sur l'endommagement de la couche

La forme et distribution des pores dans la couche d'oxyde est un paramètre important à prendre en compte lors de l'étude de l'endommagement d'un système. C'est l'orientation et la taille d'un défaut critique qui est en grande partie responsable de la rupture de la couche (par fissuration, cisaillement, décohésion...), quel que soit son niveau de déformation. La littérature confirme l'influence de la viscoplasticité de la couche sur le changement de morphologie des pores [DOUG69]. Lorsque la couche est soumise à un niveau de contrainte suffisamment important, les pores finissent même par disparaître. Dans notre cas, la quantité et la taille des pores diminuent considérablement dans la couche de magnétite par rapport aux essais effectués en thermobalance. En revanche, des cavités s'accumulent dans la couche de spinelle, dans la zone d'oxydation interne et dans le métal (Figure 92, Figure 93, Figure 94 et Figure 108) de manière identique aux essais en thermobalance (Chapitre 2).

La Figure 116 illustre une fissure traversant toute la couche d'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde, après l'essai 3 de déflexion sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub>. Dans ce cas, la couche d'oxyde est compacte et l'interface métal/oxyde est affaiblie. La présence des pores

et cavités au niveau de cette zone favorise certainement la fissuration de la couche, lors de l'isotherme ou lors du refroidissement.

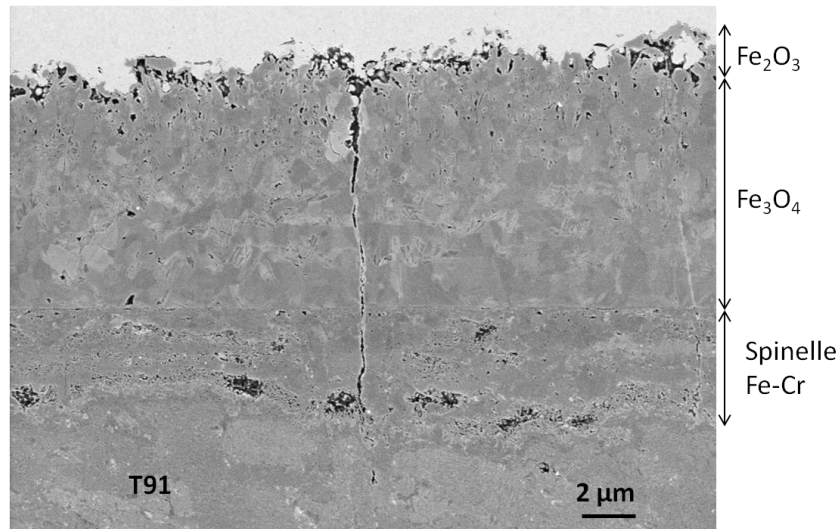


Figure 116 : observation MEB-FEG InLense en coupe de la couche d'oxyde formée après déflexion d'une lame de T91 pendant 342 heures sous Ar + 8%vol.H<sub>2</sub>O + 4%vol.H<sub>2</sub> à 550°C.

Afin de connaître la probabilité de rupture mécanique à l'interface métal/oxyde (ou à l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite), il est possible de déterminer le facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$  ( $N.m^{-3/2}$ ) à partir de la valeur maximale de  $\sigma_{ox}$  (MPa) calculée en isotherme:

$$\sigma_{ox} = \frac{K_{IC}}{f\sqrt{\pi c}} \frac{(1+r/h_{ox})(1+\nu_{ox})}{2} \quad \text{Équation 99}$$

Avec

- $f$ , le facteur décrivant l'influence du type de défaut physique dans l'oxyde responsable de la rupture ( $f = 1$  dans ce cas) ;
- $c$  ( $\mu m$ ), la moitié de la longueur du défaut critique dans la couche d'oxyde (m) ;
- $r$  ( $\mu m$ ), la rugosité de l'interface métal/oxyde.

La rugosité de l'interface est supposée égale à 1  $\mu m$  et la longueur du défaut critique  $c$  ( $\mu m$ ) est comprise entre 1 et 10  $\mu m$ , la largeur moyenne des pores observés lors des essais en thermobalance (Chapitre 2). Pour l'essai de déflexion 2 sous Ar + 10%vol.H<sub>2</sub>O, l'épaisseur de la couche d'oxyde est prise égale à 14  $\mu m$  (Tableau 14) et la contrainte maximale est de -133 MPa en isotherme (Figure 105).

La Figure 117 illustre la valeur de  $K_{IC}$  obtenue à partir de l'équation 99 et les valeurs de la littérature (en vert et en bleu) obtenues sur des systèmes Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou alliage Fe-9Cr/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [SCHU01] [EVAN05]. Les valeurs de  $K_{IC}$  obtenues à partir des résultats expérimentaux sont en bon accord avec les données de la littérature représentées sur la Figure 117.



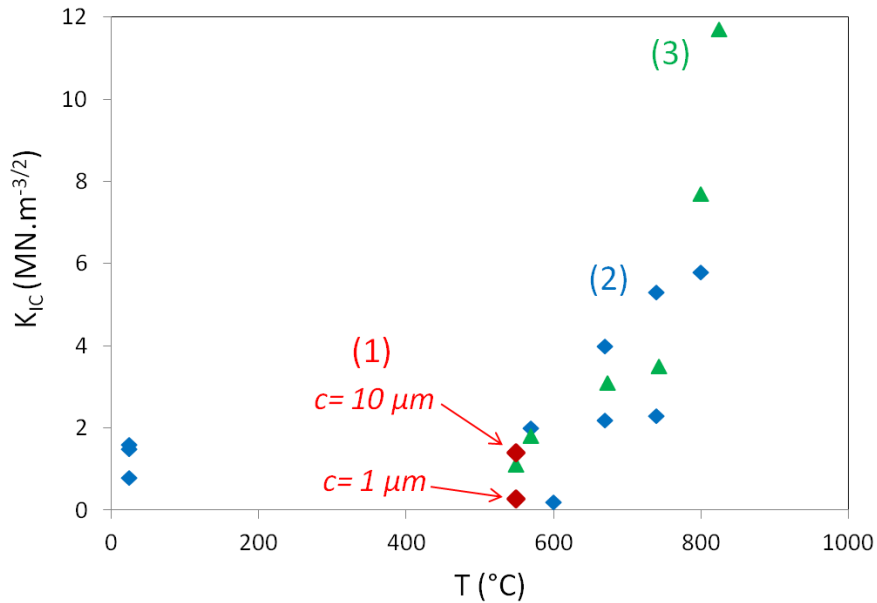


Figure 117 : comparaison entre les valeurs de  $K_{IC}$  ( $MNm^{-3/2}$ ) : [en rouge] calculées à partir des essais de déflexion de cette étude, issues de la littérature [en bleu] à partir des données de Schütze et al [SCHU01] et [en vert] à partir des données d'Evans et al [EVAN05] pour des systèmes  $Fe/Fe_3O_4/Fe_2O_3$  ou alliage  $Fe-9Cr/Fe_3O_4$ .

#### 4.5. Conclusions

Les essais de déflexion présentés dans ce chapitre permettent de compléter et de confirmer les données de la littérature sur le comportement d'une lame de T91 lors de la croissance d'une couche d'oxyde triplex sous contraintes à 550°C.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont les suivants :

1. L'évolution de la déformation thermique du T91  $\epsilon_{T91}^{therm}$  peut être calculée en fonction de la température lors d'un test d'élongation d'une lame non protégée.
2. Lors de la rampe en température, des contraintes d'origine thermique peuvent induire respectivement des contraintes de tension sur la lame (dans le métal) si  $\alpha_f(K^{-1}) > \alpha_{T91}(K^{-1})$  et des contraintes de compression si  $\alpha_f(K^{-1}) < \alpha_{T91}(K^{-1})$ .
3. La relaxation de contraintes résiduelles induites lors de la préparation des lames est un facteur important à prendre en compte lors d'une rampe en température. Dans cette étude, les contraintes résiduelles sont d'environ -260 MPa avant la rampe thermique.
4. La vitesse de chauffe a une influence sur la relaxation des contraintes résiduelles. A la fin de la rampe, les contraintes résiduelles mesurées sur une lame d'alliage T91 sont d'environ -70MPa pour une vitesse de chauffe de 5°C/min.



5. L'essai de déflexion sous air synthétique a montré que les forces générées pendant la croissance d'une fine couche d'oxyde de quelques centaines de nm sont négligeables.
6. Les essais de déflexion réalisés en milieu humide (Ar + 10% H<sub>2</sub>O/ Ar + 8% H<sub>2</sub>O + 4% H<sub>2</sub>) et sous CO<sub>2</sub> ont mis en évidence la présence de contraintes de croissance en compression, comprises entre -100 MPa et -200 MPa après 60 heures de palier à 550°C, en considérant un modèle purement élastique sur une monocouche de magnétite.
7. Il est possible que l'oxydation interne et la carburation puissent accentuer les contraintes à l'interface métal/oxyde.
8. Il est envisageable de détecter et quantifier les signes d'endommagement macroscopique d'une couche d'oxyde (fissuration, écaillage) au cours d'un essai de déflexion par le biais de variations brusques de la déflexion. Des expériences couplées de déflexion et d'émission acoustique permettraient de confirmer la nature des signes d'endommagement visibles en isotherme.  
Les contraintes de compression générées dans la couche de magnétite lors de sa croissance sont relaxées grâce à la viscoplasticité de la couche. Les résultats de déflexion tendent à supposer l'existence d'un mécanisme de formation et rebouchage de microfissurations en continu lors de la croissance de la couche d'oxyde.
9. La présence d'hydrogène semble fragiliser la couche et favoriser la formation de fissures traversantes.
10. Lors du refroidissement, les déformations thermiques induisent des contraintes de tension dans la couche de magnétite (de l'ordre de 15 à 150 MPa).
11. Les contraintes dues à la croissance de l'oxyde calculées à 550°C sont du même ordre de grandeur que les contraintes calculées lors du refroidissement à partir des déformations thermiques. Ceci explique en particulier que les couches d'oxyde s'endommagent aussi bien en isotherme qu'au refroidissement, contrairement à ce qui est généralement rencontré dans les systèmes métal/oxyde. Cette remarque est en accord avec les résultats observés lors des essais d'oxydation classique en four (Chapitre 2).
12. La plasticité de la couche joue un rôle sur la morphologie des pores. Ceux-ci semblent écrasés lors des essais de déflexion, contrairement aux essais d'oxydation classique en thermobalance dans les mêmes environnements.
13. La valeur du facteur d'intensité de contrainte  $K_{IC} (MNm^{-3/2})$  peut être déterminée grâce aux essais de déflexion, sous réserve d'avoir une estimation de la taille des défauts à partir de laquelle l'endommagement se propage.

Les calculs des contraintes effectués dans ce chapitre en isotherme et lors du refroidissement reposent sur un modèle purement élastique de croissance d'une monocouche d'oxyde. Or cette étude montre qu'il est nécessaire de prendre en compte la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde, sous forme de viscoplasticité et/ou d'endommagement. De plus, la présence d'une couche triplex est à considérer dans le cas de cette étude. Le développement d'un modèle plus complet est réalisé dans le chapitre suivant.

# CHAPITRE 5 : Modélisation du comportement en déformation lors de la déflection d'une lame de T91 en milieu oxydant à 550°C

---

## 5.1. Introduction

Le chapitre précédent a permis d'identifier l'ensemble des phénomènes ayant une influence sur le comportement en déformation lors de la croissance d'une couche d'oxyde sur une lame d'alliage T91 en déflexion. Différentes formes de relaxation ont été observées dans la couche de magnétite : une relaxation par fluage, par microfissuration ou un endommagement irréversible tel qu'une fissure traversant toute la couche.

Afin de déterminer l'impact de chaque type de déformation sur le comportement en corrosion de la lame, un modèle numérique a été développé. Il permet de décrire localement le comportement en déformation dans le système métal/oxyde dans le cas de cette étude.

Les essais expérimentaux de déflexion et la modélisation du comportement en déformation par simulation numérique ne servent pas à fournir des informations sur l'état de contrainte observé en oxydation classique, mais à comprendre et reproduire quantitativement l'influence de chacune des sources de déformations sur le comportement du système lors de l'essai de déflexion. L'objectif est donc d'identifier un modèle de comportement mécanique permettant à terme d'obtenir des informations sur l'état de contraintes en situation d'oxydation standard.

## 5.2. Hypothèses de la modélisation

Les hypothèses de modélisation considérées dans l'ensemble de cette étude sont les suivantes :

- la contrainte moyenne est calculée dans chaque phase (métal ou oxyde) en prenant en compte l'existence d'un possible gradient de contrainte au sein d'une phase. L'état de contrainte est supposé plan.
- Il se développe N couches d'oxydes sur le substrat métallique et il y a stratification de ces N couches, aux propriétés mécaniques différentes.
- Les équations d'équilibre des forces et des moments donnent :

$$\int \sigma_m dz + \sum_{i=1}^N \int \sigma_{ox,i} dz = 0 \quad \text{Équation 100}$$

$$\int \sigma_m z dz + \sum_{i=1}^N \int \sigma_{ox,i} z dz = 0 \quad \text{Équation 101}$$

Avec les indices « ox » et « m » correspondant respectivement aux i couches d'oxydes et au métal.

- Le système a un comportement mécanique biaxial.
- Il y a continuité de la déformation à l'interface oxyde/métal et aux interfaces entre chaque couche d'oxyde, d'où les égalités suivantes :

$$\forall t \quad \varepsilon_{ox} = \varepsilon_m \quad \text{Équation 102}$$

$$\text{Et } \varepsilon_{ox}(i) = \varepsilon_{ox}(j) \quad \text{Équation 103}$$

Avec i et j, deux couches d'oxydes ayant une interface commune.

- Les phénomènes de décohésions mécaniques (cloquage, fissuration, perte d'adhérence) ne sont dans un premier temps pas pris en compte.
- La cinétique de croissance de la couche d'oxyde est définie à partir du mécanisme d'oxydation proposé au Chapitre 2 (le modèle de l'« espace disponible ») et des résultats du Chapitre 4 (Tableau 14).
- La température est supposée constante sur toute la durée d'oxydation et uniforme à la surface de l'échantillon.

L'interprétation des essais de déflexion du Chapitre 4 a montré que l'ensemble des phénomènes ne s'appliquent pas toujours à l'ensemble des phases. Aussi, par la suite, une distinction sera faite entre les phénomènes agissant dans le métal et dans l'oxyde.

Plusieurs cas seront successivement traités dans ce chapitre :

- **Cas 1** : la croissance cationique d'une **monocouche d'oxyde**, assimilée à une couche de magnétite sur une lame d'alliage T91 ;
- **Cas 2** : la croissance d'une **couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite** sur une lame d'alliage T91, d'après le mécanisme de l'ASM proposé Chapitre 2 ;
- **Cas 3** : la croissance d'une **couche triplex spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite** sur une lame d'alliage T91, également d'après le mécanisme de l'ASM proposé Chapitre 2.

La méthode de résolution numérique appliquée est identique dans les trois cas. Nous avons choisi de la présenter en détails dans le cas 2 de la modélisation d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite.

### 5.3. Cas de la croissance d'une monocouche d'oxyde

Le cas de la croissance cationique d'une monocouche de magnétite sur une lame d'alliage T91 est illustré sur le schéma de la Figure 118. L'interface métal/magnétite correspondant à l'interface initiale métal/oxyde est prise comme repère pour la modélisation.

D'après la Figure 33 du Chapitre 1 et la Figure 118, dans l'oxyde ou le métal, la déformation  $\varepsilon$  à chaque position  $z$  est définie par rapport à sa distance  $d_n(z)$  de l'axe de fibre neutre correspondant, tel que :

$$\varepsilon = -\kappa z' \quad \text{Équation 104}$$

Avec

$$z' = d_n + z$$

Soit

$$\varepsilon = -\kappa(d_n + z) = \varepsilon_0 - \kappa z \quad \text{Équation 105}$$

Avec  $\varepsilon_0$  la déformation dans le plan de la fibre neutre et  $\kappa$  ( $m^{-1}$ ) la courbure de l'échantillon.

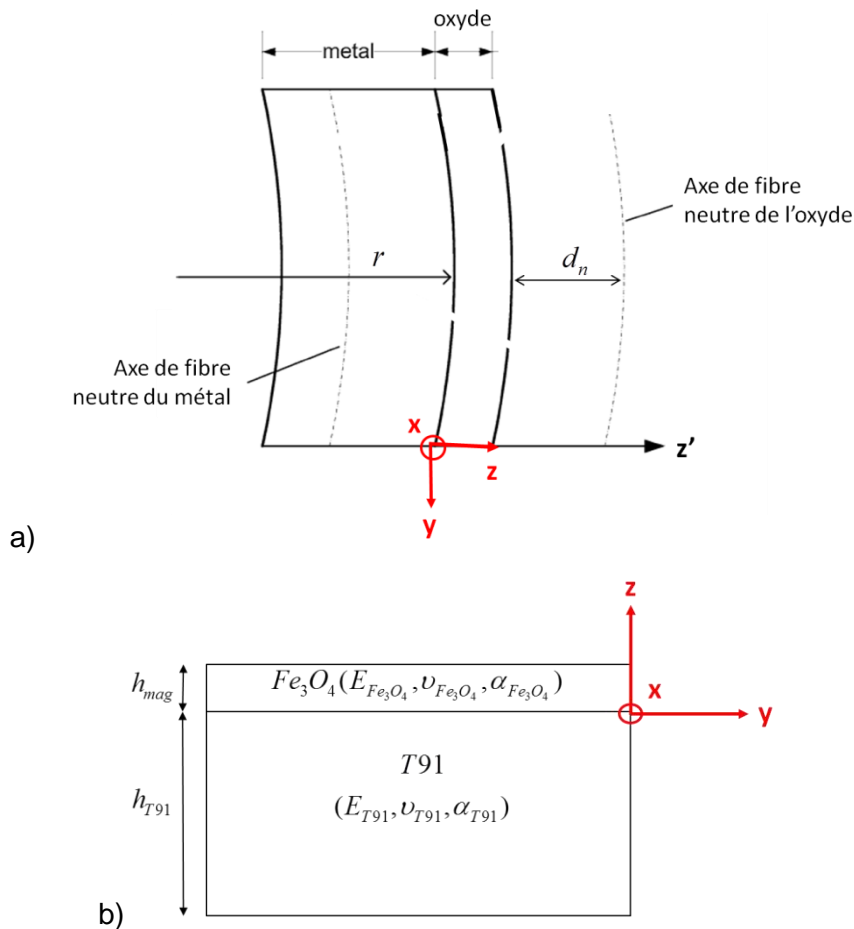


Figure 118 : a) schéma de la courbure d'un système métal/oxyde, avec  $r$  le rayon de courbure (m) et  $d_n$  (m) la distance d'une position  $z$  dans l'oxyde à l'axe de fibre neutre de l'oxyde, b) schéma représentatif de la modélisation de la croissance d'une monocouche de magnétite sur une lame d'alliage T91.

Sur la Figure 118, la direction ( $z$ ) est libre de contrainte (direction de croissance de la couche d'oxyde), les déformations dans cette direction n'impactent pas les contraintes biaxiales dans les plans ( $x$ ) et ( $y$ ). Aussi les déformations selon ( $z$ ) ne seront pas considérées par la suite dans les 3 cas de modélisation.

Dans le système présenté tel que sur la Figure 118, l'équilibre des forces et des moments s'écrit :

$$\int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_m dz = 0 \quad \text{Équation 106}$$

$$\int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} z dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_m z dz = 0 \quad \text{Équation 107}$$

En désignant «  $mag$  » la couche de magnétite et «  $m$  » le métal, l'ensemble des déformations pouvant apparaître dans les directions ( $x$ ) et ( $y$ ) lors d'un essai de déflexion sont les suivantes :

$$\varepsilon_{mag}^{totale} = \varepsilon_{mag}^{él} + \varepsilon_{mag}^{visco} + \varepsilon_{mag}^{croiss} + \varepsilon_{mag}^{therm} \quad \text{Équation 108}$$

$$\varepsilon_m^{totale} = \varepsilon_m^{él} + \varepsilon_m^{visco} + \varepsilon_m^{rés} + \varepsilon_m^{therm} \quad \text{Équation 109}$$

Avec

- $\varepsilon_{mag}^{totale}$  l'ensemble des déformations dans la couche de magnétite ;
- $\varepsilon_{T91}^{totale}$  l'ensemble des déformations dans le métal.

Chacune des déformations des équations 108 et 109 peuvent s'exprimer en fonction du couple  $\{\varepsilon_0, \kappa\}$  ou en fonction d'autres grandeurs comme le temps  $t(s)$  ou l'écart de température. Les égalités des équations 108 et 109 peuvent alors se réécrire sous forme matricielle du type :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F \\ M \end{pmatrix} \quad \text{Équation 110}$$

Avec  $\{A, B, C, E, F, M\}$  des expressions analytiques fonctions des grandeurs caractéristiques de chacune des déformations.

La résolution du système matriciel de l'équation 110 s'effectue par itération au cours du temps grâce au logiciel de calcul Matlab©. On cherche à obtenir le couple  $\{\varepsilon_0, \kappa\}$  à chaque pas de temps  $\Delta t$  jusqu'à l'instant  $t_n$ , tel que :

$$\begin{cases} A\varepsilon_0 + B\kappa = F \\ C\varepsilon_0 + E\kappa = M \end{cases} \quad \text{Équation 111}$$

Il est ensuite possible de déterminer la valeur du déplacement  $D$  (mm) de l'extrémité de la lame au cours du temps (équation 25 du Chapitre 1), ainsi que l'ensemble des valeurs des contraintes  $\sigma_\varphi$  (MPa) et déformations  $\varepsilon_\varphi$  dans chaque phase  $\varphi$  du système étudié. Ainsi, dans le cas de la croissance d'une monocouche de magnétite, le calcul du couple  $\{\varepsilon_0, \kappa\}$  permet de déterminer quantitativement l'évolution des grandeurs suivantes :  $D$ ,  $\sigma_{mag}$ ,  $\sigma_m$ ,  $\varepsilon_{mag}$  et  $\varepsilon_m$ , en fonction de la durée d'oxydation. Le cas de la monocouche d'oxyde n'étant pas présenté dans nos essais expérimentaux, le détails du calcul de cette modélisation ne sera pas détaillé dans ce chapitre, mais présenté en Annexe 16.

A notre connaissance, il n'existe à ce jour aucun modèle numérique décrivant le comportement mécanique d'un système multicouche d'oxyde en croissance sur une lame métallique. Les cas d'une croissance duplex et d'une croissance triplex sur une lame métallique en déflexion seront décrits par la suite. A partir des résultats issus des chapitres 2, 3 et 4, nous l'appliquerons aux systèmes T91/spinelle Fe-Cr/magnétite et T91/spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite.

## 5.4. Cas de la croissance d'une couche duplex

### 5.4.1. Mise en équation du problème

Le cas de la croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite sur une lame d'alliage T91 est illustré sur le schéma de la Figure 119. L'interface spinelle Fe-Cr/magnétite, interface située selon le mécanisme décrit au Chapitre 2, correspond à l'interface initiale métal/oxyde. Cette interface est prise comme repère pour les calculs qui suivent.

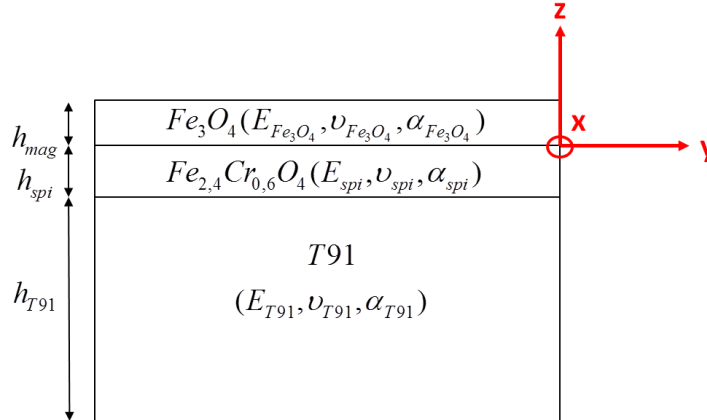


Figure 119 : schéma représentatif de la modélisation de la croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite sur une lame de T91.

Dans le système de coordonnées présenté sur la Figure 119, l'équilibre des forces et des moments s'écrit :

$$\int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} dz + \int_{-h_{spi}}^0 \sigma_{spi} dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \sigma_m dz = 0 \quad \text{Équation 112}$$

$$\int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} z dz + \int_{-h_{spi}}^0 \sigma_{spi} z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \sigma_m z dz = 0 \quad \text{Équation 113}$$

En désignant « spi » la couche de spinelle Fe-Cr, l'ensemble des déformations pouvant apparaître dans les directions (x) et (y) lors d'un essai de déflexion sont les suivantes :

$$\varepsilon_{mag}^{totale} = \varepsilon_{mag}^{él} + \varepsilon_{mag}^{visco} + \varepsilon_{mag}^{croiss} + \varepsilon_{mag}^{therm} \quad \text{Équation 114}$$

$$\varepsilon_{spi}^{totale} = \varepsilon_{spi}^{él} + \varepsilon_{spi}^{visco} + \varepsilon_{spi}^{croiss} + \varepsilon_{spi}^{therm} \quad \text{Équation 115}$$

$$\varepsilon_m^{totale} = \varepsilon_m^{él} + \varepsilon_m^{visco} + \varepsilon_m^{rés} + \varepsilon_m^{therm} \quad \text{Équation 116}$$

Avec  $\varepsilon_{spi}^{totale}$  l'ensemble des déformations dans la couche de spinelle Fe-Cr.

### 5.4.2. Hypothèses simplificatrices

A partir des résultats des chapitres précédents, les expressions des équations 114, 115 et 116 peuvent être simplifiées grâce aux hypothèses suivantes :



Hypothèse 1 : la couche de spinelle Fe-Cr croît selon le modèle de l'espace disponible, c'est-à-dire que le nouvel oxyde formé à l'interface métal/oxyde va croître uniquement dans le volume disponible nécessaire à sa formation. On peut donc faire l'hypothèse que les déformations de croissance sont négligeables dans la couche de spinelle Fe-Cr lors de sa croissance. Nous fixons donc l'hypothèse suivante :

$$\boxed{\varepsilon_{spi}^{croiss} = 0}$$

Hypothèse 2 : les phénomènes de relaxation par viscoplasticité dans les couches d'oxyde n'apparaissent qu'à partir d'un certain seuil de déformation due à la croissance de la couche (Chapitre 4). Les déformations de croissance dans la couche de spinelle Fe-Cr étant négligeables selon H1, les déformations viscoplastiques dans la couche de spinelle Fe-Cr sont considérées comme nulles. Cette dernière hypothèse est d'ailleurs confortée par les images MEB en coupe des échantillons après déflexion (Chapitre 4). La morphologie de la couche de spinelle Fe-Cr est identique lors des essais de déflexion et lors des essais réalisés en thermobalance (Chapitre 2). L'hypothèse 2 conduit donc à l'égalité suivante :

$$\boxed{\varepsilon_{spi}^{visco} = 0}$$

Hypothèse 3 : des contraintes résiduelles ont été mesurées par DRX dans le métal suite à la préparation de lames minces avant essai de déflexion. Ces contraintes résiduelles se relaxent en grande partie lors de la rampe thermique : elles sont égales à -250 MPa avant la rampe thermique et égales à environ -70 MPa à la fin de la rampe thermique (voir partie 4.1.2. du Chapitre 4). Le niveau d'écrouissage pouvant varier d'un échantillon à l'autre car il dépend de la force appliquée sur l'échantillon et du temps de polissage, la valeur de la contrainte résiduelle  $\sigma_m^{rés}$  (MPa) peut donc différer légèrement d'un échantillon à l'autre.

Ainsi, pour s'affranchir de toutes les incertitudes évoquées ci-dessus dans les données d'entrées du modèle, les choix suivants ont été arrêtés :

- l'essai de déflexion n'est modélisé qu'à partir du début de l'isotherme à 550°C ;
- à partir de l'instant initial  $t_0$ , toutes les contraintes résiduelles induites lors de la préparation des lames sont entièrement relaxées :

$$\varepsilon_m^{rés} = 0$$

- la croissance de nodules est négligée et la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est définie par rapport à une valeur de  $k_p$  ( $cm^2 / s$ ) stationnaire égale à  $2.10^{-12} cm^2 .s^{-1}$  et obtenue dans le chapitre 2.

A partir des hypothèses 1, 2 et 3, les équations 114, 115 et 116 peuvent se simplifier :

$$\varepsilon_{mag}^{totale} = \varepsilon_{mag}^{él} + \varepsilon_{mag}^{visco} + \varepsilon_{mag}^{croiss} + \varepsilon_{mag}^{therm} \quad \text{Équation 117}$$

$$\varepsilon_{spi}^{totale} = \varepsilon_{spi}^{el} + \varepsilon_{spi}^{therm} \quad \text{Équation 118}$$

$$\varepsilon_m^{totale} = \varepsilon_m^{el} + \varepsilon_m^{visco} + \varepsilon_m^{therm} \quad \text{Équation 119}$$

Chacune des déformations des équations 117, 118 et 119 sont détaillées dans les paragraphes suivants.

#### 5.4.3. Déformations élastiques

A partir de la loi de Hooke généralisée, les déformations élastiques dans chacune des phases du système peuvent s'écrire :

$$\varepsilon_{mag}^{el} = \frac{1 - \nu_{mag}}{E_{mag}} \sigma_{mag} \quad \text{Équation 120}$$

$$\varepsilon_{spi}^{el} = \frac{1 - \nu_{spi}}{E_{spi}} \sigma_{spi} \quad \text{Équation 121}$$

$$\varepsilon_m^{el} = \frac{1 - \nu_m}{E_m} \sigma_m \quad \text{Équation 122}$$

Avec

- $E_{mag}$ ,  $E_{spi}$  et  $E_m$  (GPa) les modules d'Young de la magnétite, du spinelle Fe-Cr et du métal, respectivement,
- $\nu_{mag}$ ,  $\nu_{spi}$  et  $\nu_m$  les coefficients de Poisson de la magnétite, du spinelle Fe-Cr et du métal, respectivement.

#### 5.4.4. Déformations thermiques

D'après l'équation 13 du Chapitre 1, les déformations thermiques induites dans chaque phase lors d'un changement de température sont définies par :

$$\varepsilon_{mag}^{therm} = \alpha_{mag} \Delta T \quad \text{Équation 123}$$

$$\varepsilon_{spi}^{therm} = \alpha_{spi} \Delta T \quad \text{Équation 124}$$

$$\varepsilon_m^{therm} = \alpha_m \Delta T \quad \text{Équation 125}$$

Avec respectivement  $\alpha_{mag}$ ,  $\alpha_{spi}$  et  $\alpha_m$  (Pa) les coefficients de dilatation thermiques de la magnétite, du spinelle Fe-Cr et du métal.

#### 5.4.5. Déformations viscoplastiques

##### 5.4.5.1. *Dans la magnétite*

Il existe très peu de données dans la littérature quant à l'expression de la vitesse de déformation viscoplastique de la magnétite à 550°C en milieu vapeur d'eau. Pour un niveau de contrainte compris entre 1 et 10 MPa, Crouch et Robertson [CROU90] ont proposé l'expression suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{mag}^{visco} = \left( 2,23.10^{-3} \sigma + 3,36.10^{-15} \sigma^3 \right) \exp\left(\frac{-264000}{RT}\right) \quad \text{Équation 126}$$

Afin d'éviter l'utilisation d'une relation non linéaire en  $\sigma^3$ , qui alourdirait considérablement la résolution numérique des équations, l'expression suivante sera considérée :

$$\dot{\varepsilon}_{mag}^{visco} = A_{mag} \sigma_{mag} = A_{mag,0} \exp\left(-\frac{Q_{mag}}{RT}\right) \sigma_{mag} \quad \text{Équation 127}$$

Avec  $A_{mag} (Pa^{-1} s^{-1})$ , une constante de fluage à ajuster au cours de la modélisation et  $Q_{mag} (J.mol^{-1})$  l'énergie d'activation du fluage de la magnétite. Nous prendrons  $Q_{mag} = -264 J.mol^{-1}$  à partir des données de Crouch et Robertson [CROU90].

La déformation viscoplastique au temps  $t_i$  est calculée à partir de la vitesse de déformation  $\dot{\varepsilon}_{mag}^{visco}$  par discrétisation au temps  $t_{i-1}$ .

$$\varepsilon_{mag}^{visco}(t_i) = \Delta t \dot{\varepsilon}_{mag}^{visco}(t_i) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{i-1}) \quad \text{Équation 128}$$

Au temps  $t_n$ , l'équation 128 s'écrit :

$$\varepsilon_{mag}^{visco}(t_n) = \Delta t \dot{\varepsilon}_{mag}^{visco}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) = \Delta t A_{mag} \sigma_{mag}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \quad \text{Équation 129}$$

Avec  $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ , le pas de temps du calcul.

#### 5.4.5.2. Dans le métal

Kloc [KLOC97] puis Sauzay *et al* [HANE09] ont étudié le fluage de l'acier T91 à 575°C, 600°C et 625°C pour de courtes durées de chargement et des niveaux de contraintes compris entre 10 et 90 MPa, correspondant à un fluage primaire tel que celui actif pour les essais de déflexion. A partir des données de Kloc [KLOC97] et Sauzay *et al* [HANE09], nous avons défini une loi de fluage à 600°C du type :

$$\dot{\varepsilon}_m^{viscoplastique}(T, t, \sigma) = A_m t^m (\sigma_m)^N = A_{m,0} \exp\left(-\frac{Q_m}{RT}\right) t^m (\sigma_m)^N \quad \text{Équation 130}$$

Avec

- $A_m (Pa^{-1} s^{-1})$  une constante de fluage à ajuster en fonction de la température ;
- $Q_m (J/mol)$  l'énergie d'activation du fluage de l'acier T91 à définir en fonction de la température ;
- $m$  et  $N$  respectivement les exposants de la dépendance au temps et de la loi de fluage de type Norton.

Le détail du calcul correspondant est décrit en Annexe 17. L'expression 120 a été extrapolée à 550°C, permettant d'obtenir les valeurs des paramètres  $A_m$ ,  $m$  et  $N$  :

|   |
|---|
| $A_m = 1,4.10^{-16} Pa^{-1}.s^{-1}$ $m = -0,77$ $N = 1$ |
|---|

Tout comme pour l'évolution du fluage dans la magnétite au cours du temps, le fluage  $\varepsilon_m^{visco}$  est calculé à partir de la vitesse de fluage en utilisant un développement de Taylor à l'ordre 1 :

$$\varepsilon_m^{visco}(t_n) = \Delta t \dot{\varepsilon}_m^{visco}(t_n) + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) = \Delta t A_m t_n^m \sigma_m(t_n) + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \quad \text{Équation 131}$$

#### 5.4.6. Déformations de croissance

D'après le Chapitre 1, Clarke [CLAR03] a défini la relation suivante entre la vitesse de la déformation de croissance et l'épaisseur de la couche d'oxyde :

$$\frac{d\varepsilon_{mag}^{croissance}}{dt} = M_{mag} \frac{dh_{mag}}{dt} \quad \text{Équation 132}$$

Avec  $h_{mag} = \sqrt{k_{p,mag} t}$  et  $M_{mag}$  ( $m^{-1}$ ) une constante.

La même relation est considérée dans la présente modélisation et en considérant un développement de Taylor d'ordre 1 ainsi qu'une discrétisation du temps. Nous pouvons écrire :

$$\varepsilon_{mag}^{croissance}(t_i) = \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_{i-1}) + \Delta t \dot{\varepsilon}_{mag}^{croissance}(t_i) \quad \text{Équation 133}$$

Nous obtenons alors

$$\varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) = \Delta t M_{mag} \frac{dh_{mag}(t_n)}{dt} + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_{n-1}) \quad \text{Équation 134}$$

#### 5.4.7. Bilan des déformations

A partir des expressions ci-dessus, il est possible de décrire l'ensemble des déformations agissant sur le système métal/spinelle Fe-Cr/magnétite au cours du temps à partir de la connaissance de l'état initial du système ( $t_0$ ). Les expressions des équations 117, 118 et 119 peuvent alors s'écrire :

$$\varepsilon_{mag}^{totale}(t_n) = \frac{1-\nu_{mag}}{E_{mag}} \sigma_{mag}(t_n) + \alpha_{mag} \Delta T(t_n) + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \Delta t A_{mag} \sigma_{mag}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})$$

$$\text{Équation 135}$$

$$\varepsilon_{spi}^{totale}(t_n) = \frac{1-\nu_{spi}}{E_{spi}} \sigma_{spi}(t_n) + \alpha_{spi} \Delta T(t_n) \quad \text{Équation 136}$$

$$\varepsilon_m^{totale}(t_n) = \frac{1-\nu_m}{E_m} \sigma_m(t_n) + \alpha_m \Delta T(t_n) + \Delta t A_m t_n^m \sigma_m(t_n) + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \quad \text{Équation 137}$$

A partir de l'expression des déformations dans chaque phase, il est possible de décrire l'état de contrainte correspondant dans chaque couche.

##### 5.4.7.1. *Dans la magnétite*

L'expression de l'équation 135 pour la magnétite peut se réécrire :

$$\sigma_{mag}(t_n) = \frac{\varepsilon_{mag}^{totale}(t_n) - \alpha_{mag} \Delta T(t_n) - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \quad \text{Équation 138}$$

En posant  $Z_{mag}(t_n) = \frac{1-\nu_{mag}}{E_{mag}} + \Delta t A_{mag}$

#### 5.4.7.2. Dans la couche de spinelle Fe-Cr

La même démarche est appliquée dans la couche de spinelle Fe-Cr, sans les déformations de croissance (hypothèse 1) ni les déformations viscoplastiques (hypothèse 2). Nous obtenons l'égalité suivante :

$$\sigma_{spi}(t_n) = \frac{\varepsilon_{spi}^{totale}(t_n) - \alpha_{spi} \Delta T(t_n)}{Z_{spi}} \quad \text{Équation 139}$$

En posant  $Z_{spi} = \frac{1-\nu_{spi}}{E_{spi}}$

#### 5.4.7.3. Dans le métal

De même dans le métal, l'expression des déformations peut se traduire par :

$$\sigma_m(t_n) = \frac{\varepsilon_m^{totale}(t_n) - \alpha_m \Delta T(t_n) - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m(t_n)} \quad \text{Équation 140}$$

En posant  $Z_m(t_n) = \frac{1-\nu_m}{E_m} + \Delta t A_m t_n^m$

### 5.4.8. Résolution du système d'équation

Grâce aux équations 138, 139 et 140, les équilibres des forces et des moments décrits par les équations 112 et 113 peuvent être remplacés par les expressions suivantes :

- Pour le bilan des forces qui s'exercent sur le système métal/oxyde :

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) dz + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) dz = 0$$

Équation 141

- Pour le bilan des moments qui s'exercent sur le système métal/oxyde :

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) z dz + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) z dz = 0$$

Équation 142

Nous pouvons réécrire ces égalités sous forme matricielle. Les expressions analytiques des grandeurs  $\{A, B, C, D, F, M\}$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 A &= Z_{mag}^{-1} h_{mag} + Z_{spi}^{-1} h_{spi} + Z_m^{-1} h_m \\
 B &= -Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} + Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} + Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\
 C &= Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\
 D &= -Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^3}{3} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^3}{3} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^3 - h_{spi}^3}{3} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Equation 143}$$

Et

$$\begin{aligned}
 F &= Z_{mag}^{-1} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) h_{mag} + Z_{spi}^{-1} \left( \alpha_{spi} \Delta T \right) h_{spi} \\
 &\quad + Z_m^{-1} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) h_m \\
 M &= Z_{mag}^{-1} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_{spi}^{-1} \left( \alpha_{spi} \Delta T \right) \frac{h_{spi}^2}{2} \\
 &\quad - Z_m^{-1} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Equation 144}$$

Comme dans le cas de la monocouche de magnétite, la résolution de ce système matriciel s'effectue par itération au cours du temps grâce au logiciel de calcul Matlab©. On cherche également à obtenir le couple  $\{\varepsilon_0, \kappa\}$  tel qu'il est défini dans l'équation 111. Le détail du calcul est décrit en Annexe 18.

#### 5.4.9. Solutions du système

##### 5.4.9.1. Paramètres du modèle

L'ensemble des données d'entrées utilisées dans le cas de la modélisation numérique de la croissance d'une couche duplex lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C sont données dans le Tableau 17 ci-dessous.

L'ensemble des paramètres sont issus de la littérature, des conditions expérimentales et 2 paramètres sont à ajuster sur les essais expérimentaux. Les valeurs des  $k_p$  sont considérées égales dans la couche de magnétite et dans la couche de spinelle Fe-Cr d'après l'hypothèse du modèle de l'ASM définie dans le Chapitre 2. En effet le rapport  $h_{mag} / h_{spi}$  est considéré constant et environ égal à 1, quelle que soit la durée d'oxydation. De plus, la valeur de  $k_p$  de la couche totale correspond à la valeur obtenue expérimentalement

lors de l'essai de déflexion sous Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O, soit  $k_{p,tot} = 2.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le modèle numérique intègre la récession du métal au cours du temps, en fonction de la cinétique de croissance de la couche de spinelle Fe-Cr, d'après le modèle défini dans le Chapitre 2.

Données de la littérature :

$$\begin{aligned} E_{mag} &= 230 \text{ GPa} [PANI04] & \nu_{T91} &= 0,3 [FOUR07] \\ E_{spi} &= 220 \text{ GPa} [PANI04] & \alpha_{T91} &= 10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} [FOUR07] \\ \nu_{mag} &= \nu_{spi} = 0,262 [PANI04] & Q_m &= 680 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} [FOUR07] \\ \alpha_{mag} &= \alpha_{spi} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} [PANI04] & Q_{mag} &= 264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} [CROU90] \\ E_{T91} &= 160 \text{ GPa} [FOUR07] \end{aligned}$$

Données fixées par les expériences des Chapitres 2 et 4 :

$$\begin{aligned} T_{essai} &= 830 \text{ K} \\ l &= 6 \text{ cm} \\ k_{p,mag} &= 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ k_{p,spi} &= 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Données fixées par extrapolation à partir de données de la littérature :

$$\begin{aligned} A_m &= 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ m &= -0,77 \\ N &= 1 \end{aligned}$$

Variables ajustables :

$$\begin{aligned} A_{mag,0} & (\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou } \text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) \\ \text{et } M_{mag} & (\text{m}^{-1}) \end{aligned}$$

Tableau 17 : Listes des données utilisées dans le cas de la modélisation d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite.

#### 5.4.9.2. Conditions initiales

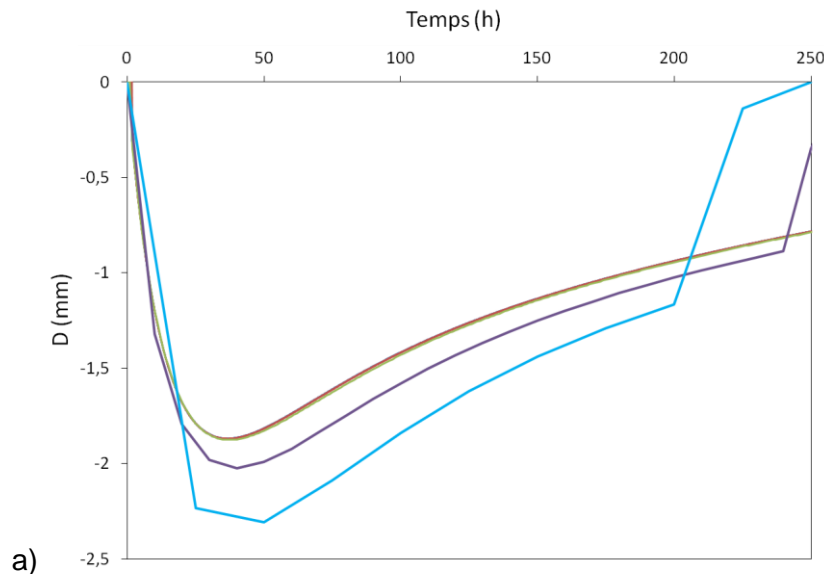
Les conditions initiales du modèle dans le cas d'une couche duplex (à l'instant  $t_0$ ) sont rassemblées dans le Tableau 18 suivant :

| magnétite   | spinelle Fe-Cr                               | alliage T91                      |
|---|--|----------------------------------|
| $h_{mag}(t_0) = 0\mu m$   |  |                                  |
| $Z_{mag}(t_0) = \frac{1-\nu_{mag}}{E_{mag}}$                          | $h_{spi}(t_0) = 0\mu m$                      | $h_m(t_0) = 160\mu m$            |
| $\varepsilon_{mag}^{croissance}(t_0) = \varepsilon_{mag}^{visco} = 0$ | $Z_{spi}(t_0) = \frac{1-\nu_{spi}}{E_{spi}}$ | $Z_m(t_0) = \frac{1-\nu_m}{E_m}$ |
| $\sigma_{mag}(t_0) = 0MPa$  | $\sigma_{spi}(t_0) = 0MPa$                   | $\varepsilon_m^{visco} = 0$      |
| $A_{mag,0}(t_0) = 0Pa^{-1}.s^{-1}$                                    |  | $\sigma_m(t_0) = 0MPa$           |
| $M_{mag}(t_0) = 0m^{-1}$  |  |                                  |

Tableau 18 : liste des conditions initiales dans le cas de la modélisation d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite.

#### 5.4.9.3. Convergence du modèle en fonction du pas de temps

Avant toute exploitation du modèle, il est nécessaire de vérifier la convergence du calcul numérique par rapport à  $\Delta t$ . Plus le pas de temps est petit, plus la précision du calcul est élevée mais en contrepartie le temps total de calcul peut augmenter. L'influence du pas de temps sur la précision de la résolution numérique de la déflexion D et de la contrainte dans la magnétite  $\sigma_{mag}$  est illustrée sur la Figure 120.





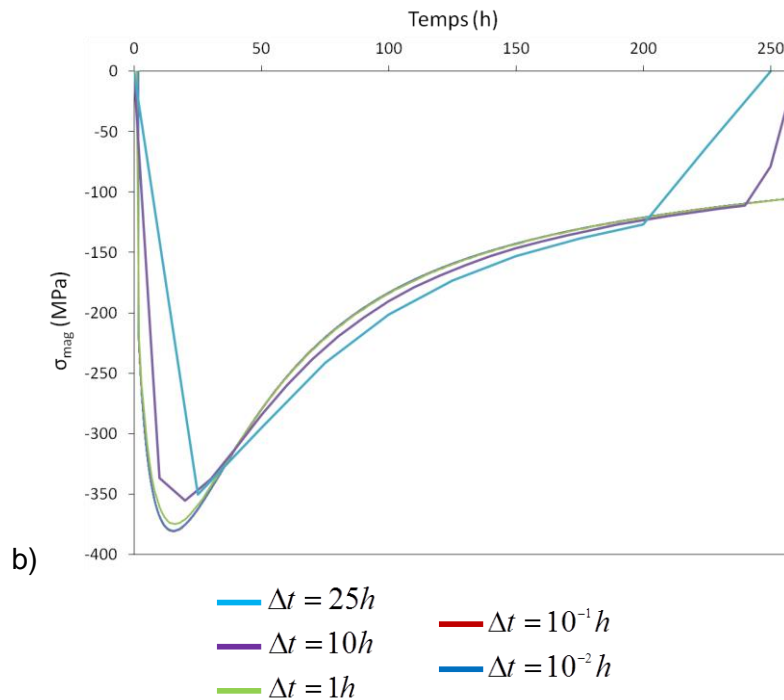


Figure 120 : Influence du pas de temps  $\Delta t(h)$  sur a) la déflexion  $D$  (mm) de la lame et b) la contrainte  $\sigma_{mag}$  (MPa) générée dans la magnétite, dans le cas de la modélisation d'une couche duplex, avec  $A_{mag,0} = 1.10^{10} \text{ MPa}^{-1} \cdot h^{-1}$  et  $M_{mag} = 10 \text{ m}^{-1}$ .

D'après la Figure 120, le pas de temps a une influence significative sur l'allure de la courbe de déflexion à partir de  $\Delta t = 10h$ . Pour un pas de temps  $\Delta t = 1h$ , la résolution de  $D$  est identique à celle obtenue pour des pas de temps plus petits (les courbes correspondants aux pas de temps  $\Delta t = 1h$ ,  $\Delta t = 10^{-1}h$  et  $\Delta t = 10^{-2}h$  sont confondues sur la Figure 120 a). En revanche les valeurs de  $\sigma_{mag}$  sont différentes de celles obtenues avec  $\Delta t = 10^{-1}h$  ou  $\Delta t = 10^{-2}h$  (les courbes correspondants aux pas de temps  $\Delta t = 10^{-1}h$  et  $\Delta t = 10^{-2}h$  sont confondues sur la Figure 120 b). Par la suite, nous choisirons donc un pas de temps  $\Delta t = 10^{-1}h$ . Par ailleurs, le temps de calcul pour  $\Delta t = 10^{-1}h$  est très rapide, de l'ordre de la seconde.

#### 5.4.9.4. Variation de $D$ (mm) et des contraintes dans chaque phase en fonction des paramètres $A_{mag,0}$ et $M_{mag}$

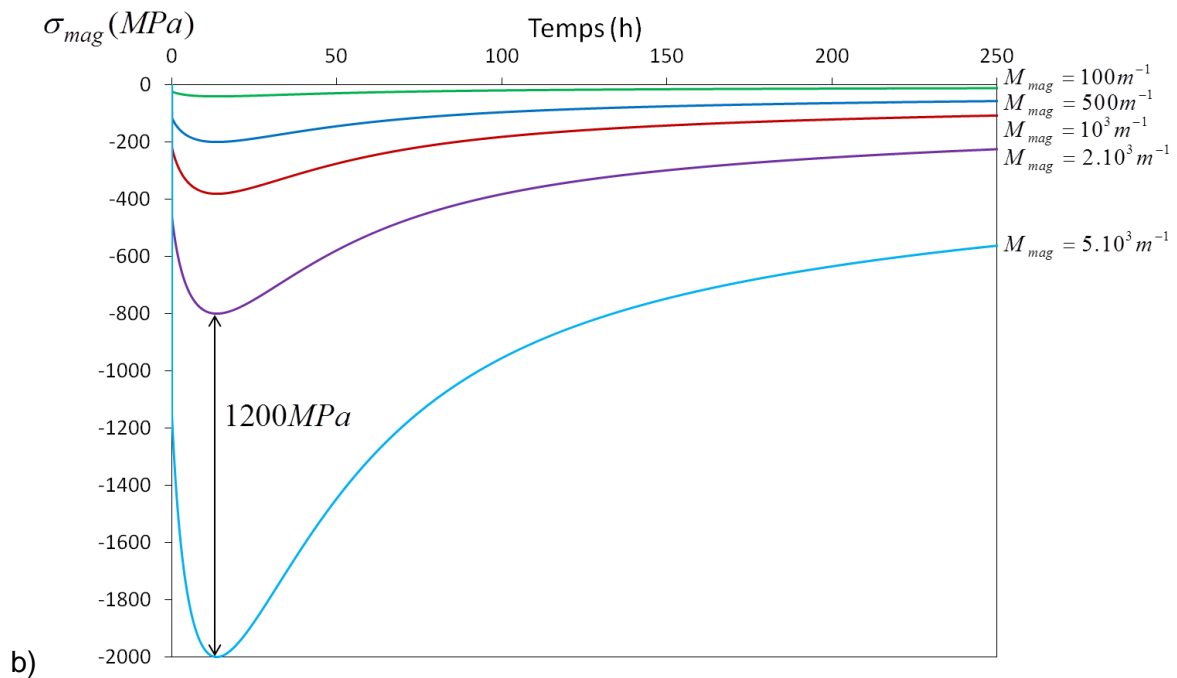
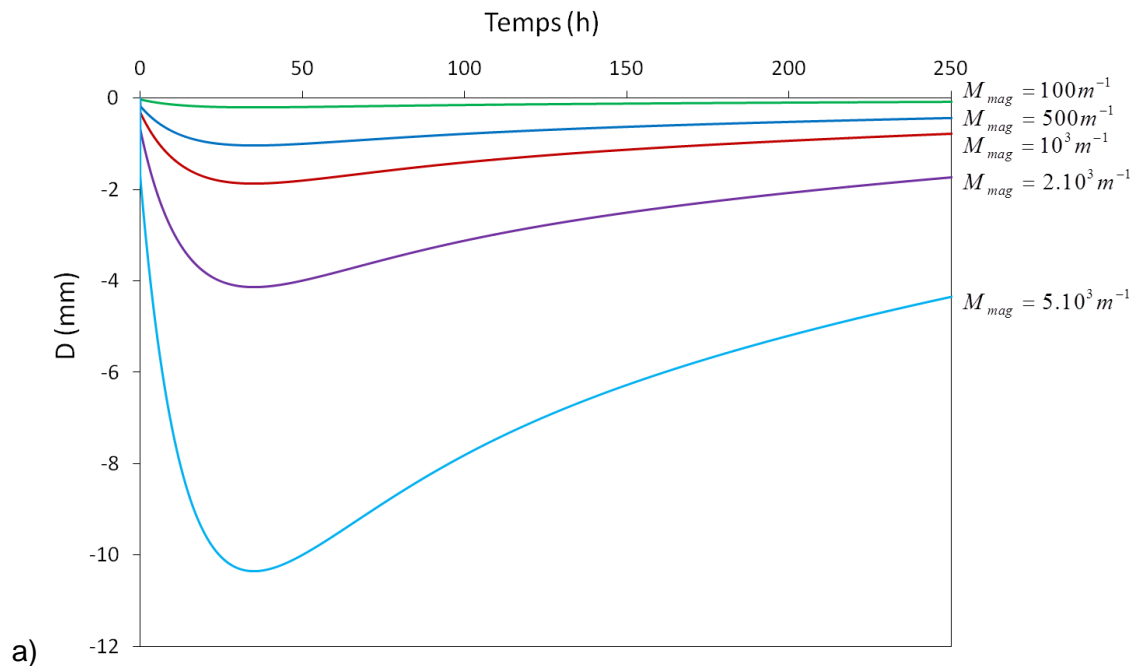
Dans la suite, une étude paramétrique est présentée, afin d'évaluer l'influence des paramètres inconnus  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$ . Les calculs sont réalisés pour une durée de 250 h qui mène, avec les  $k_p$  utilisés (voir Tableau 17), à la formation d'une couche d'oxyde duplex d'épaisseur totale de 13,4  $\mu\text{m}$ .

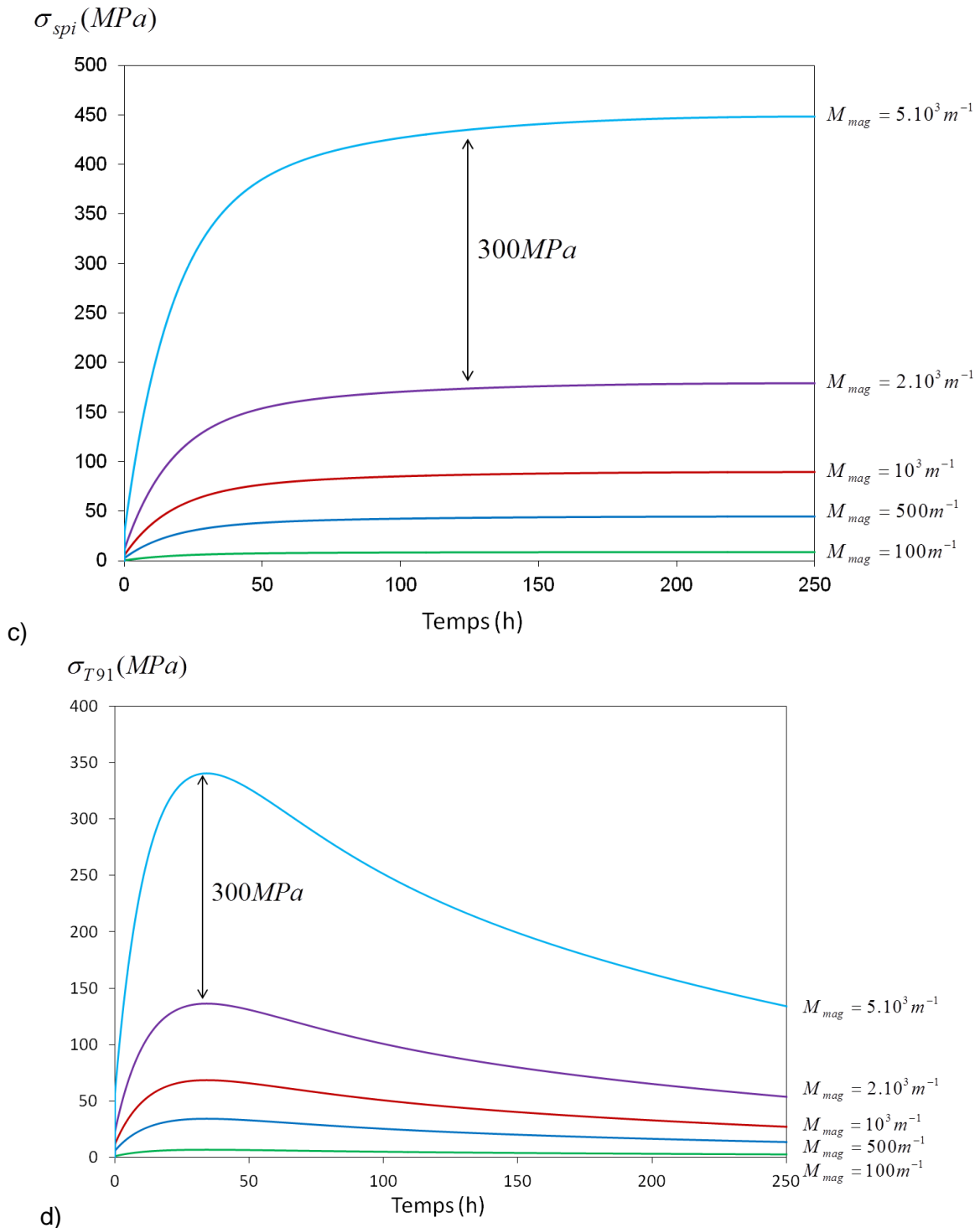
- Influence du paramètre  $M_{mag}$

La Figure 121 illustre l'évolution de la déflexion et de la contrainte dans les différentes strates (les couches de magnétite, de spinelle Fe-Cr et dans le métal) en fonction de

Chapitre 5 : Modélisation du comportement en déformation lors de la déflexion d'une lame de T91 en milieu oxydant à 550°C

différentes valeurs de  $M_{mag}$  comprises entre  $100 m^{-1}$  et  $5.10^3 m^{-1}$ . Cette gamme de variation est choisie telle que les valeurs de D (en valeur absolue) soient comprises entre 0 mm et 10 mm, afin de correspondre à la gamme de mesures des résultats expérimentaux présentés au Chapitre 4. Pour l'ensemble des calculs, la valeur de  $A_{mag,0}$  est constante, telle que  $A_{mag,0} = 10^{10} MPa^{-1}h^{-1}$ . Cette valeur est également choisie afin que les valeurs de D soient proches des valeurs expérimentales déterminées dans le chapitre précédent.





d) *Figure 121 : Influence de la valeur de  $M_{mag}$  sur l'évolution de a) la déflexion et de la contrainte dans les différentes phases du système métal/oxyde : b) dans la magnétite, c) dans la couche de spinelle Fe-Cr et d) dans le métal. La valeur de  $A_{mag,0}$  est fixée à  $1.10^{10} MPa^{-1}h^{-1}$ .*

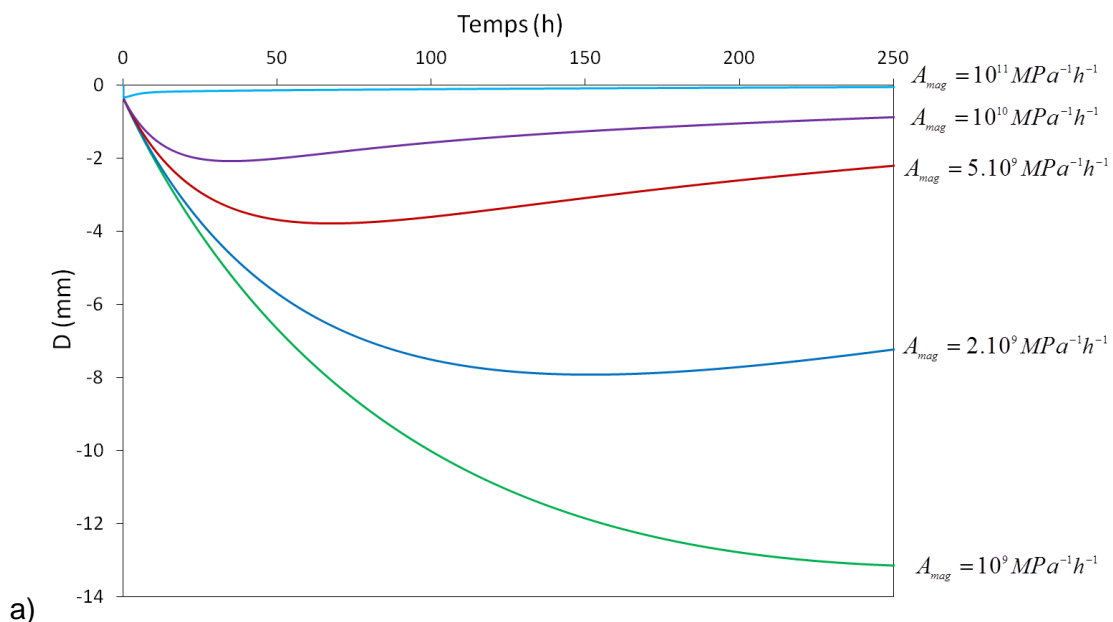
Nous pouvons remarquer que plus les valeurs de  $M_{mag}$  (qui caractérise les déformations de croissance dans la magnétite) sont élevées, plus l'amplitude (en valeur absolue) de la déflexion augmente. Elle atteint un maximum de 10 mm pour  $M_{mag} = 5.10^3 m^{-1}$  après 30 h

d'oxydation. De même, comme on l'attend, plus  $M_{mag}$  augmente, plus  $\sigma_{mag}$ ,  $\sigma_{spi}$  et  $\sigma_{T91}$  augmentent (en valeur absolue). Après 30 h d'oxydation et pour  $M_{mag} = 5 \cdot 10^3 m^{-1}$ , la contrainte atteint une valeur maximale de -2 GPa dans la couche de magnétite, 325 MPa dans la couche de spinelle Fe-Cr et 340 MPa dans le métal.

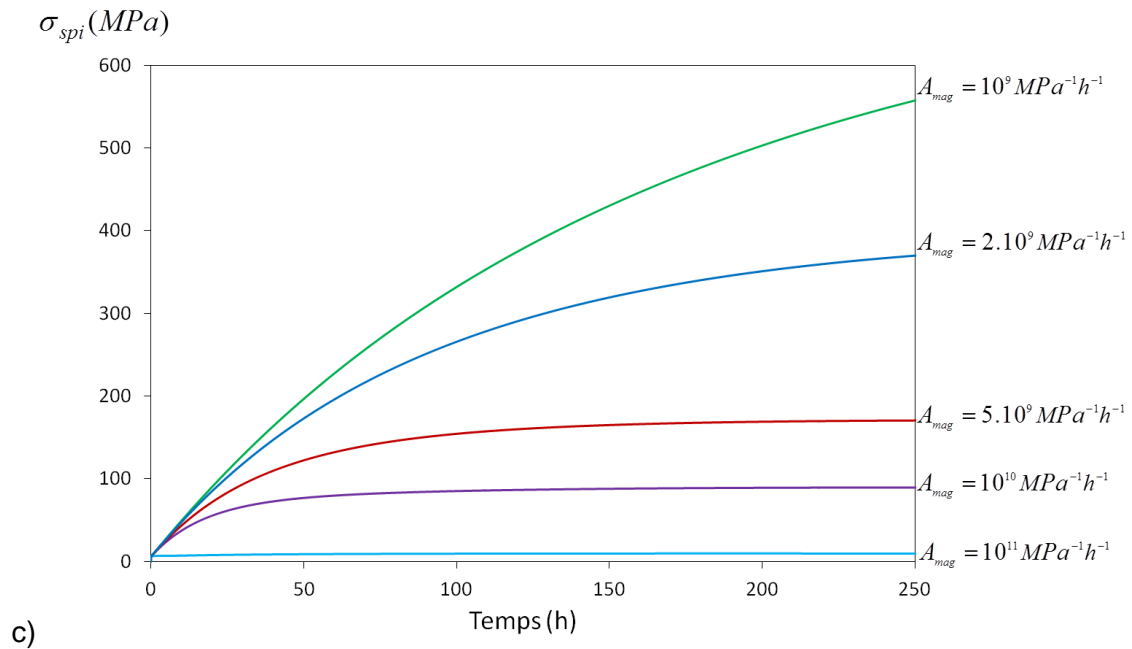
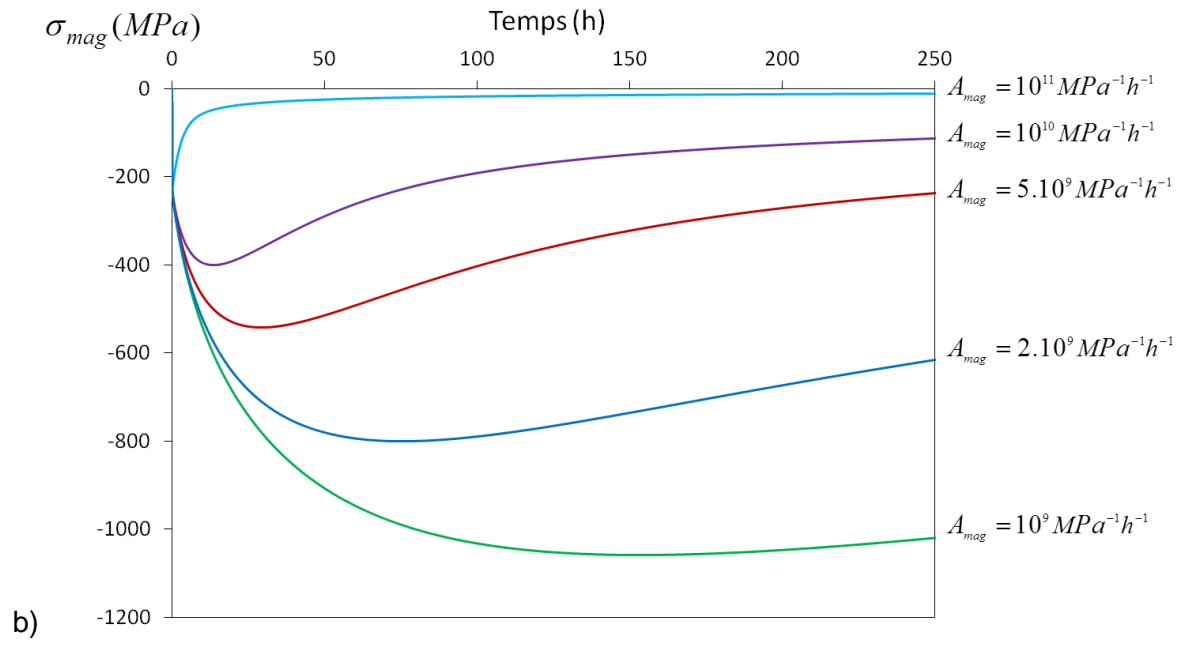
La Figure 121 apporte non seulement une information qualitative mais aussi une information quantitative, que l'on ne pouvait pas évaluer dans le Chapitre 4. L'évolution de la déflexion et des contraintes dans chaque strate en fonction de la valeur de  $M_{mag}$  s'explique dans la mesure où la déformation de croissance est directement proportionnelle au paramètre  $M_{mag}$  et à la vitesse de croissance de la couche d'oxyde (équation 132). Ainsi, pour une valeur du paramètre de fluage donnée, plus la déformation de croissance sera élevée dans la magnétite, plus le niveau de contrainte augmentera dans toutes les phases du système. Les valeurs de  $M_{mag}$  entre  $500 m^{-1}$  et  $1000 m^{-1}$  sont les plus représentatives de l'amplitude de la déflexion observée expérimentalement dans le Chapitre 4. Nous garderons la valeur  $M_{mag} = 1000 m^{-1}$  pour l'étude du second paramètre d'ajustement.

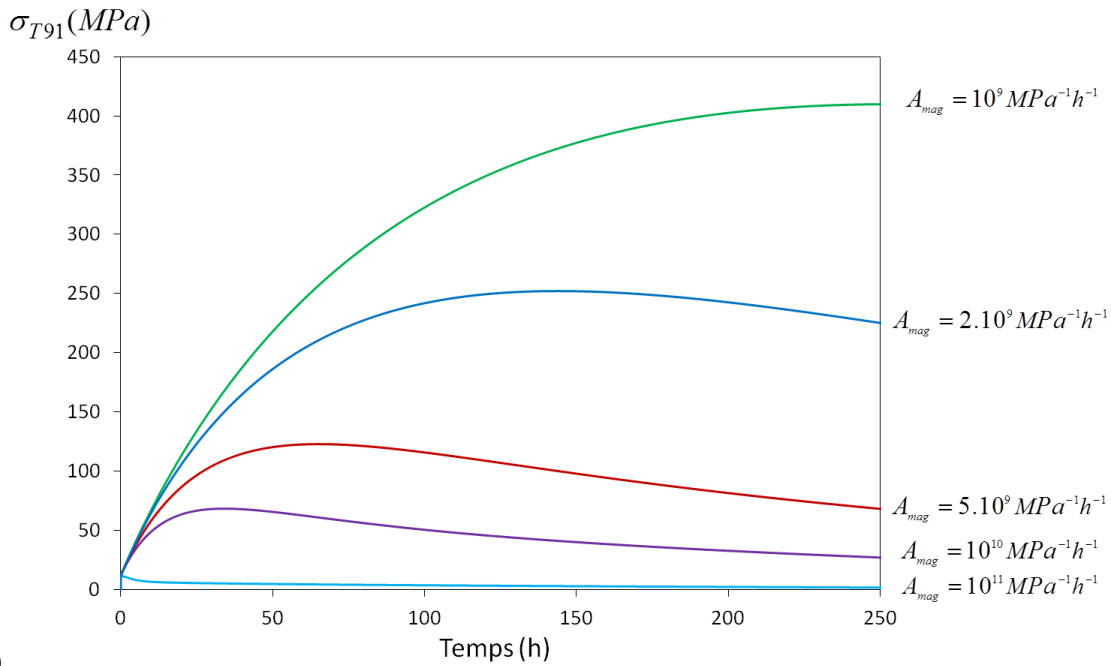
- Influence du paramètre  $A_{mag,0}$

La Figure 122 illustre l'évolution de la déflexion et de la contrainte dans chacune des phases en fonction de différentes valeurs de  $A_{mag,0}$ , constante caractéristique du fluage de la magnétite comprises entre  $A_{mag,0} = 10^9 MPa^{-1}h^{-1}$  et  $A_{mag,0} = 10^{11} MPa^{-1}h^{-1}$ , pour une valeur de  $M_{mag}$  constante et égale à  $1000 m^{-1}$ .



Chapitre 5 : Modélisation du comportement en déformation lors de la déflexion d'une lame de T91 en milieu oxydant à 550°C





d)

Figure 122 : Influence de  $A_{mag,0}$  sur l'évolution a) de la déflexion et de la contrainte : b) dans la magnétite, c) dans la couche de spinelle Fe-Cr et d) dans le métal. La valeur de  $M_{mag}$  est fixée à  $1000 \text{ m}^{-1}$ .

D'après la Figure 122, plus la valeur du paramètre  $A_{mag,0}$  augmente, plus la déflexion de la lame et les contraintes dans chaque phase diminuent. Pour la valeur minimale de  $A_{mag,0} = 10^9 \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , la déflexion augmente continuellement du côté protégé de la lame (jusqu'à 13 mm en valeur absolue). Le niveau de contraintes dans la magnétite (en compression) augmente et se stabilise autour de  $-1100 \text{ MPa}$ . Dans ce cas, le paramètre de fluage est trop faible pour avoir une influence sur la relaxation du système. A l'inverse, pour la valeur maximale de  $A_{mag,0} = 10^{11} \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , la déflexion est pratiquement nulle et le niveau de contrainte global dans la magnétite atteint rapidement une valeur négligeable. Le paramètre de fluage est tellement important qu'il impose rapidement une relaxation importante des contraintes dans la magnétite. Il en est de même pour l'évolution des contraintes dans la couche de spinelle Fe-Cr et dans le métal, sur les Figure 122 c) et d). Pour la valeur  $A_{mag,0} = 10^{11} \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , la courbe présente un point singulier au début de l'isotherme, probablement dû à un problème de discrétisation du calcul pour une faible durée de déflexion.

La variation du paramètre de fluage dans la magnétite a non seulement un impact sur l'évolution des contraintes dans cette couche, mais aussi sur l'état de contrainte des autres phases du système. Ce résultat laisse supposer que l'influence d'un phénomène ayant lieu dans une seule des phases du système suffit pour se répercuter dans les autres phases de ce système. Par la suite, le paramètre de fluage sera donc choisi entre les deux valeurs extrêmes utilisées sur la Figure 122. La valeur de  $A_{mag,0} = 10^{10} \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$  est la valeur permettant de représenter le plus justement l'amplitude de la déflexion observée expérimentalement dans le Chapitre 4 (Figure 99).

En conclusion, dans cette partie, le comportement du système métal/oxyde a été défini puis modélisé dans le cas de la croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 oxydée en milieu vapeur d'eau à 550°C.

L'évolution de la déflexion  $D$  et des contraintes dans chaque phase (métal ou oxyde) a été étudiée en fonction des deux paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$ . D'après l'étude paramétrique effectuée sur ces deux paramètres, nous avons pu remarquer que les ordres de grandeurs des valeurs de  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  sont proches des ordres de grandeurs de la littérature [MAHA12] [GROSS13] (partie 6.2.2. du Chapitre 1). Pour le système  $Fe_3O_4/Fe$  à 400°C sous air, Grosseau-Poussard *et al.* [GROSS13] obtiennent les valeurs suivantes :

$$M_{mag} = 1800 \text{ m}^{-1} \text{ et } A_{mag,0} = 2,8.10^{11} \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

### 5.5. Cas de la croissance d'une couche triplex

L'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C mène, comme observé au Chapitre 2, à la croissance d'une couche duplex (spinelle Fe-Cr/magnétite) ou triplex (spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite). La modélisation de la déflexion et des contraintes dans chaque phase dans la couche duplex venant d'être effectuée, la contribution de la couche d'hématite en surface doit être prise en compte. Le repère utilisé pour le calcul des déformations et contraintes dans le cas de la déflexion d'une couche triplex spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite sur une lame d'alliage T91 est illustré sur le schéma de la Figure 123.

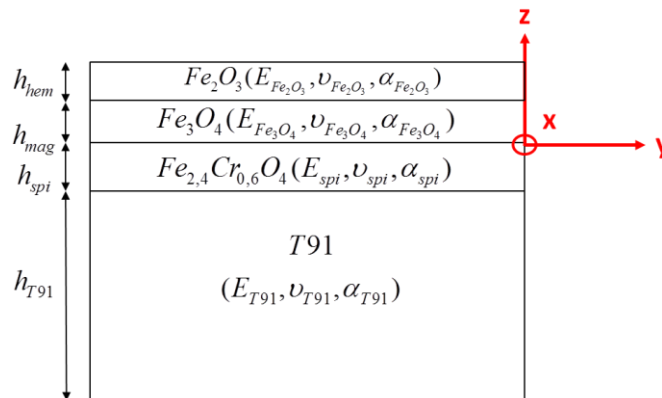


Figure 123 : Schéma représentant le repère utilisé pour la détermination des principaux paramètres intervenants dans la modélisation d'une couche triplex spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite sur une lame d'alliage T91.

Tout comme pour la modélisation de la couche duplex, d'après la Figure 123 l'équilibre des forces et des moments dans une couche triplex peut s'écrire :

$$\int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \sigma_{hem} dz + \int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} dz + \int_{-h_{spi}}^0 \sigma_{spi} dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \sigma_m dz = 0$$

$$\int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \sigma_{hem} z dz + \int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} z dz + \int_{-h_{spi}}^0 \sigma_{spi} z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \sigma_m z dz = 0$$

Équation 145

Avec l'abréviation supplémentaire « hem » pour la couche d'hématite.

De plus, l'ensemble des phénomènes pouvant agir sur la déformation de la couche d'hématite selon la direction (x) ou (y) peuvent être décrits par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{hem}^{totale} = \varepsilon_{hem}^{el} + \varepsilon_{hem}^{visco} + \varepsilon_{hem}^{croiss} + \varepsilon_{hem}^{therm} \quad \text{Équation 146}$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de déformation de croissance dans la couche d'hématite. En effet, d'après le mécanisme de croissance de la couche triplex défini au Chapitre 2, la couche d'hématite croît à l'interface externe, elle est donc « libre » de contrainte. En conséquence, nous considérons qu'il n'y a pas non plus de relaxation viscoplastique dans la couche d'hématite. L'équation 146 peut donc s'écrire :

$$\varepsilon_{hem}^{totale} = \varepsilon_{hem}^{élastique} + \varepsilon_{hem}^{thermique} \quad \text{Équation 147}$$

Le bilan des déformations dans la couche d'hématite peut s'écrire :

$$\varepsilon_{hem}^{totale}(t_n) = \frac{1-\nu_{hem}}{E_{hem}} \sigma_{hem}(t_n) + \alpha_{hem} \Delta T(t_n) \quad \text{Équation 148}$$

D'où l'expression des contraintes correspondantes :

$$\sigma_{hem}(t_n) = \frac{\varepsilon_{hem}^{totale}(t_n) - \alpha_{hem} \Delta T(t_n)}{Z_{hem}} \quad \text{Équation 149}$$

En posant  $Z_{hem} = \frac{1-\nu_{hem}}{E_{hem}}$ .

Dans le cas de la modélisation d'une couche triplex, la même démarche que dans le cas de la couche duplex est effectuée. La résolution matricielle du système d'équations 135, 136, 137 et 148 est effectuée et les valeurs du couple  $\{\varepsilon_0, \kappa\}$  sont calculées à chaque pas de temps  $\Delta t$  jusqu'à  $t_n$ .

Les expressions 143 et 144 peuvent se réécrire sous la forme :

$$\begin{aligned} A &= Z_{hem}^{-1} h_{hem} + Z_{mag}^{-1} h_{mag} + Z_{spi}^{-1} h_{spi} + Z_m^{-1} h_m \\ B &= -Z_{hem}^{-1} \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) - Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} + Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} + Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\ C &= Z_{hem}^{-1} \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) + Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\ D &= -Z_{hem}^{-1} \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^3 - h_{mag}^3}{3} \right) - Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^3}{3} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^3}{3} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^3 - h_{spi}^3}{3} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Équation 150}$$

Et



$$\begin{aligned}
 F &= Z_{hem}^{-1} (\alpha_{hem} \Delta T) h_{hem} + Z_{mag}^{-1} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) h_{mag} \\
 &\quad + Z_{spi}^{-1} (\alpha_{spi} \Delta T) h_{spi} + Z_m^{-1} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) h_m \\
 M &= Z_{hem}^{-1} (\alpha_{hem} \Delta T) \left( \frac{(h_{mag} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) + Z_{mag}^{-1} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) \frac{h_{mag}^2}{2} \\
 &\quad - Z_{spi}^{-1} (\alpha_{spi} \Delta T) \frac{h_{spi}^2}{2} - Z_m^{-1} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right)
 \end{aligned}$$

Équation 151

Le détail du calcul est décrit en Annexe 19, comme dans le cas de la modélisation d'une monocouche de magnétite et d'une couche duplex sur une lame d'alliage T91.

Les mêmes paramètres d'entrée que ceux de la croissance d'une couche duplex (Tableau 17) sont repris pour la couche triplex. Les seuls paramètres supplémentaires du modèle sont les paramètres mécaniques caractéristiques de l'hématite rappelés dans le Tableau 19 suivant.

Données de la littérature :

$$E_{hem} = 195 GPa [PANI04]$$

$$\nu_{hem} = 0,26 [PANI04]$$

$$\alpha_{hem} = 10.10^{-6} K^{-1} [PANI04]$$

Tableau 19 : Listes des données supplémentaires utilisées dans le cas de la modélisation d'une couche triplex spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite.

Afin de connaître l'influence de l'ajout d'une couche supplémentaire sur l'évolution des déformations dans tout le système, la comparaison entre les différents cas de modélisation : monocouche de magnétite, couche duplex et couche triplex est effectuée.

## 5.6. Comparaison des simulations pour monocouche/couche duplex/couche triplex

Après avoir modélisé la croissance d'une monocouche d'oxyde, d'une couche duplex et d'une couche triplex lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 à 550°C en milieu vapeur d'eau, nous nous sommes intéressés à la comparaison entre ces 3 cas de modélisations. Notre principal objectif est de vérifier les paramètres d'entrée sur la description du système en déflexion et l'influence de la prise en compte explicite d'un système multicouches pour l'oxyde sur les résultats de la modélisation.

La Figure 124 compare l'évolution de la déflexion et de la contrainte au cours du temps dans la magnétite et dans l'alliage T91 pour chacun des 3 cas. Elle compare également l'évolution de la contrainte dans la couche de spinelle Fe-Cr entre les cas d'une croissance duplex et d'une croissance triplex.

Pour une durée d'oxydation de 250 heures, la cinétique de croissance de chaque oxyde est définie avec les valeurs suivantes :

- dans la couche de magnétite :

$$k_{p,mag}^{mono} = k_{p,mag}^{duplex} = k_{p,mag}^{triplex} = 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Soit } h_{mag}^{mono} = h_{mag}^{duplex} = h_{mag}^{triplex} = 9 \mu\text{m}$$

- dans la couche de spinelle Fe-Cr :

$$k_{p,spi}^{duplex} = k_{p,spi}^{triplex} = 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Soit } h_{spi}^{duplex} = h_{spi}^{triplex} = 9 \mu\text{m}$$

- dans la couche d'hématite :

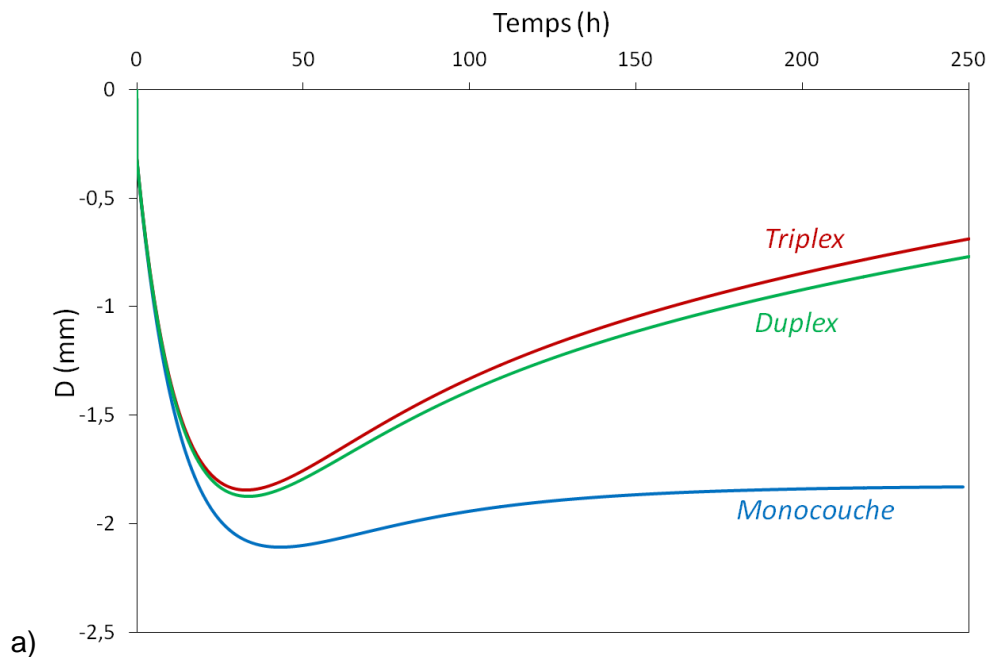
$$k_{p,hem}^{triplex} = 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Soit } h_{hem}^{triplex} = 0,94 \mu\text{m}$$

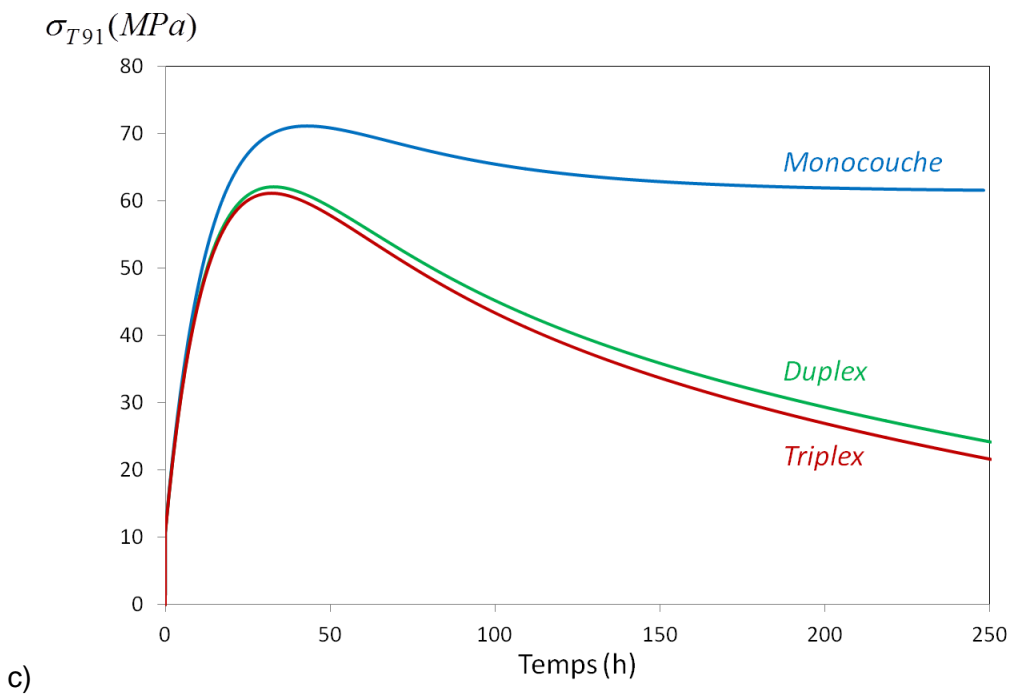
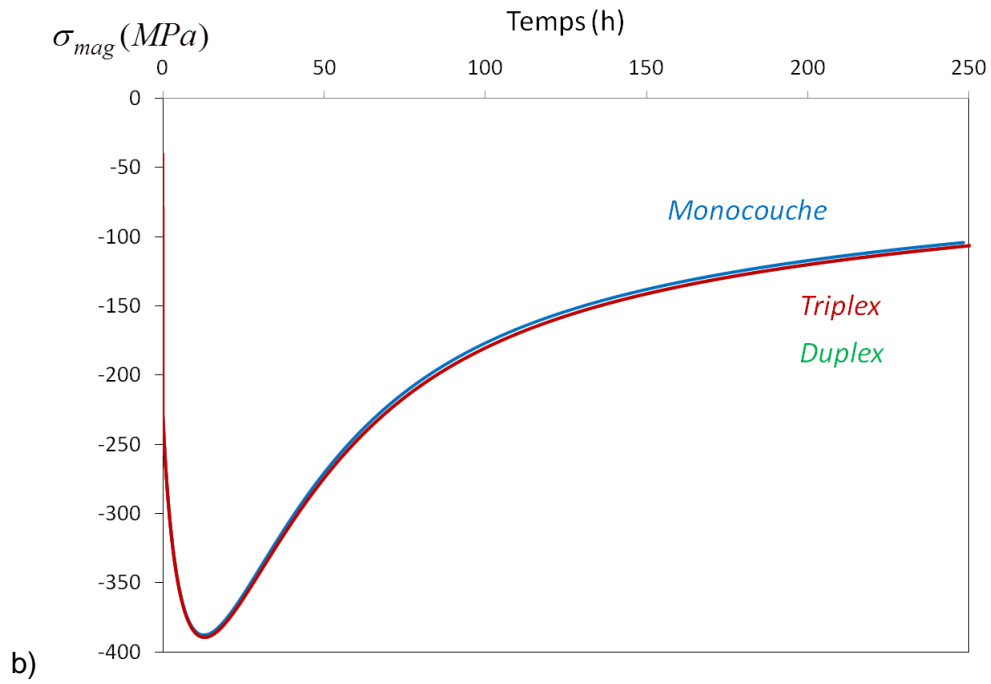
La valeur de  $k_{p,hem}^{triplex}$  est choisie de sorte que, bien que la couche d'hématite soit prise en compte dans le calcul, son épaisseur reste faible (inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ) par rapport aux deux autres couches. En effet, d'après les résultats expérimentaux du Chapitre 4, l'hématite a été détectée grâce aux pointés Raman effectués en surface des échantillons après déflexion, mais elle n'a jamais été observée sur les observations en coupe au MO et au MEB. Nous supposons donc que son épaisseur est inférieure à 1 micron pour l'ensemble des échantillons observés.

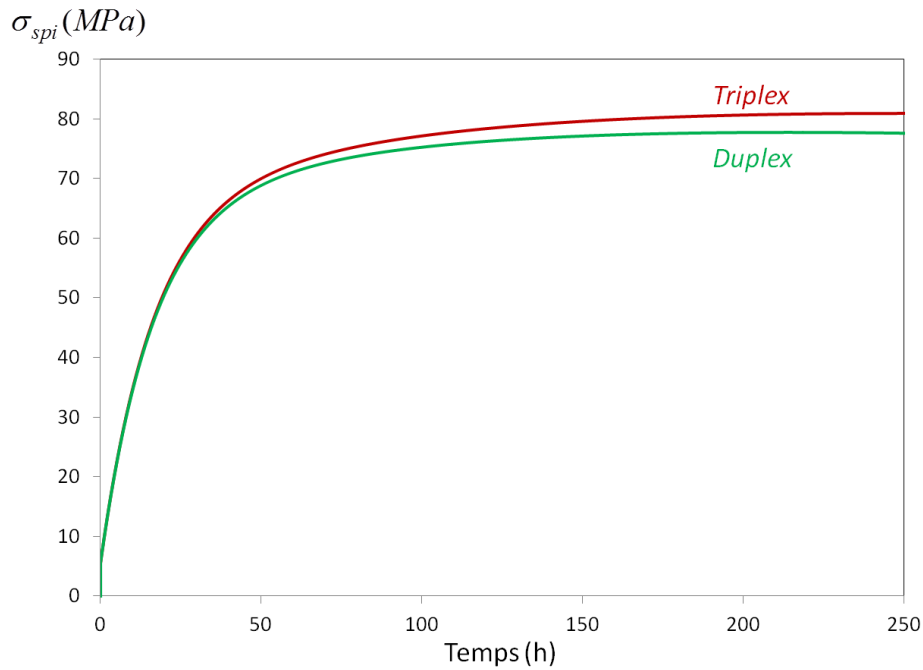
De plus, les paramètres ajustables suivants sont choisis :

$$A_{mag} = 10^{10} \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ et } M_{mag} = 1000 \text{ m}^{-1}$$



Chapitre 5 : Modélisation du comportement en déformation lors de la déflexion d'une lame de T91 en milieu oxydant à 550°C





d) *Figure 124 : Evolution a) de la déflexion, b) de la contrainte dans la magnétite, c) de la contrainte dans l'alliage T91 et d) de la contrainte dans la couche de spinelle Fe-Cr pour les cas de la modélisation d'une monocouche d'oxyde, une couche duplex et une couche triplex.*

D'après les Figure 124 a) et c), les grandeurs  $D$  et  $\sigma_{T91}$  varient avec une amplitude plus élevée dans le cas de la modélisation d'une monocouche que dans le cas de la modélisation d'une multicouche (duplex ou triplex). La contrainte maximale dans le métal est de 72 MPa pour la monocouche alors qu'elle ne dépasse pas 60 MPa pour la couche duplex ou triplex. De même, la déflexion maximale de la lame est de 2,1 mm (en valeur absolue) dans le cas de la monocouche alors qu'elle est de 1,8 mm dans le cas d'une multicouche. L'influence de la relaxation par fluage sur  $D$  et  $\sigma_{T91}$  semble négligeable au cours du temps dans le cas de la monocouche en comparaison de son influence dans le cas d'une multicouche (La courbure passe par un maximum beaucoup plus marqué vers 40 heures puis diminue plus rapidement).

En revanche, la Figure 124 b) montre que l'évolution de la contrainte totale dans la magnétite  $\sigma_{mag}$  est identique quelle que soit la modélisation effectuée. Ce résultat est attendu dans la mesure où les paramètres d'entrée sont identiques dans cette couche pour les 3 modélisations. De plus, la Figure 124 d) montre qu'il y a très peu de différences entre l'évolution des contraintes dans la couche de spinelle Fe-Cr entre les cas d'une couche duplex et triplex. Après 250 heures d'oxydation, les contraintes sont légèrement plus élevées dans la triplex (80 MPa) que dans la duplex (78 MPa). Pour une faible vitesse de croissance de l'hématite, les valeurs des grandeurs  $D$ ,  $\sigma_{mag}$ ,  $\sigma_{spi}$  et  $\sigma_{T91}$  sont très proches entre les couches duplex et triplex.

Cette comparaison montre la nécessité d'affiner au mieux les hypothèses de modélisation lors de la description d'un système métal/oxyde en déflexion. Ainsi, la stratification de la couche en trois oxydes (spinelle Fe-Cr, magnétite et hématite) aux propriétés différentes permet :

- de valider les hypothèses du modèle numérique par rapport aux allures des courbes de la littérature (Figures 31, 32 et 33 du Chapitre 1) et ordre de grandeur des valeurs des paramètres d'ajustement ;
- de confirmer l'importance de la modélisation d'un système multicouche pour le système étudié ici.

Dans la suite, les résultats des expériences de déflexion seront comparés au modèle représentant le plus justement le système étudié, c'est-à-dire le cas de la croissance d'une couche triplex.

## 5.7. Comparaison avec les résultats expérimentaux

La comparaison entre les résultats de la simulation numérique et les résultats expérimentaux de déflexion sera réalisée dans les trois atmosphères oxydantes : Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O, Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> décrits dans le Chapitre 4. La comparaison entre simulation et expérience sera particulièrement détaillée pour l'essai de longue durée sous Ar+ 10%vol. H<sub>2</sub>O (essai 2 du Chapitre 4). Puis une comparaison plus brève sera discutée pour les autres essais.

### 5.7.1. Comparaison avec l'essai sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O

#### 5.7.1.1. Paramètres d'ajustement constants

Les Figure 125 et Figure 126 illustrent la comparaison entre la courbe de déflexion obtenue expérimentalement sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O et la simulation numérique correspondante dans le cas de la croissance d'une couche triplex, avec des paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  constants au cours du temps. Les données d'entrées de la simulation sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O sont rappelées dans les Tableau 17 et Tableau 19.

La Figure 125 montre que pour des valeurs de  $A_{mag,0}$  comprises entre  $10^8$  et  $10^{10} MPa^{-1}h^{-1}$  et pour des valeurs de  $M_{mag}$  comprises entre 50 et  $1000 m^{-1}$ , l'allure de la courbe de la simulation change considérablement. Plus le couple de valeurs des paramètres  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  est élevé, plus la déflexion  $|D|$  augmente lors des premières heures d'oxydation. Ceci suggère que pour des valeurs élevées de  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$ , le « poids » des déformations de croissance est important durant les 50 premières heures de déflexion. Puis, c'est celui de la relaxation viscoplastique qui intervient majoritairement sur le système en déflexion, ce qui implique que le mouvement de la lame change de direction. Pour le couple de valeurs  $A_{mag,0} = 2.10^8 MPa^{-1}h^{-1}$  et  $M_{mag} = 125 m^{-1}$ , l'allure globale de la courbe simulée (courbe fuchsia sur la Figure 125) correspond relativement bien à l'allure de la courbe expérimentale sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O. C'est le seul cas de la Figure 125 où la courbe de la simulation numérique est globalement en bon accord avec la courbe expérimentale.

Pour un couple de valeurs de  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  plus faibles, l'amplitude  $|D|$  de la déflexion augmente continuellement de manière monotone, mais avec une amplitude moins importante que celle de la courbe expérimentale. Cela implique que dans ce cas, ni les déformations de croissance, ni les déformations viscoplastiques n'ont un impact important sur la déflexion de la lame au cours du temps.

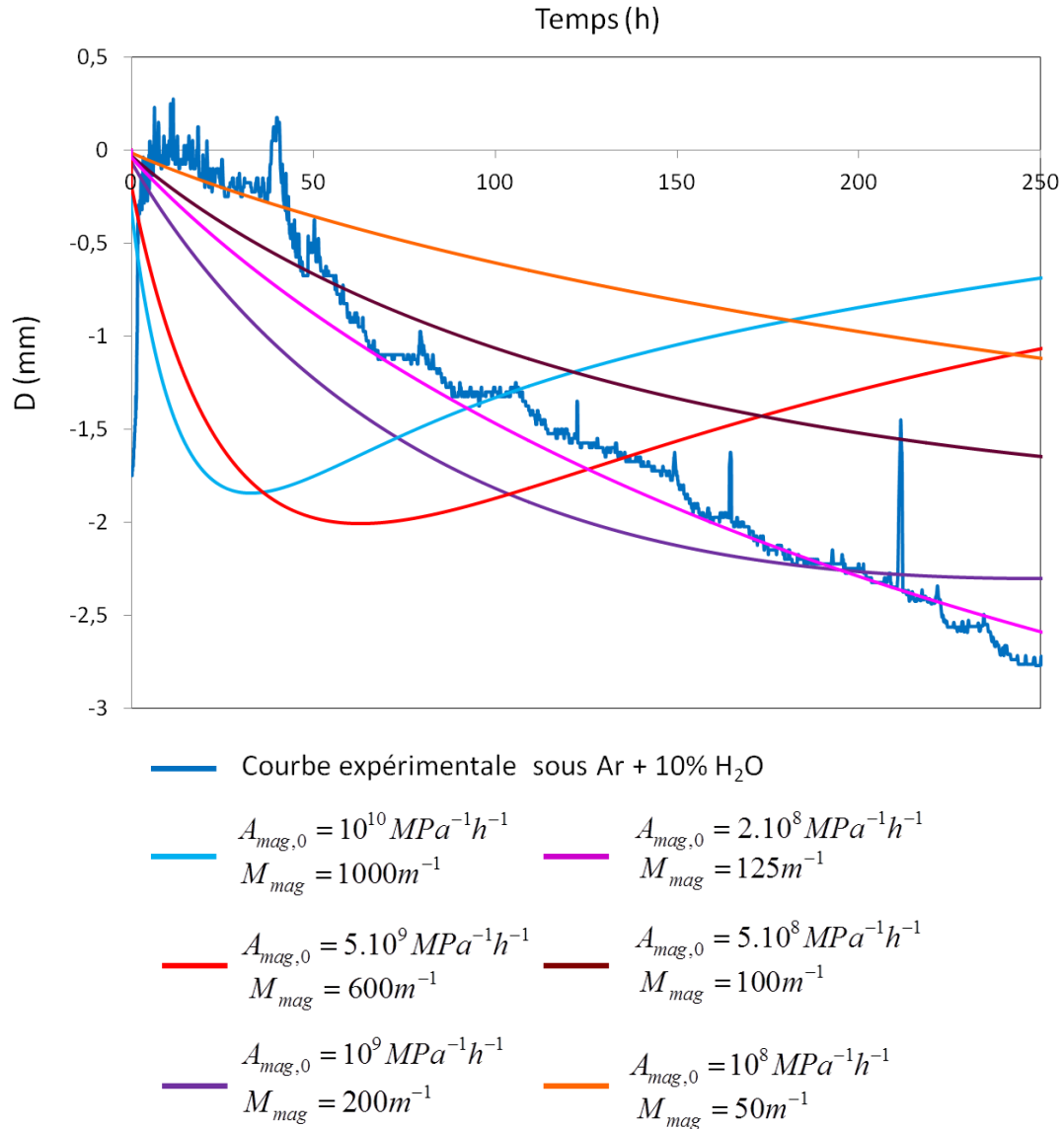


Figure 125 : comparaison entre les courbes expérimentales et numériques lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 en milieu Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O avec des paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  constants au cours du temps.

La Figure 126 illustre la comparaison entre l'évolution de la déflexion après l'essai sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O et plusieurs simulations numériques correspondantes, en prenant cette fois-ci l'hypothèse qu'aucune relaxation viscoplastique n'intervient au cours du temps. Plusieurs valeurs du paramètre de croissance  $M_{mag}$  sont testées, comprises entre  $100 m^{-1}$  et  $1000 m^{-1}$ .

La Figure 126 montre que, tout comme pour les faibles valeurs du couple  $(A_{mag,0}, M_{mag})$  de la Figure 125, l'amplitude  $|D|$  de la déflexion augmente continuellement de manière

monotone en fonction du temps. Pour des valeurs de  $M_{mag}$  comprises entre  $200 m^{-1}$  et  $1000 m^{-1}$ , l'amplitude de la courbe simulée est plus élevée que celle de la courbe expérimentale. A l'inverse, pour des valeurs de  $M_{mag}$  comprises entre  $100 m^{-1}$  et  $200 m^{-1}$ , l'amplitude de la courbe simulée est plus faible que celle de la courbe expérimentale. Seule la courbe correspondant au couple de valeurs  $A_{mag,0} = 0MPa^{-1}h^{-1}$  et  $M_{mag} = 200 m^{-1}$  est globalement en bon accord avec la courbe expérimentale.

D'après les résultats des Figure 125 et Figure 126, deux interprétations sont possibles quant à la nature des sources de déformation lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O.

Le premier cas concerne les résultats de la Figure 125 et suggère que :

- le poids des déformations de croissance est faible ( $M_{mag} = 125 m^{-1}$ ) dans la couche de magnétite, mais non négligeable ;
- le poids des déformations viscoplastiques est important dans la couche de magnétite, sans toutefois que la valeur du paramètre de fluage ne dépasse une certaine limite ( $A_{mag,0} = 2.10^8 MPa^{-1}h^{-1}$ ) au-delà de laquelle l'allure de la courbe ne correspond plus du tout à la courbe expérimentale.

Le second cas correspond aux résultats de la Figure 126 et suppose que :

- le poids des déformations viscoplastiques est complètement négligeable (avec  $A_{mag,0} = 0MPa^{-1}h^{-1}$  pour toutes les courbes de la simulation de la Figure 126) ;
- le poids des déformations de croissance est faible ( $M_{mag} = 200 m^{-1}$ ) sans être négligeable, comme pour le premier cas.

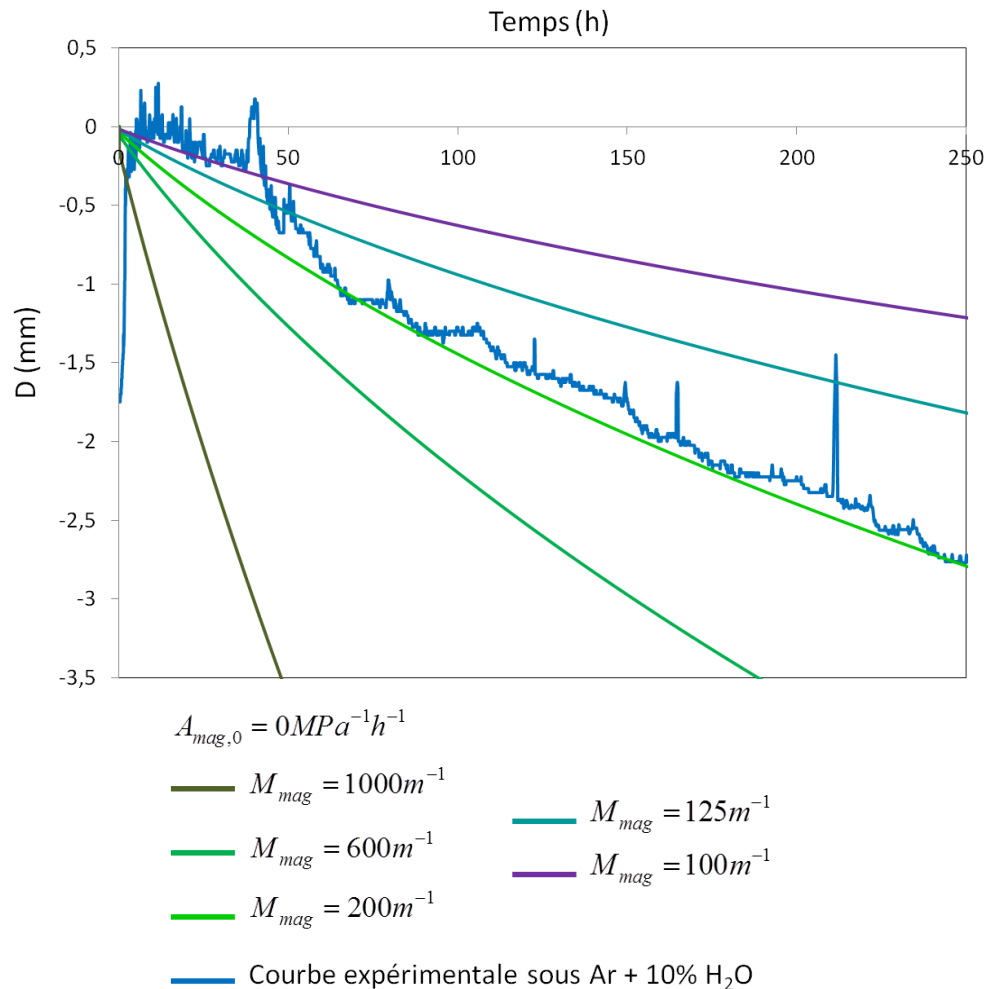


Figure 126 : comparaison entre les courbes expérimentales et numériques lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 en milieu Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O avec des paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  constants au cours du temps. Dans ce cas, la valeur de  $A_{mag,0}$  est supposée nulle. La seule variable est le paramètre de déformation de croissance  $M_{mag}$ .

Cependant, les Figures 113 et 114 du Chapitre 4 (partie 4.4.2.) montrent que la porosité de la couche de magnétite a été comme écrasée au cours de l'expérience de déflexion sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O. La couche de magnétite se présente elle-même sous la forme de lamelles compressées les unes au-dessus des autres. Cette morphologie d'endommagement particulière est probablement liée à une forme de fluage dans la magnétite, soumise à des contraintes de compression lors de sa croissance. Cette source de déformation (de type viscoplastique) dans la couche de magnétite ne peut être écartée de notre système. Aussi, pour prendre en compte artificiellement l'endommagement observé expérimentalement, nous nous placerons dans le cas de la première des deux hypothèses de simulations représentant l'allure globale des courbes de déflexion de manière satisfaisante, basée sur une composante importante du fluage de la magnétite. Ainsi, la constante  $A_{mag,0}$ , représentant plus globalement ici tous les phénomènes de relaxation des contraintes y compris l'endommagement) sera considérée comme non nulle, élevée (de l'ordre de  $A_{mag,0} = 2.10^8 MPa^{-1}h^{-1}$ ) et variable dans les simulations qui suivent.



Nous proposons de faire également varier les valeurs de  $M_{mag}$  au cours du temps, afin d'ajuster au mieux les deux courbes expérimentales et numériques. A partir de l'évolution des deux paramètres d'ajustement au cours du temps, il sera ensuite possible de retrouver l'influence précise de chaque phénomène (déformation de croissance ou forme de relaxation viscoplastique) sur la déflexion de la lame.

#### 5.7.1.2. Paramètres d'ajustement variables

La Figure 127 illustre la comparaison entre la courbe expérimentale de déflexion sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O et la modélisation de la couche triplex, avec de nouveaux paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  qui peuvent varier au cours du temps. Dans une première simulation le paramètre  $M_{mag}$  est gardé constant égal à  $1000 m^{-1}$  et  $A_{mag,0}$  varie au cours du temps.

Sur la Figure 127, la courbe de la simulation numérique évolue par paliers pour suivre au plus près l'allure de la courbe expérimentale. Les simulations effectuées ne cherchent en revanche pas à reproduire les pics de déflexion évoqués dans le Chapitre 4 (caractéristiques d'une relaxation brusque et irréversible).

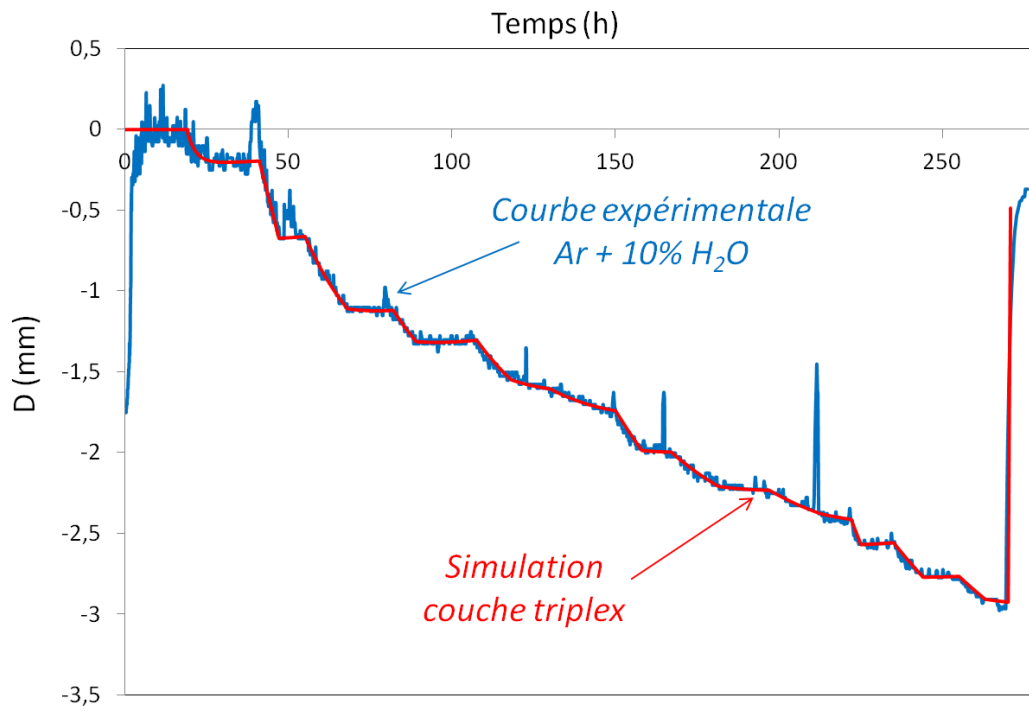


Figure 127 : comparaison entre les courbes expérimentales et numériques lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 en milieu Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O avec les paramètres d'ajustement suivants :  $M_{mag} = 1000 m^{-1}$  et  $A_{mag,0}$  variable.

La Figure 128 illustre l'évolution de  $A_{mag,0}$  au cours du temps, correspondant à la courbe numérique de la Figure 127. Elle indique que la constante de fluage est nulle au cours des premières heures de déflexion, puis la valeur de  $A_{mag,0}$  augmente jusqu'à  $8.10^{10} MPa^{-1}h^{-1}$  de 25 à 50 heures et diminue progressivement par paliers, jusqu'à plus de 250 heures.

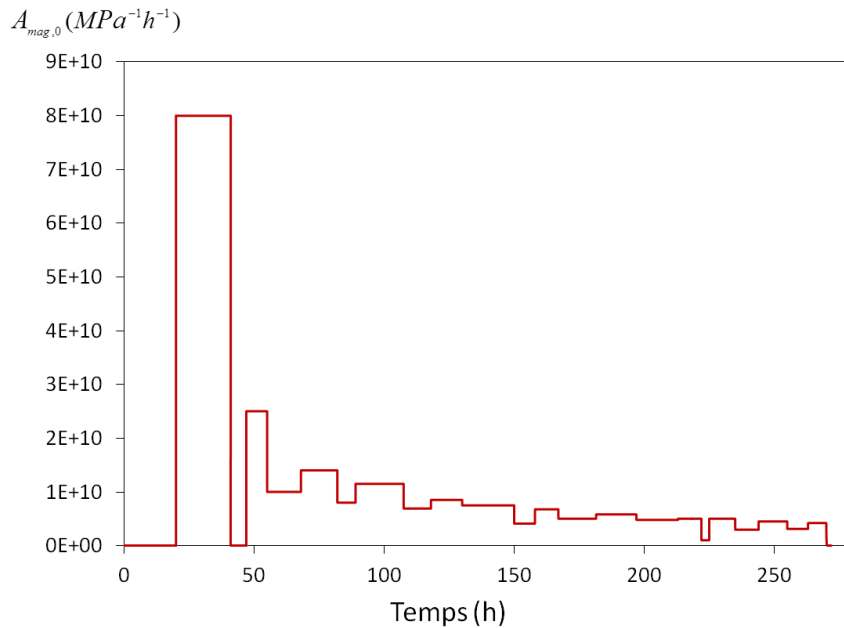


Figure 128 : évolution du paramètre d'ajustement  $A_{mag,0}$  ( $MPa^{-1}h^{-1}$ ) correspondant à la simulation numérique représentée sur la Figure 127.

Pour décrire plus justement le comportement en déformation du système, une loi d'endommagement devrait être ajoutée dans l'expression globale de la vitesse de déformation viscoplastique. Dans ce cas, celle-ci se décomposerait en deux parties distinctes :

$$\dot{\epsilon}_{mag}^{endommagement} = \dot{\epsilon}_{mag}^{fluage} + \dot{\epsilon}_{mag}^{fissuration} \quad \text{Équation 152}$$

Bien que la description du système dans la modélisation de la Figure 127 ne prenne pas en compte toutes les sources de relaxation des contraintes, ces résultats nous permettent de comprendre plus finement les phénomènes ayant lieu lors de la déflexion de la lame.

Au cours des premières heures, il y a compétition entre plusieurs phénomènes comme la fin de la relaxation des contraintes résiduelles, le début de la croissance de la couche et l'apparition d'un bruit de fond significatif (pics de déflexion de faible amplitude et en continu qui pourraient être assimilés à un phénomène de microfissuration). Le phénomène de relaxation viscoplastique (lié à un niveau élevé de contraintes de croissances) n'intervient donc pas encore dans la couche de magnétite. Après la phase « transitoire » d'une vingtaine d'heures au début de l'isotherme, il y a compétition entre 3 phénomènes : la croissance de la couche d'oxyde, la relaxation viscoplastique dans la couche par fluage et l'endommagement irréversible qui se traduit par des fissurations ou des décohésions de la couche d'oxyde.

Ainsi, d'après la Figure 127, le « schéma » suivant semble se répéter (après 25 heures d'oxydation) lors de la déflexion de la lame d'alliage T91 sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O :

Étape 1 : La couche d'oxyde croît de manière parabolique et elle induit progressivement des déformations de croissance dans la magnétite, ce qui fait fléchir la lame vers des valeurs de D négatives.

Etape 2 : L'accumulation de déformations de croissance dans la magnétite génère rapidement l'apparition de déformations viscoplastiques. La compétition entre les déformations de croissance et la relaxation par fluage dans la magnétite se traduit par la présence des paliers pendant lesquels  $D$  reste constant.

Etape 3 : Au bout d'une certaine durée, la relaxation par fluage ne suffit plus pour compenser l'énergie stockée dans la couche de magnétite lors de sa croissance. On peut supposer qu'il existe un seuil limite de relaxation par fluage dans la magnétite au-delà duquel la couche s'endommage macroscopiquement et de manière irréversible par fissuration ou décohésion. La transition entre les deux phénomènes se traduit par la présence des pics peu fréquents et d'amplitude très élevée sur la courbe de déflexion.

Etape 4 : Une fois la couche fissurée, la cinétique d'oxydation augmente alors brusquement du fait d'un contact direct entre le métal et l'environnement ou d'une décohésion en milieu de couche et d'une épaisseur de diffusion du fer plus faible. Le « poids » des déformations viscoplastiques devient alors à nouveau négligeable.

Ce schéma semble se reproduire continuellement tout au long de l'essai.

Le fait que  $A_{mag,0}$  diminue au cours du temps (Figure 128) traduit le fait que le « poids » de la relaxation par fluage diminue au cours du temps. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accumulation des différents endommagements irréversibles (fissures, décohésion de la couche) au cours du temps. En effet, une fissure macroscopique brusque traversant toute la couche relaxera bien plus facilement et rapidement les contraintes de croissance de la couche que le fluage dans la magnétite.

Il n'a pas été nécessaire de faire évoluer le paramètre  $M_{mag}$  lors de cet ajustement. Cela signifie que la déformation de croissance est bien représentée par un régime stable, avec une vitesse de déformation proportionnelle à la vitesse de croissance, ce qui semble être une hypothèse raisonnable.

L'ajustement des paramètres  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  dans la modélisation numérique a permis de mieux appréhender l'influence des différentes sources de déformations qui apparaissent lors de la déflexion de la lame d'alliage T91 sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O à 550°C. Il est important d'insister sur le fait que l'ajustement de  $A_{mag,0}$  permet uniquement de traduire et visualiser la contribution du phénomène d'endommagement de la couche au cours de la déflexion. Ainsi, la variation de  $A_{mag,0}$  n'est qu'apparente et ne traduit pas de notre point de vue une évolution du mécanisme de fluage de la couche.

#### 5.7.2. Comparaison avec les essais sous Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et sous CO<sub>2</sub>

La même démarche que celle illustrée sur la Figure 127 a été effectuée en comparant les essais de déflexion réalisés sous Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et sous CO<sub>2</sub> à la modélisation numérique d'une couche triplex. Les paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  sont variables et du même ordre de grandeur que pour la simulation sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O.

Les données cinétiques issues des résultats du Chapitre 4 sont rappelées dans les Tableau 17 et Tableau 19. Les cinétiques de croissance des couches d'oxyde seront supposées égales sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O, sous Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et sous CO<sub>2</sub>.

La Figure 129 illustre les résultats obtenus après ajustement des paramètres  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  au cours du temps pour les essais sous Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et sous CO<sub>2</sub>. La comparaison des Figure 127 et Figure 129 permet de constater que la simulation numérique reproduit systématiquement l'allure de la courbe expérimentale de la même manière : c'est globalement une alternance de droites à pentes négatives et paliers de déflexion (quelques exceptions sur la Figure 129 où la pente peut être localement positive). Ce schéma traduit, comme pour l'exemple précédent sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O, la compétition continue entre les trois phénomènes ayant une influence majeure sur la courbure de la lame : les déformations de croissance, la relaxation viscoplastique dans la magnétite et l'endommagement macroscopique de la couche.

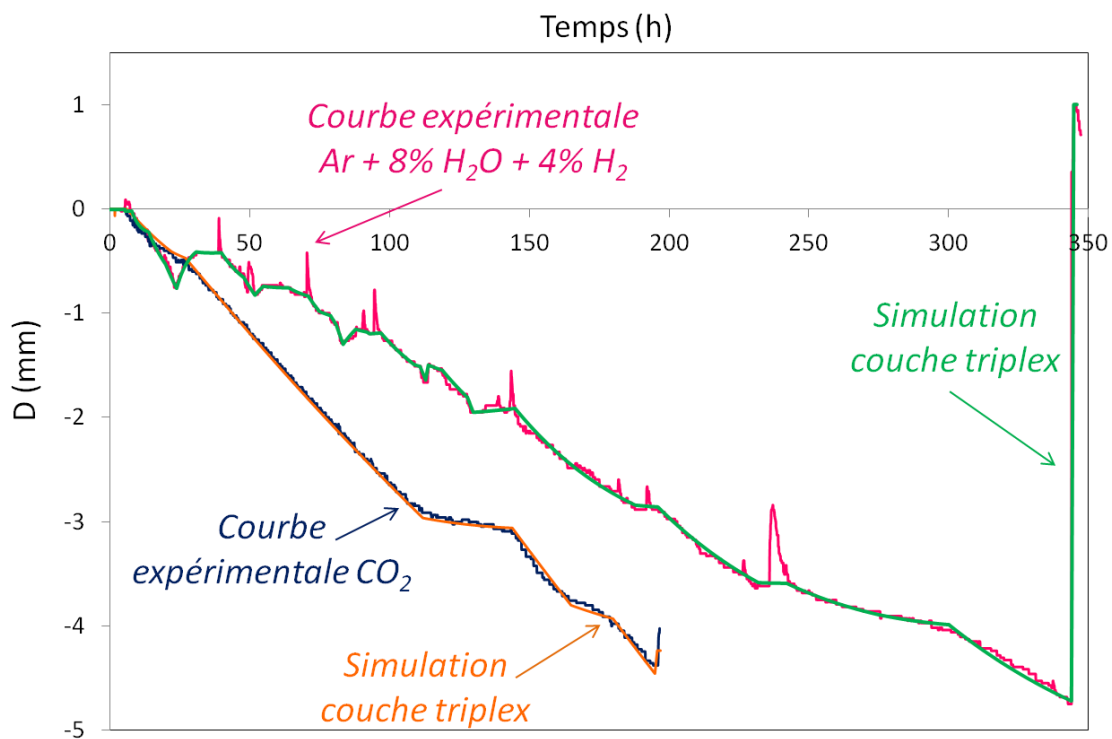


Figure 129 : Comparaison entre les courbes expérimentales et numériques lors de la déflexion d'une lame d'alliage T91 en milieu Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> et sous CO<sub>2</sub> avec les paramètres d'ajustement suivants :  $M_{mag} = 1000 \text{ m}^{-1}$  et  $A_{mag,0}$  variable.

Les Figure 130 et Figure 131 illustrent l'évolution des paramètres  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  au cours du temps pour les trois simulations numériques des Figure 127 et Figure 129.

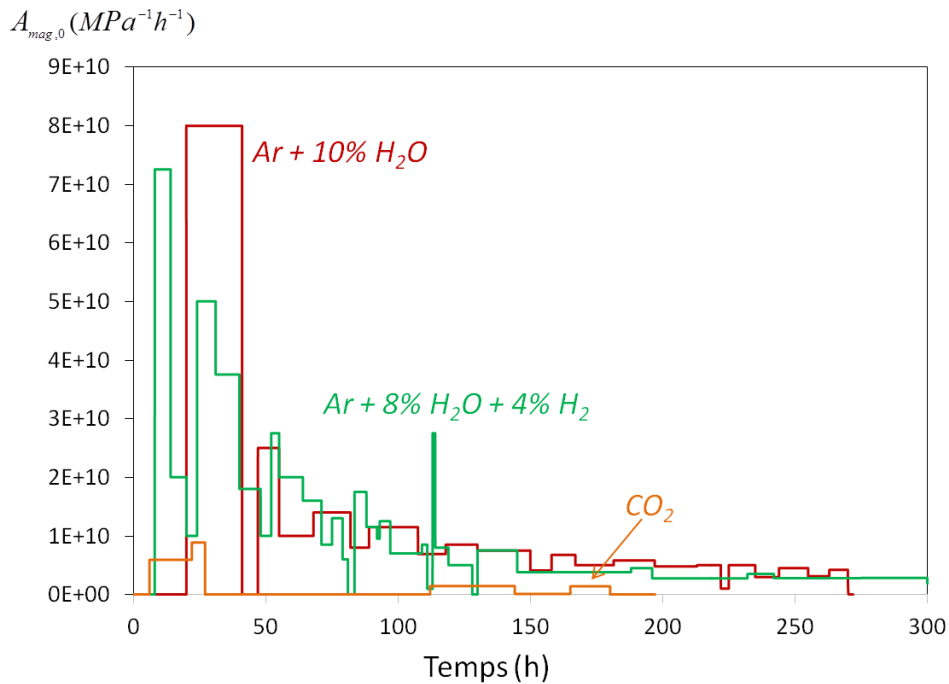


Figure 130 : Evolution du paramètre d'ajustement  $A_{mag,0}$  entre les simulations numériques des 3 essais de déflexion : sous Ar + 10%vol.  $H_2O$  (en rouge), sous Ar + 8%vol.  $H_2O$  + 4%vol.  $H_2$  (en vert) et sous  $CO_2$  (en orange).

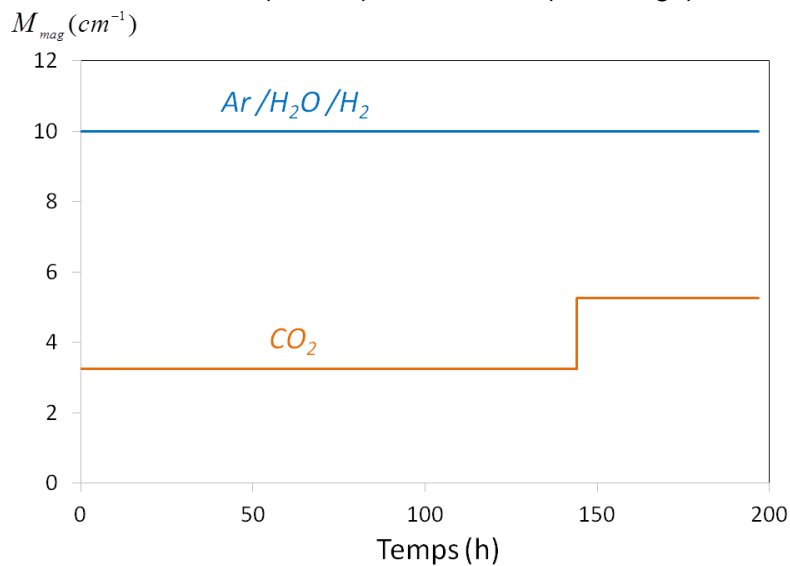


Figure 131 : Evolution du paramètre d'ajustement  $M_{mag}$  entre les simulations numériques des 3 essais de déflexion : sous Ar + 10%vol.  $H_2O$  et sous Ar + 8%vol.  $H_2O$  + 4%vol.  $H_2$  (en bleu) et sous  $CO_2$  (en orange).

Sur la Figure 130, l'ordre de grandeur de la constante de fluage  $A_{mag,0}$  est identique entre les essais sous Ar + 10%vol.  $H_2O$  et Ar + 8%vol.  $H_2O$  + 4%vol.  $H_2$ . Cependant, le paramètre  $A_{mag,0}$  fluctue davantage sous Ar + 8%vol.  $H_2O$  + 4%vol.  $H_2$  que sous Ar + 10%vol.  $H_2O$ . Nous rappelons que les variations de  $A_{mag,0}$  traduisent en fait la contribution du phénomène de relaxation par endommagement, en plus de la relaxation par fluage dans la couche. Ceci

suggère alors que l'endommagement macroscopique doit être plus fréquent et marqué sous Ar + 8%vol. H<sub>2</sub>O + 4%vol. H<sub>2</sub> que sous Ar + 10%vol. H<sub>2</sub>O.

La teneur en hydrogène semble avoir une influence sur la fragilisation de la couche de magnétite, d'où l'apparition plus fréquente de signes d'endommagement. En revanche, le paramètre de croissance  $M_{mag}$  reste constant au cours du temps et est identique entre les deux simulations sous Ar/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, comme le montre la Figure 131.

Les Figure 130 et Figure 131 permettent de comparer l'évolution des paramètres de la simulation entre les différentes atmosphères : gaz humide (Ar/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>) ou CO<sub>2</sub>. D'après la Figure 130, le paramètre de fluage  $A_{mag,0}$  est deux fois plus faible sous CO<sub>2</sub> que sous gaz humide. La valeur de  $A_{mag,0}$  est même nulle de 30 à 145 heures. Cela traduit le fait qu'il y a peu de relaxation par fluage et peu d'endommagement lors de la déflexion de l'alliage T91 sous CO<sub>2</sub>. De plus, la Figure 131 révèle que  $M_{mag}$  est nettement plus faible (égale à 300 m<sup>-1</sup>) sous CO<sub>2</sub> que sous gaz humide et que sa valeur croît au court du temps (jusqu'à 500 m<sup>-1</sup>). Sur la Figure 129, l'alternance de droites à pentes négatives et paliers n'apparaît que tardivement (au-delà de 145 h de déflexion). La valeur de  $A_{mag,0}$  augmente uniquement dès que  $M_{mag}$  atteint une certaine valeur.

D'après les résultats des Figure 129, Figure 130 et Figure 131, le comportement en déformation s'avère être complètement différent entre les atmosphères gaz humide et CO<sub>2</sub>. Les sources de déformations sont identiques mais leurs « poids » diffèrent d'un environnement à l'autre : la compétition entre les déformations de croissance, la relaxation et l'endommagement sont nettement plus marqués sous gaz humide que sous CO<sub>2</sub>. Il serait intéressant de pouvoir étudier cette différence entre les deux environnements de manière plus détaillée.

### 5.7.3. Conclusions des comparaisons simulations/expériences

La comparaison entre les résultats des simulations et des expériences (Figure 127 et Figure 129) permet de confirmer l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement de la lame en déflexion :

- Pour une cinétique de croissance de la couche d'oxyde identique (même valeur de  $k_p$  pour les trois environnements), la nature de l'atmosphère oxydante (gaz humide ou CO<sub>2</sub>) et la présence d'hydrogène dans le milieu humide semblent avoir un impact sur le comportement en déformation lors d'un essai de déflexion.

En effet, l'endommagement de la lame paraît plus significatif lors des essais sous gaz humide que sous CO<sub>2</sub>. Bien que la présence d'hydrogène (4%vol.) ne modifie pas la cinétique globale de croissance de la couche (ce qui confirme les résultats du Chapitre 2), elle diminue la relaxation par fluage dans la magnétite et accélère la relaxation par endommagement brusque et macroscopique.

- Le paramètre de croissance  $M_{mag}$  doit être suffisamment élevé ( $M_{mag} \geq 500 m^{-1}$ ) pour qu'il y ait compétition entre les déformations de croissance et la relaxation viscoplastique dans la couche de magnétite.

## 5.8. Conclusions de l'approche numérique

L'approche numérique décrite dans ce chapitre s'avère être fondamentale pour permettre une compréhension accrue du comportement en déformation lors de la déflexion d'une lame métallique en milieu oxydant.

A l'issue de la comparaison avec les résultats du Chapitre 4, les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

1. Dans notre cas, la modélisation d'un système multicouche (duplex ou triplex) avec des paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  variables décrit plus justement le comportement en déformation du système métal/oxyde de notre étude que la modélisation d'un système monocouche.
2. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation numérique confirme l'importance du « poids » des différentes sources de déformation sur le comportement de la lame : les déformations de croissance, le phénomène de fluage viscoplastique dans la couche de magnétite et l'endommagement macroscopique sont les phénomènes principaux agissant sur la courbure de la lame.
3. L'atmosphère oxydante (gaz humide ou  $CO_2$ ) et la teneur en hydrogène dans le milieu semblent avoir une légère influence sur le comportement en déformation de la couche d'oxyde. Les signes d'endommagement de la couche sont un peu plus marqués sous gaz humide que sous  $CO_2$  et ils sont plus fréquents sous  $Ar/H_2O/H_2$  que sous  $Ar/H_2O$ .

La simulation de la croissance d'une monocouche d'oxyde sur un substrat métallique a déjà été largement traitée dans la littérature (Chapitre 1), selon différentes approches, sur des systèmes ayant un comportement élastique ou viscoplastique [HUNT02] [MAHA12] [RUAN13] [PANI08]. Ce travail a permis de compléter les données de la littérature en proposant de modéliser la croissance d'une multicouche d'oxyde (duplex ou triplex) lors de la déflexion d'une lame métallique, en supposant un comportement viscoplastique du système métal/multicouche. Ce modèle pourrait d'ailleurs être comparé à d'autres essais expérimentaux, liés à différents types de mécanismes d'oxydation, afin de mettre en parallèle les mécanismes d'oxydation et leurs sources de déformation principales.

Toutefois, le modèle numérique proposé dans cette étude pourrait être amélioré. Il pourrait prendre en compte les déformations thermiques qui peuvent apparaître entre le métal et le film protecteur lors de la rampe [HUNT07]. De plus, il a été montré dans la partie 4.4.1. du

Chapitre 4 que le coefficient de dilatation thermique du film protecteur  $\alpha_f (K^{-1})$  n'est pas identique pour chaque essai réalisé. La valeur de la déformation thermique dans le film protecteur peut donc également varier d'un essai à l'autre. La vapeur d'eau dans le gaz vecteur a été injectée au cours de la rampe (entre 225 et 310°C selon les essais). En conséquence, la formation de nodules d'oxydes a pu commencer lors de la montée en température. Ces nodules pourraient éventuellement générer des déformations de croissance dans la couche d'oxyde.

Ensuite, d'après les résultats des essais réalisés en thermobalance (Chapitre 2), la cinétique de croissance de la couche d'oxyde n'apparaît être purement parabolique qu'après plusieurs heures (voir dizaines d'heures) après le début de l'introduction d'humidité dans le gaz vecteur. Aussi, pour modéliser au mieux l'influence des déformations de croissance dans la couche d'oxyde (qui se limitent à la couche de magnétite, d'après l'Hypothèse 1), la cinétique de croissance des nodules devrait être prise en compte.

Enfin, les phénomènes d'endommagement observés expérimentalement et ayant lieu lors de l'isotherme devraient être représentés plus justement. Pour cela, une loi d'endommagement devrait être ajoutée dans l'expression globale de la vitesse de déformation viscoplastique. L'origine des deux paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  reste à définir, en prenant en compte la loi d'endommagement et les paramètres microstructuraux intervenant lors de la croissance de l'oxyde.



## Conclusion Générale et Perspectives

---

Les aciers Fe-9Cr étant envisagés comme matériaux de circuits et comme tubes des échangeurs et des générateurs de vapeur pour le prototype de Réacteur Rapide au sodium (RNR-Na) ASTRID, l'objectif de cette étude était d'étudier le comportement en oxydation de l'alliage industriel T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C. Cette étude comprenait deux principaux volets : d'une part, l'étude de la cinétique de croissance et de la morphologie de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C et d'autre part, l'étude des mécanismes d'endommagement et d'écaillage de la couche d'oxyde formée.

Dans le premier volet de cette étude (Chapitre 2), deux séries d'**essais d'oxydation** de l'alliage T91 ont été réalisées à 550°C : en milieu vapeur d'eau pure et sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, avec différentes teneurs en hydrogène et vapeur d'eau. Quel que soit l'essai d'oxydation en milieu vapeur d'eau, la couche externe est une couche de **magnétite** et la couche interne est un **spinelle Fe-Cr**, de stœchiométrie **Fe<sub>2,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>O<sub>4</sub>**. Une couche d'**hématite** est présente en surface pour les essais réalisés en milieu vapeur d'eau pure. Le rapport d'épaisseur de la magnétite sur celle du spinelle Fe-Cr est **constant**, il est de 0,95 en milieu vapeur d'eau pure et 1,5 en milieu Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

La **cinétique de croissance** de la couche d'oxyde a été déterminée pour l'ensemble des essais réalisés. Elle est de type parabolique même si un transitoire linéaire est visible sur les essais sous Ar/D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> effectués en thermobalance. Dans la gamme de pressions partielles en oxygène étudiée (de 5.10<sup>-25</sup> bar à 5.10<sup>-5</sup> bar), les pressions partielles en oxygène, hydrogène et vapeur d'eau semblent avoir **peu d'influence** sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde à 550°C.

Par une simulation basée sur une résolution analytique, nous avons démontré que le modèle de l'espace disponible proposé dans la littérature permet de représenter quantitativement les résultats expérimentaux (cinétique, proportion des phases) lors de la croissance d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite. Le bon accord entre les cinétiques simulées et les cinétiques expérimentales permet d'une part de confirmer le mécanisme d'oxydation de l'acier T91 en environnement vapeur d'eau : la cinétique de croissance de la couche d'oxyde spinelle Fe-Cr/magnétite est contrôlée par la diffusion du fer et le spinelle Fe-Cr croît dans le volume de T91 consommé. Il permet, d'autre part, de prédire la cinétique d'oxydation de l'acier T91 pour différentes pressions partielles en oxygène, à différentes températures et pour de longues durées d'oxydation car un régime stationnaire est atteint.

Par ailleurs, la **présence d'hydrogène** (ou deutérium) détectée à l'interface métal/oxyde côté métal laisse supposer que l'espèce oxydante diffuse dans toute la couche d'oxyde et jusque dans le métal via des court-circuits préférentiels de diffusion sous forme H<sub>2</sub>O ou HO<sup>·</sup>.

Le deuxième volet de cette étude était consacré à l'étude de l'**endommagement** de la couche d'oxyde lors de sa croissance en milieu vapeur d'eau pure à 557°C (Chapitre 3). La rupture de la couche d'oxyde par **cloquage puis écaillage** a systématiquement lieu au sein de la couche de **magnétite**. L'analyse de la nature de l'oxyde en fond de cloque a permis de déterminer la température à laquelle l'écaillage a eu lieu. Si la température est supérieure à 400°C alors une couche d'hématite se forme en fond de cratère. Si elle est comprise entre 200°C et 400°C, alors une couche de maghémite peut apparaître en fond de cratère.

Les pores observés au sein de la couche de magnétite apparaissant être des sites d'initiation du phénomène de cloquage et de décohésion de la couche. Aussi, un modèle s'appuyant sur les travaux de Maruyama *et al* et en cohérence avec le modèle cinétique est proposé pour anticiper le lieu de formation des pores. Il considère que la formation de pores est due à

une accumulation de lacunes de fer et que cette accumulation se produit là où la **divergence du flux de lacunes de fer** (et donc de fer) atteint un extremum. Les résultats du modèle montrent que le lieu de formation des pores est situé au premier tiers de la couche de magnétite (proche de l'interface spinelle Fe-Cr / magnétite). La prévision du modèle est en très bon accord avec l'expérience pour de nombreuses durées d'oxydation. Ce modèle, dont les données d'entrées sont la pression partielle en oxygène dans l'environnement et la température, pourrait donc permettre de prédire le lieu de l'endommagement de la couche d'oxyde pour d'autres conditions expérimentales que celles de cette étude.

Pour évaluer les contraintes présentes au sein de la couche d'oxyde, des essais de **déflexion d'une lame mince asymétrique** d'alliage T91 ont été réalisés sous différents environnements oxydants à 550°C (Chapitre 4). A partir de la mesure de la courbure de la lame à chaque instant, il est possible d'évaluer les différentes contraintes qui agissent sur le système métal/oxyde. La méthode de déflexion a déjà été utilisée dans diverses études de la littérature pour l'étude de différents systèmes métal/monocouche d'oxyde. Nous apportons par l'étude de l'alliage T91 des résultats originaux à la fois sous atmosphère humide et sur un système métal/oxyde multicouches.

Les caractérisations des couches formées sur les lames après les essais de déflexion ont montré que la nature et la cinétique de croissance de couches est inchangée lors des essais de déflexion par rapport à un essai d'oxydation classique. En revanche la morphologie de la couche semble affectée sous l'effet des contraintes engendrées par les déformations liées à la déflexion.

De plus, les résultats des essais de déflexions ont montré que lors de la **montée en température**, des contraintes d'origine thermique (entre le métal et le film protecteur) et la relaxation de contraintes résiduelles (induites lors de la préparation des lames) peuvent avoir une influence de premier ordre sur la courbure de la lame. En **isotherme**, les essais de déflexion réalisés en milieu humide sous Ar/H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>) et sous CO<sub>2</sub> ont mis en évidence la présence de **contraintes de croissance en compression** de l'ordre de -150 MPa, lors de la formation d'une couche triplex sur une lame d'alliage T91. Elles sont en revanche négligeables lors de la formation d'une couche d'oxyde (type corindon) de quelques centaines de nanomètres sur une lame oxydée sous air synthétique. Il est possible que l'**oxydation interne** et le phénomène de **carburation** puissent être des sources supplémentaires de déformation, induisant des contraintes de compression dans le métal. Les différentes formes de **relaxation** des contraintes, viscoplasticité de la couche et signes d'endommagement macroscopique (fissuration), ont pu être détectées et quantifiées. Par ailleurs, la comparaison entre des essais sous Ar/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> et sous Ar/H<sub>2</sub>O permet de suggérer que la présence d'**hydrogène** favorise la fragilisation de la couche d'oxyde. Il a été montré que lors du **refroidissement**, des contraintes d'origine **thermiques** (de l'ordre de 20 à 150MPa) induisent des contraintes de tension dans la couche d'oxyde triplex formée en isotherme.

Une approche **numérique** a ainsi été développée pour analyser les essais de déflexion en prenant en compte les phénomènes de relaxation par fluage et le caractère multi-strates de la couche d'oxyde (Chapitre 5). Elle apparaît ainsi complémentaire à celles existantes dans la littérature, généralement restreintes à des systèmes où l'oxyde est de type mono-couche. Il a été montré que la modélisation d'un système **multicouche** (duplex ou triplex) avec des paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  (paramètre de fluage) et  $M_{mag}$  (paramètre de croissance)

**variables** décrit plus justement le comportement en déformation dans le système métal/oxyde que la modélisation d'un système monocouche.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation a confirmé l'importance du « poids » des principales sources de déformation sur le comportement de la lame : les contraintes de **croissance**, le phénomène de **fluage** viscoplastique dans la couche de magnétite et l'**endommagement** macroscopique. Le comportement en déformation de la couche d'oxyde semble globalement similaire, quelle que soit l'atmosphère oxydante (gaz humide ou CO<sub>2</sub>) menant au même mécanisme d'oxydation et la teneur en hydrogène dans le milieu. Le modèle ainsi développé peut s'adapter à tout type de couche d'oxyde duplex ou triplex. Il permet de quantifier les déformations induites par l'essai d'oxydation dans le système métal/oxyde lorsque toutes les lois de comportement sont connues ou alors d'identifier les sources de déformation prépondérantes lors de l'essai, lorsque des données de lois de comportement sont manquantes. L'intérêt de ce modèle est par ailleurs de permettre l'interprétation des essais de déflexion et d'apporter une meilleure compréhension des sources de déformation apparaissant au cours de l'oxydation selon le mécanisme d'oxydation de l'alliage.

A l'issu de ces travaux, plusieurs études supplémentaires peuvent être proposées.

Nous avons montré la nécessité de prendre en compte la couche d'hématite lors de la simulation d'une couche triplex mais les informations disponibles actuellement dans la littérature ne sont pas suffisantes pour décrire correctement la diffusion du fer dans l'hématite. Il serait alors intéressant de prendre en compte la diffusion des cations par les joints de grains, a priori plus rapide que par le réseau.

Des essais d'oxydation à 550°C sous H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O ont été initiés, afin d'identifier les interfaces de croissance de chacune des couches d'oxydes et de confirmer l'hypothèse selon laquelle la couche de magnétite croît par réduction de l'hématite, à l'interface magnétite/hématite. Ces travaux n'ont pas encore aboutis mais semblent prometteurs.

De plus, le modèle proposé pour identifier le lieu de formation des pores dans la couche d'oxyde (Chapitre 3) est fondé sur le calcul d'un flux instantané, dans une couche d'oxyde duplex. Pour enrichir quantitativement ce modèle, il faudrait pouvoir intégrer numériquement les flux de fer et lacunes de fer dans le temps à travers toute la couche d'oxyde. Comme dans les perspectives du modèle cinétique, la présence de la couche d'hématite en surface pourrait également être prise en compte dans le calcul de la divergence du flux de fer en fonction de la position dans la couche d'oxyde. Il est possible que la diffusion des espèces dans la couche d'hématite ait une influence sur le lieu d'accumulation des pores dans la magnétite.

Une étude plus approfondie des différences de comportement en déflexion de la lame oxydée sous gaz humide et sous CO<sub>2</sub> pourrait être proposée (Chapitre 4). Plusieurs cycles de déflexion pourraient être effectués, afin de s'affranchir de certains phénomènes ayant lieu lors de la première rampe en température, comme la relaxation des contraintes résiduelles dues à la préparation des lames. Le couplage entre la technique de déflexion et l'émission acoustique pourrait être un bon moyen de confirmer les différentes formes d'endommagement de la couche d'oxyde observées sur l'ensemble des essais en milieu Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (et correspondant aux pics d'amplitude et de fréquence plus ou moins marqués).

Par ailleurs, le modèle numérique proposé dans cette étude (Chapitre 5) pourrait être dans un premier temps comparé à d'autres essais expérimentaux liés à différents types de mécanismes d'oxydation afin de mettre en parallèle les mécanismes d'oxydation et leurs sources de déformation principales. En second lieu, il pourrait être amélioré en tenant

## Conclusion

compte de l'ensemble des phénomènes ayant une influence sur la courbure de la lame pendant la rampe thermique (cinétique de croissance des nodules d'oxyde, contraintes thermiques entre le métal et le film protecteur, contraintes résiduelles). Les phénomènes d'endommagement observés expérimentalement et ayant lieu lors de l'isotherme devraient être représentés plus justement. Pour cela, une loi d'endommagement devrait être ajoutée dans l'expression globale de la vitesse de déformation viscoplastique. L'origine des deux paramètres d'ajustement  $A_{mag,0}$  et  $M_{mag}$  reste à définir, en prenant en compte la loi d'endommagement et les paramètres microstructuraux intervenant lors de la croissance de l'oxyde.

Une fois les sources de déformation identifiées et quantifiées, il serait intéressant de proposer un modèle complet (nécessité d'un calcul par éléments finis) prenant en compte à la fois :

- la cinétique de croissance de la couche d'oxyde triplex formée lors de l'oxydation d'un alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C ;
- le lieu d'accumulation des lacunes donc le lieu de formation des pores dans la couche de magnétite ;
- l'influence de chacune des principales sources de déformation : déformations de croissance, relaxation par fluage et endommagement par fissuration lors de la croissance d'une couche d'oxyde en température ;

Ce modèle permettrait de prédire au mieux la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur de longues durées en service, connaissant l'influence des écaillages successifs de la couche externe sur la croissance de la couche.



# Références

---

- [ALLA74]** S.J. Allan, J.F. Norton, L.A. Popple, A survey of the oxidation behaviour of stainless steels in CO<sub>2</sub> environments, D.R. Holmes, R.B. Hill, L.M. Wyatt, editors, B.N.E.S. International Conference on corrosion of steels in CO<sub>2</sub>, pp.284-297, 1974.
- [AMAM01]** B. Amami, M. Addou, C. Monty, Selfdiffusion and Point Defects in Iron Oxides: FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Defect and Diffusion Forum, vols. 194-199, pp.1051-1056, 2001.
- [ANGE08]** M.G. Angell, S.K. Lister et A. Rudge, The effect of steam pressure on the oxidation behaviour of annealed 9Cr 1Mo boiler tubing materials, 15th International Conference on Properties of water and steam. 2008. Düsseldorf.
- [ARMI78]** J. Armitt, R. Holmes, M.I. Manning, D.B. Meadowcroft, E. Metcalfe, The spalling of steam-grown oxide from superheater and reheater tube steels, FP-686 Technical planning study 76-655 Final Report, Fev 1978.
- [ASTM99]** ASTM Standard A387. Specification for Pressure Vesel Plates, Alloy Steel, chromium-molybdenum. ASTM International, PA, 1999.
- [ATKI82]** A. Atkinson, A theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys, Corrosion Science, vol. 22(2), pp.87-102, 1982.
- [ATKI83]** A. Atkinson, M.L. O'Dwyer, R.I. Taylor, Fe diffusion in magnetite crystals at 500°C and its relevance to xidation of iron, Journal of Material Science, vol.18, p.2371-2379, 1983.
- [ATKI85]** A. Atkinson, R.I. Taylor, Diffusion of <sup>55</sup>Fe in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, Journal of Physics and chemistry of solids, vol. 46(4), pp.469-475, 1985.
- [ATKI88]** A. Atkinson et D.W. Smart, Journal of Electrochemical Society, 135: p. 2886, 1988.
- [BACK86]** M. Backhaus-Ricoult, R. Dieckmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., vol.90, p.690, 1986.
- [BARB08]** P. Barberis, V. Rebeyrolle, J.J. Vermoyal, V. Chabretou, J.P. Vassault, Casta Diva® : Experiments and modeling of oxide-induced deformation in nuclear components, Journal of ASTM International, vol.5, N°5, 2008.
- [BARI89]** Barin, Thermochemical data of pure substances, VCH Verlogs Gesellschaft, Weinheim, 1989.
- [BERN87]** H.L. Bernstein, A model for the oxide growth stress and its effect on the creep of metals, Metallurgical Transactions A, vol. 18A, p.975-986, 1987.
- [BERT06]** N. Bertrand, Préviation de la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : Etude des mécanismes d'oxydation du fer à basse temperature et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2006.
- [BIGN72]** G.J. Bignold, R. Garnsey et G.M.W. Mann, Corrosion Science, 12: p. 325, 1972.
- [BOLL70]** W. Bollmann, Crystal defects and crystalline interfaces, Springer Verlag, New York, 1970.
- [BOUH12]** S. Bouhieda, Etude des premiers instants d'oxydation d'un acier ferrite-martensitique Fe-12Cr dans le CO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Mines de St Etienne, 2012.
- [BRAC91]** J.C. Brachet, Alliages martensitiques 9Cr-1Mo : effets de l'addition de l'azote, du niobium et du vanadium sur la microstructure, les transformations de phase et les propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1991.

- [BRAD49]** W.N. Bradshaw, S.G. Clarke, *Journal of the Electrodepositors, Technical Society*, 1949.
- [BREN49]** A. Brenner, S. Senderoff, Calculation of stress in electrodeposits from the curvature of a plated strip, the *Journal of Research of NIST*, Issue 2, p. 105, fev. 1949.
- [BRUC65]** A. Brückman, J. Romanski, *Corrosion Science*, 5: p. 185-191, 1965.
- [BRUC67]** A. Brückman, *Corrosion Science*, 7: p. 51-59, 1967.
- [BRUC72]** A. Brückman, R. Emmerich, and S. Mrowec, *Oxidation of Metals*, 5(2): p. 137, 1972.
- [BUSS08]** V. Busser et al., Modelling of corrosion induced stresses during Zircaloy-4 oxidation in air, *Materials Science Forum*, vols. 595-598, pp.419-427, 2008.
- [CAST66]** J.E. Castle, H.G. Masterson, *Corrosion Science*, 6: p. 93, 1966.
- [CATL88]** C.R.A. Catlow, *J. Am. Ceram. Soc.* , 71[1] (1988) 42-49.
- [CHAN72]** R.H. Chang, J.B. Wagner, Direct-current conductivity and iron tracer diffusion in hematite at high temperatures, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 55, 4, pp. 211-213, 1972.
- [CHIV04]** J. Chivot, *Thermodynamique des produits de corrosion*, Collection Sciences et Techniques, ANDRA, 2004.
- [CHOW12]** S.R. Chowdhury, E. K. Yanful, A.R. Pratt, Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 235-236, pp. 246-256, 2012.
- [CLAR03]** D.R. Clarke, The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide, in *Acta Materialia* , pp1-15, 2003.
- [CORY87]** N. J. Cory and T.M. Herrington, Kinetics of Oxidation of Ferrous Alloys by Super-Heated Steam, *Oxidation of Metals*, 28(5/6): p. 237-258, 1987.
- [CORY88]** N.J. Cory et T.M. Herrington, *Oxidation of Metals*, 29(1/2): p. 135, 1988.
- [COX72]** M.G.C.Cox, B.McEnaney, V.D.Scott, *Phil.Mag*, Vol 26, p.839, 1972.
- [COX75]** M.G. C. Cox, B. McEnaney, V.D. Scott, Kinetics of initial oxide-growth on Fe-Cr alloys and role of vacancies in film breakdown, *Philosophical Magazine*, vol.31(2), pp. 331-338, 1975.
- [CROU90]** A.G. Crouch et J. Robertson, Creep and oxygen diffusion in magnetite, *Acta. metall. Mater*, vol. 38, n°12, pp. 2567-2572, 1990.
- [DANK50]** D.D. Dankov, PP.V. Churaev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR73*, vol. 1221, 1950.
- [DION11]** E. Dion, Effet de la pression sur le phénomène de cloquage des films minces, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2011.
- [DONC05]** A. Donchev, H. Fietzek, V. Kolarik, D. Rensch et M. Schütze, The effect of water vapor in increasing growth stresses in the oxide scale on martensitic steam, *Materials at high temperatures*, vol. 22(1/2), pp.139-146, 2005.
- [DOUG69]** D.L. Douglas, The role of oxide plasticity on the oxidation behavior of metals: a Review, *Oxidation of metals*, vol.1, n°1, 1969.
- [DUBU09]** P. Dubuisson, Fiche d'Actions TEMAS, accord tripartite CEA-EDF-AREVA NP, 2009.
- [EGGE05]** G. Eggeler et A. Dlouhy, Boron segregation and creep in ultra-fine grained tempered martensitic ferritic steels, *Zeitschrift Metallkunde*, vol.7, 743-748, 2005.



- [EHLE06]** J. Ehlers et al., Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments, *Corrosion Science*, 48(11): p. 3428, 2006.
- [ELHA11]** N. El Hassan, L. Martinelli, K. Guillot, C. Desgranges, Oxidation mechanism of Fe-Cr steel : comparison between steam/hydrogen environments and liquid lead-bismuth alloy, *présentation orale*, Eurocorr11.
- [ENNI07]** P.J. Ennis, W.J. Quadackers, Implication of steam oxidation for the service life of high-strength martensitic steel components in high-temperature plant, *Int. Journal of pressure vessels and piping*, vol 84, pp. 82-87, 2007.
- [ERIC70a]** T. Ericsson, Stratified oxides scale growing on two Cr-Ni steels oxidized in high-pressure steam at 800°C, *Oxidation of Metals*, 2(2): p. 173-205, 1970.
- [ERIC70b]** T. Ericsson, A study of the Cr-depleted surface layers formed on four Cr-Ni steels during oxidation in steam at 600°C and 800°C, *Oxidation of Metals*, 2: p. 401-417, 1970.
- [ESSU08]** E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hansel et W. J. Quadackers, The effect of water vapor on selective oxidation of Fe-Cr alloys, *Oxidation of Metals*, vol.69(3-4), pp.143–162, 2008.
- [EVAN45]** U. R. Evans, The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals, *Transactions of the Faraday Society*, vol. 41(7), pp.365–374, 1945.
- [EVAN48]** U.R. Evans, *An introduction to Metallic Corrosion*, 1948.
- [EVAN83]** H.E. Evans, The role of oxide grain boundaries in the development of growth stresses during oxidation, *Corrosion Science*, vol. 23(5), p. 495, 1983.
- [EVAN90]** A. Evans, M. Ruhle, B. Dalglish, M. Charalambides, *J. Mater. Sci. and Eng.*, vol. A126, pp. 53-64, 1990.
- [EVAN95]** H.E. Evans, Stress effect in high temperature oxidation of metals, *Int. Mat. Reviews*, vol. 40, N°1, 1995.
- [EVAN97]** H.E. Evans, M.P. Taylor, Creep relaxation and the spallation of oxide layers, *Surface and coatings Tech.*, vol. 94-95, pp. 27-33, 1997.
- [EVAN05]** H.E. Evans, Spallation models and their relevance to steam grown oxides, *Mat. At high Temperature*, vol. 22, N° ½, pp. 155-166, 2005.
- [EVIN12]** H. Evin, Low Cr alloys with an improved high temperature corrosion resistance, *Thèse de doctorat*, Université de Bourgogne, 2010.
- [FABR11]** G. Fabre, V. Guipont et al, Etude par choc laser de l'adhérence de barrières thermiques aéronautiques, *FFM, Matériaux 2010*, 2011.
- [FARI97]** DL.A. de Faria, S. Venancio Silva, M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 28, pp. 873-878, 1997.
- [FAVE10]** J. Favergeon, D. Brancherie, Aspect mécanique des systèmes métal/oxyde, *Corrosion et protection des matériaux à haute température*, Ecole thématique, Porquerolles 2010.
- [FAVE11]** J. Favergeon, L. Li, D. Brancherie, JM. Roelandt, Modélisation numérique de l'endommagement des couches en proche surface : application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>, *CSMA, 10<sup>ème</sup> Colloque National en Calculs des Structures*, 2011.

- [FEDE10]** E. Federova, D. Monceau, D. Oquab, Quantification of growth kinetics and adherence of oxide scales formed on Ni-based superalloys at high temperature, *Corrosion Science*, vol. 52, n°12, pp. 3932-3942, 2010.
- [FEDE11]** E. Federova, D. Monceau, D. Oquab, SA. Khudonogov, High temperature oxidation of Ni-based alloys and estimation of the adhesion strength of resulting oxide layers, *Protection of Metals and physical chemistry of surfaces*, vol. 47, n°13, pp. 347-353, 2011.
- [FOUR07]** B. Fournier, Thèse de Doctorat, Fatigue-fluage des aciers martensitiques à 9-12% Cr : Comportement et endommagement, Mines Paris-Tech., 2007.
- [FRAN95]** D. François, A. Pineau, A. Zaoui, Comportement mécanique des matériaux : viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, Paris, Hermès, p.494, 1995.
- [FRY02]** A. Fry, S. Osgerby, et M. Wright, Oxidation of Alloys in Steam Environments – A Review, N.R. MATC(A)90, Editor. 2002.
- [FRY04]** T. Fry, S. Osgerby, Simulating steam oxidation of high temperature plant under laboratory conditions : practice and interpretation of data, *Materials Research*, vol.7 n°1, pp.141-145, 2004.
- [FUJI63]** C.T. Fujii et R.A. Meussner, Oxide structures produced on iron-chromium alloys by a dissociative mechanism, *Electrochemical Society*, 110(12): p. 1195-1204, 1963.
- [FUJI64]** C.T. Fujii et R.A. Meussner, The mechanism of the high temperature oxidation of iron-chromium alloys in water vapour, *Electrochemical Society*, 111(11): p. 1215-1221, 1964.
- [FUJI67]** C. T. Fujii et R. A. Meussner, Carburization of Fe-Cr alloys during oxidation in dry carbon dioxide, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 114(5), pp.435, 1967.
- [GALE01]** A. Galerie, Y. Wouters, and M. Caillet, The Kinetic Behaviour of Metals in Water Vapour at High Temperatures: Can General Rules Be Proposed? *Materials Science Forum*, 369-372: p. 231-238, 2001.
- [GEDE11]** Atelier Gédépeon, Etude de la tenue mécanique des couches d'oxydes croissant sur l'alliage Fe-9Cr en environnement vapeur d'eau. J. Favergeon, L. Martinelli, C. Desgranges, 2011.
- [GHEN12]** T. Gheno, Oxydation et carburation d'alliages modèles chromino-formeurs dans le dioxyde de carbone, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [GIBB73]** G.B. Gibbs, A model for mild steel Oxidation in CO<sub>2</sub>, *Oxidation of Metals*, vol.7 (3): p. 173-184, 1973.
- [GIBB77]** G.B. Gibbs et R. Hales, The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials, *Corrosion Science*, 17: p. 487-507, 1977.
- [GIGG80]** C.S. Giggins, F.Q. Pettit, Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated-temperatures, *Oxidation of Metals*, vol.14(5): 363-413, 1980.
- [GOED94]** J.G. Goedjen, J.H. Stour, Q. Guo, D.A Shores, Evaluation of stresses in Ni-NiO and Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during high temperature oxidation by in-situ x-ray diffraction, *Material Science & engineering A*, vol. 177, p.115-124, 1994.
- [GRAH75]** M.J. Graham, D.A. Channing, G.A. Swallow, R.D. Jones, A Mössbauer study of the reduction of hematite in hydrogen at 535°C, *Journal of Mat.Sci.*, vol.10, pp. 1175-1181, 1975.
- [GROSS13]** J.L. Grosseau-Poussard, B. Panicaud, S. Ben Afia, Modelling of stresses evolution in growing thermal oxides on metals. A methodology to identify the corresponding mechanical parameters, *Computational Materials Science*, vol. 71, pp. 47-55, 2013.

- [GUER12]** M. Guerain, Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr : approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, 2012.
- [GUET10]** S. Guetta, Influence des conditions d'impact sur l'adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l'aluminium, Thèse de doctorat, Mines Paris Tech 2010.
- [HANC88]** P. Hancock, J.R. Nicholls, Application of fracture mechanics to failure of surface oxide scales, *Mat. Sci. and Tech.*, vol. 4, May 1988.
- [HANE09]** E. Haney, M. Sauzay et al., Macroscopic results of long-term creep on a modified 9Cr-1Mo steel (T91), *Materials Science and Engineering A*, vol.510-511, pp. 99-103, 2009.
- [HANS03]** M. Hänsel, W.J. Quadackers et D.J. Young, Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure, *Oxidation of Metals*, vol. 59(3): p. 285, 2003.
- [HARR84]** P.L. Harrison, The Ratios of Layer Thicknesses in a Multiphase Oxide Scale, *Oxidation of Metals*, 22 (1/2): p. 35-43, 1984.
- [HATT09]** L. Hattali, Thèse de Doctorat, Caractérisation et modélisation thermo-mécanique des assemblages métal-céramique élaborés par thermocompression, Ecole Centrale Lyon, 2009.
- [HIMM53]** L. Himmel, R.F.Mehl, C.E. Birchenall, *Trans AIME*, 197 (1953) 827.
- [HOSE08]** P. Hosemann, J.G. Swadener, J. Welch, N. Li, Nano-indentation measurement of oxide layers formed in LBE on F/M steels, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 377, pp. 201-205, 2008.
- [HOSH85]** K. Hoshino, N.L. Peterson, *Journal of Phys. Chem. Solids*, vol 46, pp. 1247-1254, 1985.
- [HOU05]** P.Y. Hou, S.R.J. Saunders, A Survey of test methods for scale adhesion measurement, *Mat. At high Temp.*, vol. 22, n°1/2, pp. 121-129, 2005.
- [HOU09]** P.Y. Hou, R.M. Cannon, Spallation behavior of thermally grown Nickel oxide on Nickel, *Ox. Met.*, vol. 71, pp. 237-256, 2009.
- [HOU11]** P.Y. Hou, J. Ager, J. Mougins, A. Galerie, Limitations and advantages of Raman spectroscopy for the determination of oxidation stresses, *Ox. Met.*, vol. 75, pp. 229-245, 2011.
- [HUNT84]** J.G. Zhao, A.M. Huntz, Theoretical analysis of the deflection test used in single-surface oxidation of metallic samples, *Journal of Mat. Sci.*, vol.19, pp. 3166-3172, 1984.
- [HUNT02]** A.M. Huntz, G. Calvarin Amiri, H.E. Evan, G. Cailletaud, Comparison of oxidation-growth stresses in NiO film measured by deflection and calculated using creep analysis of finite-element modeling, *Oxidation of Metals*, vol. 57, N°5/6, pp.499-521, 2002.
- [HUNT03]** A.M. Huntz, L. Maréchal, B. Lesage, R. Molins, *Materials at High Temperatures*, vol. 20 (3), pp. 295-301, 2003.
- [HUNT05]** A.M. Huntz, L.Maréchal, B. Lesage, R. Molins, Thermal expansion coefficient of alumina films developed by oxidation of a FeCrAl alloy determined by a deflection technique, *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 7781-7787.
- [HUNT06]** A.M. Huntz, L. Maréchal, B. Lesage, R. Molins, Thermal expansion coefficient of alumina films developed by oxidation of a FeCrAl alloy determined by a deflection technique, *Applied Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 7781-7787, 2006.
- [HUNT07]** A.M. Huntz, P.Y. Hou, R. Molins, Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in alumina thin films formed by oxidation of Fe<sub>3</sub>Al, *Mat. Sci. and Eng. A*, vol. 467, pp. 59-70, 2007.

- [HUNT08]** (1) A.M. Huntz, A. Lalo, M. Andrieux, M. Ignat, G. Revel, Study by temperature induced deflection of ageing and damaging of multilayered mirrors for satellites, *Applied Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 6783-6792, 2008.
- [HUNT08]** (2) A.M. Huntz, P.Y. Hou, R. Molins, Study by deflection of the influence of alloy composition on the development of stresses during alumina scale growth, *Mat. Sci and Eng. A*, vol. 485, pp. 99-107, 2008.
- [HUTC92]** J.W. Hutchinson, Z. Suo, Mixed-mode cracking in layered materials, *Advances in Applied Mechanics*, vol. 29, pp. 63-191, 1992.
- [IKED78]** Y. Ikeda et K. Nii, Microcrack Generation and its Healing in the Oxide Scale Formed on Fe-Cr Alloys. *Oxidation of Metals*, vol.12: p. 487, 1978.
- [IKED82]** Y. Ikeda et K. Nii, Mechanism of Accelerated Oxidation on Fe-Cr Alloys in Water Vapour-Containing Atmospheres, *Boshoku Gijutsu*, vol.31: p. 156, 1982.
- [IRWI57]** G.R. Irwin, Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate, *J. of Appl. Mech.*, vol. 24, pp. 361-365, 1957.
- [ISSE14]** H. Isselé, Caractérisation et modélisation mécaniques de couches minces pour la fabrication de dispositifs microélectroniques-Application au domaine de l'intégration 3D, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
- [JANA85]** Janaf, Thermochemical tables, 3<sup>rd</sup> Edition, MW. Chase et al, *Journal of phys. And chem., Ref. Data*, vol.14, suppl.1, pp. 1-1856, 1985.
- [KANA01]** K. Kanao et al., Steam Oxidation of Ferritic Heat-Resistant Steels for Ultra Supercritical Boilers, *Corros. Eng.*, vol.50(2): pp 50-56, 2001.
- [KEMD10]** M. Kemdehoundja, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut, Raman microprobe spectroscopy measurements of residual stress distribution along blisters in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2719-2725, 2010.
- [KITA06]** H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji et Y. Minamino, crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 1279-1288, 2006.
- [KLOC97]** L. Kloc, V. Sklenicka, Transition from power-law to viscous creep behavior of P-91 type heat-resistant steel, *Mater. Sci. Eng. A234-236*, pp. 962-965, 1997.
- [KOF88]** P. Kofstad, ed. *High temperature corrosion*, ed. E.A.S. Publishers, London, 1988.
- [KURP11]** L. Kurpaska, J. Favergeon, Determination of the epitaxial strains of a thermally grown oxide on a metallic substrate, *Mat. Sci. Forum*, Vol. 696, pp. 176-182, 2011.
- [KURP12]** L. Kurpaska, Thèse de Doctorat : Analysis of mechanical stresses in oxide films at high temperature, application to the Zr/ZrO<sub>2</sub> system, Université Tech. Compiègne, 2012.
- [LAVE04]** D. Laverde, T. Gomez-Acebo, F. Castro, Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam, *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 613-631, 2004.
- [LEE09]** N.H. Lee, S. Kim, B.H. Choe, K.B. Yoon, D. Kwon, Failure analysis of a boiler tube in USC coal power plant, *Engineering Failure Analysis*, vol. 16, pp. 2031-2035, 2009.
- [LEJE08]** Y. Lejeail, « Simulation numérique du soudage et du maintien à 550°C des maquettes Borland en T91, Rapport final », NT CEA/DEN, 2008.
- [LIM11]** R. Lim, Numerical and experimental study of creep of Grade 91 steel at high temperature, Thèse de doctorat, Mines ParisTech, 2011.

**[LIND52]** R. Lindner, Arkiv.Kemi., 4 (1952) 381.

**[LIU93]** C. Liu, A.M. Huntz, J.L. Lebrun, Origin and development of residual stresses in the Ni-NiO system : in-situ studies at high temperature by X-ray diffraction, Materials Science & engineering A, vol.160, p.113-126, 1993.

**[LI11]** L. Li, Thèse de Doctorat, Modélisation numérique de l'endommagement des couches en proche surface : application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>, Université Tech. Compiègne, 2011.

**[LORM99]** V. Lorman, L. Lahoche, S.B. Rochal, J.M. Roelandt, N. Vallino, Duplex structure formation and adherence properties of oxide scale on a metal, Surface and Coatings Technology, vol. 111, pp. 22-28, 1999.

**[MAHA11]** S. Maharjan, X.C. Zhang, F.Z. Xuan, Z.D.Wang, S.T. Tu, Residual stresses within oxide layers due to lateral growth strain and creep strain : analytical modeling, Journal of Applied Physics, vol. 110, pp. 063511-1-8, 2011.

**[MAHA12]** S. Maharjan, X. Zhang, Z. Wang, Effect of oxide growth strain in residual stresses for the deflection test of single surface oxidation on alloys, Oxidation of metals, vol. 77, pp. 93-106, 2012.

**[MARE02]** L. Maréchal, Contribution à l'étude de la résistance à l'oxydation d'alliages Fe-Cr-Al type ODS : aspects cinétiques, diffusionnels et microstructuraux, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, 2002.

**[MART05]** L. Martinelli, Mécanisme de corrosion de l'acier T91 par l'eutectique Pb-Bi utilisé comme matériau de cible de spallation : importance pour les réacteurs hybrides, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2005.

**[MART08]** L. Martinelli et al., Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part I), Corrosion Science, 50(9): p. 2523, 2008.

**[MART11]** L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, Modelling of the oxide scale formation of Fe-Cr steel during exposure in liquid lead-bismuth eutectic in the 450-600°C temperature range, Materials and Corrosion, vol.62, n°6, 2011.

**[MART15]** L. Martinelli, C. Desgranges, F. Rouillard et al, Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 550°C: detailed analysis of the inner oxide layer, Corrosion Science, en cours de soumission.

**[MARU04]** T. Maruyama, N. Fukagai, M. Ueda, K. Kawamura, Chemical potential distribution and void formation in magnetite scale formed in oxidation of iron at 823K, Materials Science Forum, vols. 461-464, pp. 807-814, 2004.

**[MARU10]** T. Maruyama, M. Ueda, Void formation induced by the divergence of the diffusive ionic fluxes in metal oxides under chemical potential gradients, Journal of the Korean Ceramic Society, vol. 47, N°1, pp. 8-18, 2010.

**[MEIE10]** G. H. Meier, K. Jung, N. Mu, N. Yanar, F. Pettit, J. Piron Abellan, T. Olszewski, L. Nieto Hierro, W. J. Quadackers, et G. R. Holcomb., Effect of alloy composition and exposure conditions on the selective oxidation behavior of ferritic Fe-Cr and Fe-Cr-X alloys, Oxidation of Metals, vol. 74(5):319-340, 2010.

**[MONC92]** D. Monceau, Modélisation des phénomènes de ségrégation dynamique dans les céramiques conséquences sur l'élaboration des poudres et des monocristaux d'alumine alpha dopée, Thèse de Doctorat, Paris 13, 1992.

**[MONC98]** D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves, Oxidation of metals, vol. 50, N°5/ , 1998.

- [MONT95]** M. Montgomery, A. Karlsson, Survey of oxidation in steamside conditions, VGB Kraftwerkstechnik, vol. 75 (3), pp. 235-240, 1995.
- [MONT09]** M. Montgomery, S.A. Jensen, F. Rasmussen, T. Vilhelmsen, Fireside corrosion and steamside oxidation of 9–12%Cr martensitic steels exposed for long term testing, Corrosion Engineering, Science and Technology, 44(3): p. 196-210, 2009.
- [MOUG01]** J. Mougín, L. Antoni, A. Galerie, M. Dupeux, Influence of Ti and Nb on the competition between oxidation kinetics and oxide adhesion on 18% Cr stainless steels, Mat. Sci. Tech., 2001.
- [MROW67]** S. Mrowec, On the mechanism of high-temperature oxidation of metals and alloys, Corrosion Science, vol. 7: p. 563-578, 1967.
- [NAGL93]** M. Nagl, W.T. Evans, D.J. Hall, S.R.J. Saunders, Journal de Physique IV, vol. 3, p.933, 1993.
- [NAKA99]** Nakagawa, K., et al., Advanced Heat Resistance Steel for Power Generation, Institute of Metals, London, p 468-481, 1999.
- [NAKA03]** K. Nakagawa., Y. Matsunaga et T. Yanagisawa, Corrosion behavior of ferritic steels on the air sides of boiler tubes in a steam/air dual environment, Materials at High Temperature, 20(1): p. 67-73, 2003.
- [NISH05]** N. Nishimura et al., Japanese experience with steam oxidation of advanced heat resistant steel tubes in power boilers, Materials at High Temperatures, 22(1/2): p. 3-10, 2005.
- [NORI74]** A. Norin, Mechanical stresses developed in austenitic Fe-Cr-Ni alloys by oxidation in a CO<sub>2</sub> atmosphere, Oxidation of metals, vol. 9, n°3, 1974.
- [OSGE00]** S. Osgerby, Oxide scale damage and spallation in P92 martensitic steel, Materials at high temperatures, vol. 17(2), pp. 307-310, 2000.
- [OTSU05]** N.Otsuka, Fracture behavior of steam-grown oxide scales formed on 2-12%Cr steels, Materials at high temperatures, vol. 22(1/2), pp. 131-138, 2005.
- [PANIO4]** B. Panicaud, Contraintes de « croissance » et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de Fe et Ni, étude in situ par Diffraction des rayons X et modélisation, Thèse de Doctorat , Université de La Rochelle, 2004.
- [PANIO8]** B. Panicaud, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut, General approach on the growth strain versus viscoplastic relaxation during oxidation of metals, Computational materials science, vol. 42, pp. 286-294, 2008.
- [PANIO9]** B. Panicaud et al., Mechanical features optimization for  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide films growing on alloy NiCr30, Computational Materials Science, vol. 46, pp. 42-48, 2009.
- [PARI98]** M. Parise, O. Sicardy, G. Cailletaud, Modelling of the mechanical behavior of the metal-oxide system during Zr alloy oxidation, Journal of Nuclear Materials, vol. 256, pp. 35-46, 1998.
- [PARR05]** G. Parry, j ; Collins, C. Coupeau, F. Foucher, A. Cimetière, J. Grilhé, Effect of substrate compliance on the global unilateral post-buckling of coatings : AFM observations and finite element calculations, vol. 53, pp. 441-447, 2005.
- [PARR09]** G. Parry, C. Coupeau, J. Collin, A. Cimetière, Investigating the secondary buckling of thin films with a model based on elastic rods with hinges, Journal of mechanics of materials and structures, vol.4, n°1, pp. 121-138, 2009.
- [PARR12]** J.Y. Faou, G. Parry, S. Grachev, E. Barthel, How does adhesion induce the formation of telephone cord buckles? American Physical Society, vol. 108, pp. 116102-1-5, 2012.

- [PARR14]** J.P. McGarry, E. Mairtin, G. Parry, G. E. Beltz, Potential-based and non-potential-based cohesive zone formulations under mixed-mode separation and over-closure. Part I : Theoretical analysis, *Journal of the mechanics and physics of solids*, vol. 63, pp.336-362, 2014.
- [PATE87]** S.R. Paterson et T.W. Rettig, Project Remaining Life Estimation of Boiler Pressure Parts - 2-1/4Cr-1Mo Superheater and Reheater Tubes, F.R. RP2253-5, Editor, Electric Power Research Institute, 1987.
- [PFEI84]** T. Pfeiffer, H. Schmalzried, M. Martin, On the morphological changes on CoO-surfaces during vacancy relaxation processes, *Scripta Metallurgica*, vol. 18, pp. 383-386, 1984.
- [PFEI87]** T. Pfeiffer, Ph-D Dissertation, Universität Hannover.
- [PHIL90]** J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Les Ulis : les éditions de physique, p. 461, 1990.
- [PIER94]** B. Pierragi, R.A. Rapp, J.P. Hirth, Interface dynamics in diffusion-driven phase transformation for metallic systems, *Scripta Metallurgica et Materiala*, vol 30, pp. 1491-1496, 1994.
- [PIOZ14]** E. Piozin, Influence des traitements thermomécaniques sur la microstructure et les propriétés mécaniques d'un acier à 9%Cr (Grade 91), Thèse de doctorat, Mines ParisTech, 2014.
- [PIRO09]** J. Piron Abellan, T Olszewski, H. J. Penkalla, G. H. Meier, L. Singheiser et W. J. Quadackers, Scale formation mechanisms of martensitic steels in high CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-containing gases simulating oxyfuel environments, *Materials at High Temperatures*, vol. 26(1):63–72, 2009.
- [POQU03]** D. Poquillon, D. Monceau, Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data, oxidation of metals, vol. 59, n°3/4, pp. 409-431, 2003.
- [PRZY00]** W. Przybilla, Thèse de Doctorat : Untersuchung zur in situ Erfassung von Eigenspannungen in wachsenden Oxidschichten, RWTH Aachen (DECHEMA Univ.), 2000.
- [PRZY02]** W. Przybilla, M. Schütze, Role of growth stresses on the structure of oxide scales on Nickel at 800 and 900°C, *Ox. Of Metals*, vol. 58, N°1/2, 2002.
- [QUAD05]** W. J. Quadackers, P. J. Ennis, J. Zurek, M. Michalik, Steamn oxidation of ferritic steels-laboratory test kinetic data, *Mat. At High Temp.*, vol. 22 (1/2), pp. 47-60, 2005.
- [RAHM65]** A. Rahmel et J. Tobolski, *Corrosion Science*, 5: p. 333, 1965.
- [RCCM12]** RCC-M, Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires REP, afcen, Edition 2012.
- [RHIN70]** F.N. Rhines, J.S. Wolf, *Met. Trans.*, vol.1, p.1701, 1970.
- [ROBE88]** J. Robertson et M.I. Manning, *Materials Science and Technology*, 4: p. 1064, 1988.
- [ROUI12]** F. Rouillard, G. Moine, L. Martinelli, J.C. Ruiz, Corrosion of 9Cr steel in CO<sub>2</sub> at Intermediate temperature I : mechanism of void-induced duplex oxide formation, *Oxid. Met.*, vol. 77, pp.27-55, 2012.
- [RT DPC/SCCME]** C. Desgranges, L. Martinelli, Etude bibliographique de la corrosion des aciers Fe-9Cr sous vapeur d'eau, Document technique DEN, 2011.
- [RUAN13]** J.L. Ruan, Y. Pei, D. Fang, On the elastic and creep stress analysis modeling in the oxide scale/metal substrate system due to oxidation growth strain, *Corrosion Science*, vol. 66, pp. 315-323, 2013.

- [RUDO13]** M. Rudolphi, M. Schütze, Investigations for the validation of the defect based scale failure diagrams- Part I: Nickel oxide, *Oxidation of Metals*, vol. 79, pp. 167-177, 2013.
- [SABI05]** A. Sabioni, A.M. Huntz, A.M. Daniel, W.A. Macedo, Measurement of iron self-diffusion in hematite single crystal by SIMS and comparison of cation self-diffusion in corundum-structure oxides, *Philosophical Magazine and Philosophical Magazine Letters*, 2005.
- [SAUN08]** P.H. Hou, S.R.J. Saunders, A survey of test methods for scale adhesion measurement, *Materials at high temperatures*, vol. 22(1/2), pp. 121-129, 2005.
- [SCHM85]** M. Martin, H. Schmalzried, Cobaltous oxide in an oxygen potential gradient : morphological Stability of the phase boundaries, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 89, pp. 124-130, 1985.
- [SCHM90]** G. Kutsche, H. Schmalzried, Relaxation of point defects during interdiffusion of oxides in solid solution ; *Solid State Ionics*, vol.43, pp. 43-51, 1990.
- [SCHM95]** H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of solids*, 1995.
- [SCHU85]** M. Schütze, Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat-resistant steels under tensile strain, *Ox. Of Metals*, vol. 24, N° ¾, 1985.
- [SCHU90]** M. Schütze, Plasticity of protective oxide scales, *Materials Science and Technology*, vol.6, pp. 32-38, 1990.
- [SCHU97]** M. Schütze, *Protective oxide scales and their breakdown*, Ed Institute of corrosion and Wiley, 1997.
- [SCHU99]** M. Schulte, M. Schütze. The Role of scale stress in the sulfidation of steels, *Ox. Of Met.*, vol. 51, N°½, 1999.
- [SCHU01]** M. Schütze, W. Przybilla, Test methods and data on the mechanical properties of protective oxide scales, *XX*, 2001.
- [SCHU05]** D. Rensch, M. Schütze, Experience with the use of the acoustic emission technique for monitoring scale failure in wet and dry environment, *Mat. High Temp.*, vol. 22, N°1/2, pp. 34-45, 2005.
- [SCHU10]** M. Schütze, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, Development of a comprehensive oxide scale failure diagram, *Oxid. Met.*, vol. 73, pp. 389-418, 2010.
- [SCHU13]** M. Schütze, M. Rudolphi, Investigation for the validation of the defect based scale failure diagrams-Part I : Nickel oxide, *Oxid. Met.*, vol.79, pp167-177.
- [SNIE08]** J. Sniezewski, Thèse de Doctorat, Etude in-situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages alumino-formeurs et de barrières thermiques aéronautiques, INP-Toulouse, 2008.
- [STON09]** G. Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proc. Roy. Soc. London*, A82, p. 1712, 1909.
- [STOT77]** F.H. Stott et al., Factors affecting the high-temperature oxidation behavior of some dilute nickel- and cobalt-base alloys, *Oxidation of Metals*, 11: p. 163, 1977.
- [STRA95]** A. Strawbridge, H.E. Evans, Mechanical failure of thin brittle coatings, *Eng. Failure analysis*, vol. 2, N°2, pp. 85-103, 1995.
- [SURM69]** P.L. Surman et J.E. Castle, Gas phase transport in the oxidation of Fe and steel, *Corrosion Science*, 9(10): p. 771, 1969.
- [SURM73]** P.L. Surman, The Oxidation of Iron at Controlled Oxygen Partial Pressures: I – Hydrogen/Water Vapour, *Corrosion Science*, 13: p. 113, 1973.



- [TAO14] Z. Tao, F. Rakotovo, J.L. Grosseau-Poussard, B. Panicaud, Determination of stress fields and identification of thermomechanical parameters in a thermally grown oxide under thermal cycling loadings, using advanced models, *Advanced Materials Research*, vol. 996, pp. 896-901, 2014.
- [TAN06] L. Tan, Y. Yang, T. R. Allen, Porosity prediction in supercritical water exposed ferritic/martensitic steel HCM12A, *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 4234-4242, 2006.
- [ROGE12] J. Roget, *Emission acoustique, Techniques de l'Ingénieur*, 2012.
- [TOPF95] J.Töpfer, S.Aggarwal, R.Dieckmann, *Solid State Ionics*, vol. 81, p. 251, 1995.
- [TOSC03] F. Toscan, L. Antoni, M. Dupeux, A. Galerie, Microscopic observations of both sides of scale-substrate interfaces after adhesion measurements of chromia-rich scales on ferritic stainless steels using the inverted blister test, *Microscopy of Ox.*, 2003.
- [TOLP98] V.K. Tolpygo, J.R. Dryden, D.R. Clarke, Determination of the growth stress and strain in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  scales during the oxidation of  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{4.8}\text{Al}_{0.3}\text{Y}$  alloy, *Acta. Mater.*, vol. 46, N°3, pp. 927-937, 1998.
- [TOLP00] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Spalling failure of  $\alpha$ -alumina films grown by oxidation : I. Dependence of cooling rate and metal thickness, *Mat. Sci. Eng.*, A278 , pp. 142-150, 2000.
- [TOML81] L. Tomlinson, *Corrosion NACE*, 37(10): p. 591, 1981.
- [TOML89] L. Tomlinson et N.J. Cory, Hydrogen emission during the steam oxidation of ferritic steels: kinetics and mechanism, *Corrosion Science*, 29(8): p. 939-965, 1989.
- [TRAN11] M.T. Tran, Thèse de Doctorat : Approche des mécanismes d'oxydation thermique par l'émission acoustique, Université de Grenoble, 2011.
- [UEDA06] M. ueda, K. Kawamura, T. Maruyama, Void formation in magnetite scale formed on iron at 823 K – Elucidation by chemical potential distribution-, *Materials Science Forum*, vols. 522-523, pp. 37-44, 2006.
- [VALL00] N. Vallino, Modèle thermos-mécanique pour l'analyse du comportement des interfaces metal-oxyde. Etude du phénomène de fissuration périodique, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 2000.
- [VERM57] D.A. Vermilyea, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 104, 140, 1957.
- [VISW06] R. Viswanathan, J. Sarver, J.M. Tanzosh, Boiler Materials for Ultra-Supercritical Coal Power Plants—Steamside Oxidation, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15(3): p. 255-274, 2006.
- [WANG94] W. Wang et Z. Suo, Diffusive void bifurcation in stressed solid, *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 3410-3421, 1994.
- [WANG96] W. Wang et Z. Suo, Shape change of a pore in a stressed solid via surface diffusion motivated by surface and elastic energy variation, *Journal Mechanical Physics Solids*, vol. 45, N°5, pp. 709-729, 1997.
- [WATA00] Y. Watanabe et al., 9th International Conference on Pressure vessel technology, Sydney (Australia), Elsevier, 2000.
- [WRIG02] I.G. Wright, B.A. Pint, An assessment of the high-temperature oxidation behavior of Fe-Cr steels in water vapor and steam, *NACE CORROSION*, Denver, 2002.
- [WRIG10] I.G. Wright, R.B. Dooley, A review of the oxidation behavior of structural alloys in steam, *International Materials Review*, vol. 55, n°3, 2010.
- [YAMA92] Y. Yamada, A.M. Betran and G.P. Wozney, "New Materials for Advanced Steam Turbines,

Vol. 1: Evaluation of Superalloys in Turbine Buckets, Report TR-100979, EPRI, 1992.

**[YI01]** Y.S. Yi et al., Oxidation rate of advanced heat-resistant steels for ultrasupercritical boilers in pressurized superheated steam, *Journal of Pressure Vessel Technology*, vol. 123: p. 391-397, 2001.

**[YOUN06]** D.J. Young et B.A. Pint, Chromium volatilization rates from  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scales into flowing gases containing water vapour, *Oxidation of Metals*, 66(3/4): p. 137-153, 2006.

**[YOUN08]** D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Elsevier, 2008.

**[ZHAN14]** Y. Zhang et al., Analytical modeling on stress assisted oxidation and its effect on creep response of metals, *oxidation of Metal*, vol.82, pp.311-330, 2014.

**[ZHON12]** X. Zhong, X. Wu, E. Han, The characteristic of oxide scales on T91 tube after long-term service in an ultra-supercritical coal power plant, *Journal of supercritical Fluids*, vol. 72, pp. 68-77, 2012.

**[ZURE05]** J. Zurek et al., The effect of gas flow rate on the oxide scale morphology of a 10%Cr ferritic steels in Ar-H<sub>2</sub>O and Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures, *Material Science Forum*, 522-523: p. 155-162, 2006.

# ANNEXES

---

## Annexe 1 : Diagrammes de correspondance

Le diagramme de correspondance proposé par Evans [EVAN48] et repris par Armitt *et al* [ARMI78] est présenté sur la Figure 132 pour des aciers ferritiques. Il décrit l'évolution de la déformation élastique lors du refroidissement en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour chaque type de rupture. Armitt *et al* [ARMI78] ont déterminé les valeurs de la déformation élastique grâce aux valeurs connues des coefficients de dilatation thermiques des systèmes métal/oxyde en fonction de la température (Chapitre 1). Ils ont supposé que l'épaisseur de la couche d'oxyde est proportionnelle à la taille de la fissure au cours de la rupture.

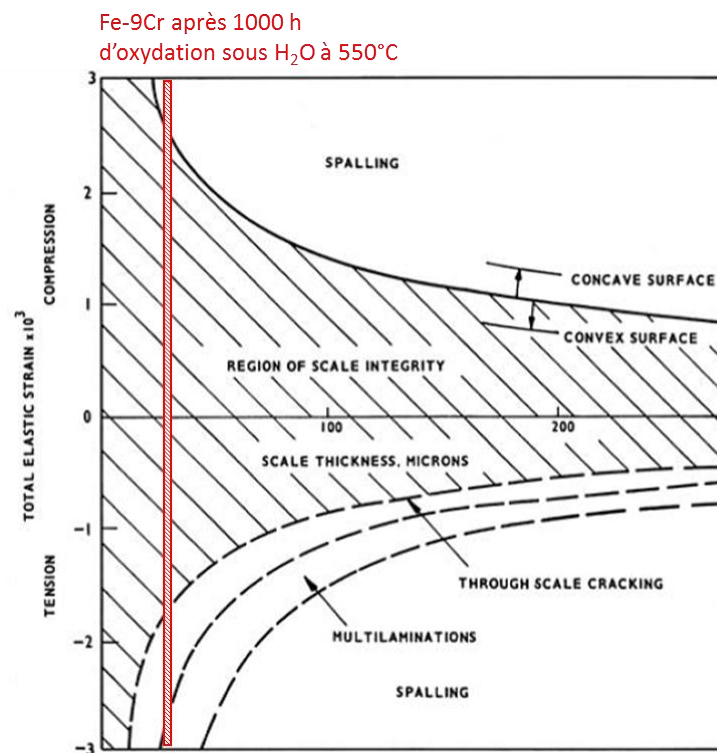


Figure 132 : Diagramme représentant les différents types de rupture de la couche d'oxyde pour des aciers ferritiques [ARMI78]. Il indique la valeur de la déformation critique (en compression ou en traction) en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La zone en rouge indique à partir de quelle déformation critique en traction ou en compression la couche d'oxyde va se rompre, pour un alliage Fe-9Cr oxydé 1000h sous H<sub>2</sub>O à 550°C.

D'après la Figure 132, il apparaît qu'après oxydation d'un alliage Fe-9Cr sous H<sub>2</sub>O à 550°C, l'écaillage de la couche d'oxyde est possible à partir de valeurs de déformations proches de  $-1,8 \cdot 10^3$  en traction et  $2,5 \cdot 10^3$  en compression.

Dans l'approche développée par Evans [EVAN48], l'énergie élastique libérée dans la couche d'oxyde est comparée à l'énergie nécessaire pour créer deux nouvelles surfaces. Ce modèle fonctionne relativement bien sur des systèmes comme les alliages commerciaux en milieu vapeur d'eau mais atteint ses limites pour d'autres systèmes plus complexes [SCHU10].

En effet, dans le concept de mécanique de la rupture, le rôle des défauts physiques (comme les micro-fissures ou les pores) est pris en compte indirectement via l'expression du critère d'Irwin mais la valeur de la taille du défaut  $c$  considéré n'est pas spécifique à chaque instant de l'évolution du système. Aussi, lors de l'oxydation, la croissance du défaut est négligée.

Dans les publications de Nagl *et al.* [NAGL93], le rôle de la taille des défauts (essentiellement la taille des pores) sur la déformation critique a été étudié et identifié comme étant un paramètre majeur de la fragilisation de la couche. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle l'étude de l'épaisseur de la couche d'oxyde n'est pas suffisante pour décrire la déformation critique à rupture de la couche. L'énergie de rupture du système devrait être calculée à partir de l'évolution de la taille des défauts (le paramètre  $c$  dans les équations précédentes de mécanique de la rupture).

Ainsi, une approche alternative à celle d'Evans [EVAN48] et d'Armitt *et al.* [ARM178] a été proposée par Schütze *et al.* [SCHU10] [SCHU13]. Le concept proposé, appelé OSFD ou «Oxide Scale Failure Diagram » est un outil permettant de prédire quantitativement la probabilité de rupture d'une couche d'oxyde. Cette approche prend en compte à la fois la formation et la croissance des défauts physiques en fonction du temps d'exposition et des paramètres expérimentaux (température, débit de gaz, nature du gaz, etc...). L'énergie de rupture « intrinsèque » est considérée comme un paramètre indépendant de la taille des défauts physiques.

La Figure 133 représente le diagramme de correspondance du modèle développé par Schütze *et al.* [SCHU10] [SCHU13]. Il décrit l'évolution de la déformation critique  $\varepsilon_c$  en fonction :

- du paramètre  $c$ , la taille effective d'un défaut physique dans la couche, qui est considéré comme le paramètre « majeur » à l'origine de la déformation ;
- du paramètre  $c_0$ , la valeur normalisée de la taille effective d'un défaut, le plus souvent  $c_0 = 1\mu\text{m}$  ;
- du paramètre  $\eta_m$ , regroupant tous les paramètres ayant une influence « mineure » sur la fragilisation de la couche, pour un mode de rupture  $m$  donné.

Le mode de rupture en compression type « buckling » n'est pas représenté sur la Figure 133. D'après les auteurs, ce type de rupture nécessite davantage d'informations sur l'évolution des paramètres (majeurs et mineurs) responsables du cloquage de la couche.

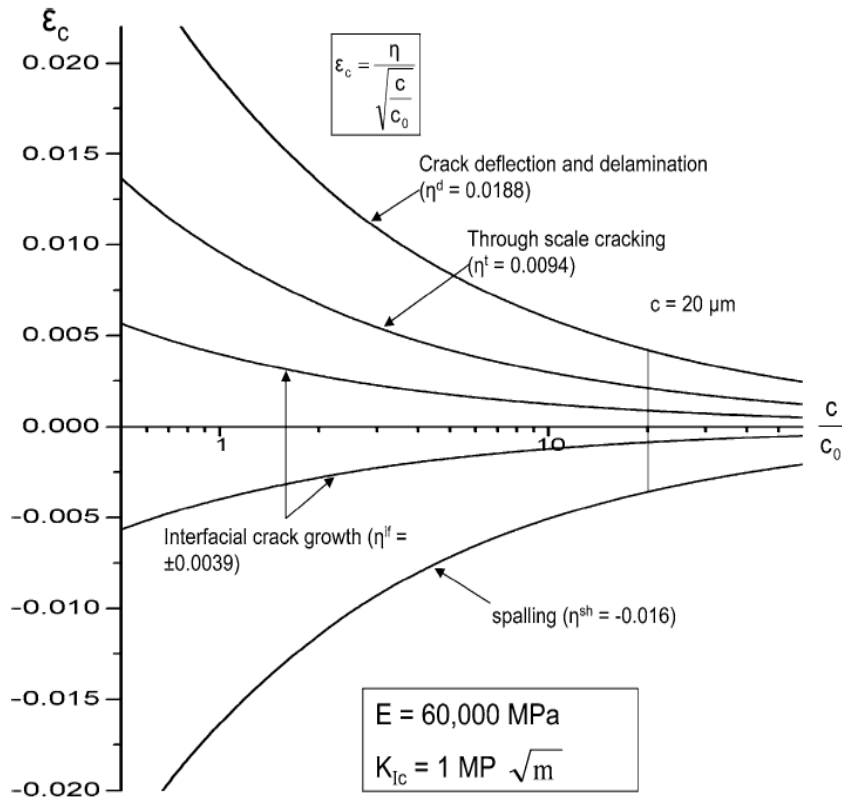


Figure 133 : Diagramme OSFD dans le cas de l'étude des couches d'oxydes de fer, décrivant l'évolution de la déformation critique pour chaque type de rupture en fonction de la taille effective des défauts physiques présents dans la couche. La valeur de  $c_0$  a été fixée arbitrairement à  $1 \mu\text{m}$  [SCHU10].

L'OSFD peut être ainsi décrite à partir de l'équation suivante :

$$\boxed{\varepsilon_{c,m} = \frac{\eta_m}{\sqrt{\frac{c}{c_0}}}} \quad \text{Équation 153}$$

- Étude des paramètres « mineurs »  $\eta_m$

Tous les paramètres dits mineurs sont les paramètres suivants :  $K_{IC}, f, E_{ox}, \nu_{ox}$ .

L'évolution de ces paramètres au cours de l'oxydation est détaillée dans les travaux de Schütze *et al.* [SCHU10] [RUDO13]. Parmi ces paramètres, l'effet de la porosité sur l'évolution de  $E_{ox}$  peut être représenté par une formule semi-empirique [ROBE90] telle que :

$$\boxed{E = E_0(1 - p)^3} \quad \text{Équation 154}$$

Ou

$$E = E_0 \exp(-b_1 p) \quad \text{Équation 155}$$

Avec

- $p$ , la porosité du matériau d'étude ;
- $E_0$ , le module d'Young du solide compact ;
- $b_1$ , une constante dont la valeur est proche de 3.

- Etude du paramètre « majeur »  $\frac{c}{c_0}$

Les deux paramètres clés qui déterminent l'état de déformation de la couche sont la taille des défauts physiques et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans une moindre mesure, la rugosité de l'interface joue un rôle sur l'état de déformation. L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde  $h_{ox}$  ( $\mu\text{m}$ ) s'écrit souvent sous la forme suivante [SCHU13] :

$$h_{ox}^n = A_1 e^{\frac{Q}{RT} t} \quad \text{Équation 156}$$

Avec

- $A_1$  une constante dépendante de la température ;
- $n$ , indice propre à la dépendance de l'épaisseur de la couche en fonction de la durée d'oxydation.

Dans le cas particulier de l'étude de l'oxydation des aciers Fe-9Cr en milieu vapeur d'eau, l'épaisseur de la couche d'oxyde varie en fonction de la durée d'oxydation telle que [MART11] :

$$h_{ox}^2 = \frac{D_v}{12} \ln \left( \frac{1 + 2K_v a_{ox}^{ext2/3}}{1 + 2K_v a_{ox}^{int2/3}} \right) - \frac{8}{3} D_I K_I (a_{ox}^{ext-2/3} - a_{ox}^{int-2/3}) t \quad \text{Équation 157}$$

Avec

- $D_I$  et  $D_v$ , respectivement les coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $K_I$  et  $K_v$ , respectivement les constantes d'équilibre de la formation des interstitiels et des lacunes ;
- $a_{ox}^{ext}$ , la pression partielle en oxygène à l'interface externe oxyde/milieu environnant ;
- $a_{ox}^{int}$ , la pression partielle en oxygène à l'interface interne métal/oxyde.

Pour l'étude de l'évolution de la taille des défauts physiques en fonction du temps, très peu d'informations sont données dans la littérature [SCHU97]. Il peut y avoir une période

d'incubation (phase 0) avant que les pores ne se forment et croissent ou alors la croissance des pores démarre dès le début de l'oxydation de l'échantillon. Tout comme pour l'évolution de la couche d'oxyde, les équations 158 et 159 permettent de représenter de manière approximative l'évolution de la taille des pores dans la couche. C'est surtout l'interaction entre les défauts physiques entre eux qui a un effet sur la déformation totale et non un seul défaut isolé.

$$c^m = B_1 \cdot e^{\frac{Q}{RT} t} \quad \text{Équation 158}$$

Avec

- $c$ , la taille des pores (m) ;
- $B_1$ , une constante dépendant de la température ;
- $m$ , indice propre à la cinétique de croissance des défauts.

$$c = g\sqrt{t} \quad \text{Équation 159}$$

Avec  $g$  une variable dépendant entre autre de la température.

Pour les aciers Fe-9Cr oxydés sous vapeur d'eau, aucune relation n'existe pour approcher l'évolution de la taille des pores dans la couche.

La

Figure 134 schématise les différentes étapes possibles lors de la nucléation puis la croissance des défauts physiques lors d'un essai d'oxydation. Cette croissance peut être résumée en trois étapes [SCHU10] :

- la phase 0 correspondant à une phase d'incubation, pendant laquelle les pores ne sont pas encore formés ;
- la phase I est l'étape de nucléation des pores ; ils sont encore isolés les uns des autres dans une couche d'oxyde relativement « compacte ». Ce sont des sources de propagation de fissure (donc de rupture) indépendantes les unes des autres.
- Au cours de la phase II, les pores coalescent entre eux pour atteindre rapidement une taille de défaut « effective »  $c$ .



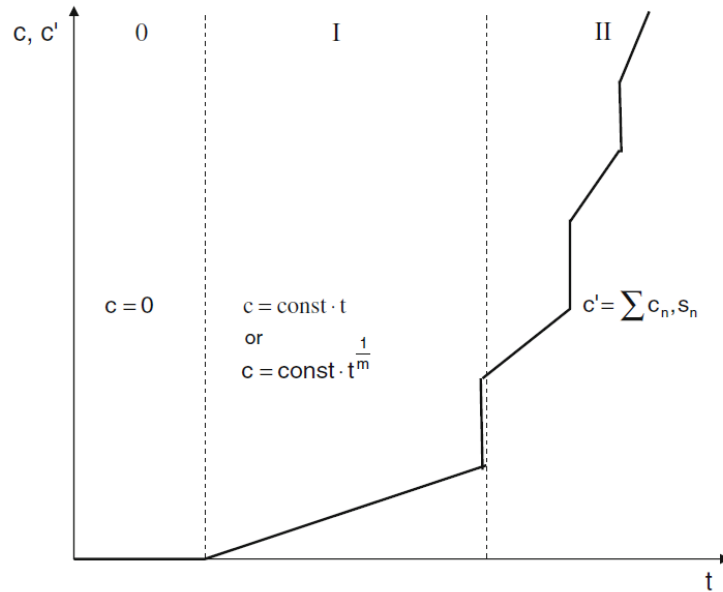


Figure 134 : Graphique montrant la cinétique de croissance des défauts physiques en fonction du temps d'oxydation [SCHU10].

Pour déterminer la taille effective des défauts, Schütze *et al* [SCHU97] se sont fondés sur les critères établis par Hancock et Nicholls [HANC88], comme ceux de la Figure 135 et de la Figure 136. Pour un défaut donné soumis à un chargement de traction pure, la taille  $c$  d'un défaut est définie par :

$$c = \frac{M_m}{Q_o \sqrt{\pi}} \quad \text{Équation 160}$$

Avec

- $M_m$ , un facteur correctif qui dépend de la position du défaut dans la couche ;
- $Q_o$ , un facteur correctif qui dépend de la forme du défaut.

L'étude de la taille des défauts physiques, ou encore l'étude de la cinétique de croissance des pores dans la couche d'oxyde est d'une grande importance dans la détermination des valeurs de déformations critiques pour chaque type de rupture de la couche [SCHU10].

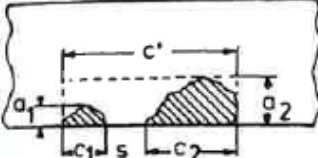
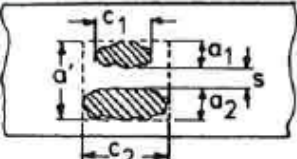
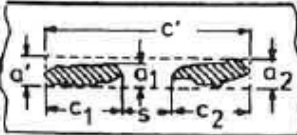
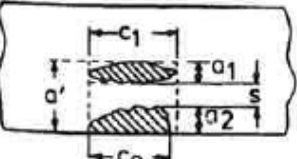
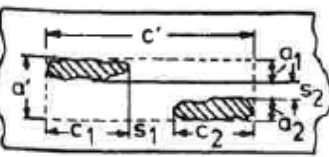
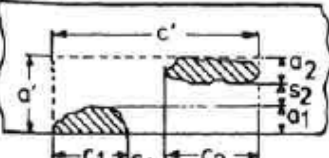
| Type of defect  | criterion for interaction   | effective dimensions after interaction           |
|---|---|--|
| <p>coplanar surface defect</p>                 | $s \leq \frac{c_1 + c_2}{2}$  | $a' = a_2$<br>$c' = c_1 + c_2 + s$               |
| <p>coplanar internal defect</p>                | $s \leq \frac{a_1 + a_2}{2}$  | $c' = c_2$<br>$a' = a_1 + a_2 + s$               |
| <p>coplanar internal defect</p>                | $s \leq \frac{c_1 + c_2}{2}$  | $a' = a_2$<br>$c' = c_1 + c_2 + s$               |
| <p>coplanar surface and internal defect</p>   | $s \leq \frac{a_1}{2} + a_2$  | $a' = a_1 + a_2 + s$<br>$c' = c_1$               |
| <p>coplanar internal defect</p>              | $s_1 \leq \frac{c_1 + c_2}{2}$<br>and<br>$s_2 \leq \frac{a_1 + a_2}{2}$ | $a' = a_1 + a_2 + s_2$<br>$c' = c_1 + c_2 + s_1$ |
| <p>coplanar surface and internal defect</p>  | $s_1 \leq \frac{c_1 + c_2}{2}$<br>and<br>$s_2 \leq a_1 + \frac{a_2}{2}$ | $a' = a_1 + a_2 + s_2$<br>$c' = c_1 + c_2 + s_1$ |

Figure 135 : Règles de détermination de la taille « effective »  $c'$  d'un défaut dans une couche d'oxyde [HANC88].

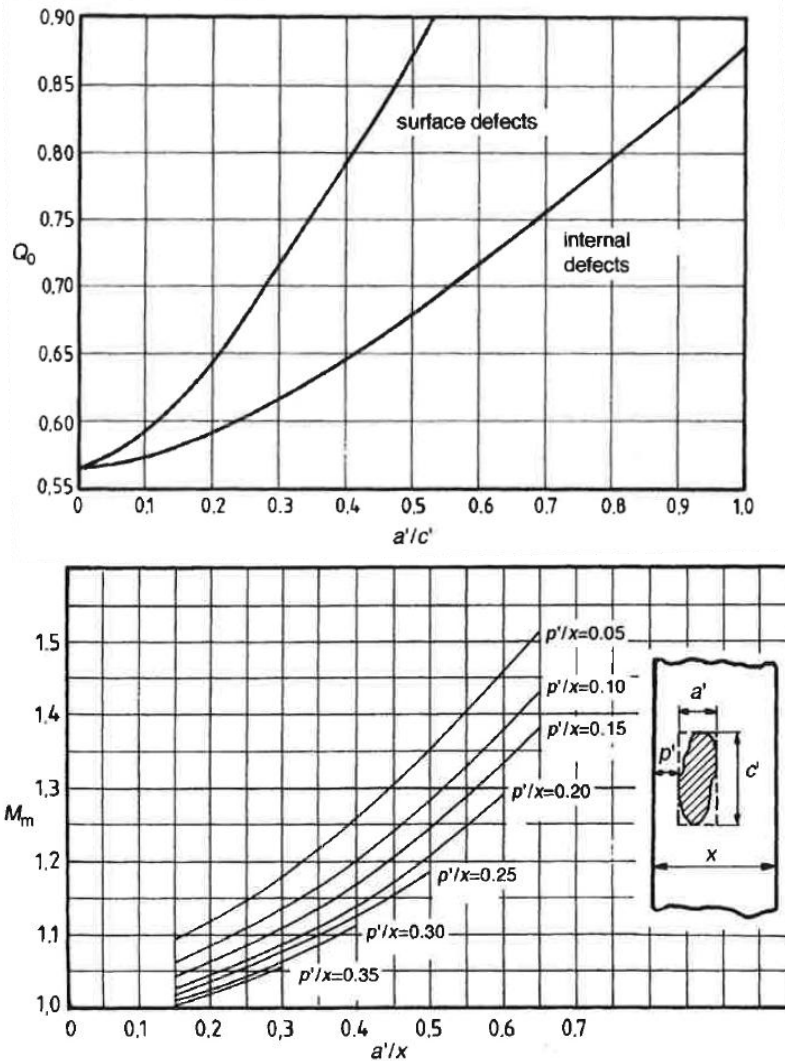


Figure 136 : Dépendance respective des paramètres  $Q_0$  et  $M_m$  sur les rapports  $\frac{a'}{c'}$  et  $\frac{a'}{x}$  [HANC88].  $a'$  est la largeur du défaut et  $x$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Pour un alliage Fe-9Cr oxydé sous vapeur d'eau à 550°C pendant 300 heures, les valeurs suivantes sont obtenues pour la couche de magnétite :  $x = 6,75 \mu\text{m}$ ,  $a' = 1 \mu\text{m}$ ,  $c' = 4,5 \mu\text{m}$  et  $p' = 2,1 \mu\text{m}$ . D'après la Figure 136, les valeurs des paramètres  $Q_0$  et  $M_m$  sont les suivantes :

- $Q_0 = 0,6$  pour un défaut dans la couche ;
- $M_m = 1$  pour un rapport  $p'/x = 0,3$ .

La taille effective d'un défaut est alors estimée équivalente à  $1 \mu\text{m}$ .

## Annexe 2 : Eléments de mécanique des milieux continus

L'étude de l'état mécanique d'un système métal/oxyde nécessite en premier lieu de définir les champs des tenseurs des contraintes et des déformations dans ce système, en tout point et à tout instant. Les expressions des tenseurs des contraintes et des déformations sont rappelées ici.

### Expression du tenseur des contraintes

D'après le repère  $(x,y,z)$  défini sur la Figure 137, le tenseur des contraintes dans un système métal/oxyde s'exprime par :

$$\bar{\sigma} = (\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(z) & \sigma_{xy}(z) & 0 \\ \sigma_{xy}(z) & \sigma_{yy}(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 161}$$

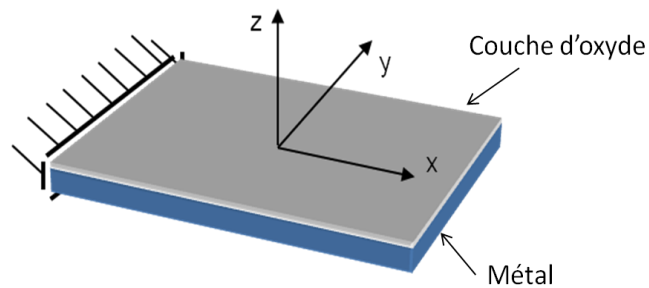


Figure 137 : système de coordonnées  $(x, y, z)$  utilisé dans cette étude.

D'après la Figure 137, le système étant symétrique par translation selon les directions  $(x)$  et  $(y)$  et ayant une symétrie de révolution autour de l'axe  $(z)$  les contraintes dans chaque direction s'écrivent :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \quad \text{et} \quad \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$$

Le tenseur des contraintes est donc :

$$\bar{\sigma} = (\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma(z) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Equation 162}$$

### Expression du tenseur des déformations

Pour un état de contraintes planes, le tenseur des déformations correspondant au tenseur des contraintes défini par l'équation 162 s'écrit :

$$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}(z) & \varepsilon_{xy}(z) & 0 \\ \varepsilon_{xy}(z) & \varepsilon_{yy}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}(z) \end{pmatrix} \quad \text{Équation 163}$$

Les symétries de révolution autour de l'axe (z) et de translation selon les axes (x) et (y) étant des symétries du système (Figure 137), elles permettent de simplifier le tenseur des déformations identique à celui des contraintes selon :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = 0$$

Le tenseur des déformations s'exprime alors par :

$$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}(z) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}(z) \end{pmatrix} \quad \text{Équation 164}$$

### Relations contrainte-déformation

D'après la loi de Hooke généralisée, dans le cas d'un comportement purement élastique et selon la symétrie du système étudié :

$$\varepsilon_{xx}(z) = \frac{1-\nu_i}{E_i} \sigma(z) \quad \text{Équation 165}$$

Et

$$\varepsilon_{zz}(z) = \frac{-2\nu_i}{E_i} \sigma(z) \quad \text{Équation 166}$$

Avec  $E_i$  (Pa) le module d'Young et  $\nu_i$  le coefficient de Poisson de la phase  $i$  considérée (métal ou oxyde).

### Annexe 3 : Tests d'adhérence

Voici une liste non exhaustive de tests d'adhérence usuellement utilisés dans la littérature.

#### 1. Le test de l'adhésif

Un des tests couramment utilisés est le test de pelage, présenté sur la Figure 138. Il s'agit de tirer sur un adhésif collé à un substrat et de mesurer la force  $P$  (N) nécessaire au décollage de l'adhésif. La connaissance de la valeur de  $P$  permet de calculer l'énergie totale dépensée lors du test, attribuée à l'énergie d'adhésion du système film/substrat. Cette énergie d'adhérence  $G$  (J) dépend de plusieurs paramètres : l'angle de pelage ( $\theta$ ), la vitesse de pelage et les propriétés mécaniques du film adhésif. Trois situations de pelage sont utilisées :

- pour un angle  $\theta$  faible, le ruban est décollé de façon très tendue (force élevée) ;
- pour un angle  $\theta=90^\circ$ , une traction perpendiculaire est réalisée (force modérée) ;
- pour un angle  $\theta=180^\circ$ , l'adhésif est retourné grâce à un essai de traction (faible force appliquée).

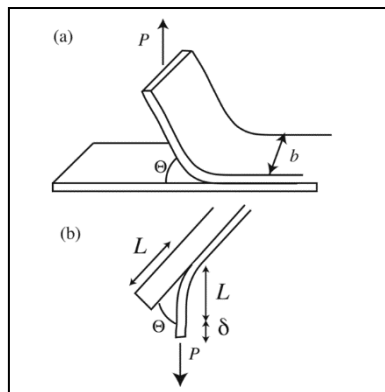


Figure 138 : Schéma d'un test de pelage avec  $\theta$  l'angle de pelage et  $b$  la largeur d'adhésif (couche d'oxyde dans notre cas) [HATT09].

Le bilan énergétique liant l'énergie potentielle fournie (le travail de la force  $P$ ) à l'énergie emmagasinée  $G_{ox}^*$  (J) se traduit par :

$$\boxed{G_{ox}^* = -\frac{P}{b}(1 - \cos \theta) + H_a e} \quad \text{Équation 167}$$

Avec :

- $H_a$  l'énergie plastique dissipée par unité de volume ( $J.m^{-3}$ ). En effet, lors du décolllement il y a dissipation d'énergie dans l'adhésif. Or la dissipation dépend de l'épaisseur de l'adhésif ;
- $e$  l'épaisseur (m) et  $b$  la largeur de l'adhésif (m).

## 2. Le scratch-test

Le principe de cette technique consiste à utiliser un indenteur (de type Rockwell) avec une pointe en diamant qui appuie avec une force  $F_n$  (N) et se déplace avec une vitesse  $v_n$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur le revêtement d'un système (Figure 139). Un suivi par caméra optique et par émission acoustique permet de détecter la propagation des fissures et la formation des écailles en surface au fur et à mesure du passage de la pointe. Un appareil permet également de déterminer la force  $F_t$  de friction, horizontale, à la suite du passage de l'indenteur. Le coefficient de friction  $\mu'$  est ainsi obtenu par la relation suivante [FEDE10] [FEDE11] :

$$F_t = \mu' F_n \quad \text{Équation 168}$$

Ce coefficient correspond au rapport entre la force de glissement et la force de maintien exercée par les deux surfaces en contact. Il s'agit d'une évaluation de la difficulté avec laquelle la surface de l'indenteur va glisser sur le revêtement.

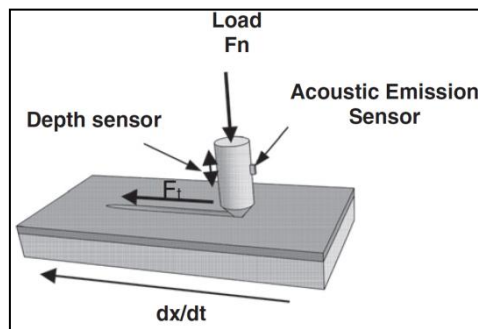


Figure 139 : Schéma du scratch test [FEDE10].

L'indenteur raye le revêtement au fur et à mesure de son passage et les déformations engendrées peuvent être suivies par émission acoustique. Les contraintes locales de compression (dans le plan parallèle à l'interface) ou de traction (perpendiculaires à l'interface) qui s'exercent sur le système provoquent à terme le détachement du revêtement. La relation suivante permet de relier la contrainte  $\sigma$  (MPa) à l'origine du détachement à l'interface oxyde/métal à la force  $F_n$   $F_t$  de friction exercée par unité de surface [FEDE10] :

$$\sigma = \frac{\nu_f F_t}{A} \quad \text{Équation 169}$$

Avec

- $\nu_f$ , le coefficient de Poisson du revêtement ;
- $A$ , l'aire de la surface affectée au passage de la pointe ( $\text{m}^2$ ). Elle peut être calculée à partir du rayon  $R$  de l'indenteur.

Le chargement critique  $F_n^{critique}$  peut être relié au travail d'adhésion  $W_{ad}$  ( $W_{ad}$  (défini dans le Chapitre 1) :

$$F_n^{critique} = \frac{A}{\nu_f \mu_c} \sqrt{\frac{2E_f W_{ad}}{t}} \quad \text{Équation 170}$$

Avec  $E_f$ , le module de Young du revêtement (Pa) et  $\mu_c$  le coefficient de friction correspondant à un chargement critique.

Bien que cette technique soit couramment utilisée pour quantifier l'adhérence de couches d'oxydes sur des substrats métalliques, plusieurs facteurs peuvent conduire à de larges erreurs (cas d'oxydes multicouches). De plus, l'imperfection des modèles utilisés peut être une source d'erreurs supplémentaire [FEDE10].

### 3. Le test de gonflement (« bugle test ») et le test de cloquage (« blister test »)

Il existe différents types de tests de cloquage : le SBT (« standard blister test ») ou le CBT (« constrained blister test ») [TOSC03].

Le SBT consiste à appliquer une pression d'eau à vitesse contrôlée à l'interface d'un système revêtement/substrat grâce à une micro-seringue, le revêtement étant partiellement adhérent au substrat. L'effet de l'augmentation continue de la quantité d'eau dans le système provoque le décollement du film et la membrane déformée tend à prendre la forme d'une cloque sphérique de hauteur  $\delta$  ( $\mu\text{m}$ ), (Figure 140 a). A ce stade, l'augmentation de la taille de la cloque croît proportionnellement avec l'augmentation de pression due à l'injection du fluide. Au-delà d'une certaine pression limite, la cloque se fissure puis se rompt.

Le taux de restitution d'énergie  $G_{ox}$  (en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) peut dans ce cas s'écrire [MOUG01] :

$$G_{ox} = CP\delta \quad \text{Équation 171}$$

Avec

- $C$ , une constante qui dépend des paramètres expérimentaux ( $C=0,624$ ) ;  $C = 0.62$
- $P$ , la pression du fluide en MPa ;
- $\delta$ , la hauteur de la cloque en  $\mu\text{m}$ .

L'énergie d'adhésion atteint une valeur critique, correspondant à l'énergie de rupture, lorsque les valeurs de  $P$  et  $\delta$  sont maximales.

Ce test est avantageux de par sa simplicité mécanique ; il ne nécessite pas de chargement externe pour décoller le revêtement et l'angle de pelage est faible comparé à d'autres méthodes. Cependant, ce test ne s'applique qu'à des échantillons métalliques et il est nécessaire de les coller sur un support. De plus, il ne tient pas compte des mécanismes de dissipation de l'énergie.



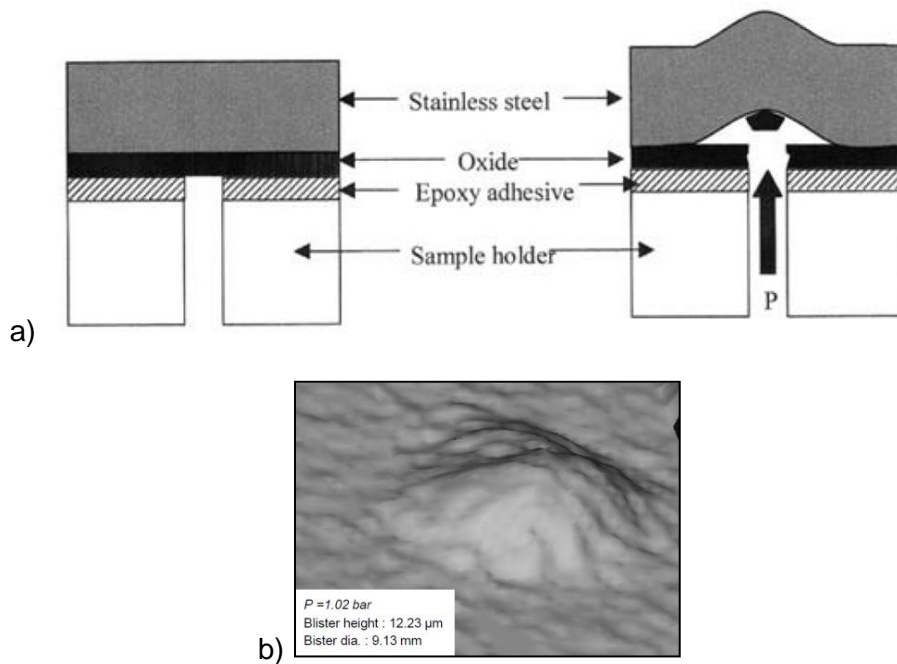


Figure 140 : (a) Schéma d'un test de gonflement de type SBT test [TOSC03], (b) photographie d'une cloque après un essai de gonflement sur le système Fe-18Cr-TiNb (0.15 mm)/oxyde lors d'une oxydation à 900°C, 150 mbar H<sub>2</sub>O [MOUG01].

#### 4. Le test d'indentation ou de nano-indentation

La nano-indentation représentée sur la Figure 141 consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques. La pointe utilisée est le plus souvent une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire) à laquelle on peut appliquer une force variable.

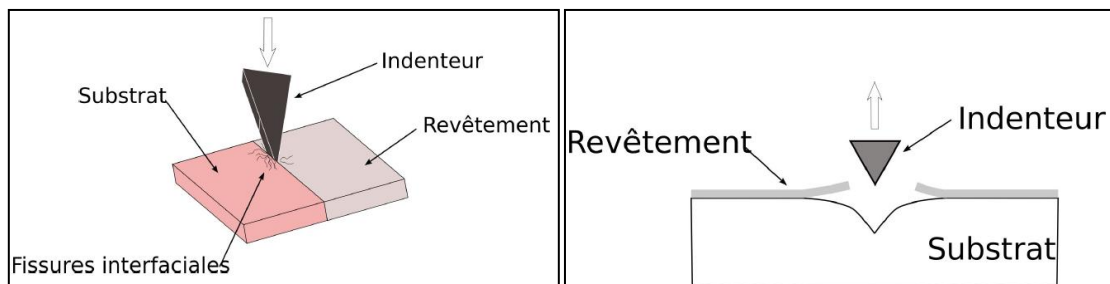


Figure 141 : Schéma du test d'indentation [HOSE08].

Les principales propriétés mesurées sont le module élastique et la dureté (qui correspond au rapport de la force appliquée sur la profondeur de pénétration de la pointe).

## 5. La technique par choc laser (LASAT)

L'essai d'adhérence par choc laser, appelé aussi LASAT (Laser Shock Adhesion Test), est illustré sur la Figure 142 [FABR11]. Cette technique consiste à focaliser (A) un laser impulsionnel afin de générer un plasma à la surface d'un substrat (B). L'expansion brutale de celui-ci génère une onde de choc de compression dans le matériau (C). L'intensité de l'onde peut être accentuée en confiant le gaz ionisé avec de l'eau. L'onde de choc se propage ensuite dans le substrat, traverse l'intégralité du revêtement qui le recouvre, jusqu'à atteindre la surface libre de l'autre côté où elle va se réfléchir en onde de choc en traction (D). Cette onde effectue alors le parcours inverse (E). Si la contrainte mécanique en tension appliquée à l'interface substrat/revêtement est suffisante, la liaison est rompue (E).

Cette méthode consiste alors à appliquer des flux laser de plus en plus intenses pour croître la contrainte interfaciale générée jusqu'à provoquer la rupture de la liaison dépôt/substrat.

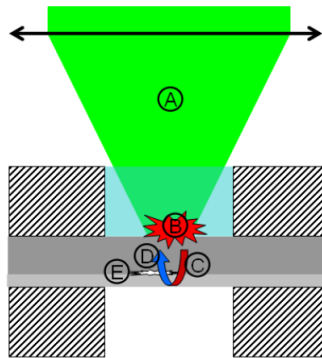


Figure 142 : Principe de l'essai LASAT [FABR11].

## Annexe 4 : Techniques de caractérisation

### **1. La microscopie optique (MO)**

Le microscope optique utilisé au CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME est un OLYMPUS GX51.

### **2. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX**

Les images MEB des échantillons ont été effectuées sur un MEB-FEG Gemini Ultra 55 (ZEISS) équipé d'un canon à émission de champ et un MEB-LEO 1450 VP, au CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME. Le MEB-FEG est couplé à un dispositif EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) de marque Bruker, permettant l'analyse élémentaire des échantillons.

Les deux principaux signaux utilisés en MEB sont les électrons secondaires (SE) et les électrons rétrodiffusés (BSE). Les électrons secondaires permettent d'observer un contraste topographique. Dans le cas des électrons rétrodiffusés, le coefficient de rétrodiffusion dépendant fortement du numéro atomique de la cible, un contraste chimique plus important est obtenu avec ce type d'émission.

### **3. La microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)**

Le MET utilisé dans le cadre de cette étude est celui de la société SERMA Technology (Grenoble). Il s'agit d'un JEOL JEM-2010 FEF. Les clichés de diffraction obtenus par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) sont acquis automatiquement avec le programme d'application ASTAR (Star Pinning and Automated Crystal Orientation Mapping Tool).

### **4. La spectroscopie Raman**

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un modèle Renishaw Invia Reflex, avec une longueur d'onde de 532 nm et un filtre laser de 1%. Cet appareil est utilisé au CEA/DEN/DANS/DPC/SECR.

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comprend deux types de signaux.

Le premier type de signaux correspond à la diffusion de Rayleigh majoritairement. La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Le second type de signaux correspond aux photons qui peuvent, plus rarement, interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur les photons renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule observée. On s'intéresse principalement à ces énergies de vibration et de rotation, très faibles en comparaison de celles des photons incidents.

Comme présenté sur la Figure 143, le phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels.

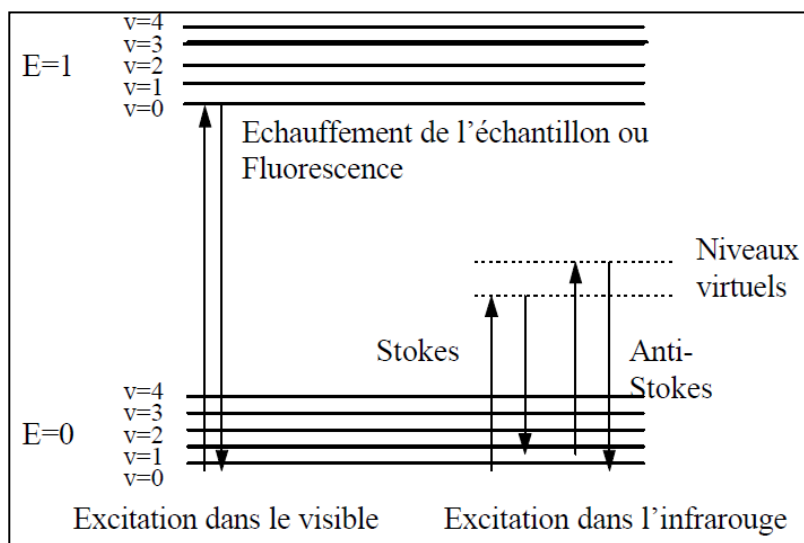


Figure 143 : Diagramme de Jablonski, évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par laser.

Lorsque le solide est soumis à des contraintes mécaniques, les fréquences des pics Raman sont modifiées. Des contraintes de compression engendrent une augmentation des fréquences, alors que des contraintes de traction génèrent une baisse de la fréquence de vibration. Pour pouvoir déterminer ces contraintes, une calibration expérimentale des décalages des pics Raman avec la pression (contraintes hydrostatiques) est nécessaire ; cette calibration est spécifique à la phase analysée. Pour réaliser cette calibration, le matériau est soumis à une pression hydrostatique connue et la variation de la fréquence Raman est déterminée en fonction de cette pression.

Cette technique est non destructive, l'analyse peut être quantitative, mais il faut disposer d'une bibliothèque de spectres pour pouvoir identifier les constituants.

## 5. La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

Les analyses SDL ont été effectuées sur un modèle JY50S-GDS, développé par Jobin-Yvon au CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS.

Cette technique d'analyse élémentaire par pulvérisation cathodique permet de suivre l'évolution de la concentration (% massique et % molaire) en éléments (Fe, Cr, O, Au, Pd...) en fonction de la profondeur érodée dans un échantillon. La Figure 144 illustre un profil d'un cratère d'un échantillon de Fe-9Cr oxydé sous CO<sub>2</sub> [BOUH12].

Cette méthode analytique est de grande sensibilité (10 à 20 ppm massique), avec des conditions de mise en œuvre relativement simples. Pour cela, une tension continue de l'ordre de 1 000 V est appliquée entre une cathode constituée par l'échantillon et une anode tubulaire entre lesquelles est maintenue une pression d'argon de quelques torr. Sous l'effet de cette tension, une décharge s'établit et l'échantillon subit un bombardement ionique qui conduit à la formation d'un plasma lumineux dont le spectre d'émission est caractéristique de

la composition de la cathode. Le bombardement par les ions argon du plasma conduit à une érosion continue de la surface de l'échantillon. Cette érosion se produit à une vitesse relativement faible : quelques  $\mu\text{m}/\text{min}$  pour le fer, si bien que l'émission instantanée correspond à une couche très mince de matière et que l'on peut tracer l'évolution en profondeur des concentrations des divers éléments présents dans l'échantillon. Le pouvoir de résolution en profondeur de la SDL est estimé à quelques nanomètres. Il s'agit en définitive d'une excellente méthode pour pallier à un problème d'analyse de surface.

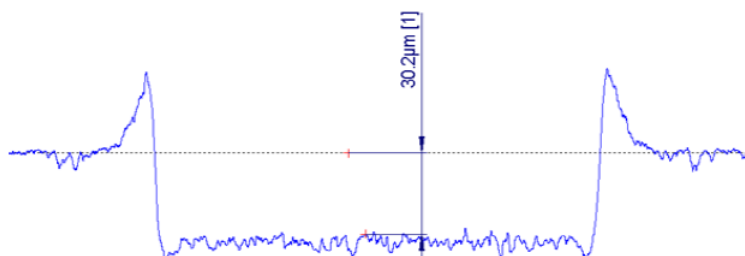


Figure 144 : Profil d'un cratère SDL d'un échantillon de Fe-9Cr oxydé sous  $\text{CO}_2$  [BOUH12].

## 6. La diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par DRX ont été effectuées au CEA/DEN/DMN/SRMA/LA2M sur le diffractomètre Bruker D8 Discover A25 équipé d'un berceau d'Euler  $\frac{1}{4}$  de cercle au centre duquel se trouve une platine pote-échantillon mobile dans les 3 axes de direction.

Le générateur de rayons X présenté sur la Figure 145 est fixe. En plus de la rotation de l'échantillon d'un angle  $\theta$  autour de l'axe X, et de la rotation du détecteur d'un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident (montage  $\theta$ - $2\theta$ ), la configuration du goniomètre permet deux autres rotations : le basculement  $\psi$  autour de l'axe Y et la rotation  $\phi$  autour de l'axe Z.

Le faisceau primaire ponctuel est produit par un tube à rayons X à partir d'une anticathode de Cu, il traverse un système optique focalisant (Polycap), un filtre Ni qui absorbe la raie  $K_\beta$  du Cu, et un collimateur de 1mm. Le rayonnement diffracté est collecté par un détecteur linéaire rapide Lynxeye.

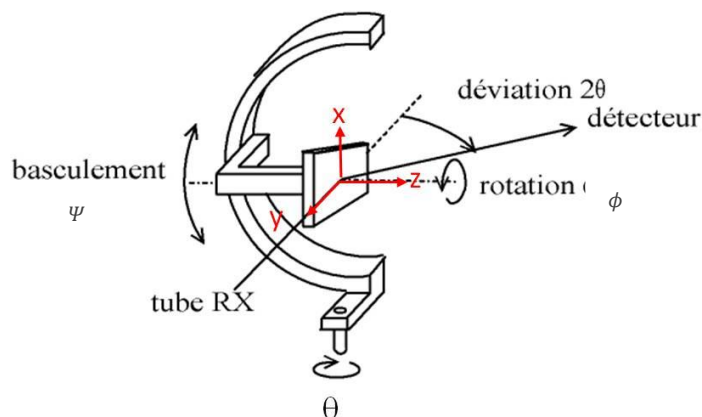


Figure 145 : Schéma du berceau et repère du goniomètre.

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Analyse en réflexion ;
- Générateur X : anticathode Cu ( $\lambda_{\text{Cu}}=1,5406 \text{ \AA}$ ), U = 40kV, I = 40 mA ;
- Fente détecteur = 9,5 mm ;
- Détecteur linéaire Lynxeye : plage de détection 2°, utilisé en mode 0D : ouvert sur 5 canaux (0,375mm), plage de discrimination en énergie du détecteur : 0,19-0,25V.

Principe de la méthode des  $\sin^2 \Psi$

Le principe de la méthode des  $\sin^2 \Psi$  est de prendre comme jauge de déformation la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  d'une famille de plans cristallins (hkl). La mesure de la déformation  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0}$  est reliée au déplacement  $\Delta 2\theta$  d'une raie de diffraction correspondant à la famille de plan (hkl) :  $\varepsilon = -\frac{\Delta d}{d_0 \tan \theta}$ .

La Figure 146 représente le schéma de principe pour la détermination des contraintes résiduelles en DRX.

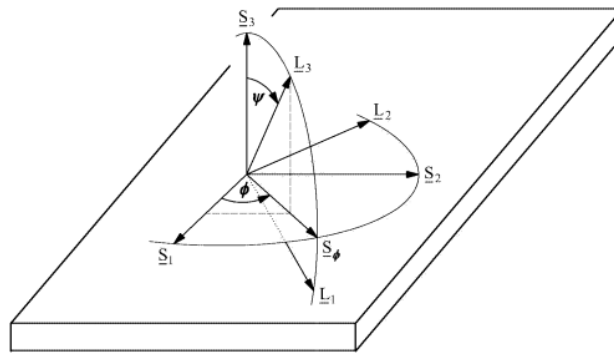


Figure 146 : Schéma de principe pour la détermination des contraintes résiduelles par DRX.

En se basant sur la théorie de l'élasticité appliquée à un matériau isotrope et homogène, la déformation  $\varepsilon_{\phi\Psi}$  s'exprime par :

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = S_1(\sigma_{YY} + \sigma_{XX} + \sigma_{ZZ}) + \frac{1}{2}S_2\sigma_{ZZ}\cos^2\Psi + \frac{1}{2}S_2(\sigma_{YY}\cos^2\phi + \sigma_{XX}\sin^2\phi + \tau_{XY}\sin 2\phi)\sin^2\Psi + \frac{1}{2}S_2(\tau_{YZ}\cos\phi + \tau_{XZ}\sin\phi)\sin 2\Psi$$

Équation 172

Avec

- $S_1$  la direction longitudinale de l'échantillon ;
- $S_2$  la direction transverse de l'échantillon ;
- $S_3$  la direction normale à la surface de l'échantillon ;
- $L_1, L_2, L_3$  le système de coordonnées du laboratoire,  $L_3$  est perpendiculaire aux plans réticulaires de diffraction {hkl} et est la bissectrice des faisceaux incident et diffracté.
- $\phi$  l'angle entre une direction fixe dans le plan de l'échantillon et la projection sur ce plan de la perpendiculaire aux plans réticulaires de diffraction ;

- $\Psi$  l'angle entre la normale de l'éprouvette et la normale aux plans réticulaire de diffraction ;
- $S_\emptyset$  la direction selon laquelle les contraintes  $\sigma_\emptyset$  et  $\tau_\emptyset$  sont mesurés.

En faisant l'hypothèse d'un état de contrainte biaxial ( $\tau_{XZ} = \tau_{YZ} = \sigma_{ZZ} = 0$ ) sur le système étudié, les contraintes de cisaillement  $\tau_{XZ}, \tau_{YZ}$  sont nulles et la contrainte normale  $\sigma_{ZZ}$  peut aussi être considérée comme nulle. La pénétration des rayons X est d'environ 5  $\mu\text{m}$ .

L'équation 172 peut alors se simplifier, ce qui donne :

$$\varepsilon_{\emptyset\Psi} = \frac{d_{\emptyset\Psi} - d_0}{d_0} \quad \text{Équation 173}$$

D'où

$$\varepsilon_{\emptyset\Psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\emptyset \sin^2\Psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{XX} + \sigma_{YY}) \quad \text{Équation 174}$$

Avec

- $\varepsilon_{\emptyset\Psi}$  la déformation dans la direction définie par les angles  $\emptyset$  et  $\Psi$  pour la famille de plan (hkl) ;
- $d_{\emptyset\Psi}$  la distance interréticulaire de la famille de plan (hkl) dans la direction définie par  $\emptyset$  et  $\Psi$  ;
- $d_0$  la distance interréticulaire du matériau non contraint ;
- $E$  le module d'Young ;
- $\nu$  le coefficient de Poisson ;
- $\sigma_{XX}$  la contrainte dans la direction transverse ;
- $\sigma_{YY}$  la contrainte dans la direction longitudinale.

Pour un matériau homogène et isotrope, la représentation de  $\varepsilon = f(\sin^2\Psi)$  est linéaire et la contrainte  $\sigma_\emptyset$  dans la direction  $\emptyset$  est calculée à partir de la pente de la droite.

La précision obtenue sur  $d$  étant meilleure aux grands angles de diffraction ( $\varepsilon = \frac{-\Delta d}{\tan\theta}$ ), il est préférable que la raie d'intérêt pour la détermination des contraintes résiduelles soit supérieure à  $115^\circ$ , tout en ayant une intensité suffisante et sans être convoluée avec d'autres raies de diffraction.

### Annexe 5 : Fonctionnement de la sonde à oxygène Setnag®

La sonde à oxygène Setnag® utilisée pour les essais d'oxydation dans l'installation VAPOX permet de mesurer la pression partielle en oxygène *in situ* au cours de l'essai dans une gamme de température comprise entre 400°C et 600°C. Le principe de fonctionnement de la sonde à oxygène est présenté sur la Figure 147.

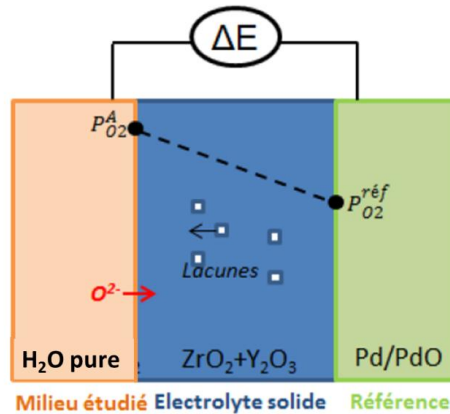


Figure 147 : Schéma du principe de mesure de la pression partielle en oxygène.

Sur la Figure 147, la sonde est composée de deux électrodes (de Pt) séparées par un électrolyte solide. Cet électrolyte est une zircone dopée à l'yttrium ( $ZrO_2+Y_2O_3$ ) qui devient conductrice ionique pur à haute température. Elle permet ainsi la conduction des ions  $O^{2-}$  de part et d'autre des électrodes. Une des électrodes est au contact du gaz à analyser (milieu vapeur d'eau pure) et la seconde est exposée à un milieu de référence (Pd/PdO) où la pression partielle en oxygène est connue. La différence de potentiel,  $\Delta E$  mesurée entre les deux électrodes est directement reliée aux pressions partielles en oxygène de part et d'autre de la sonde selon l'équation de Nernst suivante :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{O_2}^A}{P_{O_2}^{ref}} \right) \quad \text{Équation 175}$$

Avec

- $F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;
- $P_{O_2}^A$  la pression partielle en oxygène du milieu A (bar) ;
- $P_{O_2}^{ref}$  la pression partielle en oxygène de référence (bar).

La connaissance de la pression partielle d'équilibre en oxygène de la référence et la mesure de  $\Delta E$  permet la détermination de la pression partielle du gaz étudié. Cette sonde présente l'avantage d'être placée à proximité des échantillons dans le four, ce qui permet de rendre compte *in situ* de l'activité des échantillons lors des tests d'oxydation.



### Annexe 6 : Fonctionnement du WETSYS®

Le fonctionnement du Wetsys® est fondé sur un principe très simple de mélange de gaz sec et de gaz humide, comme illustré sur la Figure 148. Le circuit gazeux (gaz sec à l'entrée) se divise en deux parties :

- un circuit de gaz sec muni d'une électrovanne V1 et d'un contrôleur de débit MFC1 ;
- un circuit de gaz également muni d'une électrovanne V2, d'un contrôleur de débit MFC2 et d'un saturateur, afin de rendre le gaz complètement humide.

Ces deux circuits se rejoignent dans une chambre de mélange thermostatée, elle-même reliée à un capteur d'humidité. A la sortie de la chambre de mélange se situe une troisième électrovanne V3. Grâce à cette vanne, le générateur d'humidité peut ainsi être totalement isolé.

Sur la Figure 148, la température, le taux d'humidité relative (%RH) mesuré par le capteur d'humidité et les débits gazeux contrôlés par MFC1 et MFC2 sont intégrés dans une boucle de régulation qui permet d'ajuster le taux d'humidité en sortie.

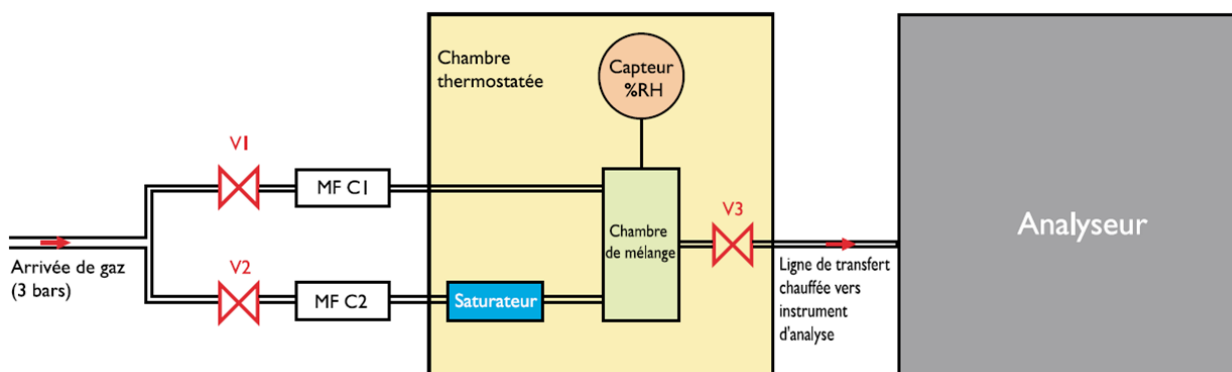


Figure 148 : Schéma du fonctionnement d'un générateur d'humidité type Wetsys®.

Il est possible de travailler avec différents gaz tels qu'He, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, etc. De plus, la température du réservoir d'eau du saturateur et celle de la chambre de mélange sont régulées à la même valeur de façon à éviter les phénomènes de condensation. Enfin, le Wetsys® est équipé de deux sorties analogiques pour déterminer à la fois le taux d'humidité relative et la température.

### Annexe 7 : Hydrodynamique du réacteur

L'étude de l'hydrodynamique du réacteur de l'installation VAPOX permet d'orienter le choix du débit appliqué en régime dynamique lors des essais d'oxydation à 550°C en milieu vapeur d'eau pure. Le calcul du nombre de Reynolds indique à quel type d'écoulement est soumis le réacteur. Il s'agit du rapport de la force d'inertie sur la force de viscosité du gaz dans le réacteur, tel que :

$$R_{e,tube} = \frac{\rho u L}{\eta} \quad \text{Équation 176}$$

Avec

- $\rho$  la densité du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;
- $u$  la vitesse du gaz ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ;
- $L$  la longueur spécifique c'est-à-dire le diamètre du tube du réacteur (m) ;
- $\eta$  la viscosité dynamique du gaz ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), telle que :

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}\sigma} \sqrt{\frac{8k_B m T}{\pi}} \quad \text{Équation 177}$$

Avec

- $k_B$  la constante de Boltzman ( $\text{J.K}^{-1}$ ) ;
- $m$  la masse d'une molécule d'eau (kg) ;
- $T$  la température dans le réacteur (K) ;
- $\sigma$  la section efficace de collision ( $\text{m}^2$ ) telle que  $\sigma = 4\pi r^2$

Avec  $r$  le rayon d'une molécule de gaz (m).

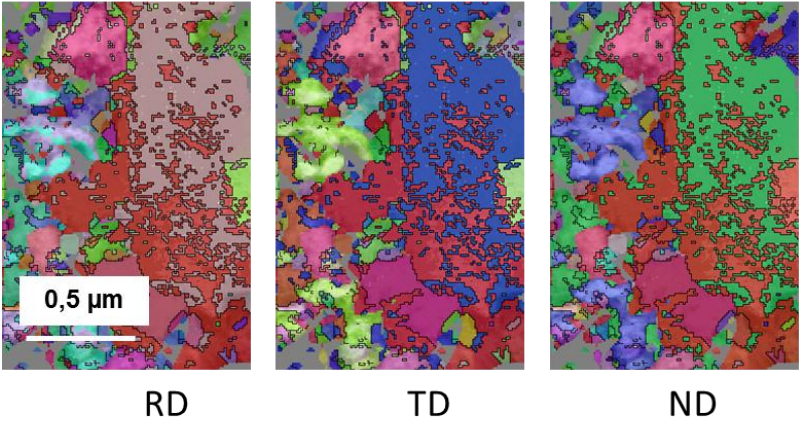
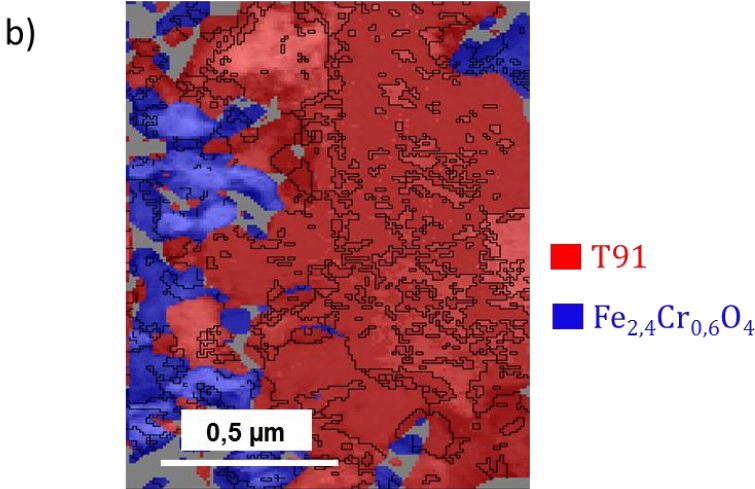
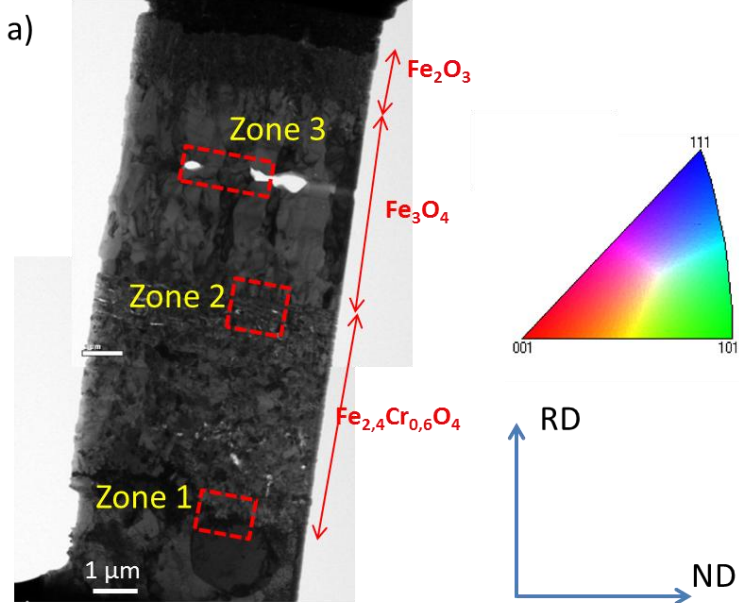
Le Tableau 20 suivant regroupe l'ensemble des valeurs numériques utilisées pour calculer la valeur de  $R_{e,tube}$ .

|                          |                      |               |                      |  |
|--------------------------|----------------------|---------------|----------------------|--|
| $\rho(\text{kg.m}^{-3})$ | $u(\text{m.s}^{-1})$ | $L(\text{m})$ |                      | $\eta(\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1})$ |
| 1000                     | $10^{-3}$            | $2.10^{-2}$   |                      | $5,5.10^{-5}$                          |
| $k_B(\text{J.K}^{-1})$   | $m(\text{kg})$       | $T(\text{K})$ | $\sigma(\text{m}^2)$ | $r(\text{m})$                          |
| $1,38.10^{-23}$          | $2,9.10^{-26}$       | 830           | $1,25.10^{-19}$      | $1.10^{-10}$                           |

Tableau 20 : Ensemble des données utilisées dans le calcul du nombre de Reynolds  $R_{e,tube}$ .

Après calcul, la valeur de  $R_{e,tube}$  obtenue avec les valeurs du Tableau 20 est  $R_{e,tube} = 366 < 2000$ . Pour une vitesse du gaz supposée d'environ  $10^{-3} \text{m.s}^{-1}$ , le flux qui circule dans le réacteur est donc un flux laminaire.

Annexe 8 : Résultats des analyses MET-EBSD



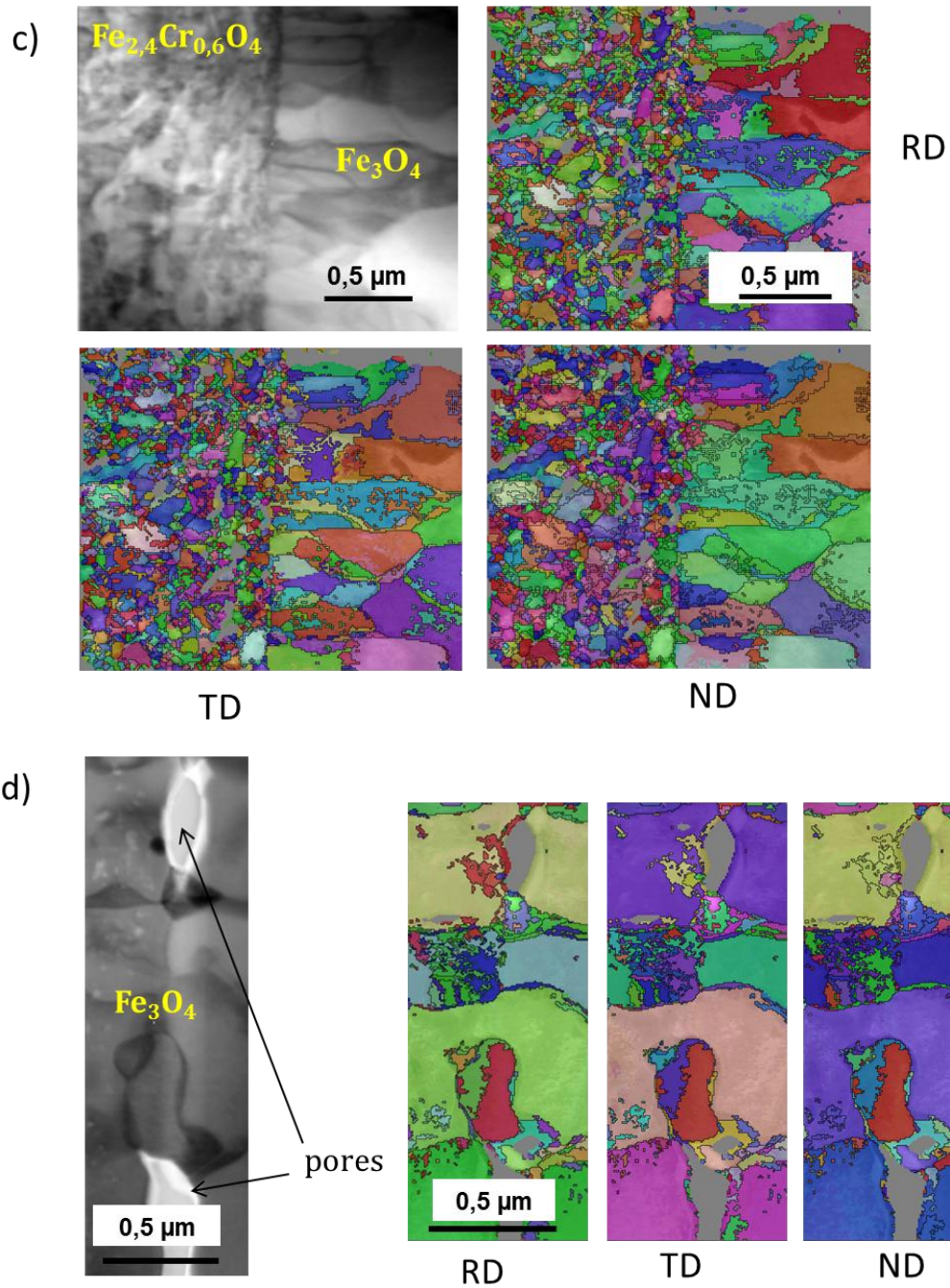


Figure 149 : a) Observation MET en coupe d'un échantillon de T91 oxydé 48 heures en milieu vapeur d'eau à 557°C décrivant trois zones analysées en EBSD, b) Cartographie EBSD de l'interface métal/ spinelle Fe-Cr selon les trois directions d'orientations RD, TD et ND, c) Cartographie EBSD de l'interface spinelle Fe-Cr/magnétite selon les trois directions d'orientations RD, TD et ND et d) Cartographie au niveau de la position des pores dans la magnétite selon les trois directions d'orientations RD, TD et ND.

### Annexe 9 : Méthode des $k_p$ locaux

La méthode qui consiste à utiliser la loi parabolique complète définie par Monceau et Pieraggi **[MONC98]** s'exprime par :

$$t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2 \quad \text{Équation 178}$$

Avec

- A une constante liée à l'instant initial  $t_0$  ;
- $B = \frac{1}{k_l}$ , avec  $k_l$  ( $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) la constante cinétique linéaire ;
- $C = \frac{1}{k_p}$ , avec  $k_p$  ( $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) la constante cinétique parabolique.

Cette méthode consiste à effectuer un ajustement dans une fenêtre de prise de masse par unité de surface  $\Delta m/S$  ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) qui se déplace le long de la courbe expérimentale, comme illustré sur la Figure 150. Il est possible d'ajuster la méthode de Monceau et Pieraggi **[MONC98]** afin d'obtenir un  $k_p$  « local » qui correspond au gain de masse moyen défini par la fenêtre glissante  $\Delta m/S$ . Les différents ajustements possibles sont les suivants :

- Ajustement A : un ajustement par  $t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2$  avec fenêtre glissante  $\Delta m/S$  de hauteur croissante et de hauteur initiale  $\Delta m = 0$ ,
- Ajustement B : un ajustement par  $t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2$  avec fenêtre glissante  $\Delta m/S$  de hauteur constante et de hauteur initiale  $\Delta m = 0$ ,
- Ajustement C : un ajustement par  $t = A + C \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2$  avec fenêtre glissante  $\Delta m/S$  de hauteur croissante et de hauteur initiale  $\Delta m = 0$ .

La hauteur de la fenêtre d'ajustement est variable, elle doit être définie de façon à minimiser le rapport signal/bruit de fond de la courbe thermogravimétrique.

Quelle que soit la méthode d'ajustement utilisée, la constante parabolique  $k_p$  est toujours définie comme étant l'inverse de la constante C. La Figure 151 illustre l'évolution du logarithme de  $k_p$ ,  $\log(k_p)$  en fonction de  $\Delta m/S$  pour chacun des trois ajustements possibles avec la méthode des «  $k_p$  locaux ».

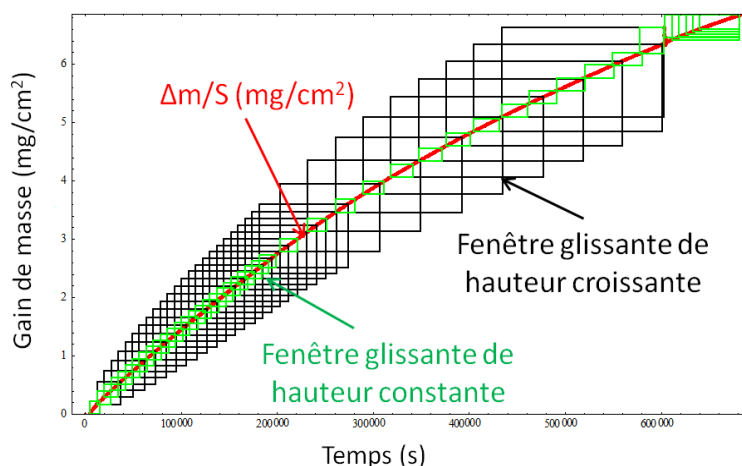


Figure 150 : illustration de la méthode de détermination de la constante cinétique parabolique définie par Monceau et al. [MONC98]. L'ajustement local s'effectue en prenant en compte une fenêtre glissante de hauteur croissante (rectangles noirs) ou une fenêtre glissante de hauteur constante (en vert). La courbe en rouge représente l'évolution de la prise de masse en fonction de la durée d'oxydation pour un essai d'oxydation sous Ar+10%vol. H<sub>2</sub>O.

Sur la Figure 151, à partir d'une certaine valeur de  $\Delta m/S$  (pour  $\Delta m/S = 0,6 \text{ mg/cm}^2$ ), la constante  $k_p$  locale se stabilise pour les courbes des ajustements A ( $\log(k_p) = -5,5$ ) et C ( $\log(k_p) = -5,7$ ). Pour ces deux méthodes d'ajustement, le régime de quasi-stationnarité semble atteint (la constante cinétique est stable). Dans le cas de l'ajustement B,  $\log(k_p)$  varie toujours avec beaucoup d'amplitude, ce qui traduit le fait que dans ce cas le rapport signal/bruit de fond n'est pas minimisé.

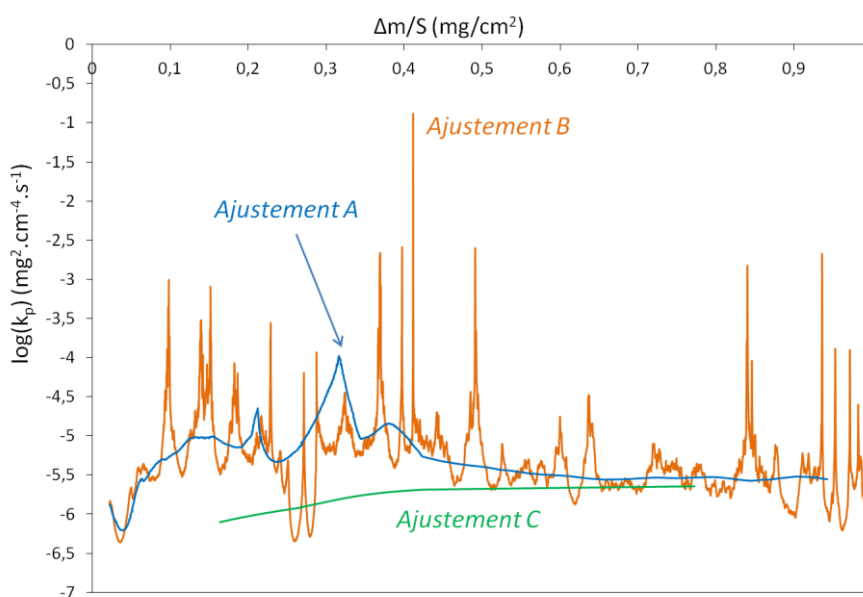


Figure 151 : Evolution de  $\log(k_p)$  en fonction de  $\Delta m/S$  pour l'essai d'oxydation de l'alliage T91 sous Ar + 8%vol. D<sub>2</sub>O+ 4%vol.H<sub>2</sub> à 550°C par les 3 méthodes de détermination de la constante parabolique (ajustements A, B et C).



Annexe 10 : Conservation de la matière (modèle ASM)

La loi de conservation de la matière s'écrit :

$$\text{Équation 179} \quad \begin{cases} n_{T91}^{Fe} = n_{spi}^{Fe} + n_{mag}^{Fe} \\ n_{T91}^{Cr} = n_{spi}^{Cr} \end{cases}$$

Avec

- $n_{spi}^X$ , la quantité de matière de l'espèce  $X$  dans la couche de spinelle Fe-Cr (en mol),
- $n_{T91}^X$ , la quantité de matière de l'espèce  $X$  consommée dans le métal (en mol).

La quantité molaire  $n_{T91}$  de l'alliage T91 consommé étant directement liée à la concentration des espèces dans l'alliage T91 et au volume consommé, l'équation 179 s'écrit :

$$C_{Fe,T91}Sh_{T91} = C_{Fe,spi}Sh_{spi} + C_{Fe,mag}Sh_{mag} \quad \text{Équation 180}$$

$$C_{Cr,T91}Sh_{T91} = C_{Cr,spi}Sh_{spi} \quad \text{Équation 181}$$

Avec

- $C_{X,spi}$  la concentration de l'espèce  $X$  dans la couche de spinelle Fe-Cr ( $\text{mol.m}^{-3}$ );
- $C_{X,T91}$  la concentration de l'espèce  $X$  dans le métal ( $\text{mol.m}^{-3}$ );
- $S$  la surface de la couche d'oxyde ( $\text{m}^2$ ).

Le volume de T91 consommé et les volumes d'oxyde formés sont directement liés à leurs épaisseurs car toutes les interfaces ont la même surface  $S$ . Celle-ci n'évolue pas au cours de l'oxydation (pas de croissance latérale de l'oxyde). Aussi les notions de volume peuvent se ramener à des notions d'épaisseurs.

Le système d'équations 180 et 181 comporte deux inconnues, la valeur  $x$  issue de  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$  et l'épaisseur de l'alliage T91 consommée  $h_{T91}^{\text{consommée}}$  (en  $\mu\text{m}$ ), en supposant  $h_{spi}$  connue.

La résolution du système d'équations 180 et 181 mène aux expressions suivantes :

$$\text{Équation 182} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 3 \frac{\left(1 + \frac{h_{mag}}{h_{spi}}\right)}{\left(1 + \frac{C_{Fe,T91}}{C_{Cr,T91}}\right)} \\ h_{T91}^{\text{consommée}} = \frac{1}{C_{Fe,T91}V_{Fe_3O_4}} \left[ (3-x)h_{spi} + 3h_{mag} \right] \end{array} \right.$$

Avec  $V_{Fe_3O_4}$ , le volume molaire de la magnétite ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

La Figure 152 illustre l'évolution de  $h_{T91}^{consommée}$  calculée à partir de l'équation 182, et de  $h_{spi}$  déterminée expérimentalement au cours du temps. Elle montre que l'épaisseur d'alliage T91 consommée est égale à celle de spinelle Fe-Cr formée au cours du temps pour l'ensemble des essais d'oxydation en milieu vapeur d'eau pure.

En revanche, elle est supérieure d'environ  $2 \mu\text{m}$  à celle de spinelle Fe-Cr pour les essais sous  $\text{Ar}/\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2$ . Cet écart est dû à la présence d'une zone d'oxydation interne (Figure 48, Figure 50 et Tableau 6), deux fois plus épaisse sous  $\text{Ar}/\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2$  que sous vapeur d'eau pure.

Selon Rouillard *et al* [ROUI12], cette zone d'oxydation interne observée aussi sous  $\text{CO}_2$  suit le même mécanisme d'oxydation (ASM) que la couche de spinelle Fe-Cr. Aussi, cette zone d'oxydation interne utiliserait celle du « volume d'alliage T91 consommée ».

La Figure 153 confirme que lorsque la ZOI est prise en compte dans le calcul de l'équation 182, ( $h_{spi}$  est remplacée par  $h_{spi} + f_{spi}h_{ZOI}$ ) avec  $f_{spi} = 0,6$ , alors l'épaisseur d'alliage T91 consommée est égale à la somme de celles de spinelle Fe-Cr et d'oxyde interne formées au cours du temps.

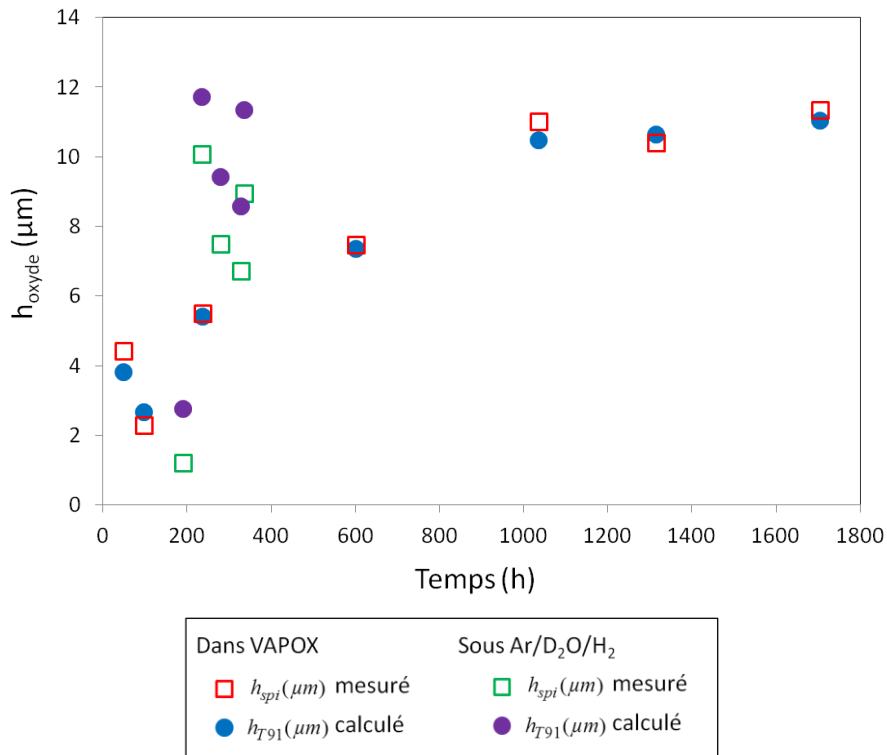


Figure 152 : évolution de l'épaisseur d'alliage T91 consommée  $h_{T91}$ , calculée à partir de l'équation 182 et des épaisseurs de spinelle Fe-Cr  $h_{spi}$  en fonction du temps.



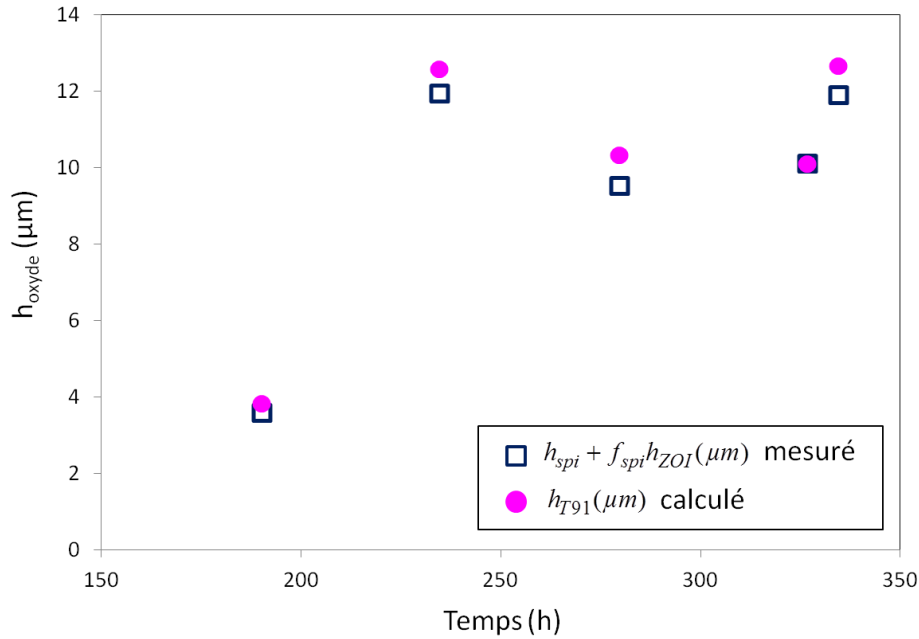


Figure 153 : évolution de l'épaisseur d'alliage T91 consommé  $h_{T91}$  en fonction du temps, calculée à partir des épaisseurs ( $h_{spi} + f_{spi}h_{ZOI}$ ) et  $h_{mag}$  mesurées expérimentalement après les essais d'oxydation en thermobalance à 550°C. Comparaison avec les épaisseurs de ( $h_{spi} + f_{spi}h_{ZOI}$ ) correspondantes.

Par ailleurs, l'égalité entre le volume de T91 consommé et le volume de spinelle Fe-Cr formé (en supposant que le Cr reste globalement immobile au cours du processus d'oxydation) mène à supposer que la concentration en Cr dans le spinelle devrait être égale à la concentration en Cr dans le T91, selon [MART05].

Dans cette étude, la concentration en Cr peut être estimée à partir de la stœchiométrie du spinelle Fe-Cr selon l'expression suivante :

$$C_{Cr,spi} = \frac{x}{V_{Fe_3O_4}}$$

La concentration de Cr dans le T91 est donnée par la composition du T91 (Chapitre 1) et par sa masse volumique. Aussi, cette concentration est égale à  $0,013 \text{ mol.cm}^{-3}$ .

La concentration en Cr dans le spinelle Fe-Cr est égale à celle dans le T91 pour  $x=0,6$  ( $C_{Cr,spi}^{x=0,6} = 0,0136 \text{ mol.cm}^{-3}$ ) et très proche pour  $x=0,7$  ( $C_{Cr,spi}^{x=0,7} = 0,0159 \text{ mol.cm}^{-3}$ ).

Ces résultats confirment qu'il y a conservation de la matière et que le mode d'oxydation du spinelle Fe-Cr est fondé sur une croissance du spinelle Fe-Cr dans la totalité du volume d'alliage T91 consommé.

De plus, la diffusion du Cr dans le spinelle Fe-Cr est négligeable au cours du processus d'oxydation.

Annexe 11 : Mode de diffusion du fer dans l'hématite

| Auteurs                | Méthode utilisée  | Matériau  | T(°C) –<br>P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm) | E <sub>A</sub><br>(kJ/mol) | Milieu oxydant | Sens de<br>croissance    | Défauts<br>majoritaires <sup>s</sup>   | Référence |
|------------------------|---|---|---|----------------------------|----------------|--------------------------|--|-----------|
| Himmel et al           | expérience de traceur <sup>55</sup> Fe  | polycristal<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur     | 1000°C<br>1 atm                             | 381                        | oxygène        | anionique                | V <sub>O</sub> <sup>oo</sup>           | [HIMM53]  |
| Lindner                |   | polycristal<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur     | 1217°C<br>1 atm                             | 469                        |                | anionique                | V <sub>O</sub> <sup>oo</sup>           | [LIND52]  |
| Dieckmann et<br>al     | conductivité électrique et<br>thermogravimétrie                                 |   | 1100-1300°C<br>1atm                         |                            | oxygène        | anionique                | V <sub>O</sub> <sup>oo</sup>           | [DIEC93]  |
| Amami et al            | expériences de traceur <sup>18</sup> O<br>et <sup>55</sup> Fe                   | cristal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>pur         | T > 940 °C<br>0,35 atm                      | 578                        | oxygène        | anionique                | V <sub>O</sub> ]                       | [AMAM01]  |
| Bertrand               | Expériences d'oxydation<br>séquentielle en <sup>18</sup> O puis <sup>18</sup> O | Fe pur  | 400°C                                       |                            | oxygène        | cationique               | Fe <sub>i</sub> <sup>ooo</sup>         | [BERT10]  |
| Evin                   | Expériences d'oxydation<br>séquentielle en <sup>18</sup> O puis <sup>18</sup> O | T91   | 650°C                                       |                            | oxygène        | cationique               | Fe <sub>i</sub> <sup>ooo</sup>         | [EVIN11]  |
| Chang et<br>Wagner     | expérience de traceur <sup>55</sup> Fe  | cristal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>pur         | 1200-1300°C<br>1 atm                        | 360                        |                | cationique               | Fe <sub>i</sub> <sup>ooo</sup>         | [CHAN72]  |
| Atkinson et<br>Taylor  | expérience de traceur <sup>57</sup> Fe  | cristal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>synthétique | T < 900°C<br>T > 900°C                      | 173<br>577                 |                | cationique<br>cationique | Fe <sub>i</sub> neutres<br>ou chargées | [ATKI85]  |
| Hoshino et<br>Peterson | expérience de traceur <sup>58</sup> Fe  | cristal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>pur         | 1100-1300°C<br>1atm                         | 539                        |                | cationique               | Fe <sub>i</sub> <sup>ooo</sup>         | [HOSH85]  |
| Sabioni et al          | expérience de traceur <sup>57</sup> Fe  | cristal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>pur         | 900-1100°C<br>1atm                          | 510                        | oxygène        | cationique               | Fe <sub>i</sub> neutres<br>ou chargées | [SABI05]  |
| Catlow                 | expérience de traceur <sup>57</sup> Fe  | cristal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>pur         |   | 970<br>193-1024            |                | cationique<br>cationique | Fe <sub>i</sub> <sup>ooo</sup>         | [CATL88]  |
| Channing et<br>Graham  | spectroscopie Mössbauer   | Fe pur  | 450-550°C                                   | 205                        | oxygène        |                          |  | [CHAN72]  |

Tableau 21 : liste des travaux de la littérature ayant étudié le mode de diffusion du fer dans l'hématite et le sens de croissance de la couche d'hématite.

## Annexe 12 : Mesure du déplacement de la lame de déflexion et de la courbure de l'échantillon

A l'issue des essais de déflexion, les images enregistrées au cours de l'acquisition sont analysées grâce à un logiciel de traitement d'images. Le logiciel ImageJ est utilisé dans le cadre de cette étude.

Avant toute analyse des résultats, la calibration du logiciel en distance (suivant x et y) est nécessaire. La Figure 154 illustre la correspondance pixels/mm déterminée à partir de l'image d'une règle graduée placée au niveau de la position de la lame dans le four. Cette calibration en distance est identique pour tous les essais présentés dans ce chapitre. Nous utilisons la conversion suivante : 1 mm correspond à 40 pixels.

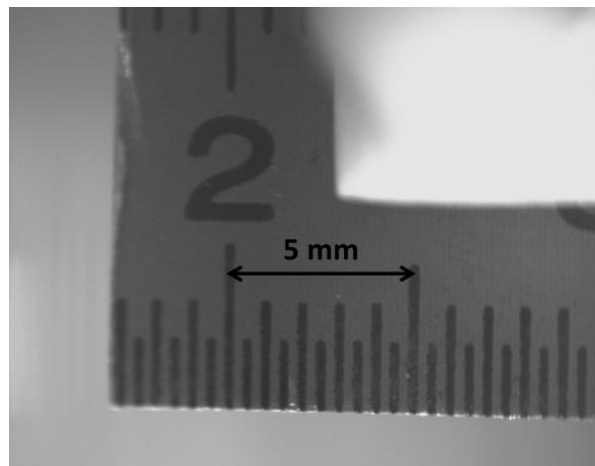


Figure 154 : Calibration en distance lors du traitement des images par le logiciel ImageJ.

Comme illustré sur la Figure 155, une fois la calibration effectuée, le principe de la mesure consiste à suivre image par image le déplacement de la lame (suivant x ou y) à partir d'un point (en bleu sur la Figure 155). Ce point est choisi à l'extrémité de la lame de sorte que son identification reste parfaitement possible au cours de la mesure. Sur la Figure 155, la position  $(x_0, y_0)$  illustre la position initiale de la lame avant essai et la position  $(x_i, y_i)$  traduit le déplacement de la lame dans le plan perpendiculaire à l'axe de visée de la caméra suivant x et y à un instant donné  $t_i$  durant l'essai.

**Par convention, le déplacement D (en mm) est noté positif dans le sens de la flèche, c'est-à-dire vers la droite.**

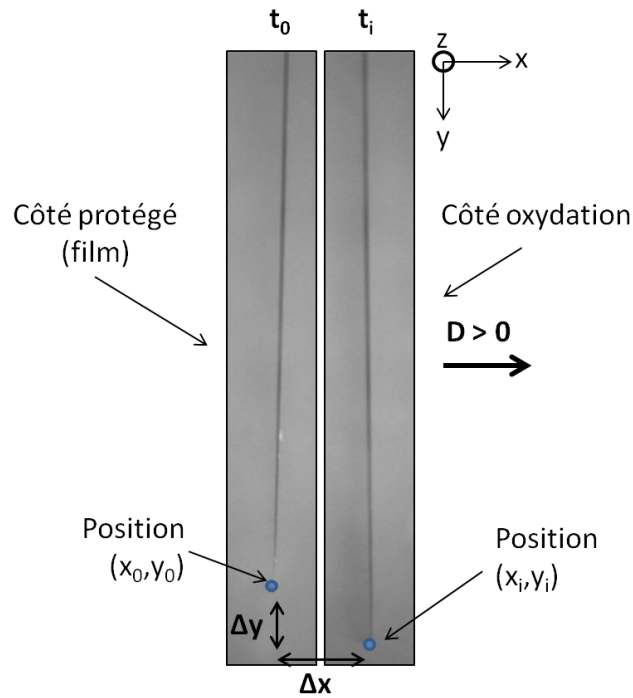


Figure 155 : Principe de la mesure de déflexion d'une lame métallique à partir du logiciel de traitement d'images ImageJ.

Une méthode de mesure de la courbure d'une lame à partir de la mesure du déplacement (selon la direction  $x$ ) est décrite dans la littérature [KURP12]. Elle consiste à utiliser les relations géométriques entre les différentes parties du système en déflexion, comme l'illustre la Figure 156 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

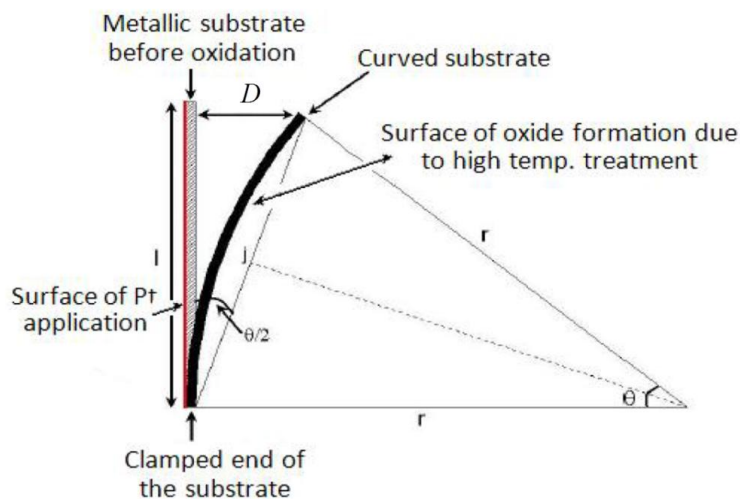


Figure 156 : Schéma représentant la géométrie d'un échantillon en déflexion [KURP12].

D'après le schéma de la Figure 156, avec  $D$  (mm) le déplacement de la lame et  $r$  son rayon de courbure.

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{j}{2r} = \frac{D}{j} \quad \text{Équation 183}$$

Et

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{D}{l} \quad \text{Équation 184}$$

En supposant que  $\theta$  représente un petit angle ( $\theta < 7^\circ$ ), les deux équations 183 et 184 peuvent être approximées tel que :

$$\sin \frac{\theta}{2} = \tan \frac{\theta}{2} = \frac{\theta}{2} \quad \text{Équation 185}$$

et

$$j = l$$

Il en découle que le rayon de courbure de la lame est :

$$r = \frac{l^2}{2D} \quad \text{Équation 186}$$

La courbure  $\kappa$  (mm) d'un cercle étant par définition l'inverse de son rayon de courbure, ainsi  $\kappa$  est égale à :

$$\boxed{\kappa = \frac{2D}{l^2}} \quad \text{Équation 187}$$

### Annexe 13 : Métallisation (dépôt de Pt)

La Figure 157 montre la surface d'un échantillon de T91 revêtu d'un dépôt Pt après 24 h d'oxydation dans l'installation VAPOX. Nous pouvons remarquer, à la vue des nombreuses ondulations visibles, que le dépôt s'est largement décollé de la surface de la lame, notamment sur la photo de gauche. De plus, le dépôt fragile s'est recouvert d'une couche d'oxyde, comme le montre la photo de droite.

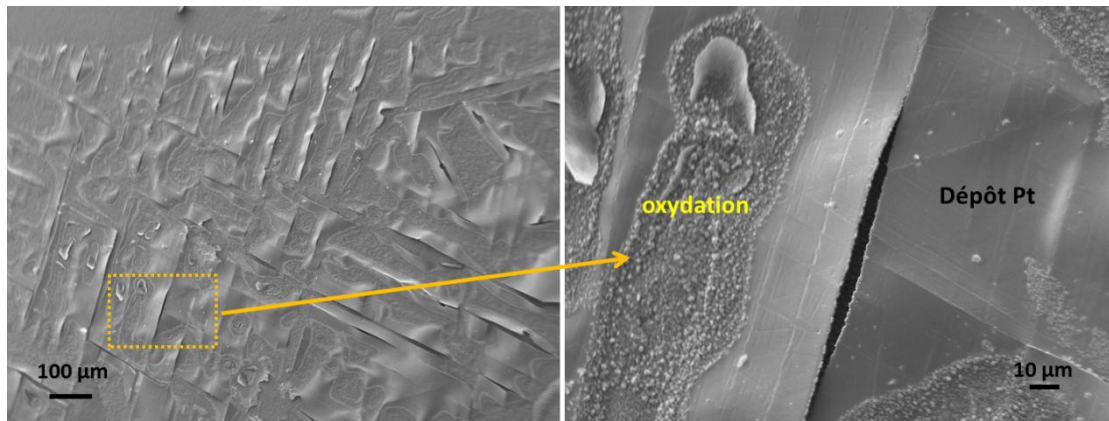


Figure 157 : Observations MEB-FEG SE à la surface d'un échantillon de T91 revêtu d'un dépôt Pt après un essai d'oxydation de 24h à 550°C dans l'installation VAPOX.

Les observations au MEB-FEG en coupe sur la Figure 158 montrent également que, quel que soit l'épaisseur du dépôt Pt (400 ou 800 nm), une couche d'oxyde se forme aussi sous le dépôt. La couche d'oxyde apparaît même plus épaisse lorsque l'épaisseur du dépôt est plus importante.

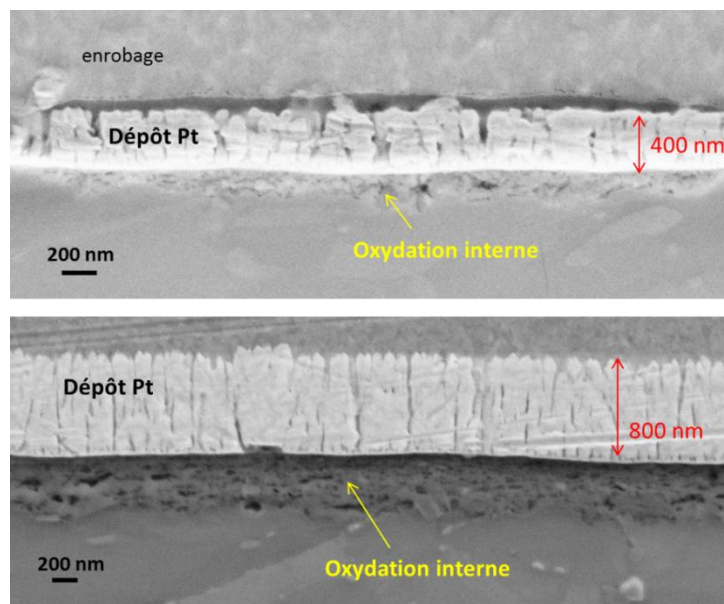


Figure 158 : Observation MEB-FEG SE en coupe d'un échantillon de T91 revêtu d'un dépôt Pt après un essai d'oxydation de 24h à 550°C dans l'installation VAPOX.

Annexe 14 : Cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de l'alliage T91 sous CO<sub>2</sub> à 550°C

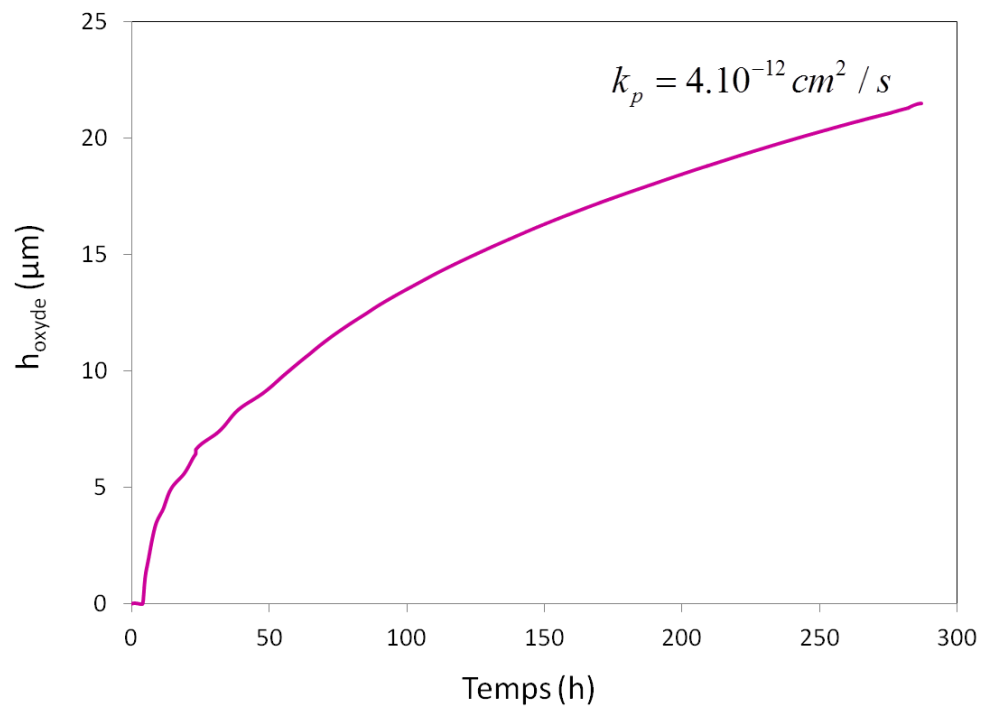


Figure 159 : évolution de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation d'un échantillon d'alliage T91 en thermobalance sous CO<sub>2</sub> à 550°C.

### Annexe 15: Détermination de contraintes résiduelles par DRX

Les résultats des analyses par DRX effectués sur les lames d'alliage T91 avant essais de déflexion (Chapitre 4) sont présentés ici.

- **Echantillon 1**

Comme expliqué dans la partie 4.1.2. du Chapitre 4, cet échantillon est pris comme référence pour fixer les conditions des analyses et notamment donner la valeur de  $d_0$ , un état libre de contrainte.

Pour choisir la raie d'intérêt, une analyse classique ( $\theta-2\theta$ ) a été réalisée entre  $20^\circ$  et  $140^\circ$ , avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de 0,5 s par pas. Le diffractogramme de la Figure 160 est indexé à l'aide de la fiche ICDD n°00-006-0696 correspondant au Fer. L'échantillon est quasi-isotrope et les intensités respectives des différents plans sont analogues à celles obtenues sur le diffractogramme de la fiche ICDD.

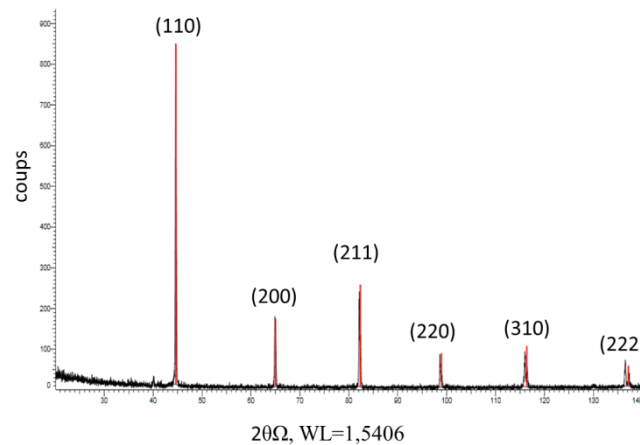


Figure 160: Diffractogramme de l'échantillon 1 à  $\Psi = 0$  et  $\phi = 0$ .

Le diffractogramme de la Figure 160 met en évidence le fait que l'analyse de contrainte peut être réalisée sur le plan (222) à  $2\theta \approx 136,5^\circ$ .

L'acquisition de la raie (222) est réalisée entre  $132^\circ$  et  $140^\circ$ , avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de 5 s par pas. La détermination de  $d$  utilisé pour calculer la déformation  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0}$  est faite à partir de la détermination du centre de gravité de la raie de diffraction (obtenue avec le logiciel EVA de Bruker), en soustrayant le signal de la raie  $K_{\alpha 2}$ .

A partir de la Figure 161, la contrainte résiduelle est calculée en utilisant le module de Young et le coefficient de Poisson caractéristiques d'un acier T91 :  $E = 165000 \text{ MPa}$  et  $\nu = 0,33$  **[FOUR07]** à partir de la pente de la droite suivante :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_T + \sigma_L)$$



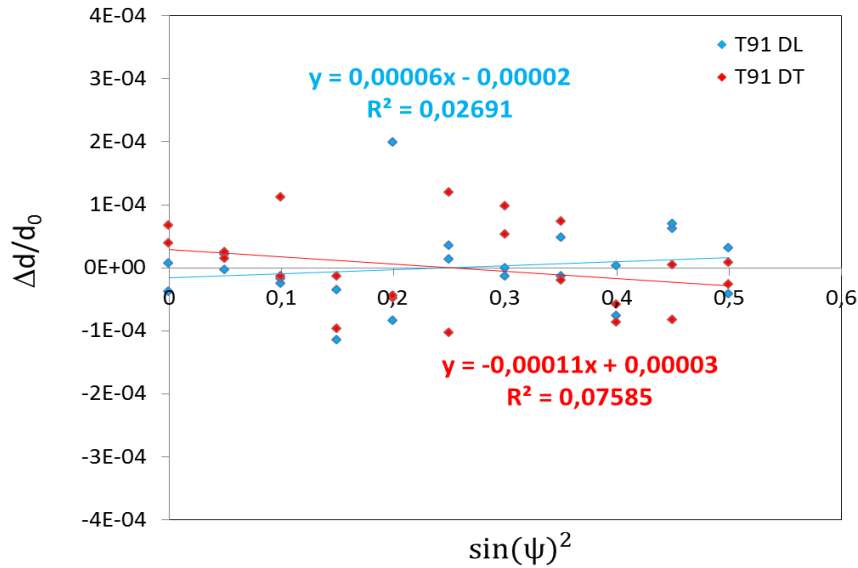


Figure 161 : Evolution de la déformation en fonction de la valeur de  $\sin^2\psi$  pour l'échantillon 1.

Pour la direction longitudinale :

$$\varepsilon = 0,00006 \sin^2\psi - 0,00002$$

Pour la direction transverse :

$$\varepsilon = -0,00011 \sin^2\psi + 0,00003 .$$

On obtient alors :

$$\sigma_L = 7,4 \text{ MPa} \text{ et } \sigma_T = -13,6 \text{ MPa}$$

Les valeurs obtenues permettent de montrer que l'échantillon est libre de contrainte. La valeur de  $d_0$  (paramètre de maille en l'absence de contrainte) est calculée en faisant la moyenne des  $d$  mesurés, on obtient alors  $d_0 = 0,82939 \pm 5.10^{-5} \text{ \AA}$ .

Les incertitudes n'ont pas été reportées sur les courbes en  $\sin(\psi)^2$  mais elles sont dans les 3 cas de l'ordre de  $\pm 20$  MPa (prenant en compte l'hétérogénéité au sein du matériau ainsi que la détermination du  $d$ , pour le calcul de la contrainte).

- **Echantillon 2**

L'échantillon 2 est l'échantillon qui permet de déterminer l'état de contraintes dû aux conditions de préparation avant oxydation.

Une analyse préliminaire a également été réalisée entre  $20^\circ$  et  $140^\circ$ , avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de 0,5 s par pas. Le diffractogramme est indexé comme pour l'échantillon 1 à l'aide

de la fiche ICDD n° 00-006-0696 correspondant au Fer. L'isotropie de l'échantillon 2 semble un peu moins marquée que pour l'échantillon 1.

La détermination de  $d$  pour calculer la déformation se fait dans les mêmes conditions que pour l'échantillon 1.

La Figure 162 représente le diffractogramme du plan (222) de l'échantillon 2 pour l'analyse de la direction transverse et différents  $\Psi > 0$  ( $\Psi = 0^\circ$ ,  $\Psi = 45^\circ$ ).

Les pentes des droites de la Figure 163 permettent de déterminer les contraintes selon la direction longitudinale et selon la direction tangentielle. En utilisant la même procédure que celle détaillée précédemment pour l'échantillon 1 :

$$\sigma_L = -275,4 \text{ MPa et } \sigma_T = -246,9 \text{ MPa}$$

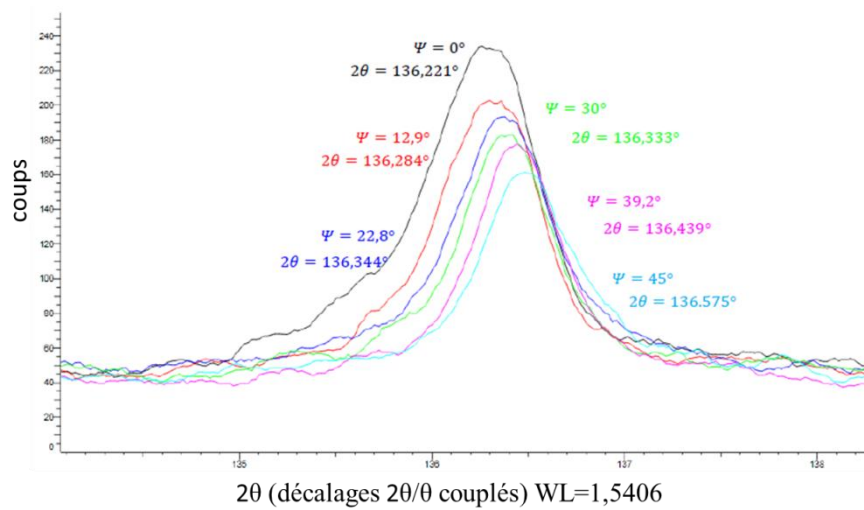


Figure 162 : Diffractogramme de l'échantillon 2 pour  $\phi=180^\circ$  et  $\psi = 12,9^\circ$  (rouge),  $\psi = 22,8^\circ$  (bleu),  $\psi = 30^\circ$  (vert),  $\psi = 39,2^\circ$  (rose) et  $\psi = 45^\circ$ .

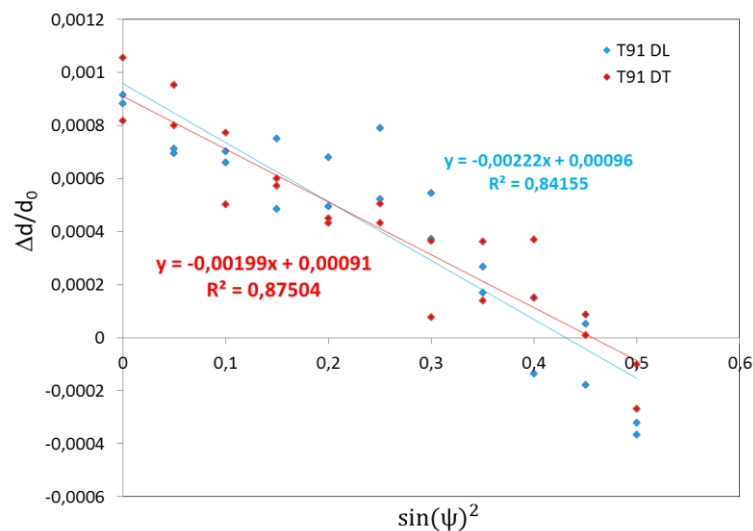


Figure 163 : Evolution de la déformation en fonction de la valeur de  $\sin^2\Psi$  pour l'échantillon 2.

- **Echantillon 3**

L'échantillon 3 permet de constater l'éventuelle relaxation des contraintes résiduelles apparaissant lors de la rampe de chauffage précédant l'oxydation. Comme précédemment une analyse préliminaire a été réalisée entre 20° et 140°, avec un pas de 0,02° et un temps de 0,5 s par pas. L'isotropie semble, comme pour l'échantillon 2, un peu moins marquée que pour l'échantillon 1.

La détermination de  $d$  pour calculer la déformation se fait dans les mêmes conditions que pour l'échantillon 1.

Les pentes des droites de la Figure 164 permettent de déterminer les contraintes de l'échantillon 3 selon la direction longitudinale et selon la direction tangentielle :

$$\sigma_L = -67,0 \text{ MPa et } \sigma_T = -73,2 \text{ MPa}$$

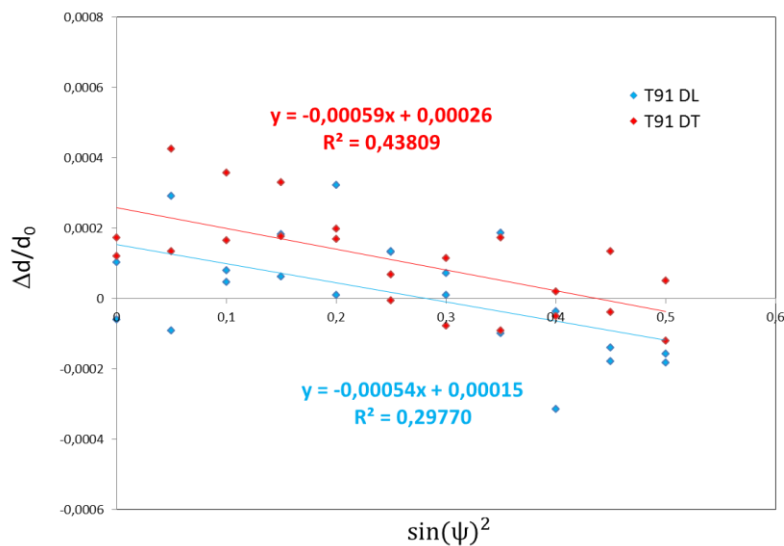


Figure 164 : Evolution de la déformation en fonction de la valeur de  $\sin^2\psi$  pour l'échantillon 3.

### Annexe 16 : Modélisation d'une monocouche d'oxyde

Le détail du cas de la modélisation d'une monocouche de magnétite sur une lame d'alliage T91 est détaillé ici.

Les hypothèses de la modélisation sont listées dans la partie 3 du Chapitre 5. A partir de la Figure 1 du Chapitre 5, le bilan des forces et des moments des forces est représenté par :

$$\int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_m dz = 0 \quad \text{Équation 188}$$

$$\int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} z dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_m z dz = 0 \quad \text{Équation 189}$$

En désignant « *mag* » la couche de magnétite et « *m* » le métal, l'ensemble des déformations pouvant apparaître dans les directions (*x*) et (*y*) lors d'un essai de déflexion sont les suivantes :

$$\varepsilon_{mag}^{totale} = \varepsilon_{mag}^{él} + \varepsilon_{mag}^{visco} + \varepsilon_{mag}^{croiss} + \varepsilon_{mag}^{therm} \quad \text{Équation 190}$$

$$\varepsilon_m^{totale} = \varepsilon_m^{él} + \varepsilon_m^{visco} + \varepsilon_m^{rés} + \varepsilon_m^{therm} \quad \text{Équation 191}$$

Avec

- $\varepsilon_{mag}^{totale}$  l'ensemble des déformations dans la couche de magnétite ;
- $\varepsilon_{T91}^{totale}$  l'ensemble des déformations dans le métal.

L'Hypothèse 3 énoncée dans le cas de la couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite s'applique également dans le cas de la monocouche d'oxyde. L'ensemble des contraintes résiduelles sera considérée comme négligeable dans l'ensemble de la modélisation, soit :

$$\varepsilon_m^{rés} = 0$$

D'où

$$\varepsilon_m^{totale} = \varepsilon_m^{él} + \varepsilon_m^{visco} + \varepsilon_m^{therm} \quad \text{Équation 192}$$

Chacune des sources de déformation est détaillée dans les Chapitres 1 et 5. Elles s'écrivent :

- pour la magnétite :

$$\varepsilon_{mag}^{él} = \frac{1-\nu_{mag}}{E_{mag}} \sigma_{mag} \quad \text{Équation 193}$$

$$\dot{\varepsilon}_{mag}^{visco} = A_{mag,0} \exp\left(-\frac{Q_{mag}}{RT}\right) \sigma_{mag} \quad \text{Équation 194}$$

$$\varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) = \Delta t M_{mag} \frac{dh_{mag}(t_n)}{dt} + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_{n-1}) \quad \text{Équation 195}$$

$$\varepsilon_{mag}^{therm} = \alpha_{mag} \Delta T \quad \text{Équation 196}$$

Soit

$$\varepsilon_{mag}^{totale}(t_n) = \frac{1-\nu_{mag}}{E_{mag}} \sigma_{mag}(t_n) + \alpha_{mag} \Delta T(t_n) + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \Delta t A_{mag} \sigma_{mag}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})$$

$$\text{Équation 197}$$

- pour le métal :

$$\varepsilon_m^{el} = \frac{1-\nu_m}{E_m} \sigma_m \quad \text{Équation 198}$$

$$\varepsilon_m^{visco}(t_n) = \Delta t A_m t_n^m \sigma_m(t_n) + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \quad \text{Équation 199}$$

$$\varepsilon_m^{therm} = \alpha_m \Delta T \quad \text{Équation 200}$$

Soit

$$\varepsilon_m^{totale}(t_n) = \frac{1-\nu_m}{E_m} \sigma_m(t_n) + \alpha_m \Delta T(t_n) + \Delta t A_m t_n^m \sigma_m(t_n) + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})$$

$$\text{Équation 201}$$

Les équations 197 et 201 peuvent se réécrire sous la forme suivante :

$$\sigma_{mag}(t_n) = \frac{\varepsilon_{mag}^{totale}(t_n) - \alpha_{mag} \Delta T(t_n) - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \quad \text{Équation 202}$$

Et

$$\sigma_m(t_n) = \frac{\varepsilon_m^{totale}(t_n) - \alpha_m \Delta T(t_n) - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m(t_n)} \quad \text{Équation 203}$$

$$\text{Avec } Z_{mag} = \frac{1-\nu_{mag}}{E_{mag}} + \Delta t A_{mag} \quad \text{et } Z_m(t_n) = \frac{1-\nu_m}{E_m} + \Delta t A_m t_n^m$$

En combinant les équations 188, 189, 202 et 203, le bilan des forces dans le système magnétite/alliage T91 s'écrit :

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) dz + \int_{-h_m}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) dz = 0$$

*Équation 204*

L'équation 204 peut ensuite se simplifier tel que :

$$\frac{1}{Z_{mag}} \int_0^{h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) dz + \frac{1}{Z_m} \int_{-h_m}^0 (\varepsilon_0 - \kappa z) dz =$$

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) dz + \int_{-h_m}^0 \left( \frac{\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) dz$$

*Équation 205*

La résolution de l'équation 205 donne

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_m} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_{-h_m}^0 =$$

$$\frac{1}{Z_{mag}} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) [z]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_m} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) [z]_{-h_m}^0$$

*Équation 206*

Soit

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left( \varepsilon_0 h_{mag} - \kappa \frac{h_{mag}^2}{2} \right) + \frac{1}{Z_m} \left( \varepsilon_0 h_m + \kappa \frac{h_m^2}{2} \right) =$$

$$\frac{1}{Z_{mag}} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) h_{mag} - \frac{1}{Z_m} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) h_m$$

*Équation 207*

De la même manière, le bilan des moments des forces qui s'exercent sur le système magnétite/alliage T91 peut s'écrire :

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) z dz$$

$$+ \int_{-h_m}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) z dz = 0$$

*Équation 208*

Soit

$$\frac{1}{Z_{mag}} \int_0^{h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz + \frac{1}{Z_m} \int_{-h_m}^0 (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz =$$

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) z dz + \int_{-h_m}^0 \left( \frac{\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) z dz$$

Équation 209

La résolution de l'équation 209 donne

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_m} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_{-h_m}^0 =$$

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_m} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_{-h_m}^0$$

Équation 210

Soit

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left( \varepsilon_0 \frac{h_{mag}^2}{2} - \kappa \frac{h_{mag}^3}{3} \right) - \frac{1}{Z_m} \left( \varepsilon_0 \frac{h_m^2}{2} + \kappa \frac{h_m^3}{3} \right) =$$

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) \frac{h_{mag}^2}{2} + \frac{1}{Z_m} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) \frac{h_m^2}{2}$$

Équation 211

Les équations 207 et 211 peuvent s'écrire sous forme matricielle du type :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F \\ M \end{pmatrix} \text{Équation 212}$$

Les expressions analytiques des grandeurs  $\{A, B, C, D, F, M\}$  de l'équation 212 sont les suivantes :

$$\begin{array}{l} A = Z_{mag}^{-1} h_{mag} + Z_m^{-1} h_m \\ B = -Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} + Z_m^{-1} \frac{h_m^2}{2} \\ C = Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_m^{-1} \frac{h_m^2}{2} \\ D = -Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^3}{3} - Z_m^{-1} \frac{h_m^3}{3} \end{array} \text{Équation 213}$$

Et

$$\begin{aligned}
 F &= Z_{mag}^{-1} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) h_{mag} + Z_m^{-1} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) h_m \\
 M &= Z_{mag}^{-1} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_m^{-1} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) \frac{h_m^2}{2}
 \end{aligned}$$

Équation 214

La résolution de ce système matriciel s'effectue par itération au cours du temps grâce au logiciel de calcul Matlab©.



## Annexe 17 : Détermination d'une loi de fluage primaire dans l'alliage T91

L'hypothèse proposée pour la forme analytique de la loi de fluage primaire de l'alliage T91 est :

$$\varepsilon(T, t, \sigma) = A_m t^n \sigma \quad \text{Équation 215}$$

Avec

- $A_m$ , une constante de fluage à définir ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ou  $\text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ;
- $Q_m$ , l'énergie d'activation du métal à une température donnée ( $\text{J/mol}$ ) ;
- $n$ , un exposant à définir et lié au temps.

A partir des données de [HANE09], pour une température fixée ( $T = 600^\circ\text{C}$ ) et pour une durée d'essai de chargement, la Figure 165 montre que la relation entre la déformation  $\varepsilon$  et la contrainte  $\sigma$  est du type :

$$\varepsilon = a\sigma + b \quad \text{Équation 216}$$

Avec  $b$  négligeable.

La dépendance de la déformation en fonction de la contrainte peut donc être approximée comme étant linéaire.

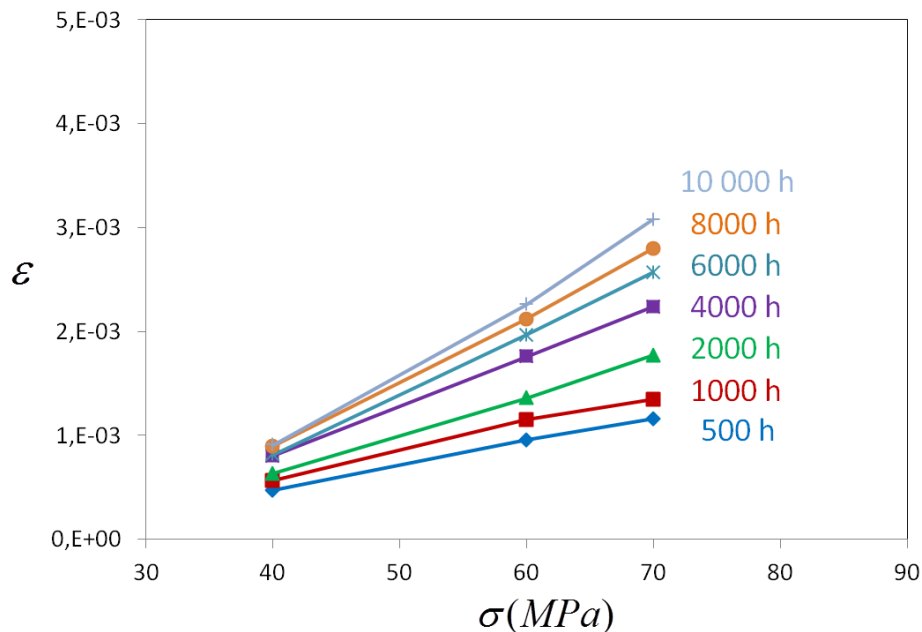


Figure 165 : évolution de la déformation en fonction de la contrainte, pour différentes durées de chargements à  $600^\circ\text{C}$  [HANE09].

De plus, pour un niveau de contrainte fixe à  $600^\circ\text{C}$ , la Figure 166 montre que l'évolution du rapport  $\varepsilon / \sigma$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ) en fonction du temps suit une loi du type :

$$\varepsilon / \sigma = A'_m t^n \quad \text{Équation 217}$$

Avec

- $A'_m = 3.10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  ;
- une valeur de  $n$  comprise entre 0,2455 et 0,2814.

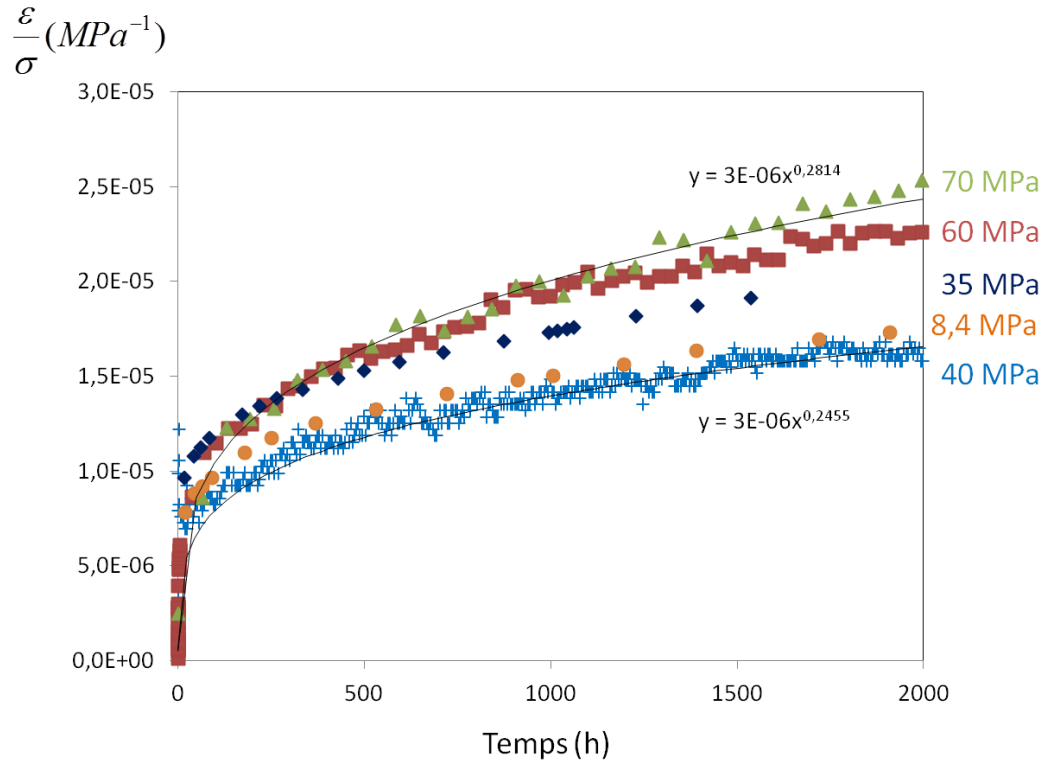


Figure 166 : évolution du rapport  $\varepsilon / \sigma$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ) en fonction du temps, à  $600^\circ\text{C}$ , pour différents niveaux de contraintes allant de 8,4 MPa à 70 MPa, à partir des données de [HANE09]. La courbe de tendance correspondante est une loi puissance comprise entre  $\varepsilon / \sigma = 3.10^{-6} t^{0,2814}$  et  $\varepsilon / \sigma = 3.10^{-6} t^{0,2455}$ .

Le même calcul est effectué à  $575^\circ\text{C}$  et  $625^\circ\text{C}$  à partir des données de Kloc [KLOC97] et Sauzay *et al* [HANE09].

Les équations des courbes de tendances donnent les valeurs suivantes :

- A  $575^\circ\text{C}$ ,  $A'_m = 5,1.10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  et  $n = 0,144$  ;
- A  $625^\circ\text{C}$ ,  $A'_m = 4,9.10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  et  $n = 0,253$  ;

La relation entre les rapports de déformations peut être déduite, pour des écarts de  $25^\circ\text{C}$ , tel que :

$$\frac{\varepsilon(575^\circ\text{C}, t, \sigma)}{\varepsilon(600^\circ\text{C}, t, \sigma)} = 1,25$$

Et

$$\frac{\varepsilon(625^{\circ}\text{C}, t, \sigma)}{\varepsilon(600^{\circ}\text{C}, t, \sigma)} = 0,62$$

Puis, par extrapolation à 550°C, l'expression de la déformation suivante est obtenue :

$$\varepsilon(600^{\circ}\text{C}, t, \sigma) = 2,2 \cdot 10^{-6} t^{0,23} \sigma \quad \text{Équation 218}$$

Puis, en dérivant l'équation 218, on obtient l'expression de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte, du temps et de la température, telle que :

$$\dot{\varepsilon}(550^{\circ}\text{C}, t, \sigma) = A_m t^{-0,77} \sigma$$

Avec

$$A_m = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{et } m = -0,77$$

### Annexe 18 : Modélisation d'une couche duplex spinelle Fe-Cr/magnétite

Dans le cas de la modélisation d'une couche duplex, les bilans des forces et des moments des forces s'écrivent :

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) dz + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) dz = 0$$

Équation 219

Et

$$\int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) z dz + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) z dz = 0$$

Équation 220

La résolution des équations 219 et 220 est la même que dans le cas de la monocouche d'oxyde détaillée dans l'Annexe 11 précédente.

L'équation 219 peut se développer sous la forme suivante :

$$\frac{1}{Z_{mag}} \int_0^{h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) dz + \frac{1}{Z_{spi}} \int_{-h_{spi}}^0 (\varepsilon_0 - \kappa z) dz + \frac{1}{Z_m} \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} (\varepsilon_0 - \kappa z) dz = \int_0^{h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) dz + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{\alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) dz$$

Équation 221

La résolution de l'équation 221 s'écrit :

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_{spi}} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} = \frac{1}{Z_{mag}} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) [z]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_{spi}} (\alpha_{spi} \Delta T) [z]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) [z]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}}$$

Équation 222

D'où

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Z_{mag}} \left( \varepsilon_0 h_{mag} - \kappa \frac{h_{mag}^2}{2} \right) + \frac{1}{Z_{spi}} \left( \varepsilon_0 h_{spi} + \kappa \frac{h_{spi}^2}{2} \right) + \frac{1}{Z_m} \left( \varepsilon_0 h_m + \kappa \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \right) = \\ & \frac{1}{Z_{mag}} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) h_{mag} \\ & + \frac{1}{Z_{spi}} \left( \alpha_{spi} \Delta T \right) h_{spi} + \frac{1}{Z_m} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) h_m \end{aligned}$$

Équation 223

De même, l'équation 220 peut s'écrire :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Z_{mag}} \int_0^{h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz + \frac{1}{Z_{spi}} \int_{-h_{spi}}^0 (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz + \frac{1}{Z_m} \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz = \\ & \int_0^{h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) z dz + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{\alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) z dz \end{aligned}$$

Équation 224

La résolution de l'équation 224 donne

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Z_{mag}} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_{spi}} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} = \\ & \frac{1}{Z_{mag}} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{mag}} \\ & + \frac{1}{Z_{spi}} \left( \alpha_{spi} \Delta T \right) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \end{aligned}$$

Équation 225

Puis

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left( \varepsilon_0 \frac{h_{mag}^2}{2} - \kappa \frac{h_{mag}^3}{3} \right) - \frac{1}{Z_{spi}} \left( \varepsilon_0 \frac{h_{spi}^2}{2} + \kappa \frac{h_{spi}^3}{3} \right) - \frac{1}{Z_m} \left( \varepsilon_0 \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) + \kappa \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^3 - h_{spi}^3}{3} \right) \right) =$$

$$\frac{1}{Z_{mag}} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) \frac{h_{mag}^2}{2}$$

$$- \frac{1}{Z_{spi}} \left( \alpha_{spi} \Delta T \right) \frac{h_{spi}^2}{2} - \frac{1}{Z_m} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right)$$

**Équation 226**

Les expressions analytiques des grandeurs  $\{A, B, C, D, F, M\}$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned} A &= Z_{mag}^{-1} h_{mag} + Z_{spi}^{-1} h_{spi} + Z_m^{-1} h_m \\ B &= -Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} + Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} + Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\ C &= Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\ D &= -Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^3}{3} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^3}{3} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^3 - h_{spi}^3}{3} \right) \end{aligned}$$

**Équation 227**

Et

$$\begin{aligned} F &= Z_{mag}^{-1} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) h_{mag} + Z_{spi}^{-1} \left( \alpha_{spi} \Delta T \right) h_{spi} \\ &\quad + Z_m^{-1} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) h_m \\ M &= Z_{mag}^{-1} \left( \alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1}) \right) \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_{spi}^{-1} \left( \alpha_{spi} \Delta T \right) \frac{h_{spi}^2}{2} \\ &\quad - Z_m^{-1} \left( \alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1}) \right) \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \end{aligned}$$

**Équation 228**

Comme dans le cas de la monocouche de magnétite, la résolution de ce système matriciel s'effectue par itération au cours du temps grâce au logiciel de calcul Matlab®.

Annexe 19 : Modélisation d'une couche triplex spinelle Fe-Cr/magnétite/hématite

Dans le cas de la modélisation d'une couche triplex, les bilans des forces et des moments des forces s'écrivent :

$$\int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \sigma_{hem} dz + \int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} dz + \int_{-h_{spi}}^0 \sigma_{spi} dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \sigma_m dz = 0 \quad \text{Équation 229}$$

$$\int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \sigma_{hem} z dz + \int_0^{h_{mag}} \sigma_{mag} z dz + \int_{-h_{spi}}^0 \sigma_{spi} z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \sigma_m z dz = 0 \quad \text{Équation 230}$$

Avec  $\sigma_{hem}(t_n) = \frac{\varepsilon_{hem}^{totale}(t_n) - \alpha_{hem} \Delta T(t_n)}{Z_{hem}}$ , en posant  $Z_{hem} = \frac{1 - \nu_{hem}}{E_{hem}}$ .

D'après les expressions définies dans le cas de la couche duplex, les équations 229 et 230 peuvent se réécrire tel que :

$$\begin{aligned} & \int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{hem} \Delta T(t_n)}{Z_{hem}} \right) dz + \int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) dz \\ & + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) dz = 0 \end{aligned}$$

Équation 231

Et

$$\begin{aligned} & \int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{hem} \Delta T(t_n)}{Z_{hem}} \right) z dz + \int_0^{h_{mag}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{mag} \Delta T - \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) - \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) z dz \\ & + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{(\varepsilon_0 - \kappa z) - \alpha_m \Delta T - \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) z dz = 0 \end{aligned}$$

Équation 232

L'équation 231 peut se développer sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{Z_{hem}} \int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) dz + \frac{1}{Z_{mag}} \int_0^{h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) dz \\
& + \frac{1}{Z_{spi}} \int_{-h_{spi}}^0 (\varepsilon_0 - \kappa z) dz + \frac{1}{Z_m} \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} (\varepsilon_0 - \kappa z) dz = \\
& \int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{hem} \Delta T}{Z_{hem}} \right) dz + \int_0^{h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) dz \\
& + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{\alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) dz
\end{aligned}$$

Équation 233

La résolution de l'équation 233 donne ensuite :

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{Z_{hem}} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} + \frac{1}{Z_{mag}} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{mag}} + \frac{1}{Z_{spi}} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} \left[ \varepsilon_0 z - \kappa \frac{z^2}{2} \right]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} = \\
& \frac{1}{Z_{hem}} (\alpha_{hem} \Delta T) [z]_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} + \frac{1}{Z_{mag}} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) [z]_0^{h_{mag}} \\
& + \frac{1}{Z_{spi}} (\alpha_{spi} \Delta T) [z]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) [z]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}}
\end{aligned}$$

Équation 234

Soit

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{Z_{hem}} \left( \varepsilon_0 h_{hem} - \kappa \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) \right) + \frac{1}{Z_{mag}} \left( \varepsilon_0 h_{mag} - \kappa \frac{h_{mag}^2}{2} \right) \\
& + \frac{1}{Z_{spi}} \left( \varepsilon_0 h_{spi} + \kappa \frac{h_{spi}^2}{2} \right) + \frac{1}{Z_m} \left( \varepsilon_0 h_m + \kappa \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \right) = \\
& \frac{1}{Z_{hem}} (\alpha_{hem} \Delta T) h_{hem} + \frac{1}{Z_{mag}} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) h_{mag} \\
& + \frac{1}{Z_{spi}} (\alpha_{spi} \Delta T) h_{spi} + \frac{1}{Z_m} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) h_m
\end{aligned}$$

Équation 235

L'équation 232 peut se développer sous la forme suivante :



$$\begin{aligned}
& \frac{1}{Z_{hem}} \int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz + \frac{1}{Z_{mag}} \int_0^{h_{mag}} (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz \\
& + \frac{1}{Z_{spi}} \int_{-h_{spi}}^0 (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz + \frac{1}{Z_m} \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} (\varepsilon_0 - \kappa z) z dz = \\
& \int_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{hem} \Delta T}{Z_{hem}} \right) z dz + \int_0^{h_{mag}} \left( \frac{\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})}{Z_{mag}} \right) z dz \\
& + \int_{-h_{spi}}^0 \left( \frac{\alpha_{spi} \Delta T}{Z_{spi}} \right) z dz + \int_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} \left( \frac{\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})}{Z_m} \right) z dz
\end{aligned}$$

Équation 236

D'où

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{Z_{hem}} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} + \frac{1}{Z_{mag}} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_0^{h_{mag}} \\
& + \frac{1}{Z_{spi}} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} \left[ \varepsilon_0 \frac{z^2}{2} - \kappa \frac{z^3}{3} \right]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}} = \\
& \frac{1}{Z_{hem}} (\alpha_{hem} \Delta T) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_{h_{mag}}^{h_{hem}+h_{mag}} + \frac{1}{Z_{mag}} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{mag}} \\
& + \frac{1}{Z_{spi}} (\alpha_{spi} \Delta T) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_{-h_{spi}}^0 + \frac{1}{Z_m} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) \left[ \frac{z^2}{2} \right]_{-(h_m+h_{spi})}^{-h_{spi}}
\end{aligned}$$

Équation 237

Soit

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{Z_{hem}} \left( \varepsilon_0 \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) - \kappa \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^3 - h_{mag}^3}{3} \right) \right) + \frac{1}{Z_{mag}} \left( \varepsilon_0 \frac{h_{mag}^2}{2} - \kappa \frac{h_{mag}^3}{3} \right) \\
& - \frac{1}{Z_{spi}} \left( \varepsilon_0 \frac{h_{spi}^2}{2} + \kappa \frac{h_{spi}^3}{3} \right) - \frac{1}{Z_m} \left( \varepsilon_0 \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) + \kappa \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^3 - h_{spi}^3}{3} \right) \right) = \\
& \frac{1}{Z_{hem}} (\alpha_{hem} \Delta T) \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) + \frac{1}{Z_{mag}} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance}(t_n) + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) \frac{h_{mag}^2}{2} \\
& - \frac{1}{Z_{spi}} (\alpha_{spi} \Delta T) \frac{h_{spi}^2}{2} - \frac{1}{Z_m} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right)
\end{aligned}$$

Équation 238

Les expressions analytiques des grandeurs  $\{A, B, C, D, F, M\}$  sont alors :

$$\begin{aligned}
 A &= Z_{hem}^{-1} h_{hem} + Z_{mag}^{-1} h_{mag} + Z_{spi}^{-1} h_{spi} + Z_m^{-1} h_m \\
 B &= -Z_{hem}^{-1} \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) - Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} + Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} + Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\
 C &= Z_{hem}^{-1} \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) + Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^2}{2} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^2}{2} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right) \\
 D &= -Z_{hem}^{-1} \left( \frac{(h_{hem} + h_{mag})^3 - h_{mag}^3}{3} \right) - Z_{mag}^{-1} \frac{h_{mag}^3}{3} - Z_{spi}^{-1} \frac{h_{spi}^3}{3} - Z_m^{-1} \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^3 - h_{spi}^3}{3} \right)
 \end{aligned}$$

Équation 239

Et

$$\begin{aligned}
 F &= Z_{hem}^{-1} (\alpha_{hem} \Delta T) h_{hem} + Z_{mag}^{-1} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) h_{mag} \\
 &\quad + Z_{spi}^{-1} (\alpha_{spi} \Delta T) h_{spi} + Z_m^{-1} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) h_m \\
 M &= Z_{hem}^{-1} (\alpha_{hem} \Delta T) \left( \frac{(h_{mag} + h_{mag})^2 - h_{mag}^2}{2} \right) + Z_{mag}^{-1} (\alpha_{mag} \Delta T + \varepsilon_{mag}^{croissance} + \varepsilon_{mag}^{visco}(t_{n-1})) \frac{h_{mag}^2}{2} \\
 &\quad - Z_{spi}^{-1} (\alpha_{spi} \Delta T) \frac{h_{spi}^2}{2} - Z_m^{-1} (\alpha_m \Delta T + \varepsilon_m^{visco}(t_{n-1})) \left( \frac{(h_{spi} + h_m)^2 - h_{spi}^2}{2} \right)
 \end{aligned}$$

Équation 240

Comme dans les deux cas précédents, la résolution de ce système matriciel s'effectue par itération au cours du temps grâce au logiciel de calcul Matlab®.