



**HAL**  
open science

# Défauts ponctuels dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et oxydation d'un alliage Ni-30Cr à haute température : approches expérimentale et numérique

Xian Huang

► **To cite this version:**

Xian Huang. Défauts ponctuels dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et oxydation d'un alliage Ni-30Cr à haute température : approches expérimentale et numérique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI044 . tel-03775143

**HAL Id: tel-03775143**

**<https://theses.hal.science/tel-03775143v1>**

Submitted on 12 Sep 2022

**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.



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,  
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Xian HUANG**

Thèse dirigée par **Laurence LATU-ROMAIN**, Maître de Conférences HDR, Université Grenoble Alpes et co-dirigée par **Yves WOUTERS**, Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes et **Laure MARTINELLI**, Ingénieur de Recherche HDR, CEA préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés** dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

**Défauts ponctuels dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et oxydation d'un alliage Ni-30Cr à haute température : approches expérimentale et numérique**

**Point defects in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and oxidation of a Ni-30Cr alloy at high temperature: experimental and numerical approaches**

Thèse soutenue publiquement le **25 mai 2022**, devant le jury composé de :

**Monsieur Rafaël ESTEVEZ**

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université Grenoble Alpes, Président de jury

**Monsieur Stéphane MATHIEU**

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Lorraine, Rapporteur

**Madame Ioana POPA**

MAITRE DE CONFERENCE, Université de Bourgogne, Rapporteur

**Monsieur Daniel MONCEAU**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, Examineur

**Madame Clara DESGRANGES**

INGENIEUR DE RECHERCHE, Safran, Examinatrice

**Monsieur Boubakar DIAWARA**

MAITRE DE CONFERENCE, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Examineur

**Monsieur Jérôme FAVERGEON**

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Technologie de Compiègne, Examineur

**Monsieur Paul FOSSATI**

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA, Invité

**Madame Sophie BOSONNET**

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA, Invitée

# Remerciements

Tout d'abord, j'exprime toute ma gratitude à l'équipe encadrante. Merci à Laure Martinelli, Sophie Bosonnet, Paul Fossati, Yves Wouters et Laurence Latu-Romain de leur encadrement pédagogique, de leurs conseils scientifiques et de leurs corrections sur ce manuscrit.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury. Merci à Rafaël Estevez, Stéphane Mathieu, Ioano Popa, Daniel Monceau, Clara Desgranges, Boubakar Diawara et Jérôme Favergeon de consacrer leur temps pour évaluer mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui se sont intéressées à mon projet de recherche et ont participé aux expériences et caractérisations. Merci à Kévin Ginestar pour les observations au MEB et pour les essais d'oxydation en ampoule scellée et en thermobalance. Merci à Cécile Blanc et Jérôme Varlet pour les analyses DRX. Merci à Florence Robaut pour les préparations de lames au MEB-FIB. Merci à Gilles Renou pour les caractérisations MET-ASTAR. Merci à Joël Ribis et Thomas Demonchaux pour les observations au MET. Merci à Frédéric Miserque pour les caractérisations XPS. Merci à Michel Schlegel pour les caractérisations Raman. Merci à Maximilien Verdier, Smaïl Mostefaoui, Jérôme Aléon et Mathieu Roskosz pour les caractérisations nanoSIMS. Merci à François Jomard pour les caractérisations SIMS. Merci à Alan Brunel et Christine Gueneau pour les calculs en CALPHAD. Merci à Anaïs Luangxay pour les dépôts de  $^{54}\text{Cr}$ . Merci à Marie Loyer-Prost pour les essais de recuit. Merci à Larbi Sayah pour les fabrications des ampoules scellées. Merci à Nicolas Madern pour les mesures par profilomètre. Merci à Christophe Bonnet pour les dépôts d'or et de carbone.

Je souhaite remercier vivement les membres du service de corrosion du CEA Saclay. Merci à Mylène Belgome, Stéphane Gossé, Andrea Quaini, Fabrice Legendre et Fanny Balbaud pour toutes les procédures administratives. Merci à Philippe Zeller et Edmond Blanchard pour les soutiens informatiques. Merci aux autres permanents et non-permanents pour leur accompagnement pendant ma thèse.

J'aimerais exprimer mes remerciements aux responsables et aux enseignants de l'IFCEN pour me former puis me recommander à ce sujet de thèse.

Enfin, je voudrais adresser mes remerciements à mes camarades de l'IFCEN en France, à mes amis de basketball, à mes amis et ma famille en Chine et surtout à mon amour Phuong DOAN pour leur accompagnement et leurs soutiens.

# Résumé

Les alliages chromino-formeurs à base de nickel sont des alliages performants incontournables dans l'industrie nucléaire grâce à leur forte résistance à l'oxydation à haute température. Le secret de cette résistance est la formation d'une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) protectrice en surface, qui croît très lentement par la diffusion des défauts ponctuels.

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'oxydation à haute température des alliages chromino-formeurs à base de nickel. L'étude s'articule autour de deux grands volets. L'un concerne la cinétique d'oxydation et l'évolution de la microstructure et de la composition chimique du substrat pendant l'oxydation et l'autre porte sur l'identification des défauts ponctuels dans la chromine via des techniques expérimentales et numériques.

Pour atteindre ce but, des essais d'oxydation ont été réalisés avec un alliage modèle Ni-30Cr entre 500 et 900 °C dans des conditions conduisant à la formation d'une unique couche de chromine. L'effet de la température est principalement étudié. Les constantes paraboliques qui caractérisent la cinétique d'oxydation et qui suivent la loi d'Arrhenius sont mesurées par analyse thermogravimétrique (ATG). La déchromisation de l'alliage issue de la consommation du chrome par oxydation est étudiée en considérant une recristallisation et une croissance des grains recristallisés observées par microscopie électronique à transmission (MET).

D'après des essais d'oxydation avec les traceurs isotopiques  $^{18}\text{O}$  et  $^{54}\text{Cr}$  suivis de caractérisations par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS/nanoSIMS), la croissance des couches d'oxyde est limitée majoritairement par la diffusion de chrome aux joints de grains à 800 et 900 °C. Ceci est cohérent avec des observations de marqueurs naturels par cartographie automatisée d'orientation cristallographique et de phase au MET (MET-ASTAR). À l'aide de caractérisations par photoélectrochimie (PEC), une seule semiconduction de type  $n$  est détectée sur la chromine formée à 500 °C, alors que des semiconductions de type  $n$  et de type  $p$  sont observées en même temps sur la chromine formée à 900 °C. Selon les simulations des défauts ponctuels intrinsèques dans la chromine par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les lacunes d'oxygène qui prédominent aux faibles pressions partielles en oxygène et de chrome qui prédominent aux fortes pressions partielles en oxygène, sont prédominantes devant les interstitiels d'oxygène et de chrome. Ces résultats expérimentaux et de simulation permettent finalement de déterminer la nature des défauts ponctuels responsables de la croissance de la chromine.

Mots clés : alliages Ni-Cr, corrosion, chromine, défauts ponctuels

# Abstract

Nickel-based chromia-forming alloys are essential high-performance alloys in the nuclear industry thanks to their good corrosion resistance at high temperatures. The secret of this resistance is the formation of a protective chromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) scale on the surface, which grows very slowly through the diffusion of point defects.

The aim of this work is to study the oxidation of nickel-based chromia-forming alloys at high temperature. The study is structured around two major components. One concerns the oxidation kinetics and the evolution of both microstructure and chemical composition of the substrate during oxidation. The other focuses on the identification of point defects responsible for the growth of chromia by experimental and numerical techniques.

To achieve this goal, oxidation tests were carried out with a Ni-30Cr model alloy between 500 and 900 °C under the conditions where the formed scale is only chromia. The effect of temperature is mainly studied. The parabolic constants which characterize the kinetics of oxidation and which follow the law of Arrhenius are measured by thermogravimetric analysis (TGA). The chromium depletion of the alloy resulting from the consumption of chromium by oxidation is studied by considering the recrystallization and the growth of the recrystallized grains observed by transmission electron microscope (TEM).

According to oxidation tests with  $^{18}\text{O}$  and  $^{54}\text{Cr}$  isotopic tracers followed by secondary ion mass spectrometry characterizations (SIMS/nanoSIMS), the growth of the oxide scale is mainly limited by the diffusion of chromium at the grain boundaries at 800 and 900 °C, which is consistent with the observations of natural markers by automated crystal orientation and phase mapping in TEM (TEM-ASTAR). Using photoelectrochemical (PEC) characterizations, a single *n*-type semiconductor character is detected on the chromia formed at 500 °C, while both *n*-type and *p*-type semiconductor characters are observed simultaneously on the chromia formed at 900 °C. According to simulations of intrinsic point defects in chromia by density functional theory (DFT), oxygen vacancies that dominate at low oxygen partial pressures and chromium vacancies that dominate at high oxygen partial pressures, are dominant comparing to oxygen and chromium interstitials. These results show the nature of point defects responsible for the growth of chromia.

Keywords: Ni-Cr alloys, corrosion, chromia, point defects

# Table des matières

Liste des notations et abréviations .....	i
1. Notations.....	i
2. Abréviations.....	iv
Introduction générale.....	1
Chapitre I : état de l'art.....	2
1. Matériau d'intérêt .....	2
2. Thermodynamique d'oxydation .....	3
2.1. Oxydes stables .....	3
2.2. Équilibre de formation des oxydes .....	4
3. Oxydation des alliages Ni-Cr .....	6
3.1. Nature des couches d'oxyde .....	6
3.2. Cinétique d'oxydation des alliages Ni-Cr chromino-formeurs.....	9
3.2.1. Méthodes de mesures .....	9
3.2.2. Lois cinétiques.....	9
3.2.3. Cinétique d'oxydation des alliages Ni-Cr .....	11
4. Mécanisme d'oxydation .....	15
4.1. Les défauts cristallins et la diffusion dans la chromine .....	15
4.1.1. Défauts ponctuels .....	16
4.1.2. Joints de grains .....	19
4.1.3. Diffusion par les défauts .....	20
4.2. Croissance de la couche d'oxyde .....	23
4.2.1. Étude par traceurs isotopiques.....	24
4.2.2. Étude par marqueurs.....	26
4.2.3. Étude des propriétés semi-conductrices .....	30
4.2.4. Étude par la dépendance de la cinétique à la pression partielle d'oxygène .....	33
4.2.5. Défaut responsable de la diffusion .....	36
4.3. Évolution du substrat .....	37
4.3.1. Étude de la diffusion sans oxydation.....	37
4.3.2. Diffusion dans le substrat pendant l'oxydation.....	38
5. Stratégie de recherche.....	39
Chapitre II : matériau et méthode.....	41
1. Matériau d'étude.....	41

2. Techniques d'oxydations .....	44
2.1. Oxydation en thermobalance .....	45
2.2. Oxydation en ampoule scellée .....	52
3. Techniques de caractérisations .....	56
3.1. Cartographie automatisée d'orientation cristallographique et de phase .....	56
3.2. Photoélectrochimie .....	59
3.3. Spectrométrie de masse des ions secondaires .....	62
4. Technique de simulation.....	64
<b>Chapitre III : cinétique d'oxydation et comportement du matériau.....</b>	<b>70</b>
1. Identification de l'oxyde formé .....	71
2. Cinétique d'oxydation .....	72
2.1. Effet de la température.....	74
2.2. Effet de l'état de surface .....	74
2.3. Effet de la nature du substrat .....	75
3. Évolution de la $PO_2$ au cours de l'essai .....	76
3.1. Combustion des impuretés.....	77
3.2. Consommation de l'oxygène par l'oxydation de l'échantillon.....	79
4. Caractérisation de l'oxyde et du substrat.....	83
4.1. Morphologie de surface .....	84
4.2. Microstructure.....	85
5. Déchromisation du substrat .....	89
5.1. Cinétique de croissance des grains de l'alliage.....	93
5.2. Régime de diffusion lié au phénomène de déchromisation de l'alliage .....	94
5.3. Calcul des profils de déchromisation.....	98
5.3.1. Essais à 800 et 900°C .....	98
5.3.2. Essais à 500, 600 et 700°C .....	100
6. Résumé de la cinétique d'oxydation et comportement du matériau.....	103
<b>Chapitre IV : défauts ponctuels .....</b>	<b>104</b>
1. Sens de croissance .....	104
1.1. Traceurs $^{18}O$ et marqueurs Au .....	104
1.1.1. Analyses nanoSIMS .....	107
1.1.2. Analyses SIMS .....	116
1.2. Traceurs $^{54}Cr$ et marqueurs Pt.....	119

1.3. Marqueurs naturels.....	122
1.4. Résumé et discussion sur le sens de croissance de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	124
2. Semiconduction de la couche d'oxyde .....	125
2.1. Influence de la température d'oxydation .....	127
2.2. Influence de l'état de surface et de la durée d'oxydation .....	130
2.3. Influence de la nature du substrat .....	132
2.4. Influence de la technique d'oxydation .....	135
2.5. Influence de la pression partielle d'oxygène .....	135
2.6. Combinaison des signaux de type <i>n</i> et de type <i>p</i> .....	138
2.7. Résumé de l'étude sur la semiconduction.....	140
3. Défauts ponctuels étudiés par DFT .....	143
3.1. Défauts dans la chromine antiferromagnétique .....	144
3.2. Défauts dans la chromine paramagnétique .....	150
4. Résumé du chapitre et discussion générale .....	158
4.1. Défauts ponctuels aux joints de grains.....	158
4.2. Contribution des semi-conductions.....	159
4.3. Défauts responsables de la diffusion à 900 °C.....	160
4.4. Défauts responsables aux plus basses températures .....	161
4.5. Énergie d'activation des constantes paraboliques.....	162
Conclusion et perspectives .....	166
Annexe A : dépendance de la constante parabolique à la concentration de défauts .....	169
Annexe B : équilibre thermodynamique des défauts ponctuels et diagramme de Brouwer .....	172
1. Lacunes.....	172
2. Interstitiels .....	174
Annexe C : théorie de Wagner pour la diffusion dans le substrat.....	176
Annexe D : correction de taille finie .....	179
1. Énergie élastique.....	179
2. Énergie électrostatique .....	180
3. Alignement du potentiel .....	181
Annexe E : variation de la pression partielle d'oxygène par consommation d'oxygène .....	182

Annexe F : résolution numérique de l'équation de la diffusion.....	184
Annexe G : modèle mélange-rugosité-information.....	187
Annexe H : photocourant des semi-conducteurs.....	190
Annexe I : modèle thermodynamique des défauts ponctuels.....	194
Références .....	198

# Liste des notations et abréviations

## 1. Notations

$a_i$	coefficient d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ ou activité de la substance $i$ (adimensionnel)
$a$ et $b$	coefficients stœchiométriques de l'oxyde $\text{M}_a\text{O}_b$ (adimensionnel)
$A$	aire en $\text{cm}^2$
$c_i$ et $c_{0,i}$	concentration et concentration maximale de la substance $i$ en $\text{mol.cm}^{-3}$
$c_{ij}$	constantes élastiques en GPa
$d$	taille de grain ou distance entre deux joints de grains en cm
$\tilde{D}_{\text{AM}}$	coefficient d'interdiffusion de l'alliage AM en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$D_i$ et $D_{0,i}$	coefficient de diffusion et son facteur pré-exponentiel de la substance $i$ en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$e$	épaisseur de couche d'oxyde en cm ou charge élémentaire qui vaut $1,6 \times 10^{-19}$ C
$E$	énergie en eV
$E_a$	énergie d'activation de cinétique ou de diffusion en $\text{J.mol}^{-1}$
$E_{\text{align}}$	énergie d'alignement des potentiels électrostatiques en eV
$E_{\text{B}}$	énergie de liaison en eV
$E_{\text{corr}}$	énergie de correction en eV
$E_{\text{f}}$ et $E_{\text{f}}^0$	énergie de formation et énergie de formation standard d'un défaut en eV
$E_{\text{CBM}}$	énergie minimale de la bande de conduction en eV
$E_{\text{VBM}}$	énergie maximale de la bande de valence en eV.
$E_{\text{d}}$ et $E_{\text{p}}$	énergie de la cellule contenant un défaut et énergie de la cellule parfaite en eV
$E_{\text{F}}^0$	niveau de Fermi de référence en eV qui est au milieu de la bande interdite.
$E_{\text{g}}$	largeur de bande interdite en eV
$f$	fraction volumique des dislocations ou des joints de grains (adimensionnel)
$f_{\text{FD}}$	distribution de Fermi-Dirac (adimensionnelle)
$F$	constante de Faraday qui vaut $96\,485$ C.mol $^{-1}$
$g_{\text{Ox}}$	fraction volumique critique de l'oxyde dans l'alliage pour que une couche d'oxyde continue puisse former
$g_w$	fonction du mélange atomique (adimensionnel) avec $w$ sa longueur caractéristique en nm
$g_{\lambda}$	fonction de la profondeur d'information avec $\lambda$ sa longueur caractéristique en nm
$g_{\sigma}$	fonction de la rugosité en surface avec $\sigma$ sa longueur caractéristique en nm

$G_{ik,jl}$	dérivé seconde de la fonction de Green
$\Delta_f G_i^0$	enthalpie libre de formation à la pression standard de la substance $i$ en $\text{J.mol}^{-1}$
$\Delta_f H^0[i]$	enthalpie de formation en eV de la substance $i$ .
$I_{\text{ph}}$	intensité du photocourant total normalisée au flux de photons en A
$J_i$	flux de la substance $i$ en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$k$	constante de croissance de grains en $\text{cm}^n.\text{s}^{-1}$
$k_B$	constante de Boltzmann qui vaut $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ .
$k_c$	constante parabolique de récession en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$k_d$	constante de la cinétique de restauration en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
$k_l$	constante linéaire en $\text{cm}.\text{s}^{-1}$
$k_p$ et $k_{p0}$	constante parabolique et son facteur pré-exponentiel en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$k_v$	constante de sublimation de l'oxyde en $\text{cm}.\text{s}^{-1}$
$K_i$	constante d'équilibre de formation de la substance $i$ (adimensionnel)
$l_x$	longueur de l'échantillon en cm selon l'axe $x$
$L_p$ et $L_n$	longueurs de diffusion en cm respectivement des trous d'électron et des électrons
$\Delta m$	gain de masse de l'échantillon en g
$M_i$	masse molaire de la substance $i$ en $\text{g.mol}^{-1}$
$n$	exposant de la loi cinétique de grossissement des grains (adimensionnel) ou facteur du mode de la transition d'électron de la bande de valence à la bande de conduction (adimensionnel)
$n_d$	nombre d'atome perdu (adimensionnel) qui dépend de la nature du défaut
$n_e$	densité électronique en nombre par cellule par eV
$n^0$	quantité volumique totale des molécules gazeux à la pression standard en $\text{mol.cm}^{-3}$
$N_{O,G/A}$	solubilité de O en fraction molaire à l'interface gaz/alliage (adimensionnelle)
$N_i$	fraction molaire de la substance $i$ (adimensionnelle)
$N_s$	nombre de spin de la supercellule (adimensionnel)
$p_0$ et $n_0$	concentration du porteur de charge mineur en $\text{cm}^{-3}$ respectivement pour les semi-conducteurs de type $n$ et de type $p$ .
$P_{ij}$	dipôles élastiques en eV
$P_i$	pression partielle de la substance $i$ en atm
$P_0$	pression standard qui vaut 1 atm
$q_i$	nombre de charge de la substance $i$ (adimensionnel)
$Q$	débit volumique d'un gaz en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
$r$	position arbitraire qui ne se superpose pas avec les positions des charges en Å

$r_{\text{PBR}}$	rapport de Piling et Bedworth (adimensionnel)
$R$	constante des gaz parfaits qui vaut $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , position des défauts images générés par la périodicité ou position atomique des charges images en espace réelle
$S_{\text{mag}}$	entropie magnétique en $\text{eV}.\text{K}^{-1}$
$S$	section en $\text{cm}^2$
$t$	temps en s
$T$	température en K
$T_a$	température ambiante en K
$\hat{T}_e$	opérateur d'énergie cinétique d'un électron
$T_N$	température de Néel en K
$u$	fonction marche d'escalier (adimensionnel)
$U$ et $J$	paramètre coulombien et paramètre d'échange
$V$	potentiel imposé en V
$V_{\text{align}}$	potentiel d'alignement en V
$V_{\text{bp}}$	potentiel de bande plate en V
$\hat{V}_e$	opérateur représentant l'interaction avec tous les électrons
$\hat{V}_{\text{ext}}$	opérateur qui concerne l'interaction avec tous les noyaux
$V_i$	volume de la substance $i$ en $\text{m}^3$
$V_{\text{m},i}$	volume molaire du matériau $i$ en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$\hat{V}_{\text{xc}}$	opérateur de l'échange et de la corrélation
$W$	profondeur de la région de charge d'espace en cm
$x$	abscisse en cm ou déviation à la stœchiométrie ( $\text{Cr}_{0,4-x}\text{O}_{0,6+x}$ ) (adimensionnel)
$\Delta x_{\text{m}}$	récession de l'alliage en cm
$z_i$	degré d'oxydation de l'espèce $i$ (adimensionnel)
$\gamma$	coefficient de somme Ewald
$\delta$	largeur de joint de grains en cm
$\varepsilon_{ij}^{\text{P}}$	déformations causées par l'interaction entre le défaut simulé et les défauts images générés par la périodicité
$\varepsilon_i$	énergie de l'électron $i$
$\varepsilon$	constante diélectrique
$\varepsilon_r$	constante diélectrique relative
$\eta_i$	potentiel électrochimique de la substance $i$ en $\text{J.mol}^{-1}$
$\lambda$	longueur caractéristique de la diffusion en cm
$\mu$ et $\mu^0$	potentiel chimique et potentiel chimique de référence en $\text{J.mol}^{-1}$

$\mu_{Cr}$	moment magnétique de Cr
$\mu_B$	magnéton de Bohr qui vaut $9,274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
$v_{int}$	vitesse de déplacement de l'interface en $\text{cm.s}^{-1}$
$\xi_{Ox}$	taux de consommation volumique de $O_2$ par oxydation en $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$\rho_i$	masse volumique de la substance $i$ en $\text{g.cm}^{-3}$
$\rho_d$ et $\rho_{d,0}$	densités de dislocations dans la zone UFG au temps $t$ et au temps initial en $\text{cm}^{-2}$
$\sigma_{ij}$	contraintes résiduelles de la supercellule
$\phi_0$	flux de photon en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\psi$	potentiel électrique en V
$\psi_i$	fonctions d'ondes des électrons $i$

## 2. Abréviations

ADF	champ sombre annulaire
AFM	antiferromagnétique
ASTAR	outil automatisé d'indexation de phase et d'orientation cristallographique
ATG	analyse thermogravimétrique
BF	champ clair
BFGS	algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
BSE	électrons rétrodiffusés
CALPHAD	calcul des diagrammes de phase
CC	cubique centrée
CFC	cubique à faces centrées
CKB	mode checkerboard
CVD	dépôt chimique en phase vapeur
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
DOS	des densités d'états électroniques
DRX	diffraction des rayons X
EDX	spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
FIB	sonde ionique focalisée
GGA	approximation de gradient généralisé
HCP	hexagonal compact
HF	méthode de Hartree-Fock
ICP-OES	spectrométrie optique à plasma à couplage inductif
LDA	approximation de densité locale

MEB	microscope électronique à balayage
MET	microscope électronique en transmission
nanoSIMS	spectromètre de masse des ions secondaires à l'échelle nanométrique
PAW	méthode d'onde augmentée par projecteur
PBE	fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof
PEC	photoélectrochimie
PLD	dépôt par laser pulsé
PM	paramagnétique
PVD	dépôt physique en phase vapeur
SDL	spectroscopie de masse à décharge luminescente
SE	électrons secondaires
SIMS	spectromètre de masse des ions secondaires
SQS	structure spéciale quasi-aléatoire
STEM	microscopie électronique en transmission à balayage
ToF-SIMS	spectromètre de masse des ions secondaires à temps de vol
UFG	grains ultrafins

## Introduction générale

Selon l'organisation mondiale de la corrosion, le coût de la corrosion des matériaux représente environ 3 à 4% du produit intérieur brut des pays industrialisés [1]. Pour lutter contre le phénomène de corrosion, les alliages chromino-formeurs à base de nickel, dont certains font partie de la famille des superalliages, sont des matériaux de structure incontournables [2–5]. Par exemple, pour les réacteurs nucléaires à eau pressurisée, les tubes de générateur de vapeur sont fabriqués avec des alliages chromino-formeurs à base de nickel (Inconel 690) [6]. Pour les réacteurs du futur, ces alliages sont des candidats prometteurs comme matériaux de structure de gaine pour les réacteurs à eau supercritique [3] et d'échangeur de chaleur pour les réacteurs à très haute température [2]. Dans ces réacteurs, les alliages considérés seraient soumis à des températures de 600 et 900 °C, respectivement. Mis à part l'industrie nucléaire, les alliages chromino-formeurs à base de nickel sont aussi utilisés dans d'autres domaines qui exigent une bonne performance à haute température, par exemple les turbines dans le domaine de l'aérospatiale où la température excède 1150 °C [4].

Au vu de la très grande variabilité des applications à hautes températures des alliages chromino-formeurs à base de nickel, il est important de bien comprendre, puis de prédire leur comportement en oxydation.

En conséquence, l'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement à haute température en milieu oxydant des alliages chromino-formeurs à base de nickel. Ces matériaux forment en surface une couche protectrice continue de chromine ayant une faible vitesse de croissance. Il conviendra donc d'étudier la vitesse et le mécanisme de croissance de cette couche sans oublier de caractériser l'évolution du substrat métallique sous-jacent.

Afin de parvenir à cet objectif, ce manuscrit est composé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique de l'oxydation des alliages Ni-Cr. À partir des informations de ce chapitre, l'alliage, les conditions d'oxydation et les techniques d'analyse qui conviennent à ce projet seront sélectionnés.

Le deuxième chapitre introduit l'alliage d'étude et les outils employés pour l'oxydation de l'alliage et pour la caractérisation des échantillons oxydés.

Le troisième chapitre traite de l'obtention des cinétiques d'oxydations, de l'observation en microscopie des couches d'oxyde et de l'évolution de l'alliage oxydé.

Le quatrième chapitre est dédié à l'identification des défauts dans la chromine pendant l'oxydation de l'alliage.

Enfin, une conclusion résume les résultats et les discussions essentielles et ouvre sur des perspectives.

## Chapitre I : état de l'art

Ce premier chapitre est dédié à la revue des connaissances sur le comportement et les mécanismes d'oxydation à haute température des alliages chromino-formeurs à base de nickel. Dans la première partie, les phases thermodynamiquement stables des alliages Ni-Cr à haute température seront présentées. La deuxième partie se focalise sur les oxydes thermodynamiquement stables pour l'oxydation des alliages Ni-Cr, en particulier la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dans la troisième partie, les conditions optimales pour la croissance d'une couche de chromine pure et continue pendant l'oxydation des alliages à base de nickel sont discutées. La cinétique de croissance de la couche sera ensuite considérée. En quatrième partie, les mécanismes de formation et de croissance de la couche de chromine et l'évolution du substrat Ni-Cr pendant l'oxydation seront explicités. Pour finir, la stratégie de recherche sera présentée en s'appuyant sur le résumé de l'état de l'art.

### 1. Matériau d'intérêt

Dans cette partie, nous considérerons les phases thermodynamiquement stables dans les alliages Ni-Cr à haute température.

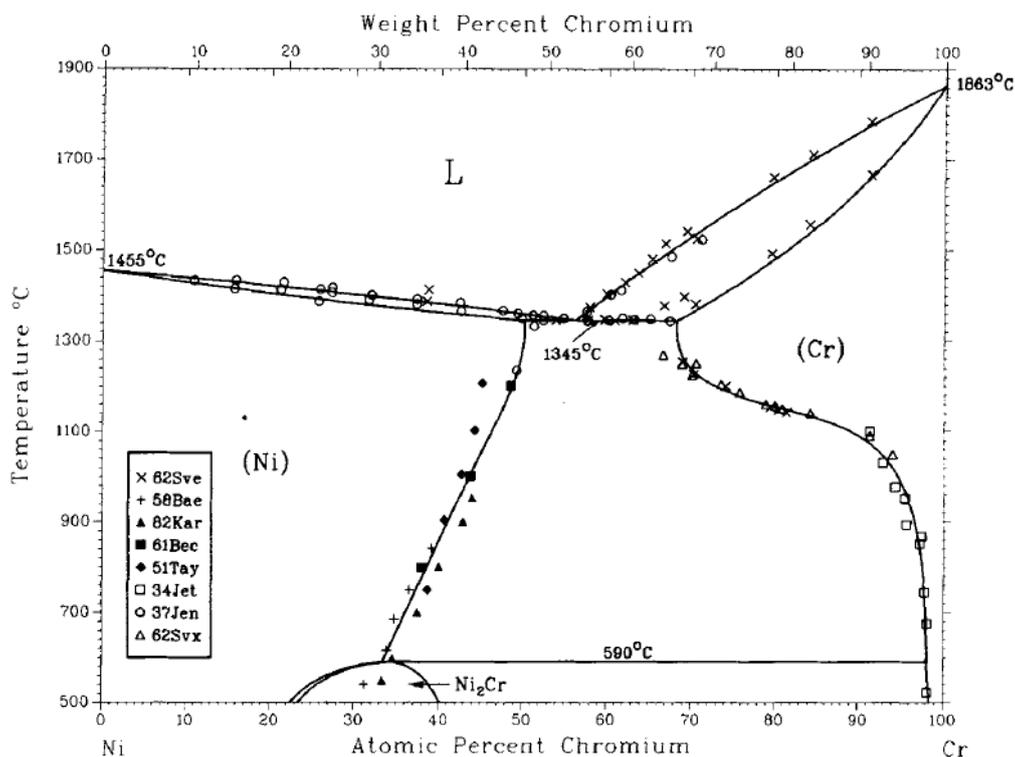


Figure I.1. Diagramme de phase de système binaire Ni-Cr. Figure reprise de l'article de Nash [7].

La Figure I.1 présente un diagramme de phase expérimental du système Ni-Cr [7]. Un diagramme similaire a été calculé par la méthode de calcul des diagrammes de phase (CALPHAD) [8]. D'après ce diagramme de phase, entre 590 et 1345 °C, la phase stable est une solution solide cubique à faces centrées (CFC)  $\gamma$ -Ni pour une teneur en Cr inférieure à la teneur critique (qui varie de 30 à 47 % massique selon la température). Si la teneur en Cr dépasse la valeur critique, la phase  $\alpha$ -Cr, solution solide cubique centrée (CC), précipite dans la matrice

Ni-Cr. Pour un alliage recuit en-dessous de 590 °C, par exemple à 500 °C, le matériau est constitué de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>2</sub>Cr, phase ordonnée à longue distance si la teneur en Cr est comprise entre 20 et 37 % massique.

Comme les alliages à base de nickel sont d'un intérêt particulier dans cette thèse, la teneur en Cr du matériau étudié sera inférieure à 47 % massique pour éviter la précipitation d'une phase secondaire. La température de recuit doit être ajustée pour que le matériau étudié soit uniquement constitué de phase  $\gamma$ -Ni. Par exemple, la température de 1150 °C est retenue pour l'alliage contenant 30 % massique de Cr.

## 2. Thermodynamique d'oxydation

Dans cette partie, nous passerons en revue les oxydes thermodynamiquement stables pour l'oxydation des alliages Ni-Cr, suivis des conditions dans lesquelles ces oxydes sont stables.

### 2.1. Oxydes stables

Le système ternaire Ni-Cr-O a été étudié expérimentalement entre 900 et 1100 °C [9]. Un diagramme de phase a été calculé par la méthode CALPHAD pour ce système à 700 °C [10]. Ces diagrammes de phase expérimentaux et calculés ont la même forme et la Figure I.2 présente une version schématique. Une ligne pointillée bleue est ajoutée dans la figure pour représenter le système du mélange d'un alliage Ni-Cr de phase  $\gamma$ -Ni dans un milieu oxydant. La position pour le matériau sans oxydation est entre les points  $\gamma_1$  et  $A_1$  car les teneurs en Cr aux points  $A_1$  et  $A_2$  sont extrêmement petites et négligeables [9]. La position pour le matériau totalement oxydé est entre les lignes diphasiques de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> et de NiO + O<sub>2</sub> car le rapport entre les concentrations atomiques de Cr et de Ni d'un alliage de phase  $\gamma$ -Ni (47/53 au maximum) est toujours plus petit que celui du spinelle d'après la Figure I.1.

Selon le diagramme, la chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'oxyde de nickel NiO et le spinelle nickel-chrome NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont les oxydes susceptibles de se former pendant l'oxydation de l'alliage Ni-Cr. Les conditions précises dans lesquelles ces oxydes sont thermodynamiquement favorables seront étudiées dans la suite.

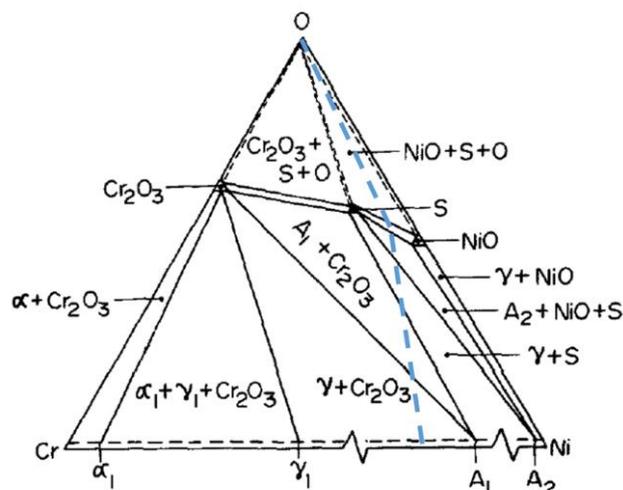
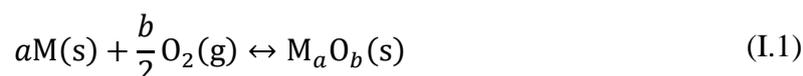


Figure I.2. Diagrammes de phase schématisés expérimentaux du système Ni-Cr-O entre 900 et 1100 °C. S est le spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les teneurs en Cr aux points  $A_1$  et  $A_2$  sont extrêmement petites et négligeables. La ligne pointillée bleue désigne le système du mélange d'un alliage

Ni-Cr de phase  $\gamma$ -Ni dans un milieu oxydant. Figure reprise de l'article de Davies et Smeltzer [9].

## 2.2. Équilibre de formation des oxydes

L'oxydation consiste en une réaction entre un élément M qui s'oxyde en cation et un élément O qui se réduit en anion. Pour déterminer la condition dans laquelle l'oxyde  $M_aO_b$  est stable en présence de l'alliage qui contient de l'élément M dans un milieu oxydant, nous considérons la réaction chimique :



où  $a$  et  $b$  sont les coefficients stœchiométriques (adimensionnels) de l'oxyde  $M_aO_b$ .

À l'équilibre, l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde peut s'exprimer en fonction des activités des réactifs et du produit :

$$\Delta_f G_{M_aO_b}^0 = -RT \ln \left( \frac{a_{M_aO_b}}{a_M^a a_{O_2}^{\frac{b}{2}}} \right) \quad (I.2)$$

où  $\Delta_f G_i^0$  est l'enthalpie libre de formation à la pression standard de la substance  $i$  en  $J.mol^{-1}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits qui vaut  $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ,  $T$  la température en K et  $a_i$  l'activité de la substance  $i$  (adimensionnelle).

L'activité de l'oxyde en phase solide pur est 1. En faisant l'hypothèse d'un mélange idéal, l'activité de l'oxygène en phase gazeuse est approchée par le rapport de sa pression partielle à la pression standard :

$$P_{O_2}^{eq} = P_0 a_M^{-\frac{2a}{b}} \exp \left( \frac{2}{b} \cdot \frac{\Delta_f G_{M_aO_b}^0}{RT} \right) \quad (I.3)$$

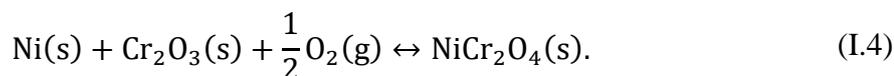
où  $P_i$  est la pression partielle de la substance  $i$  en atm et  $P_0$  la pression standard qui vaut 1 atm. L'exposant « eq » sur la pression partielle signifie la pression partielle à l'équilibre.

Quand la pression partielle d'oxygène dans l'environnement est plus grande que la valeur à l'équilibre pour la formation de l'oxyde ( $P_{O_2} > P_{O_2}^{eq}$ ), l'élément M de l'alliage s'oxyde. Réciproquement, l'oxyde se réduit quand la pression partielle d'oxygène est plus petite que  $P_{O_2}^{eq}$ .

La Figure I.3 montre le diagramme traçant la pression partielle d'oxygène à l'équilibre en fonction de la température, nommé diagramme d'Ellingham pour la formation de  $Cr_2O_3$ ,  $NiCr_2O_4$  et  $NiO$  à partir d'un alliage Ni-Cr avec 30 % massique de Cr. Les activités des éléments métalliques dans l'alliage sont calculées par le logiciel Thermo-Calc<sup>®</sup> avec la base TAF-ID [11], présentées en fonction de la température sur la Figure I.4. Les enthalpies libres de formation à la pression standard utilisées sont calculées par le logiciel HSC Chemistry<sup>®</sup>.

Comme l'enthalpie libre de la formation à la pression standard du spinelle nickel-chrome par réaction entre  $NiO$  et  $Cr_2O_3$  est négative à partir de 400 °C,  $NiO$  et  $Cr_2O_3$  ne peuvent pas coexister. Il y a une zone où Ni et  $Cr_2O_3$  sont stables en même temps car la pression partielle

d'oxygène à l'équilibre Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus basse que celle à l'équilibre Ni/NiO. La formation de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par Ni et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I.4) est donc considérée pour tracer la pression partielle d'oxygène à l'équilibre Ni/NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :



Ce diagramme d'Ellingham (Figure I.3) indique que les oxydes stables, qui apparaissent lorsque la pression partielle d'oxygène augmente sont : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiO. Les activités des espèces Cr et Ni de la Figure I.3 sont celles présentées Figure I.4.

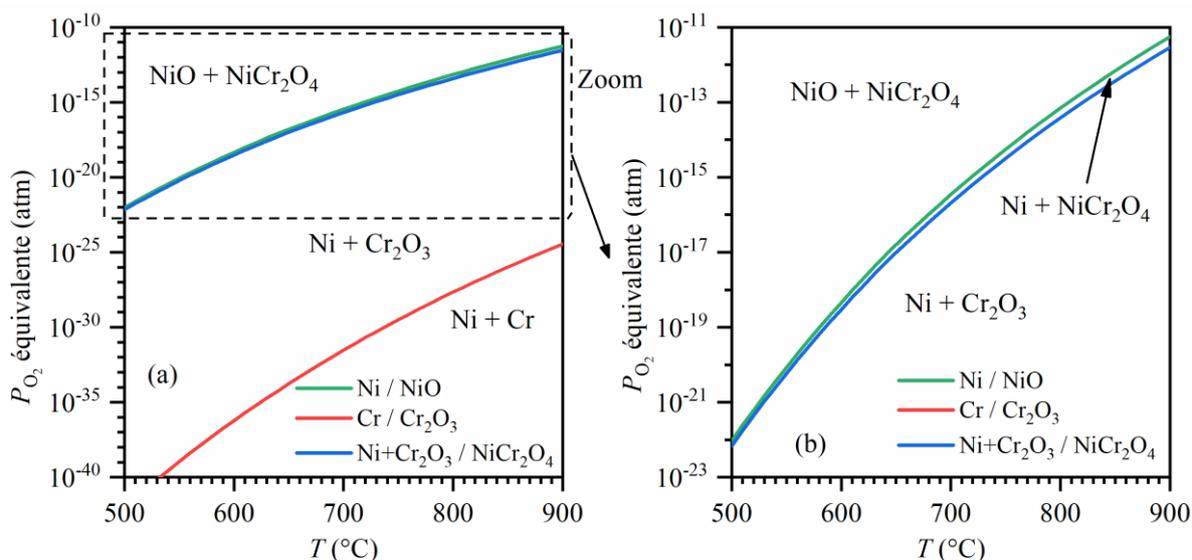


Figure I.3. (a) Diagramme d'Ellingham pour l'oxydation d'un alliage de Ni-Cr avec 30 % massique de Cr et (b) zoom sur le rectangle pointillé. Les enthalpies libres de formation à la pression standard utilisées pour générer ce diagramme sont calculées par le logiciel HSC Chemistry®.

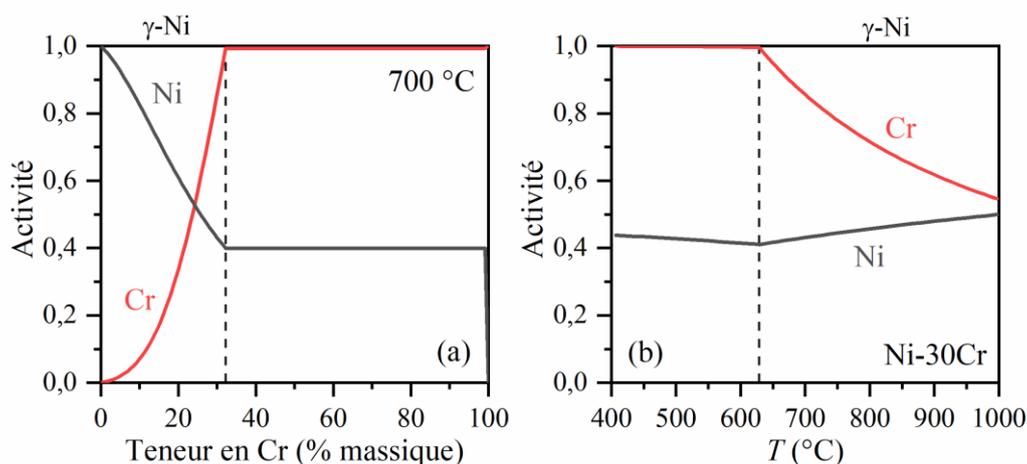


Figure I.4. Activités de Ni et de Cr dans l'alliage Ni-Cr (a) à 700 °C en fonction de la teneur en Cr et (b) avec 30 % massique de Cr en fonction de la température calculées par le logiciel Thermo-Calc® avec la base TAF-ID [11]. Les lignes verticales pointillées séparent le domaine de phase  $\gamma$ -Ni pure et les autres.

En suivant le même raisonnement, un diagramme d'Ellingham peut être calculé pour différents équilibres oxyde/oxyde ou gaz/gaz. La Figure I.5 montre un diagramme d'Ellingham pour des équilibres communs, par exemple,  $H_2/H_2O$ . L'élément métallique est considéré comme un métal pur et le rapport des pressions partielles est pris égal à 1.

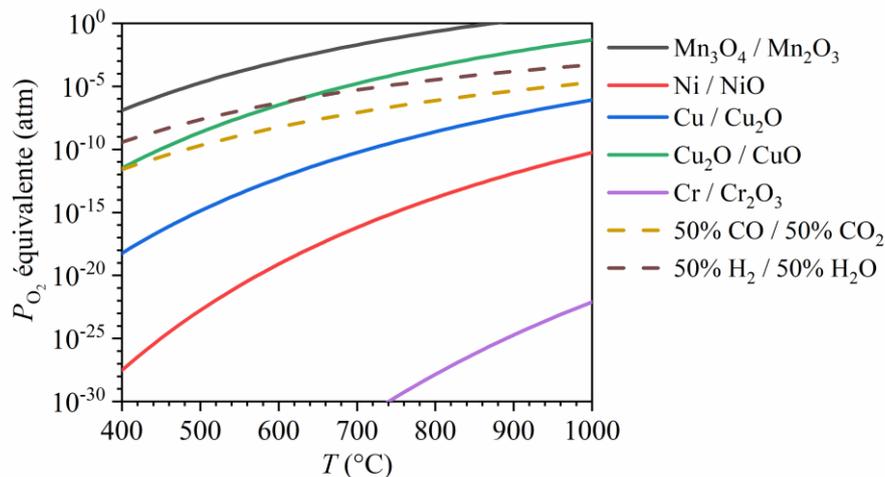


Figure I.5. Diagramme d'Ellingham pour des équilibres métal/oxyde, oxyde/oxyde et gaz/gaz. L'élément métallique est considéré comme un métal pur. Les enthalpies libres de formation à la pression standard utilisées pour générer ce diagramme sont calculées par le logiciel HSC Chemistry®.

Pour des pressions partielles en oxygène supérieures à  $3 \times 10^{-25}$  atm à  $900^\circ\text{C}$ , les oxydes  $Cr_2O_3$ ,  $NiCr_2O_4$  et  $NiO$  sont thermodynamiquement stables d'après le diagramme d'Ellingham (Figure I.3). La pression partielle d'oxygène dans l'environnement d'oxydation est souvent plus élevée que ces valeurs. Cependant, l'oxyde de nickel et le spinelle nickel-chrome ne sont pas toujours observables pendant l'oxydation des alliages Ni-Cr car les phases observables dépendent non seulement de leur stabilité thermodynamique mais aussi de la cinétique de formation de chacun de ces oxydes. Dans cette thèse, les conditions intéressantes sont celles conduisant à la formation d'une couche d'oxyde contenant uniquement de la chromine. Les conditions pour ce type d'oxydation seront discutées dans la suite du chapitre.

### 3. Oxydation des alliages Ni-Cr

Dans cette partie, nous décrirons d'abord les conditions dans lesquelles seule une couche continue de chromine se forme pendant l'oxydation des alliages à base de nickel. Ensuite, la cinétique de croissance de cette couche de chromine est présentée.

#### 3.1. Nature des couches d'oxyde

Le facteur primordial qui joue sur la nature de l'oxyde lors de l'oxydation d'un alliage Ni-Cr est la teneur en Cr dans l'alliage. Giggins et Pettit l'ont montré dans leur étude de l'oxydation des alliages Ni-Cr modèles de différentes teneurs en chrome entre  $800$  et  $1200^\circ\text{C}$  sous  $0,1$  atm d'oxygène [12]. Pour les alliages dont la teneur en chrome est inférieure à  $5\%$  massique, la chromine est formée en oxyde interne dans les alliages qui sont couverts par les couches externes de  $NiO$ . Pour les alliages dont la teneur en chrome est comprise entre  $5$  et  $30\%$  massique, la chromine formée par oxydation interne est aussi présente et la couche d'oxyde externe, constituée essentiellement d'oxyde de nickel, contient de la chromine dans les zones

proches des joints de grains du substrat. Pour les alliages dont la teneur en chrome est supérieure à 30 % massique, une seule couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  continue est observée sur toute la surface de l'alliage.

Des résultats similaires sont obtenus pour l'oxydation des alliages Ni-Cr sous  $\text{CO}_2$  ou sous vapeur d'eau [13–15]. Dans ces études, des oxydes internes de chromine et une couche d'oxyde externe complexe sont observés pour l'oxydation des alliages Ni-Cr avec une teneur en Cr inférieure à une certaine valeur critique. Au-dessus de cette valeur critique, une couche continue de chromine peut se former pendant l'oxydation, parfois avec d'autres oxydes. La Figure I.6 montre les images en électrons rétrodiffusés (BSE) de microscope électronique à balayage (MEB) des oxydes de différentes natures formés sur les alliages Ni-Cr contenant différentes teneurs en Cr.

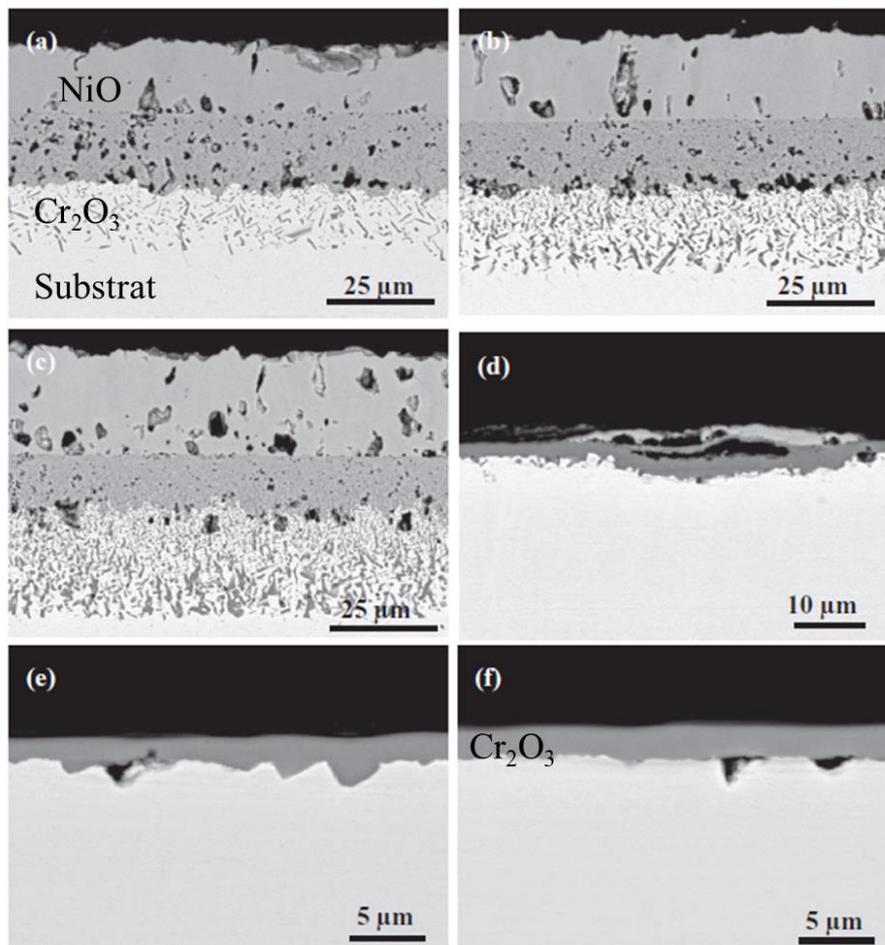


Figure I.6. Images MEB en mode BSE des alliages oxydés 500 h sous Ar contenant 20 % vol de  $\text{CO}_2$  à 800 °C : (a) Ni-5Cr, (b) Ni-10Cr, (c) Ni-15Cr, (d) Ni-20Cr, (e) Ni-25Cr et (f) Ni-30Cr. Pour les alliages de basse teneur en Cr, l'oxyde interne est la chromine et les couches externes sont l'oxyde de nickel et un oxyde riche en Cr. Pour les alliages de haute teneur en Cr, la couche externe est de la chromine. Figure reprise de l'article de Xie *et al.* [13].

Wagner [16] a développé une théorie afin de déterminer la teneur critique d'un élément pour la formation de son oxyde sous forme d'une couche externe continue et protectrice. Dans cette théorie, une fraction volumique critique d'oxyde interne de l'élément M dans l'alliage AM est considérée. La teneur critique de M dans l'alliage AM est estimée en supposant que l'oxyde puisse se former sous forme d'une couche continue au lieu des grains d'oxyde interne quand la

fraction volumique de l'oxyde interne dépasse la valeur seuil  $g_{Ox}$ . Pour l'oxydation d'un alliage Ni-Cr, la teneur critique de Cr,  $N_{Cr,c}$  en fraction atomique [17] est alors :

$$N_{Cr,c} = \sqrt{\frac{2\pi V_{m,AM} D_{O,AM}}{3 V_{m,Ox} \tilde{D}_{AM}} g_{Ox} N_{O,G/A}} \quad (I.5)$$

où  $V_{m,AM}$  et  $V_{m,Ox}$  sont respectivement les volumes molaires de l'alliage Ni-Cr et de l'oxyde  $Cr_2O_3$  en  $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ,  $D_O$  le coefficient de diffusion de O dans l'alliage Ni-Cr en  $cm^2 \cdot s^{-1}$ ,  $\tilde{D}_{AM}$  le coefficient d'interdiffusion de l'alliage Ni-Cr en  $cm^2 \cdot s^{-1}$  et  $N_{O,G/A}$  la solubilité de O en fraction molaire à l'interface gaz/alliage.

Cette approche est couramment utilisée pour étudier la teneur critique en Cr pour l'oxydation des alliages Ni-Cr [12–15]. À 800 °C, lors de l'oxydation des alliages Ni-Cr sous atmosphère de  $CO_2$  [13], des couches continues de chromine et d'oxyde de nickel se forment quand la teneur en Cr dépasse 20 % massique. Quand la teneur en Cr dépasse 25 % massique, la couche d'oxyde est uniquement de la chromine (Figure I.6). Mais pour l'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à plus basse température, l'oxyde de nickel est encore observable. La dépendance de la teneur critique en Cr à la température est expliquée par la diffusion  $D_O$  et la solubilité  $N_{O,G/A}$  qui varient en fonction de la température [13].

Les impuretés dans le substrat [18,19], la préparation de surface [20], l'atmosphère d'oxydation [14,15] et la durée d'oxydation [21] peuvent aussi influencer la nature des couches d'oxyde formées sur les alliages Ni-Cr.

Dans l'étude d'oxydation de Perez *et al.* [18], le spinelle de manganèse-chrome  $MnCr_2O_4$  est observé dans les alliages Ni-25Cr contenant Mn (de 0,5 à 1,5 % massique) oxydés sous air à 1050 °C. Dans l'étude de Xie *et al.* [19], des alliages Ni-20Cr contenant de 0 à 15 % massique de Fe oxydés sous  $CO_2$  mettent en évidence que l'addition de Fe aide à la formation d'une couche de  $Cr_2O_3$  en-dessous des couches d'oxyde complexes contenant NiO et  $NiFe_2O_4$ .

L'oxydation des alliages modèles Ni-30Cr polis au papier SiC de grade P500 et polis à la pâte diamantée 1  $\mu m$  a été étudiée par Gheno *et al.* [20] à 550°C sous air sec. Une couche d'environ 300 nm de grains ultrafins (d'environ 20 nm) est observée en extrême surface des alliages polis au papier SiC de grade P500. Pour ces échantillons, une couche de  $Cr_2O_3$  est formée. Par contre, pour l'échantillon poli à la pâte diamantée qui ne présente que quelques nano-grains (taille environ 100  $\times$  30 nm) sous la surface, une couche d'oxyde duplexe  $Cr_2O_3/NiO$  se forme.

L'oxyde de nickel est observable après oxydation de l'alliage Ni-Cr contenant 30 % massique en Cr sous  $CO_2$  humide [14,15] mais pas sous  $CO_2$  sec [13].

Dans l'étude de Ecer et Meier [21], aux premiers instants de l'oxydation des alliages Ni-Cr de haute teneur en Cr, entre 44 et 50 % massique à 1100 °C, l'oxyde de nickel apparaît. Mais après 15 min d'oxydation, la couche d'oxyde est constituée uniquement de  $Cr_2O_3$ .

Dans cette thèse sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs à base de nickel, la croissance de la chromine et les mécanismes de croissance sont étudiés, dans des conditions conduisant uniquement à l'obtention d'une couche continue de chromine. En conséquence, un alliage modèle Ni-Cr contenant 30 % massique de Cr avec peu d'impuretés sera considéré pour les essais afin que la teneur critique en Cr pour la formation d'une couche d'oxyde continue soit dépassée et que le substrat soit de phase  $\gamma$ -Ni après recuit. Pour garantir que l'oxyde formé est de la chromine pure, le matériau sera principalement poli au papier SiC de grade P500, l'oxydation sera sous Ar sec et la durée d'oxydation sera beaucoup plus longue que 15 min.

## 3.2. Cinétique d'oxydation des alliages Ni-Cr chromino-formeurs

### 3.2.1. Méthodes de mesures

La cinétique d'oxydation est souvent quantifiée par le suivi du gain de masse spécifique au cours du temps. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer ce gain de masse au cours de l'oxydation à haute température. Dans le cas où la couche d'oxyde est uniforme, monophasique de  $M_aO_b$  et dense, le gain de masse spécifique peut être traduit en épaisseur de couche d'oxyde par la relation [17] :

$$e = \frac{2M_{M_aO_b}}{bM_{O_2}\rho_{M_aO_b}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (I.6)$$

où  $e$  est l'épaisseur de couche d'oxyde en cm,  $M_i$  la masse molaire de la substance  $i$  en  $\text{g.mol}^{-1}$ ,  $\rho_i$  la masse volumique de la substance  $i$  en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  $\Delta m$  le gain de masse de l'échantillon en g et  $A$  l'aire de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ . Pour la chromine pure, la masse molaire et la masse volumique sont  $152 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $5,22 \text{ g.cm}^{-3}$ , respectivement.

L'ATG permet d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde globale et moyennée sur l'intégralité de l'échantillon oxydé. L'épaisseur de couche d'oxyde peut être également mesurée directement et localement par microscopie optique et électronique. Si la croissance est uniforme sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, les résultats obtenus par ces deux méthodes sont équivalents.

En plus de ces deux méthodes majeures, Hope et Ritchie caractérisent l'oxydation en mesurant la résistance électrique de la couche d'oxyde mais cette méthode n'est pas directe pour étudier l'oxydation [22].

Dans cette thèse, le gain de masse au cours de l'oxydation sera mesuré par ATG et l'épaisseur de la couche d'oxyde sera vérifiée par observation au MEB.

### 3.2.2. Lois cinétiques

Le phénomène de corrosion consiste non seulement en une réaction d'oxydo-réduction, mais aussi en des phénomènes de transport dans le milieu oxydant, dans la couche d'oxyde ou dans l'alliage. Si la vitesse d'oxydation est limitée par une réaction d'interface ou de chimisorption, nous parlons de régime interfacial [17]. Dans ce cas, la loi de vitesse de l'oxydation s'écrit :

$$\frac{de}{dt} = k_1 \quad (I.7)$$

où  $k_1$  est la constante linéaire en  $\text{cm.s}^{-1}$ .

En intégrant (I.7), nous obtenons la loi cinétique linéaire :

$$t = \frac{e - e_0}{k_1} \quad (I.8)$$

où  $e_0$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde initiale (à  $t = 0$ ) en cm.

Quand la vitesse d'oxydation est limitée par un phénomène de diffusion, nous parlons de régime diffusionnel. Si la couche d'oxyde est limitée par la diffusion d'une espèce dans la couche d'oxyde et si le même oxyde, ayant les mêmes propriétés de protection du matériau, croît dès les premiers instants d'oxydation, alors la loi de vitesse d'oxydation et la loi cinétique parabolique s'écrivent [23] :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{e} \quad (\text{I.9})$$

$$t = \frac{e^2 - e_0^2}{2k_p} \quad (\text{I.10})$$

où  $k_p$  est la constante parabolique en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Si au temps  $t = 0$ , la surface est recouverte d'un oxyde initial qui n'a pas les mêmes propriétés de protection du matériau que la couche d'oxyde formée, alors la loi de vitesse d'oxydation et la loi cinétique parabolique s'écrivent [23] :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{e - e_0} \quad (\text{I.11})$$

$$t = \frac{(e - e_0)^2}{2k_p}. \quad (\text{I.12})$$

Si la vitesse d'oxydation est limitée en même temps par la réaction et la diffusion dans l'oxyde, nous parlons de régime mixte. La loi de vitesse d'oxydation et la loi cinétique complète [23] s'écrivent :

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{e - e_0}{k_p}} \quad (\text{I.13})$$

$$t = \frac{e - e_0}{k_1} + \frac{(e - e_0)^2}{2k_p} \quad (\text{I.14})$$

en considérant un oxyde initial dont les propriétés de protection diffèrent de celle de l'oxyde au temps  $t$ .

La couche d'oxyde formée pendant l'oxydation peut aussi se sublimer à haute température. Si l'oxyde se forme dans le régime diffusionnel et se sublime en même temps à haute température, en considérant un oxyde initial de propriété de protection différente de l'oxyde au temps  $t$ , l'équation (I.11) devient :

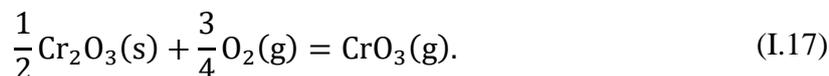
$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{e - e_0} - k_v \quad (\text{I.15})$$

où  $k_v$  est la constante de sublimation de l'oxyde en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La loi cinétique [24] dans ce cas-là s'écrit :

$$t = -\frac{k_p}{k_v^2} \left\{ \frac{k_v}{k_p} (e - e_0) + \ln \left[ 1 - \frac{k_v}{k_p} (e - e_0) \right] \right\}. \quad (\text{I.16})$$

Dans le cas de la chromine, la sublimation de l'oxyde peut être causée par la formation de  $\text{CrO}_3$  gazeux suivant la réaction :



Berthod [25] a étudié l'effet de la sublimation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  selon cette réaction lors de l'oxydation de Ni-30Cr entre 1000 et 1300 °C. La sublimation devient négligeable à températures inférieures à 1100 °C. L'ajustement de la loi cinétique sur les données expérimentales a permis à Berthod [25] d'obtenir une valeur de la constante de vitesse de sublimation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{CrO}_3$  entre 1100 et 1300 °C :

$$k_v = 7,8 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{104 \times 10^3}{RT}\right). \quad (\text{I.18})$$

### 3.2.3. Cinétique d'oxydation des alliages Ni-Cr

La plupart des études sur l'oxydation d'alliages chromino-formeurs mettent en évidence une cinétique parabolique [12,18,21,25–35]. La Figure I.7 montre les valeurs de constantes paraboliques dans la littérature pour l'oxydation des alliages chromino-formeurs à base de nickel. Dans ces études, seule une couche de chromine est formée durant l'oxydation. La Figure I.7 met en évidence une forte dispersion des données de constante parabolique. Pour expliquer cette dispersion, nous considérerons par la suite la disparité des substrats et des conditions d'oxydation.

Les constantes paraboliques marquées par un triangle vide pointe en haut dans la Figure I.7 sont obtenus par les oxydations des alliages contenant des phases secondaires. Dans l'étude de Giggins et Pettit [26] l'alliage Ni-20Cr contenant des précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ThO}_2$  est oxydé sous oxygène et les auteurs concluent que la présence de  $\text{ThO}_2$  ralentit l'oxydation de Ni-20Cr. Dans les études de Ramanarayanan *et al.* [30,36], la vitesse d'oxydation de l'alliage MA754 (Ni-20Cr-0.5Ti-0.3Al-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), qui contient des précipités de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la matrice, est un ordre de grandeur plus petite que celle de l'alliage Ni-30Cr-0,5Ti. Cependant, la comparaison n'est pas simple car les deux alliages ne sont pas de composition chimique identique. Dans l'étude de Stringer *et al.* [37], les alliages Ni-20Cr et Ni-20Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est un alliage Ni-20Cr contenant des précipités de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sont oxydés entre 900 et 1200 °C à 0,13 atm  $P_{\text{O}_2}$ . Les couches d'oxydes formées sur Ni-20Cr contiennent majoritairement NiO et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mais celles formées sur Ni-20Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contiennent principalement Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les auteurs concluent que l'addition de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorise la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37].

Les études sur les alliages dopés par implantation ionique sont marquées par le symbole « + » dans la Figure I.7. Par exemple, dans l'étude de Patibandla *et al.* [31], l'alliage Ni-30Cr est dopé au cérium par implantation ionique. L'oxydation de l'alliage implanté est plus lente que celle sans implantation et les mêmes résultats sont reproduits dans une autre étude [38]. Plus la concentration en Ce implanté est grande, plus la constante parabolique est faible. Tsai *et al.* [32]

ont trouvé que l'implantation de Y dans Ni-30Cr diminue la vitesse de corrosion car la présence de Y bloque la diffusion des espèces dans les joints de grains de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A priori le dopage par implantation pourrait empêcher l'oxydation mais il est aussi possible que la cinétique soit ralentie seulement à cause de la présence de Ce ou de Y.

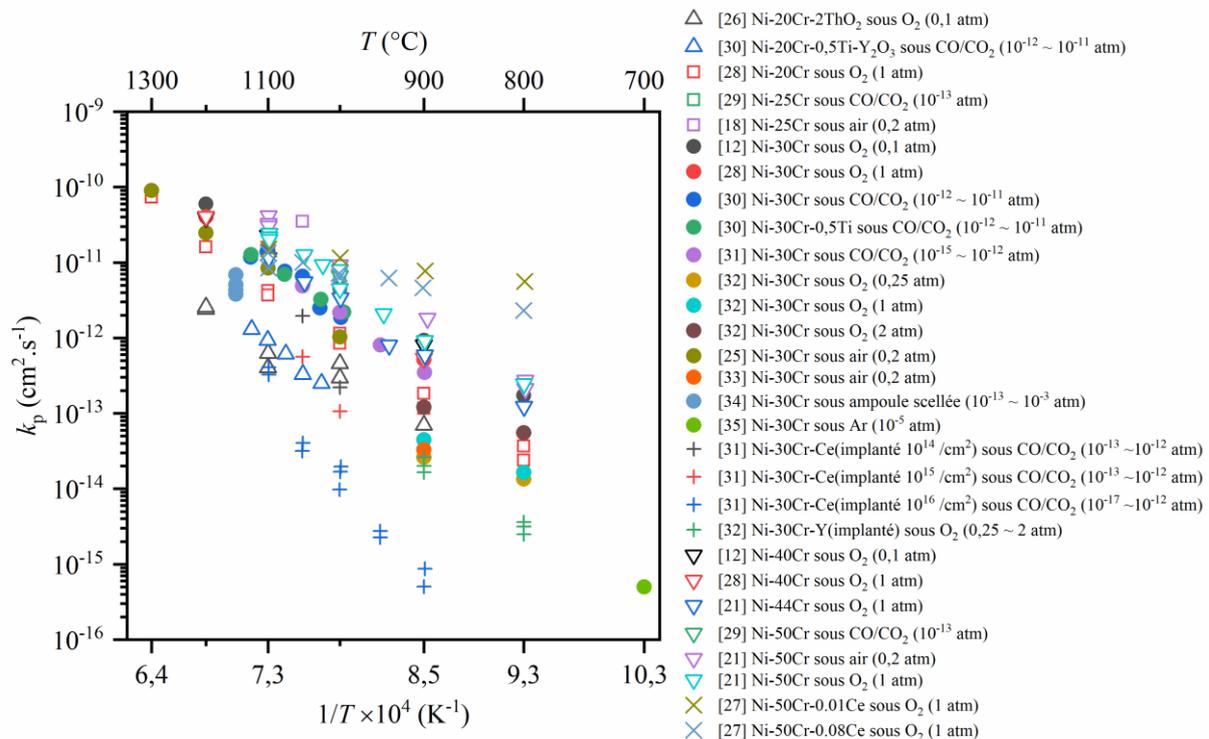


Figure I.7. Constante parabolique d'oxydation des alliages Ni-Cr de la littérature [12,18,21,25–35]. Les études sur les alliages avec des phases secondaires sont marquées par un triangle vide point en haut. Les études sur les alliages sans phase secondaire de 20 à 25 % massique en Cr sont marquées par un carré vide. Les études sur les alliages de 30 % massique en Cr sont marquées par un cercle plein. Les études sur les alliages dopés par implantation sont marquées par le symbole « + ». Les études sur les alliages de 40 à 50 % massique en Cr sont marquées triangle point en bas vide. Les études sur les alliages de 50 % massique en Cr dopés en Ce sont marquées par le symbole « × ». Les valeurs entre parenthèses sont les pressions partielles d'oxygène.

Les résultats indiqués par des carrés vides et des triangles inversés vides dans la Figure I.7 proviennent d'études sur l'oxydation des alliages de 20 à 25 % massique et de 40 à 50 % massique en Cr, respectivement. Ces alliages ont des teneurs en Cr différentes de Ni-30Cr (marqués par des cercles pleins dans la Figure I.7). Dans l'étude de Moulin *et al.* [28], l'oxydation de Ni-20Cr est moins rapide par rapport à celle de Ni-30Cr. Dans l'étude de Ecer et Meier [21], l'oxydation de Ni-44Cr est moins rapide que celle de Ni-50Cr. L'augmentation de la teneur en Cr semble accélérer la cinétique d'oxydation de l'alliage mais cet effet n'est pas très significatif si nous tenons compte de la dispersion des valeurs des constantes paraboliques obtenus pour Ni-30Cr dans la Figure I.7.

Les études correspondant au symbole « × » dans la Figure I.7 se focalisent sur des alliages à la fois ayant une haute teneur en Cr (50 % massique) et dopés en Ce dès la fabrication de l'alliage (et non par implantation ionique) [27]. Ces valeurs de constante parabolique sont cohérentes avec les autres à 1100 °C mais aux températures plus basses, ces valeurs sont beaucoup plus élevées.

En ne considérant que les études sur Ni-30Cr (marqués au cercle plein dans la Figure I.7), les constantes paraboliques sont beaucoup moins dispersés. Ces valeurs sont résumées dans la Figure I.8 qui est une figure simplifiée de la Figure I.7.

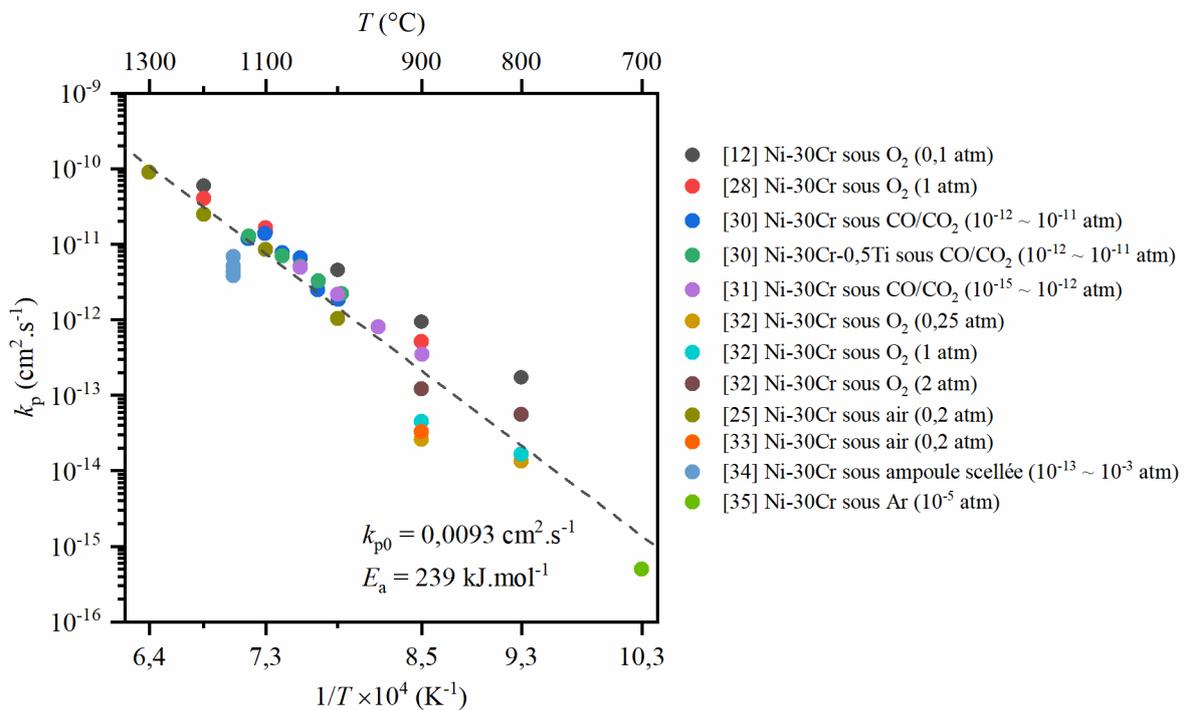


Figure I.8. Constante parabolique d'oxydation des alliages Ni-30Cr de la littérature [12,25,28,30–35]. Les valeurs entre parenthèses sont les pressions partielles d'oxygène.

Les constantes paraboliques caractérisant la cinétique d'oxydation suivent globalement la loi d'Arrhenius :

$$k_p = k_{p0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.19})$$

où  $k_{p0}$  est le facteur pré-exponentiel en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $E_a$  l'énergie d'activation en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le Tableau I.1 montre les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation publiés [12,25,28,30,31]. Les constantes paraboliques de ces études sont déjà présentées dans la Figure I.7. En ignorant les études avec les alliages contenant les phases secondaires et les alliages implantés, les facteurs pré-exponentiels sont de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et les énergies d'activation sont d'environ 200 à 250  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'ensemble des constantes paraboliques des alliages Ni-30Cr de la littérature [12,25,28,30–35] semble avoir une même énergie d'activation entre 800 et 1300 °C. L'ajustement de la loi d'Arrhenius (Figure I.8) mène à un facteur pré-exponentiel de  $0,0093 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une énergie d'activation de 239  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Par comparaison, les énergies d'activation obtenues pour les cinétiques d'oxydation de Ni et de Co, qui suivent aussi une loi parabolique, sont environ de 150 à 250  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [17].

La plupart des  $k_p$  dans la Figure I.7 sont entre 800 et 1200 °C. Aux températures plus élevées, le matériau risque de fondre d'après la Figure I.1. Aux températures plus basses, la cinétique

lente de croissance de la chromine n'est pas beaucoup étudiée, et exige une bonne précision sur les techniques d'analyse pour mesurer le faible gain de masse ou la fine épaisseur.

Tableau I.1. Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la constante parabolique.

	Matériau	$T$ (°C)	$k_{p0}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
[12]	Ni-30Cr	800 ~ 1200	$2,8 \times 10^{-4}$	190
	Ni-40Cr	900 ~ 1200	$3,8 \times 10^{-4}$	194
[26]	Ni-20Cr-2ThO <sub>2</sub>	900 ~ 1200	$6,6 \times 10^{-7}$	156
[28]	Ni-30Cr	900 ~ 1200	$1,8 \times 10^{-3}$	214
	Ni-20Cr (taille de grain 30µm)	800 ~ 1300	$5,6 \times 10^{-4}$	211
	Ni-20Cr (taille de grain 800µm)	800 ~ 1300	$1,7 \times 10^{-3}$	226
[30]	Ni-30Cr et Ni-30Cr-0,5Ti	1000 ~ 1125	$2,0 \times 10^{-2}$	243
	Ni-20Cr-0.5Ti-0.6Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1025 ~ 1125	$9,2 \times 10^{-3}$	263
[31]	Ni-30Cr	900 ~ 1050	$1,8 \times 10^{-2}$	243
	Ni-30Cr-Ce (Ce implanté)	900 ~ 1100	$6,6 \times 10^2$	405
[25]	Ni-30Cr	1000 ~ 1300	$2,9 \times 10^{-2}$	242

Mis à part les facteurs précédemment présentés, la composition de l'atmosphère [14,39] et la pression partielle d'oxygène [40] pourraient aussi influencer la cinétique.

Une accélération de la cinétique par la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère d'oxydation a été observée [14,39]. Dans l'étude de Zurek *et al.* [39], le gain de masse de l'alliage Ni-25Cr sous Ar humide à 1050 °C est plus grand que sous air et la couche d'oxyde est plus adhérente. La couche d'oxyde croissant sous air contient des grains d'oxyde grands et colonnaires, alors que celle croissant sous Ar humide contient des grains petits et équiaxes dont la taille de grains diminue en se rapprochant de l'interface métal/oxyde. Des morphologies similaires sont aussi constatées par Xie *et al.* [14] dans l'oxydation de Ni-30Cr à 800 °C sous CO<sub>2</sub> sec et humide. De plus, ces auteurs ont aussi observé que l'addition de vapeur d'eau dans CO<sub>2</sub> accélère la croissance de la couche de chromine [14]. La Figure I.9 montre les images de ces deux types de microstructure en microscope électronique en transmission (MET). Dans ces études, la chromine n'est pas le seul oxyde formé pendant l'oxydation (Figure I.9). La différence entre les microstructures semble être liée à la différence entre les cinétiques mais le mécanisme correspondant n'est pas encore clair.

Concernant l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique, d'après le modèle de Wagner [40], la constante parabolique dépend de la différence de concentrations des défauts, qui sont responsables de la diffusion de l'espèce diffusante, aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz. Or, les concentrations de défauts dépendent de la nature des défauts et de la pression partielle d'oxygène. Par conséquent, la constante parabolique dépend aussi de la nature des défauts et de la pression partielle d'oxygène dans l'environnement. Cette relation sera présentée plus en détail dans la partie suivante dédiée aux mécanismes d'oxydation.

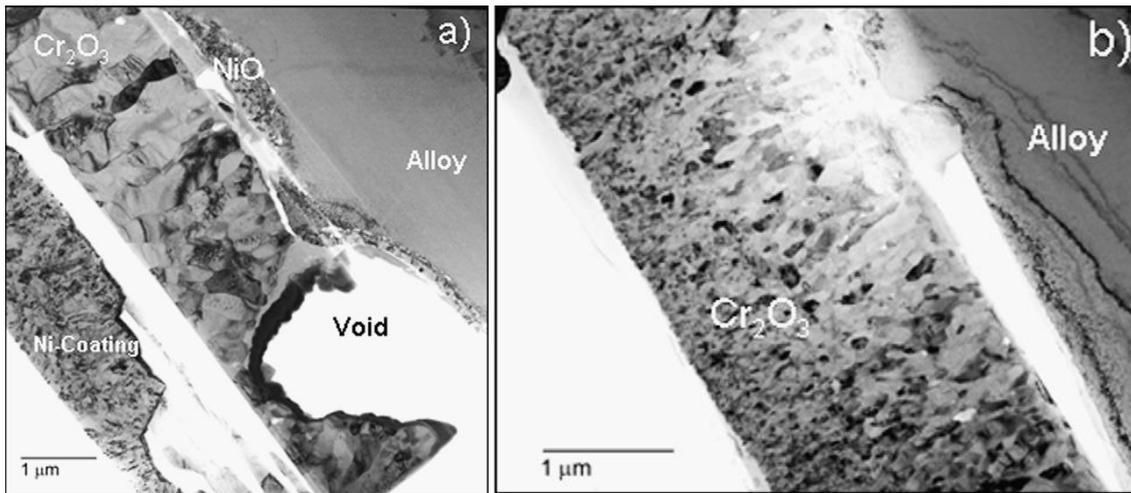


Figure I.9. Image MET des couches d'oxyde formées sur Ni-25Cr à 1050 °C (a) sous Ar-O<sub>2</sub> et (b) sous Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Figure reprise de l'article de Zurek *et al.* [39].

## 4. Mécanisme d'oxydation

Lorsqu'un alliage est exposé à un milieu oxydant, deux étapes de réaction auront lieu sur la surface de l'alliage pour former une première couche d'oxyde : l'adsorption de gaz oxydant et la germination des premiers grains d'oxyde. Pendant l'adsorption, une molécule de gaz oxydant se fixe en surface avec un échange électronique (chimisorption). Cette étape est peu étudiée récemment sauf par simulation atomistique [41]. La germination des grains d'oxyde se fait après l'adsorption d'oxygène. Les premiers grains d'oxyde grandissent en surface du substrat jusqu'à ce qu'ils couvrent entièrement la surface. Ce phénomène a été observé au MET *in situ* de haute résolution [42] pour étudier les mécanismes de germination.

Une fois que la première couche d'oxyde est formée, le matériau et l'environnement sont séparés. Pour que l'oxydation puisse continuer, l'élément métallique ou l'oxygène doivent diffuser à travers la couche d'oxyde et éventuellement le substrat via des défauts cristallins [17].

Dans cette partie, nous expliciterons d'abord les défauts cristallins et leur diffusion dans la chromine massive. Ensuite, nous nous intéresserons à déterminer le défaut ponctuel responsable de la diffusion dans la couche d'oxyde. À la fin, l'évolution de la composition chimique du substrat induite par l'oxydation sera présentée.

### 4.1. Les défauts cristallins et la diffusion dans la chromine

Comme tout cristal, les oxydes possèdent des défauts cristallins comme les défauts ponctuels (défauts 0D), les dislocations (défauts 1D), les joints de grains (défauts 2D) et des microporosités ou microcavités (défauts 3D). Les éléments peuvent diffuser dans l'oxyde en volume (à l'aide des défauts ponctuels) et dans les courts-circuits (à l'aide des joints de grains, par exemple). Nous nous intéresserons principalement aux défauts ponctuels et aux joints de grains qui ont une importance primordiale dans la cinétique de croissance des oxydes au cours d'une oxydation d'un alliage [20].

### 4.1.1. Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels peuvent être séparés en défauts intrinsèques, qui sont composés des espèces natives de l'oxyde, et en défauts extrinsèques, qui sont provoqués par les espèces étrangères. La notation de Kröger-Vink est utilisée ici pour les défauts ponctuels avec quelques exemples [43] dans la Figure I.10 :

- la lettre principale correspond à l'espèce considérée : M pour le métal et O pour l'oxygène, X et Y pour un cation et un anion étranger au cristal, V pour une lacune (absence d'atome) ;
- l'indice correspond au site du réseau occupé par l'espèce : M pour un site du métal, O pour un site de l'oxygène, i pour un site interstitiel ;
- l'exposant indique la charge effective du défaut, qui est la charge relative du défaut par rapport à celle du site normal. On note « x » pour une charge nulle, « • » pour une charge positive et « ' » pour une charge négative. L'électron et le trou d'électron sont notés  $e'$  et  $h^\bullet$ , respectivement.

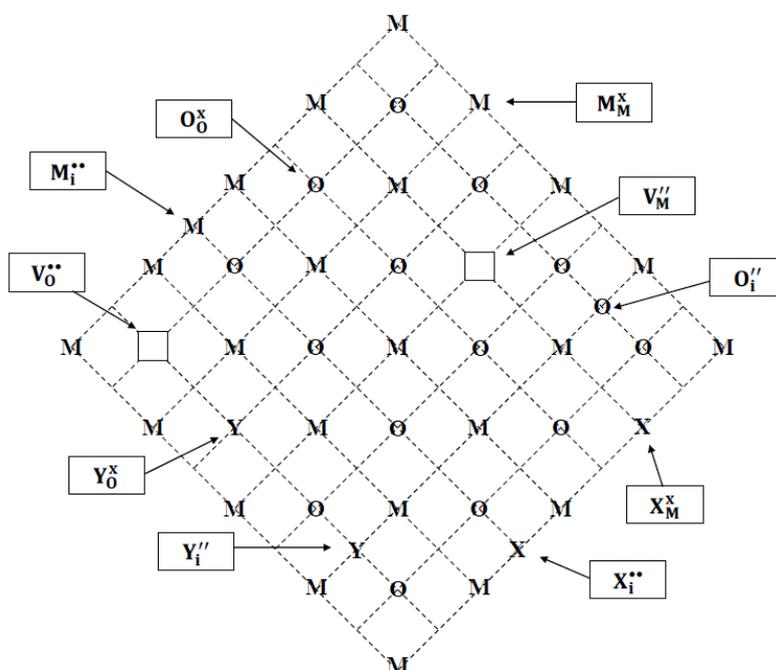


Figure I.10. Représentation schématique des défauts ponctuels dans un oxyde MO. Figure reprise de la thèse de Y. Parsa [43].

La chromine est de structure corindon où les ions O forment un réseau hexagonal compact (HCP) et les ions Cr remplissent deux tiers des sites octaédriques. La cellule primitive de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contient 4 atomes de Cr, 6 atomes de O et 2 sites inoccupés dans une représentation rhomboédrique (Figure I.11.a). Dans une représentation hexagonale (Figure I.11.b), la cellule conventionnelle contient 12 atomes de Cr, 18 atomes de O et 6 sites inoccupés. La Figure I.11 montre la structure cristallographique des deux types de cellules. L'état fondamental de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est antiferromagnétique (AFM) à très basse température [44]. Dans cet état, les spins de Cr suivent la direction  $[0001]$ , c'est-à-dire l'axe  $c$  de la Figure I.11 avec une distribution de «  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  » dans la cellule primitive. Le moment magnétique des ions O est négligeable et celui des ions Cr est  $2,76 \mu_B$  mesuré par la diffraction de neutrons [44]. Au-dessus de sa température de Néel à 318 K [45],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est dans un état paramagnétique (PM), dans lequel la distribution

des spins devient aléatoire. Pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , les sites interstitiels considérés sont souvent les sites octaédriques du sous-réseau de O qui ne sont pas occupés par Cr [46].

À part ces défauts isolés, des défauts groupés comme les paires de Frenkel qui viennent d'une combinaison d'une lacune et d'un interstitiel d'un même atome ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i^{\prime\prime}$  ou  $V_{\text{Cr}}^{\prime\prime\prime} + \text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ) et les défauts neutres de Schottky qui viennent d'une combinaison stœchiométrique des lacunes ( $2V_{\text{Cr}}^{\prime\prime\prime} + 3V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) peuvent exister, ainsi que les anti-Schottky ( $2\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3\text{O}_i^{\prime\prime}$ ). Dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dopé, le dopant peut former les défauts extrinsèques en position interstitielle ou substitutionnelle. Dans cette thèse, nous considérerons les défauts intrinsèques.

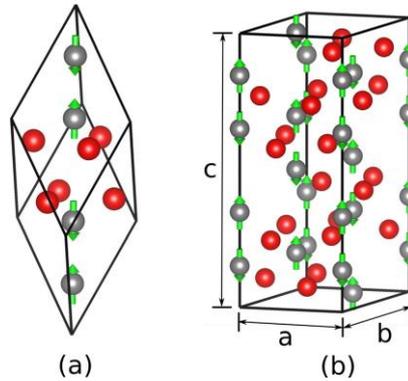


Figure I.11. Structure cristallographique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (a) dans le système rhomboédrique et (b) dans le système hexagonal. Les atomes de Cr sont en gris et les atomes de O sont en rouge.

Les flèches vertes indiquent la direction de spin dans l'état antiferromagnétique. Figure reprise de l'article de Carey *et al.* [47].

La concentration d'un défaut  $c_i$  suit une loi d'Arrhenius :

$$c_i = c_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{f,i}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (\text{I.20})$$

où  $c_{0,i}$  est la concentration maximale du défaut  $i$  en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $E_{f,i}$  l'énergie de formation du défaut  $i$  en eV et  $k_{\text{B}}$  la constante de Boltzmann qui vaut  $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Les défauts ponctuels dans la chromine massive peuvent être simulés dans le cadre classique et dans le cadre quantique. Ces études de simulation sont d'abord présentées ici et les études expérimentales concernant les défauts ponctuels dans la couche d'oxyde de chromine seront présentées par la suite.

Dans le cadre classique de la mécanique newtonienne, les potentiels interatomiques empiriques sont utilisés pour simuler les matériaux. Par rapport aux calculs dans le cadre de la mécanique quantique, cette technique, ignorant les effets quantiques, est moins coûteuse en termes de ressources de calcul. En revanche, les propriétés électroniques et magnétiques ne sont pas explicitement simulées.

Un défaut chargé dans une cellule à simuler sous condition périodique provoquera une énergie électrostatique infinie à cause des images périodiques infinies du défaut chargé [48]. Les défauts simulés par les potentiels empiriques sont souvent les défauts neutres (paires de Frenkel et défauts de Schottky) [49–51] pour éviter cette difficulté de simulation. Les énergies de défauts neutres dans la chromine calculées avec différents potentiels interatomiques [49–51] varient sur environ 4 eV car les propriétés simulées dépendent fortement des potentiels empiriques utilisés.

Dans le cadre quantique, les propriétés des défauts sont souvent étudiées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [46,47,52–57], qui est une méthode semi-empirique. Les propriétés simulées par cette méthode dépendent du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation [58]. Pour les matériaux ayant des électrons de forte corrélation, y compris la chromine, le calcul peut être effectué avec les fonctionnelles conventionnelles en utilisant la méthode DFT+U ou avec les fonctionnelles hybrides. Un défaut chargé peut être simulé avec une compensation de charge de fond en gardant la cellule à simuler neutre sous condition périodique. L'énergie électrostatique dans ce scénario est différente par rapport à celle d'un défaut chargé isolé et des méthodes de correction existent pour corriger cette différence [59–63].

Les calculs DFT pour les défauts dans la chromine sont tous effectués à l'état AFM à 0 K, alors que l'état fondamental de la chromine au-dessus de 318 K [45] est l'état PM. Lebreau *et al.* [52] ont calculé les énergies de formation des lacunes neutres avec la méthode PW91+U. Malki *et al.* [53] ont étudié les défauts chargés de la chromine dans un environnement aqueux en simulant une réaction électrochimique. En conséquence, ces résultats ne sont pas considérés ici. Gray *et al.* [55] et Kehoe *et al.* [54] ont commencé à étudier les défauts chargés de chromine avec la méthode PBE+U en prenant en compte la correction électrostatique des défauts chargés. Medasani *et al.* [46,56] ont compté non seulement cette correction mais aussi une correction sur la bande interdite en déplaçant la bande de conduction vers les hautes énergies jusqu'à ce que la bande interdite atteigne 3,4 eV. Dans une étude plus récente [57], la fonctionnelle hybride HSE a été utilisée et ajustée pour que la largeur de la bande interdite calculée corresponde à celle expérimentale.

Pour calculer les énergies de formation, il faut fixer une référence pour les atomes (Cr métallique pour un défaut de Cr par exemple) et une référence pour les électrons (milieu de la bande interdite par exemple). Par contre, les énergies de références des atomes sont calculées de manières différentes pour chaque étude [46,47,52–57]. Parmi ces nombreux calculs de défauts dans la chromine, les énergies obtenues sont dispersées sur environ 3 eV probablement à cause des différences des fonctionnelles, des méthodes de correction électrostatique et des énergies de références chimiques utilisées.

La Figure I.12 rassemble les énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques dans la chromine. Pour les études en DFT, les références pour le potentiel chimique des atomes et pour le potentiel chimique des électrons ne sont pas identiques pour chaque auteur. Les énergies de formation dans la Figure I.12 sont traduites pour les mêmes références pour le potentiel chimique des atomes (oxygène gazeux à la pression standard) et pour le potentiel chimique des électrons (milieu de la bande interdite). D'après cette figure, les énergies de formation standard obtenues par différents auteurs sont relativement dispersées pour la lacune de Cr neutre, l'interstitiel de Cr neutre, la paire de Frenkel de Cr et le défaut de Schottky. Pour les défauts chargés, les énergies des lacunes de Cr sont les plus basses, alors que celles des interstitiels de Cr sont les plus hautes.

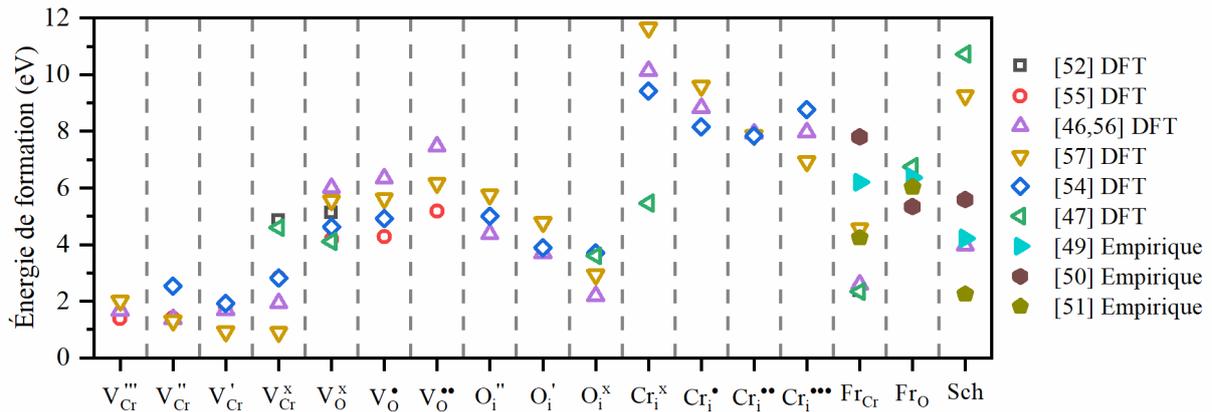


Figure I.12. Énergie de formation des défauts ponctuels intrinsèques dans  $Cr_2O_3$  [46,47,49–52,54–57].

#### 4.1.2. Joints de grains

Un joint de grains est l'interface entre deux grains qui ont les orientations cristallines différentes. Dans le cas idéal, la structure du joint de grains est entièrement définie par les orientations relatives des grains. En guise d'exemple, la Figure I.13 montre l'image en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) d'un joint de grains dans  $Al_2O_3$ .

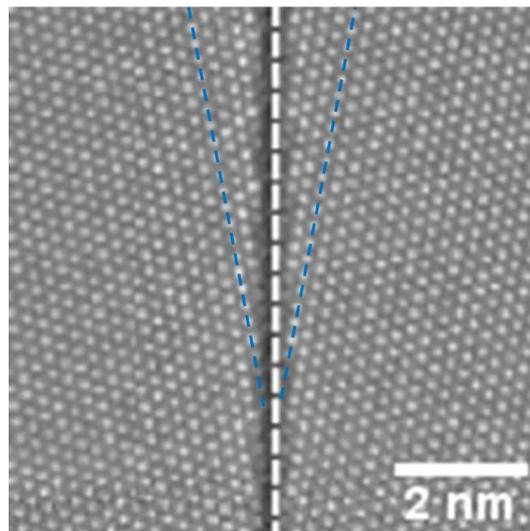


Figure I.13. Image STEM d'un joint de grains de  $Al_2O_3$ . Figure reprise de l'article de Wei *et al.* [64]. La direction d'observation est  $[0001]$ . Le joint de grains est marqué par la ligne blanche pointillée. Les orientations des grains sont marquées par les lignes bleues pointillées.

Les défauts ponctuels peuvent se former dans un joint de grains par ajout ou retrait d'un atome dans la structure cristallographique. Ce phénomène difficile à observer directement est souvent étudié par les simulations atomistiques [65–67]. En général, les joints de grains favorisent la formation et la diffusion des défauts ponctuels [65,67]. La Figure I.14 montre les énergies de formation des défauts ponctuels au joint de grains de  $\alpha$ -Fe, qui sont moins élevées que celles en volume.

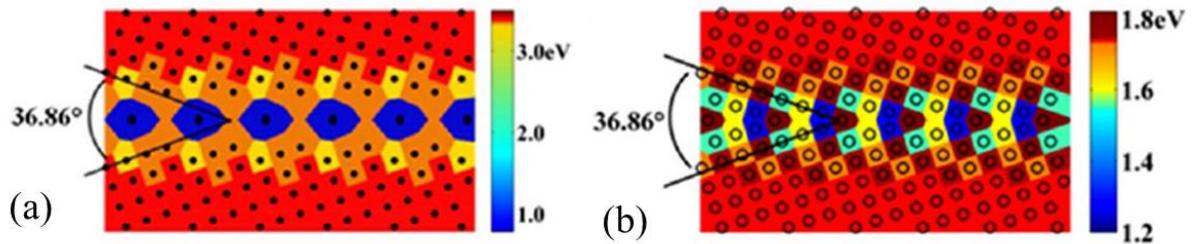


Figure I.14. Énergies de formation (a) des interstitiels et (b) des lacunes en volume et au joint de grains de  $\alpha$ -Fe. Figure reprise de l'article de Chen *et al.* [66].

#### 4.1.3. Diffusion par les défauts

La Figure I.15 montre quelques mécanismes de diffusion via des défauts ponctuels intrinsèques. Un interstitiel peut soit se déplacer directement de son site initial vers un autre site interstitiel (Figure I.15.b), soit remplir un site atomique occupé en déplaçant l'ancien atome vers un site interstitiel (Figure I.15.c), soit suivre des mécanismes de diffusion plus complexes.

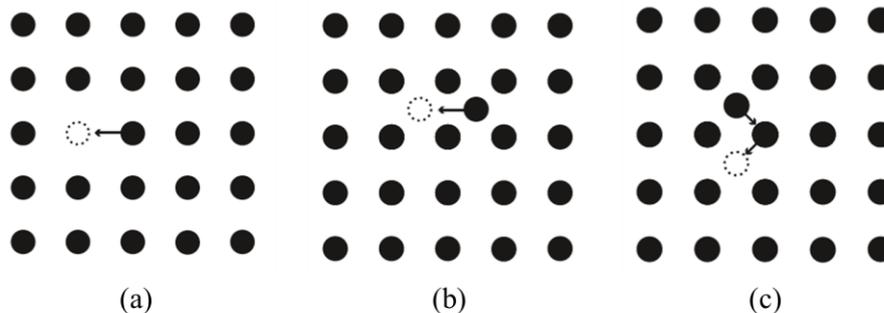


Figure I.15. Mécanismes de diffusion des défauts ponctuels intrinsèques : (a) lacune, (b) interstitiel (direct) et (c) interstitiel (indirect). Figure reprise du livre de Was [68].

Les coefficients de diffusion sont souvent mesurés par des essais de traceurs isotopiques [69]. En supposant un mélange idéal, le coefficient de diffusion intrinsèque peut être approché au coefficient de diffusion du traceur. Le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius :

$$D_i = D_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (\text{I.21})$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion de la substance  $i$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_{0,i}$  le facteur pré-exponentiel en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $E_{a,i}$  l'énergie d'activation en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Les coefficients de diffusion de Cr et de O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont rassemblés respectivement dans la Figure I.16 et la Figure I.17. Les symboles pleins et vides sont utilisés pour la diffusion en volume et aux joint de grains, respectivement. Les carrés représentent des échantillons massifs monocristallins, les cercles des matériaux massifs polycristallins et les triangles des couches d'oxyde. Pour les résultats expérimentaux, les coefficients de diffusion sont calculés à partir des profils obtenus par la mesure de radioactivité de radio-isotope  $^{51}\text{Cr}$  [70–73] ou par l'analyse au spectromètre de masse des ions secondaires (SIMS) de  $^{54}\text{Cr}$  [32,74,75] ou de  $^{18}\text{O}$  [32,75–79]. Ces coefficients de diffusion sont très dispersés.

Les résultats des simulations atomistiques sur les coefficients de diffusion de Cr et de O dans le volume de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [80–82] sont aussi présentés dans la Figure I.16 et la Figure I.17, marqués

par les croix. La diffusion de O par les défauts anti-Schottky est plus importante par rapport à la diffusion par les défauts de Schottky selon l'étude de Cao *et al.* [81]. La comparaison entre les résultats expérimentaux et calculs montre que les coefficients de diffusion calculés de O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont surestimés entre 900 et 1500 °C. Les énergies d'activations de diffusion de Cr et de O sont environ 10 fois plus faibles par rapport aux valeurs expérimentales [82]. Ceci s'explique par le nombre d'atomes trop faible dans les boîtes de simulation où la concentration des défauts est trop élevée (1 % atomique [82]). L'étude de Vaari [80] montre que les coefficients de diffusion sont environ 10 fois plus grands quand la concentration de défauts de Schottky augmente 10 fois. Le fait que ces coefficients de diffusion [80–82] ne soient pas calculés dans un système contenant une concentration de défauts à l'équilibre rend ces résultats irréalistes.

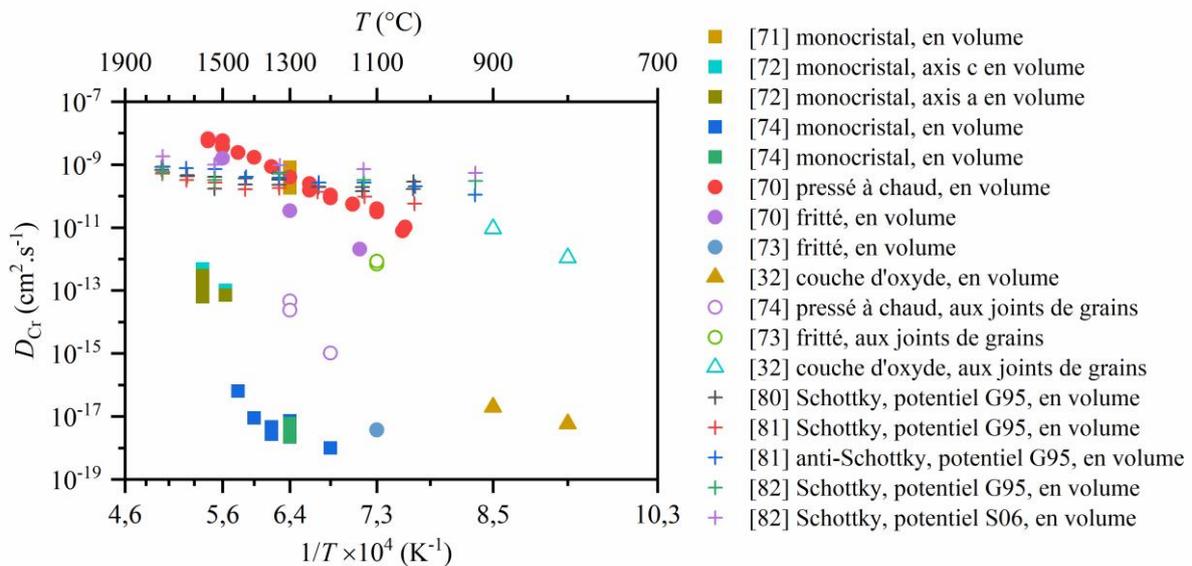


Figure I.16. Coefficient de diffusion de Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [32,70–74,80–82]. Les symboles pleins et vides sont utilisés pour la diffusion en volume et aux joint de grains respectivement. Les carrés représentent des échantillons massifs monocristallins, les cercles des matériaux massifs polycristallins, les triangles des couches d'oxyde, et les croix des résultats de simulations. Les défauts de Schottky ou anti-Schottky sont simulés avec les potentiels G95 [83] ou S06 [51].

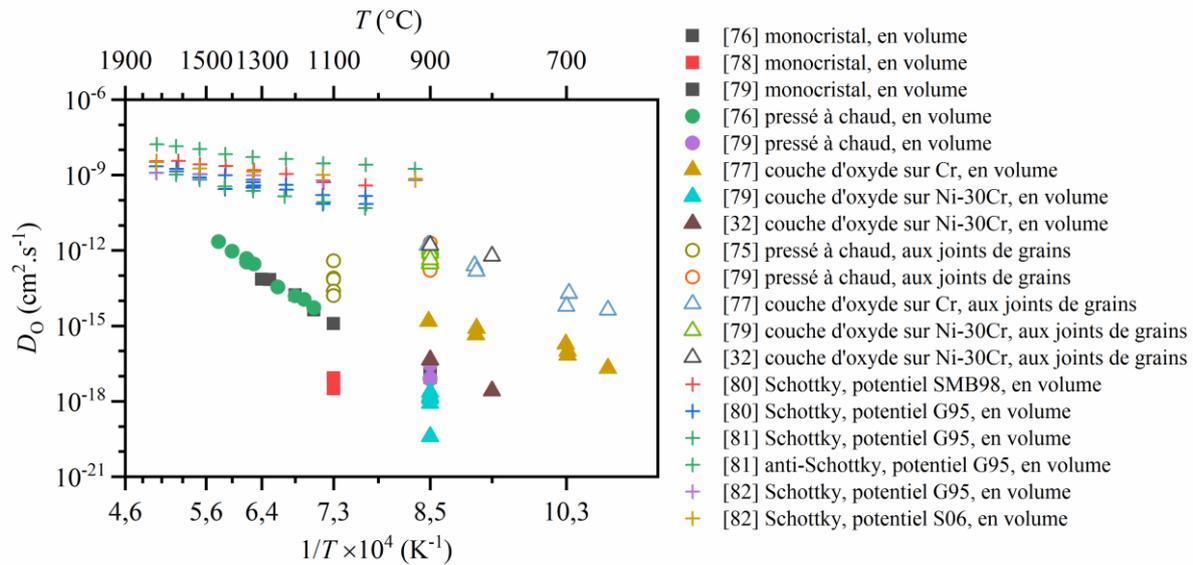


Figure I.17. Coefficient de diffusion de O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [32,76–82]. Les symboles pleins et vides sont utilisés pour la diffusion en volume et aux joint de grains respectivement. Les carrés représentent des échantillons massifs monocristallins, les cercles des matériaux massifs polycristallins, les triangles des couches d'oxyde, et les croix des résultats de simulations. Les défauts de Schottky ou anti-Schottky sont simulés avec les potentiels G95 [83] ou S06 [51].

Harrison [84] répertorie la diffusion via des dislocations en trois régimes et cette classification est généralisée pour les courts-circuits, représentés sur la Figure I.18, en considérant un joint de grain comme court-circuit de diffusion.

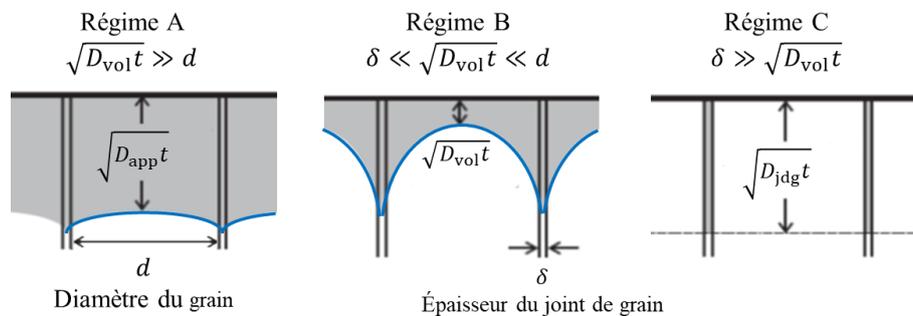


Figure I.18. Illustration schématique des régimes de diffusion par une dislocation ou par un joint de grain.  $D_{app}$ ,  $D_{vol}$  et  $D_{jdg}$  sont les coefficients de diffusion apparent, en volume et aux joints de grains, respectivement.  $t$  est le temps de diffusion.  $d$  est la distance équivalente entre deux dislocations ou joints de grains.  $\delta$  est la largeur de dislocations ou le joint de grain. La partie grisée correspond à la zone de diffusion de l'isotope déposé en surface du matériau et le front de diffusion est représenté par le liseré bleu.

À haute température ou à longue durée de diffusion, la distance de diffusion est plus grande que la distance équivalente entre deux dislocations ou joint de grains. La diffusion est en régime A et la diffusion de l'atome traverse plusieurs grains. La diffusion de l'espèce peut être considérée comme uniforme dans un milieu composé en partie du grain et en partie du court-circuit que l'on considèrera comme un joint de grain par la suite. Le coefficient de diffusion apparent  $D_{i,app}$  est utilisé dans ce cas à la place du coefficient de diffusion en volume  $D_{i,vol}$  :

$$D_{i,app} = (1 - f)D_{i,vol} + fD_{i,jdg} \quad (I.22)$$

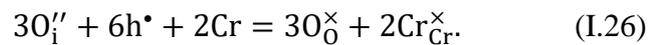
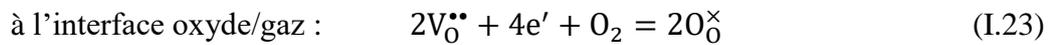
où  $f$  est la fraction volumique de joints de grains. Les indices « app », « vol » et « jdg » signifient la valeur apparente, dans le volume et dans les joints de grains, respectivement.

À basse température ou à courte durée de diffusion, la distance de diffusion est plus petite que la distance équivalente entre deux dislocations ou joint de grains. La diffusion est de type C et la diffusion dans le volume est négligeable devant la diffusion dans le court-circuit. Le régime B est le cas entre le régime A et C. Les coefficients de diffusion aux joints de grains peuvent être calculés à partir des profils de traceurs mesurés dans des essais de traceurs isotopiques [69]. La largeur de joint de grain  $\delta$  est nécessaire pour déterminer les coefficients de diffusion aux joints de grains. Dans la Figure I.16 et la Figure I.17 où les coefficients de diffusion de Cr et de O par les joints de grains dans  $Cr_2O_3$  sont rassemblés, la largeur de joint de grains est supposée égale à 1 nm et le facteur de ségrégation est supposé égal à 1 comme dans la littérature [74].

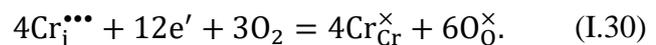
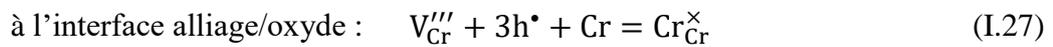
## 4.2. Croissance de la couche d'oxyde

Pour la croissance d'une couche d'oxyde continue monophasique sur un alliage dans un milieu gazeux, deux sens de diffusion sont possibles. Si l'oxygène dans le milieu gazeux se réduit en anion et diffuse via des défauts à travers la couche d'oxyde pour réagir avec l'élément métallique à l'interface alliage/oxyde afin de former un nouvel oxyde, une croissance interne a lieu. En revanche, si l'élément métallique du substrat s'oxyde en cation et diffuse pour rencontrer l'oxygène à l'interface oxyde/gaz, la croissance du nouvel oxyde est externe.

Pour la croissance interne de la chromine, les réactions aux interfaces (I.23) à (I.26) en fonction du type de défauts diffusant sont les suivantes :



Pour la croissance externe de la chromine, les réactions aux interfaces (I.27) à (I.30) sont :



Si les défauts responsables de la croissance sont les défauts prédominants dans la couche d'oxyde, la couche d'oxyde qui est souvent un semi-conducteur portera une semi-conduction qui dépend de la nature des défauts. Pour les défauts de charge négative (lacune de chrome ou interstitiel d'oxygène), la couche d'oxyde sera riche en trous d'électron (type  $p$ ). Pour les

défauts de charge positive (interstitiel de chrome ou lacune d'oxygène), la couche d'oxyde sera riche en électrons (type *n*). La Figure I.19 montre un schéma qui résume ces quatre cas. Dans le cas où les défauts électroniques (électrons ou trous d'électron) sont prédominants devant les défauts atomiques (lacunes ou interstitiels), la couche d'oxyde intrinsèque porte un caractère isolant.

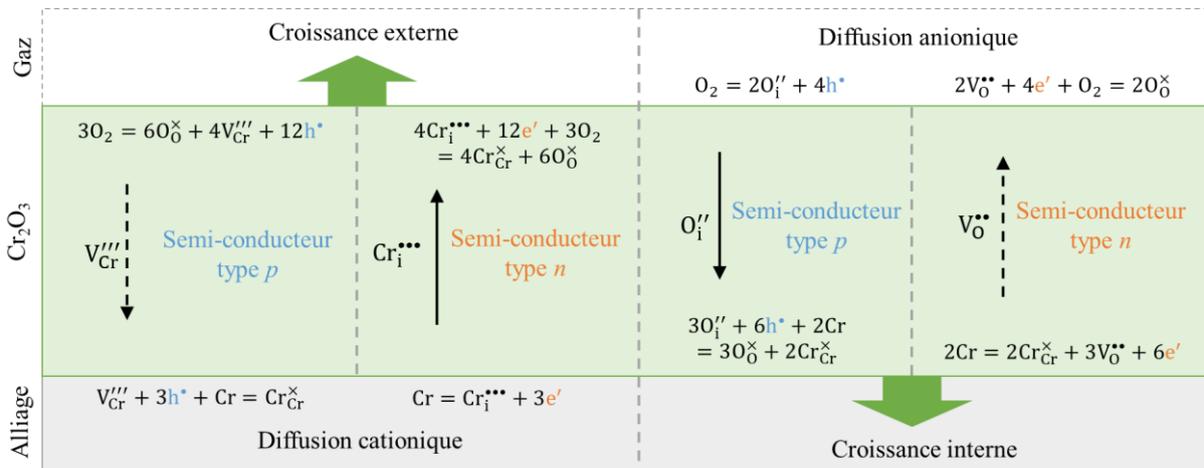


Figure I.19. Sens de croissance de la chromine et défaut responsable de la croissance.

Plusieurs techniques expérimentales existent pour obtenir les informations sur le type de défauts responsables de la croissance de la couche d'oxyde : déterminer le sens de croissance, caractériser la semi-conduction de la couche et étudier la dépendance de la cinétique d'oxydation à la pression partielle d'oxygène. Ces techniques et les résultats obtenus pour la croissance de la chromine sont présentés par la suite.

#### 4.2.1. Étude par traceurs isotopiques

Dans l'étude de la diffusion par les traceurs isotopiques, l'échantillon est souvent oxydé séquentiellement dans une atmosphère riche en  $^{16}\text{O}$  et dans une atmosphère riche en  $^{18}\text{O}$  [77,79,85]. Une analyse des profils de concentration de  $^{18}\text{O}$  permet ensuite d'identifier l'élément responsable et le chemin de diffusion [86–88]. La Figure I.20 illustre les profils dans différents modes de croissance. Dans le cas de la croissance externe (Figure I.20.a), l'oxygène ne traverse pas la couche d'oxyde et l'ancien oxyde proche de l'interface alliage/oxyde ne contiendra pas de  $^{18}\text{O}$ . Le profil de  $^{18}\text{O}$  à la profondeur de l'interface  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  décroît donc abruptement. Dans le cas de la croissance interne par la diffusion en volume (Figure I.20.b), les atomes de  $^{18}\text{O}$  pénètrent depuis l'interface oxyde/gaz dans l'ancien oxyde et font déplacer les atomes de  $^{16}\text{O}$  de l'ancien oxyde vers l'interface alliage/oxyde pour former le nouvel oxyde. L'ancien oxyde proche de l'interface oxyde/gaz contiendra principalement  $^{18}\text{O}$ . En conséquence, le profil de  $^{18}\text{O}$  à la profondeur de l'interface  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ne sera pas abrupte. Par contre, dans la pratique, il est parfois difficile de distinguer la diffusion cationique et la diffusion anionique en volume seulement par la forme des profils.

Dans le cas de la croissance interne par la diffusion aux joints de grains (Figure I.20.c), les atomes de  $^{18}\text{O}$  traversent directement la couche d'oxyde avec un peu d'échange isotopique pour former le nouvel oxyde. L'ancien oxyde proche de l'interface oxyde/gaz ne contiendra que peu de  $^{18}\text{O}$ . Dans ce cas-là, la séquence  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ /substrat obtenue par les profils qui est différente de celle ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ /substrat) dans le cas de la croissance cationique (Figure I.20.a) ou anionique par la diffusion en volume (Figure I.20.b), permet d'identifier la croissance interne par la diffusion

aux joints de grains. Dans ce contexte, il est supposé que la diffusion aux joints de grains est beaucoup plus rapide par rapport à celle en volume.

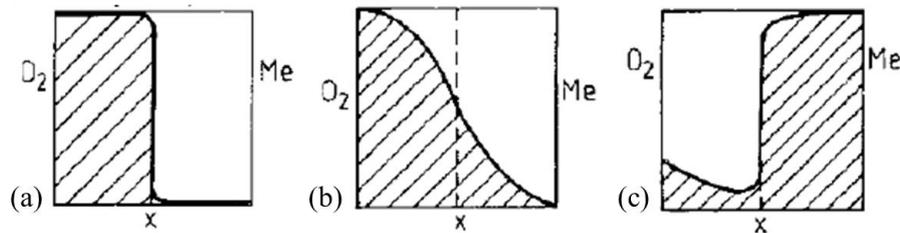


Figure I.20. Profils schématiques de la concentration de  $^{18}\text{O}$  dans la couche d'oxyde pour (a) diffusion cationique, (b) diffusion anionique par le volume et (c) diffusion anionique par les joints de grains. La première oxydation a lieu dans un environnement riche en  $^{16}\text{O}$  suivie d'une seconde oxydation en environnement riche en  $^{18}\text{O}$ . L'aire rayée représente l'oxyde riche en  $^{18}\text{O}$ . Figure reprise de l'article de Jedlinski et Borchardt [88].

Graham *et al.* [77] ont utilisé cette méthode pour étudier le mode de croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur Cr pur à 825 et 900 °C sous  $7 \times 10^{-6}$  atm  $P_{\text{O}_2}$ . Ils concluent que la diffusion cationique est majoritaire pendant l'oxydation. La diffusion anionique est minoritaire et s'effectue probablement par les joints de grains. La croissance est donc externe dans ces conditions. Cependant, la croissance de la chromine sur Cr pur est trouvée anionique à 300 °C sous vide ( $6 \times 10^{-7}$  atm  $P_{\text{O}_2}$ ) [89].

Tsai *et al.* [32,79,90] ont étudié la croissance de la chromine sur l'alliage Ni-30Cr à 800 et 900 °C en même temps par la diffusion de Cr et de O. L'alliage est d'abord oxydé sous  $^{16}\text{O}_2$  pendant 165 h pour former une première couche d'oxyde épaisse. Ensuite, une couche fine (15 nm) de  $^{54}\text{Cr}$  est déposée sur la couche d'oxyde avant la deuxième oxydation courte pendant 2 h sous  $^{18}\text{O}_2$ . Les coefficients de diffusion dans la couche d'oxyde par le volume et par les joints de grains sont calculés à partir des profils de  $^{18}\text{O}$  et de  $^{54}\text{Cr}$ . Le coefficient de diffusion de O calculé dans ces essais d'oxydation correspond à ceux déterminés dans les essais avec la chromine massive. La constante parabolique estimée par les coefficients de diffusion correspond aussi à la valeur mesurée. Les auteurs concluent qu'à 800 et 900 °C sous 0,1 atm  $P_{\text{O}_2}$ , la diffusion par les joints de grains est plus importante que la diffusion par le volume. Cr et O diffusent en même temps mais la diffusion de Cr est légèrement plus rapide que la diffusion de O. Dans la thèse de Bataillou [10], l'alliage Ni-30Cr est oxydé à 700 °C d'abord à  $10^{-5}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  sous  $^{16}\text{O}_2$  ensuite à  $10^{-3}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  sous  $^{18}\text{O}_2$ . Selon les profils  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$  et le coefficient de diffusion calculé à partir des profils, l'auteur conclut que la croissance de la chromine se fait par la diffusion de O dans le volume et dans les joints de grains.

Falk-Windisch *et al.* [85] ont étudié le sens de croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lors de l'oxydation d'un alliage Fe-20Cr. Les profils de  $^{16}\text{O}$  et de  $^{18}\text{O}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde sont mesurés par spectromètres de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) et à l'échelle nanométrique (nanoSIMS). Les auteurs se sont rendus compte que les conclusions obtenues par les deux techniques d'analyses sont différentes. La Figure I.21 montre les profils mesurés par ces deux techniques et les images MET et nanoSIMS de la couche d'oxyde. La différence peut être due à la rugosité de surface de la couche d'oxyde, de l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  et à celle du cratère SIMS qui faussent les résultats du ToF-SIMS. Avec les résultats de nanoSIMS, les auteurs concluent qu'à 850 °C sous air humide (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), la croissance de la couche d'oxyde est limitée majoritairement par la diffusion cationique et minoritairement par la diffusion anionique via les joints de grains.

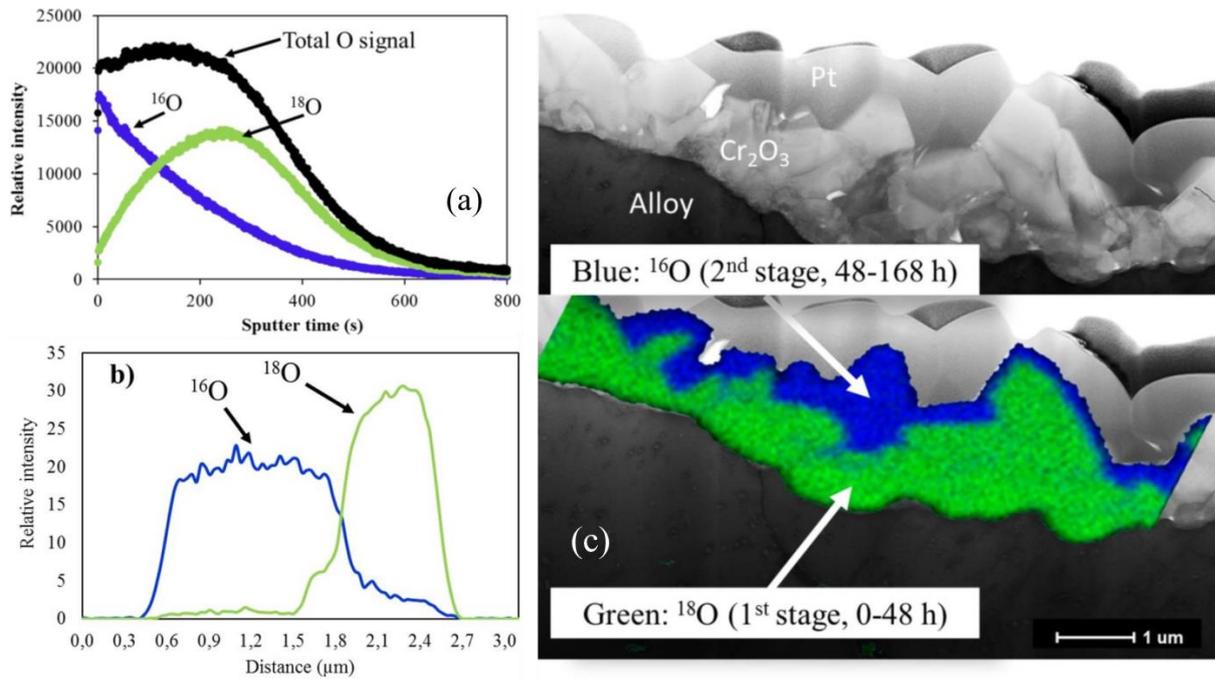


Figure I.21. Profils de O mesuré (a) par ToF-SIMS et (b) par nanoSIMS ; (c) images MET et nanoSIMS. Figure reprise de l'article de Falk-Windisch *et al.* [85].

Le Tableau I.2 résume les résultats des études par traceurs isotopiques. Les conclusions sont différentes en fonction des matériaux utilisés. Pour Ni-30Cr, un régime mixte est déterminé entre 800 et 900 °C et à forte pression partielle d'oxygène (0,1 atm) [32], alors que la diffusion par O est proposée pour l'oxydation à 700 °C et à plus faible pression partielle d'oxygène (entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  atm) [10]. Cependant, la comparaison entre les résultats de ToF-SIMS et nanoSIMS [85] montrent que la rugosité de la surface après oxydation peut influencer ces résultats de manière drastique. Plus d'essais sont nécessaires pour pouvoir conclure.

Tableau I.2. Étude de sens de croissance par traceurs isotopiques.

	Matériau	$T$ (°C)	Atmosphère	$P_{O_2}$ (atm)	Mode de croissance
[77]	Cr	650 ~ 900	O <sub>2</sub>	$7 \times 10^{-6}$	Cationique majoritaire
[85]	Fe-20Cr	850	Air humide	0,2	Cationique majoritaire
[32]	Ni-30Cr	800 ~ 900	O <sub>2</sub>	0,1	Mixte (par joints de grains)
[89]	Cr	300	Sous vide	$6 \times 10^{-7}$	Anionique
[10]	Ni-30Cr	700	Ar	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	Anionique

#### 4.2.2. Étude par marqueurs

Dans l'essai de marqueurs inertes, les marqueurs sont déposés en surface de l'échantillon avant oxydation. Dans la majorité des cas, les marqueurs inertes sont des petits plots d'or ou de platine déposés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) à la surface de l'échantillon. L'observation

de la position des marqueurs après oxydation (proche de l'interface alliage/oxyde ou oxyde/gaz) permet d'identifier le sens de croissance, et donc l'élément responsable de la diffusion (Cr ou O). La Figure I.22 illustre schématiquement ces deux cas.

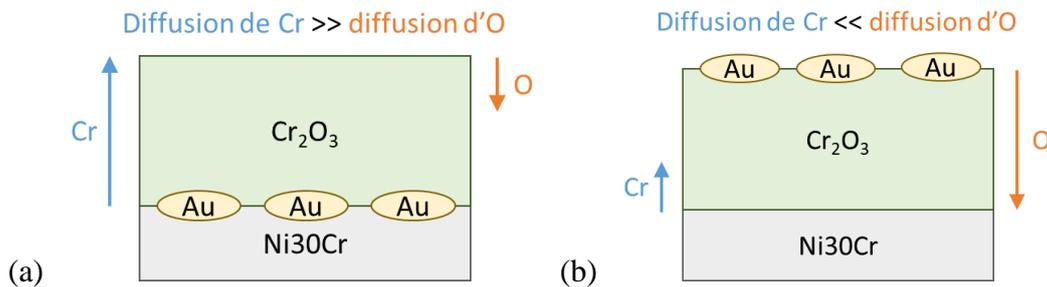


Figure I.22. Croissance (a) externe et (b) interne dans l'essai de marqueurs inertes. Ici les marqueurs sont des plots d'or.

Pour l'oxydation de Cr pur, Hope et Ritchie [22] ont effectué les essais de marqueurs en caractérisant la position des marqueurs par la résistance de la couche entre les marqueurs et l'interface métal/oxyde pendant l'oxydation. Cette résistance est invariante pendant l'oxydation de Cr pur à 225-425 °C dans  $\text{O}_2$  pur et ce fait implique que la croissance de la couche a lieu à l'interface oxyde/gaz. Lors d'une expérience de marqueurs d'or pendant l'oxydation de Cr pur à 800 °C et 1 atm  $P_{\text{O}_2}$ , Lillerud et Kofstad [91] ont trouvé une croissance externe de la couche d'oxyde.

Pour l'oxydation de Ni-Cr, Ecer et Meier [21] ont trouvé les plots de Pt toujours à l'interface alliage/oxyde pour Ni-44Cr et Ni-50Cr de 800 à 1000 °C sous oxygène pur. Ramanarayanan *et al.* [30,36] ont aussi trouvé les marqueurs de Pt à l'interface alliage/oxyde pour Ni-30Cr et Ni-30Cr-0.5Ti oxydés de 1000 à 1125 °C sous gaz carboné composé pour 80% de  $\text{CO}_2$  et 20% de CO. Les résultats similaires, c'est-à-dire les marqueurs d'or à l'interface alliage/oxyde sont trouvés par Schmucker *et al.* [34] pour l'oxydation de Ni-30Cr à 1150 °C entre  $10^{-13}$  et  $10^{-3}$  atm  $P_{\text{O}_2}$ .

Dans l'étude de Giggins et Pettit [26], les essais de marqueurs de Pt sont effectués pour des oxydations de Ni-20Cr-2 $\text{ThO}_2$  et de Ni-30Cr à 1200 °C et 0,1 atm  $P_{\text{O}_2}$ . Les marqueurs sont trouvés à l'interface alliage/oxyde pour les échantillons Ni-30Cr mais à l'interface oxyde/gaz pour Ni-20Cr-2 $\text{ThO}_2$ . Comme un ralentissement de la cinétique par  $\text{ThO}_2$  est observé, le mécanisme de croissance est peut-être modifié par la présence de  $\text{ThO}_2$ . Les marqueurs à l'interface oxyde/gaz sont aussi trouvés dans les autres études : pour Ni-20Cr avec et sans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dispersés dans la substrat métallique à 1100 °C sous 0,13 atm  $P_{\text{O}_2}$  avec la présence de NiO et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  dans les couches d'oxyde [37], pour l'alliage Ni-30Cr oxydé à 700 °C à  $10^{-5}$  puis  $2 \times 10^{-3}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  [10] et pour l'alliage MA 754 (Ni-20Cr-0.5Ti-0.3Al-0.6 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) oxydés entre 1000 et 1125 °C sous gaz carboné [30,36]. De même, pour l'alliage MA 754 contenant  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , le mécanisme est probablement différent car la cinétique est différente de celle à l'alliage Ni-30Cr.

Les marqueurs à l'interface oxyde/gaz sont plutôt trouvés dans les oxydations de Ni-20Cr sauf ceux de Bataillou [10]. En revanche, les marqueurs à l'interface alliage/oxyde sont trouvés dans les oxydations de Ni-Cr contenant une teneur en Cr supérieure ou égale à 30 % massique.

Les matériaux inertes souvent utilisés sont Pt et Au. Cependant, il peut exister une influence de ces matériaux sur l'oxydation [92-95]. Cet effet peut changer non seulement la cinétique mais aussi le mécanisme d'oxydation.

Avec les marqueurs de platine, Hultquist *et al.* [93] ont montré que la présence de marqueurs favorise la diffusion anionique pendant l'oxydation de Cr pur sous  $\text{O}_2$  à 800 °C lors d'une

oxydation  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  séquentielle. La diffusion de  $^{18}\text{O}$  vers la zone de  $^{16}\text{O}$  est détectée dans une zone marquée mais pas dans une zone non marquée [93]. Les mêmes résultats sont obtenus pour les oxydations de Zr, Ni et Al à des températures comprises entre 400 et 800 °C [94].

Dans le cas des marqueurs d'or, la cinétique d'oxydation de Ni à 700 °C et à  $7 \times 10^{-6}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  est accélérée par la présence de marqueurs dans une étude de Czerwinski [92]. Les marqueurs peuvent modifier également la nature de la semi-conduction (de type  $n$  pur vers mélange de type  $n$  et type  $p$ ) de la couche d'oxyde formée sur Cr pur à 800 °C et à  $10^{-14}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  [95], ce qui implique un changement de mécanisme d'oxydation. La Figure I.23 montre que les marqueurs sont parfois trouvés dans différents endroits entre l'interface alliage/oxyde et l'interface oxyde/gaz.

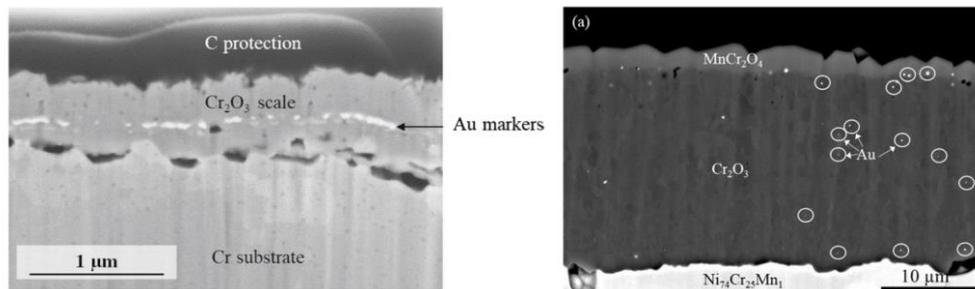


Figure I.23. Alignement et dispersion des marqueurs. Figure reprise de l'article de Latu-Romain *et al.* [95].

La Figure I.24 montre une forte influence des croissances latérale et verticale des grains d'oxyde sur la position des marqueurs.

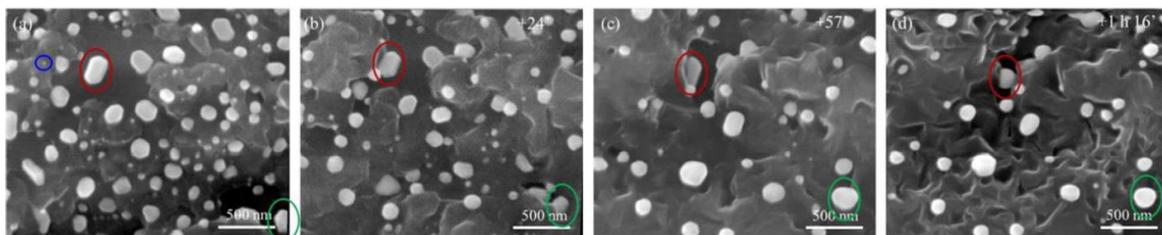


Figure I.24. Évolution de la position des plots d'or au cours de l'oxydation de Ni-Cr à 1000 °C et à  $2 \times 10^{-3}$  atm  $\text{O}_2$  (a) au début de l'observation, (b) après 24 min, (c) après 57 min et (d) après 1h16. La particule d'or entourée par la boucle bleue est recouverte au cours de la croissance de l'oxyde. La particule d'or entourée par la boucle rouge est déplacée latéralement. La particule d'or entourée par la boucle verte reste toujours au-dessus de la couche d'oxyde. Figure reprise de l'article de Latu-Romain *et al.* [95].

Des parties de la couche d'oxyde elle-même peuvent être utilisées comme marqueurs naturels, indépendamment des marqueurs inertes décrits précédemment. Par exemple, dans les études de Latu-Romain *et al.* [43,96–98], l'oxydation de Cr pur entre 800 et 900 °C et pour une  $P_{\text{O}_2}$  comprise entre  $10^{-14}$  et  $10^{-12}$  atm forme une couche d'oxyde de microstructure duplexe composée d'une couche de grains équiaxes proche de l'interface métal/oxyde et d'une couche de grains colonnaires proche de l'interface oxyde/gaz. Ces deux couches sont séparées par des petits grains orientés suivant l'axe  $c$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figure I.25b). Les mêmes grains orientés sont observés dans une couche d'oxyde formée durant une très courte durée d'oxydation et constituée dans son épaisseur d'une ou deux couches de grains (Figure I.25a). Ces petits grains orientés sont donc identifiés comme les grains formés aux premiers instants d'oxydation. Leur orientation permet de les identifier et donc d'identifier la première couche formée quelle que

soit la durée de l'oxydation. Ils jouent donc un rôle de marqueurs naturels pour identifier le sens de croissance. La Figure I.25 montre que dans le cas de la référence [97], la couche interne croît par diffusion anionique et la couche externe par diffusion cationique.

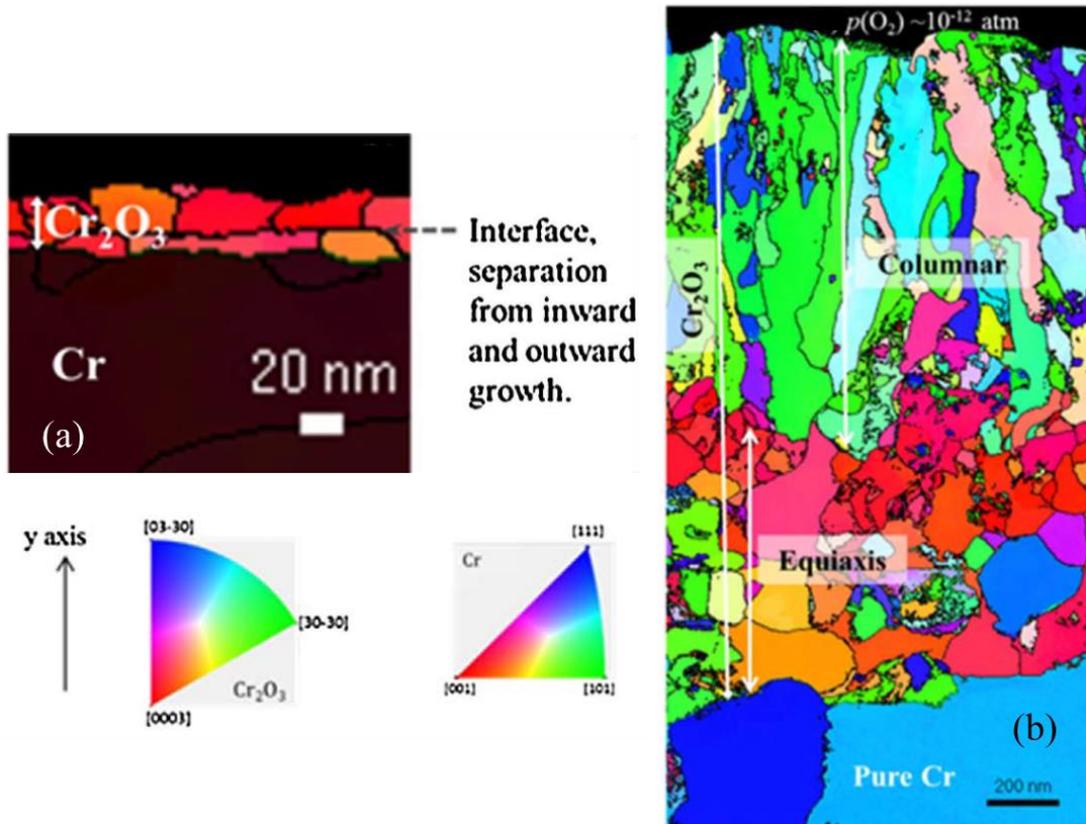


Figure I.25. (a) orientation de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux premiers instant d'oxydation (après 3 minutes à 900°C), (b) orientation de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 30 minutes à 900°C : marqueurs naturels orientés selon l'axe *c* au milieu entre les couches de grains équiaxes et de grains colonnaires. Figure reprise de l'article de Latu-Romain *et al.* [97].

La Figure I.26 montre un graphe qui résume les résultats des études discutées. La croissance externe (en bleu) est trouvée à haute température (à partir de 1000 °C) ou à forte pression partielle d'oxygène (à partir de 0,1 atm). Les lignes noires pointillées séparent les régimes de croissance interne et externe. Dans le domaine à faible température et à faible pression partielle d'oxygène, les résultats ne sont pas assez nombreux, ce qui ne permet pas de conclure.

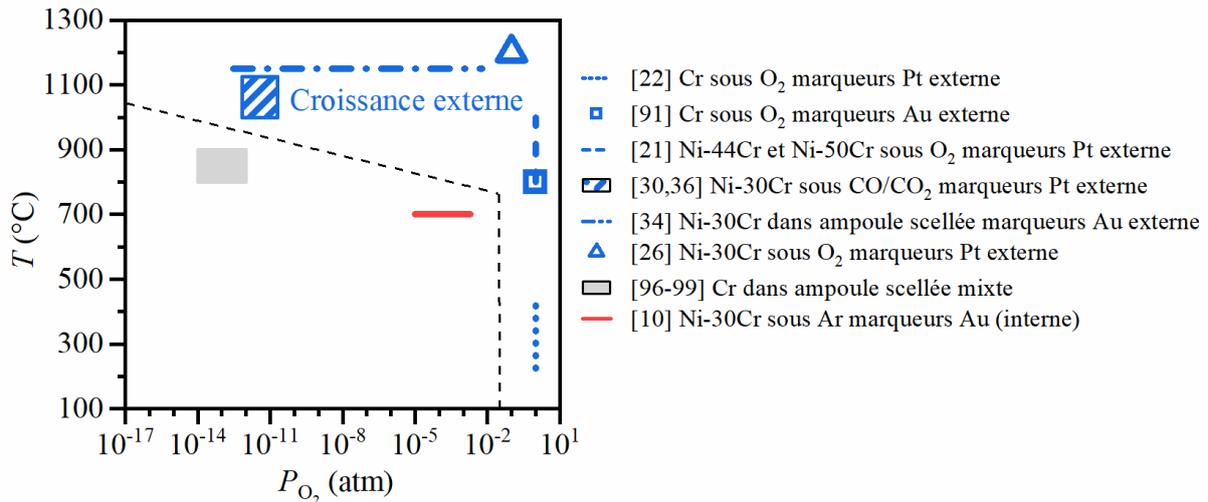


Figure I.26. Résumé des études par marqueurs [10,21,22,26,30,34,36,91,96–99]. Les croissances externe, mixte et interne sont marquées en bleu, en gris et en rouge, respectivement. Les lignes noires pointillées séparent le cas de la croissance externe et les autres.

#### 4.2.3. Étude des propriétés semi-conductrices

La semi-conduction de l'oxyde peut donner des informations sur les défauts prédominants qui peuvent être les défauts responsables de la diffusion pendant l'oxydation. La chromine est un semi-conducteur comme beaucoup d'autres oxydes. La largeur mesurée de la bande interdite  $E_g$  de la chromine varie entre 3,0 et 3,5 eV selon la technique de préparation et d'analyse [100–106]. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3. Largeur de bande d'interdite ( $E_g$ ) de  $Cr_2O_3$ . CVD : dépôt chimique en phase vapeur. PLD : dépôt par laser pulsé.

Référence	Microstructure	Préparation	Analyse	$E_g$ (eV)
[100]	Monocristallin	Procédé Verneuil	Conductivité	3,26
[101]	Polycristallin	CVD	Spectrophotométrie	2,98 ~ 3,09
[102]	Polycristallin	Oxydation	Photoélectrochimie	3,0 ~ 3,5
[103]	Polycristallin	CVD	Spectrophotométrie	3,20
[104]	Polycristallin	PLD	Ellipsométrie	3,25
[105]	Polycristallin	Evaporation thermique	Spectrophotométrie	3,30
[106]	Polycristallin	PLD	Spectrophotométrie	3,24

Dans un semi-conducteur où les défauts atomiques sont plus nombreux que les défauts électroniques, la semi-conduction dépend de la nature des défauts prédominants [107]. Si les défauts prédominants portent des charges positives (lacune de O ou interstitiel de Cr), alors le semi-conducteur est de type  $n$  (riche en électrons). Si les défauts prédominants portent des charges négatives (interstitiel de O ou lacune de Cr), alors le semi-conducteur est de type  $p$  (riche en trous d'électrons). Si les défauts de charges positives et les défauts de charges négatives sont aussi nombreux, ou si les défauts atomiques sont négligeables devant les défauts

électroniques, alors les électrons et les trous d'électrons s'équilibrent et le matériau est proche de l'isolant.

Dans l'étude de Young *et al.* [108], certains effets sur les propriétés semi-conductrices de la chromine massive sont étudiés à l'aide des mesures de coefficient thermoélectrique :

- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fritté de densité 85% présente une semi-conduction de type  $n$  à température ambiante sous air selon une mesure du coefficient thermoélectrique qui est négatif. En chauffant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 1027 °C, le coefficient thermoélectrique passe d'une valeur négative à une valeur positive, ce qui signifie que la semi-conduction passe de type  $n$  à  $p$ . D'ailleurs, la conductivité diminue jusqu'à une valeur minimale pour laquelle le coefficient thermoélectrique est nul, puis remonte.
- la semi-conduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est mesurée en augmentant la  $P_{\text{O}_2}$  de  $10^{-8}$  atm à la pression atmosphérique à 1247 °C. La semi-conduction évolue de type  $n$  à type  $p$  quand  $P_{\text{O}_2}$  augmente à  $5 \times 10^{-6}$  atm. Par contre, l'essai n'est pas réversible et le changement de semi-conduction de type  $p$  à  $n$  n'est pas observé en diminuant la  $P_{\text{O}_2}$  à cette température. En augmentant la température à 1497 °C, la réversibilité dans le changement de semi-conduction (de type  $p$  à  $n$  en diminuant la  $P_{\text{O}_2}$ ) est observée.
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fritté de densité 85% est de type  $p$  de 600 à 1500 °C sous air alors que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fritté de densité 95% est toujours de type  $n$  de 550 à 1500 °C. Une densité d'électron de  $10^{-2}$  par atome de Cr et une densité de trou d'électron de  $2 \times 10^{-4}$  par atome de Cr sont calculées à partir des coefficients thermoélectriques.

La semi-conduction de la chromine massive peut ainsi être étudiée par la mesure du coefficient thermoélectrique. Par contre, cette méthode n'est peut-être pas adaptée pour une couche d'oxyde sur un alliage, car la haute température risque de changer les propriétés des défauts et d'oxyder à nouveau le substrat. La semi-conduction et la concentration de dopants d'un semi-conducteur sont souvent déduits par la mesure de l'effet Hall ou la mesure de la capacitance en fonction du voltage. Par contre, la mesure de l'effet Hall est difficile pour un semi-conducteur ayant un substrat métallique [109], ce qui est le cas des couches d'oxyde. Pour effectuer une mesure de la capacitance en fonction du voltage, l'échantillon doit être une diode de Schottky. Par rapport à ces techniques de caractérisation, la photoélectrochimie (PEC) est une technique non-destructive permettant d'analyser la couche d'oxyde à température ambiante [110–112] et les résultats mesurés par cette méthode sont présentés ici.

Dans les études de Latu-Romain *et al.* [96–99], pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  croissant sur Cr pur sous un mélange de Ar et de  $\text{O}_2$  à 800 °C et à une  $P_{\text{O}_2}$  de  $10^{-14}$  atm, seule une semi-conduction de type  $n$  correspondant à une largeur de bande de 3,0 eV est détectée. La même semi-conduction de type  $n$  et une contribution de type isolant correspondant à une largeur de bande de 3,5 eV sont trouvées dans la couche de chromine croissant sous une  $P_{\text{O}_2}$  entre  $5 \times 10^{-14}$  et  $5 \times 10^{-13}$  atm à une température entre 800 et 850 °C. À  $10^{-12}$  atm de  $P_{\text{O}_2}$  et à 900 °C, une semi-conduction de type  $p$  est observée, avec toujours l'existence de la semi-conduction de type  $n$ . Une mesure sur l'échantillon oxydé à 850 °C et à  $10^{-13}$  atm à un endroit partiellement écaillé où seule de la semi-conduction de type  $n$  a été observée vérifie que cette semi-conduction est reliée à la partie de la couche d'oxyde proche de l'interface métal/oxyde [97]. Or, la  $P_{\text{O}_2}$  à l'interface métal/oxyde est fixée à l'équilibre thermodynamique métal/oxyde ( $5 \times 10^{-27}$  atm à 800 °C et  $10^{-24}$  atm à 900 °C). Ceci implique que la semi-conduction de la chromine à l'interface externe évolue du type  $n$  vers le type  $p$  quand la  $P_{\text{O}_2}$  de l'environnement augmente de  $10^{-14}$  à  $10^{-13}$  atm entre 800 et 900 °C, alors que celle à l'interface interne est toujours de type  $n$  car la  $P_{\text{O}_2}$

équivalente est inférieure à  $10^{-13}$  atm. En conclusion, la semi-conduction de type  $p$  (respectivement de type  $n$ ) est plus favorable à haute  $P_{O_2}$  (respectivement à basse  $P_{O_2}$ ).

Dans les études sur l'effet de l'atmosphère d'oxydation [110,111], la chromine formée sur Cr pur sous  $O_2$  à 900 °C est de type  $n$  et  $p$ , alors que celle formée sous vapeur d'eau est purement de type  $n$ . Pour vérifier, la mesure sur  $Cr_2O_3$  formée sur un alliage inoxydable renvoie à une semi-conduction proche de l'isolant pour l'oxydation sous  $O_2$  alors qu'elle est de type  $n$  pour une oxydation sous  $H_2O$ . En outre, comme la  $P_{O_2}$  équivalente dans l'oxydation sous vapeur d'eau est beaucoup plus faible que dans l'oxydation sous  $O_2$ , l'effet de la  $P_{O_2}$  ne peut pas être exclu dans ces études sur l'effet de la vapeur d'eau.

L'effet de la  $P_{O_2}$  sur la semi-conduction est vérifiée par les résultats de  $Cr_2O_3$  formée sur Ni-30Cr à 1050 °C. La couche d'oxyde formée à  $10^{-14}$  atm est seulement de type  $n$ , alors que celles formées à  $10^{-10}$  et  $10^{-5}$  atm sont à la fois de types  $n$  et  $p$  [113]. Par contre,  $Cr_2O_3$  formée sur l'alliage 230 (Ni-22Cr-14W) à 850 °C sous flux mélangé de  $H_2O$  et  $H_2$  montre une tendance contraire de semi-conduction sur des  $P_{O_2}$  équivalentes : type  $n$  et  $p$  quand la  $P_{O_2}$  équivalente est de  $5 \times 10^{-16}$  atm mais de type  $n$  à  $2 \times 10^{-15}$  atm [114]. Dans ces couches d'oxyde, le spinelle  $MnCr_2O_4$  est observé. La semi-conduction de la chromine dans ces couches complexes est probablement différente de celle de la couche d'oxyde ayant de la chromine pure à cause d'un effet de dopant dans la chromine.

Bataillou [10] a mesuré la semi-conduction de la chromine formée sur Ni-30Cr à 700 °C sous Ar. La chromine formée après une courte durée (7 h) est seulement de type  $n$  mais celle formée après une plus longue durée (50 h) est de type  $n$  et de type isolant. L'oxydation de courte durée est peut-être encore représentative d'un régime transitoire et la chromine formée est de semi-conduction différente de celle formée après une longue durée.

Pour les couches d'oxydes complexes de HR120 (Fe-35Ni-25Cr) contenant de l'oxyde de fer formées aussi à 1050 °C, la chromine est de type  $n$  de  $10^{-15}$  à  $10^{-5}$  atm mais isolante si l'oxydation a lieu à  $10^{-1}$  atm  $P_{O_2}$  [115–117]. La semi-conduction passe de  $n$  à  $p$  en augmentant la  $P_{O_2}$  mais la  $P_{O_2}$  critique de la transition de semi-conduction évolue et tend vers une valeur plus haute pour la transition du type isolant vers le type  $p$ .

La Figure I.27 montre un résumé des résultats discutés pour les couches de chromine. Les lignes noires pointillées sont dessinées pour séparer les domaines où est présent seulement le type  $n$  (en rouge), où l'on observe les types  $n$  et isolant (en rouge et en gris) et où les types  $n$  et  $p$  sont présents (en rouge et en bleu). À faible pression partielle d'oxygène ( $10^{-14}$  atm), le type  $n$  est la seule semi-conduction favorable. À la  $P_{O_2}$  plus élevée, la deuxième semi-conduction apparaît soit de type  $p$  à partir de 900 °C soit proche de l'isolant à température plus basse que 900 °C. Par contre, aucun résultat à une température en-dessous de 700 °C ne permet de vérifier les limites de ces domaines.

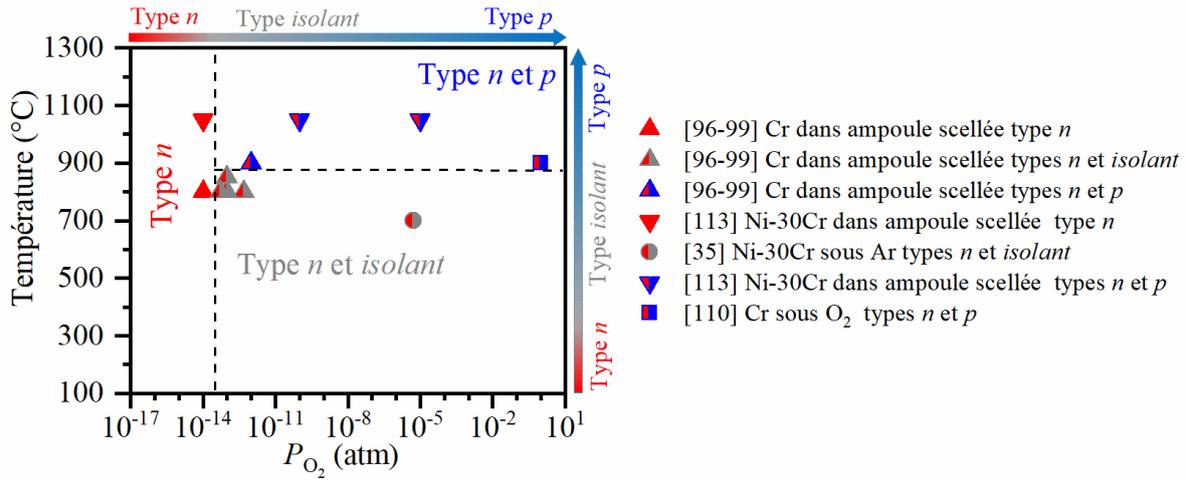


Figure I.27. Résumé des études de semi-conduction en PEC [35,96–99,110,113]. Les couches d'oxyde qui ont seulement le type *n* sont marquées en rouge. Les couches d'oxyde qui ont les types *n* et isolant sont marquées en rouge et en gris. Les couches d'oxyde qui ont les types *n* et *p* sont marquées en rouge et en bleu. Les lignes noires pointillées séparent les trois cas.

#### 4.2.4. Étude par la dépendance de la cinétique à la pression partielle d'oxygène

Wagner a développé une théorie [40] qui met en lumière la dépendance de la cinétique d'oxydation à la diffusion. D'après le modèle de Wagner, en régime diffusionnel, la constante parabolique  $k_p$  dépend de la différence entre les concentrations des défauts, responsables de la diffusion de l'espèce diffusante, aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz. Pour simplifier la lecture, la théorie de Wagner est mise en Annexe A et seules les formules finales sont présentées ici :

$$\text{lacune de Cr ou interstitiel de O : } k_p \propto D_i (c_{i,\text{ext}} - c_{i,\text{int}}) \quad (\text{I.31})$$

$$\text{lacune de O ou interstitiel de Cr : } k_p \propto D_i (c_{i,\text{int}} - c_{i,\text{ext}}) \quad (\text{I.32})$$

où  $c_i$  est la concentration en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  du défaut  $i$  qui est responsable de la croissance et  $D_i$  son coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Les indices « ext » et « int » signifient l'interface externe en contact avec le gaz et l'interface interne en contact avec l'alliage, respectivement.

Les concentrations de défauts ponctuels dans l'oxyde sont calculées à l'équilibre thermodynamique [107]. La théorie est présentée en Annexe B pour simplifier la lecture. D'après cette théorie, dans les cas où le défaut prédominant est un défaut ponctuel intrinsèque complètement ionisé et où l'oxyde n'est pas de type isolant, nous avons :

$$\text{lacune de Cr : } c_i \propto \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_0} \right)^{\frac{3}{16}} \quad (\text{I.33})$$

$$\text{interstitiel de Cr : } c_i \propto \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_0} \right)^{-\frac{3}{16}} \quad (\text{I.34})$$

lacune de O : 
$$c_i \propto \left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{-\frac{1}{6}} \quad (I.35)$$

interstitiel de O : 
$$c_i \propto \left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (I.36)$$

où  $P_{O_2}$  est la pression partielle d'oxygène en atm et  $P_0$  la pression standard qui vaut 1 atm.

La Figure I.28 montre un diagramme de Brouwer, c'est-à-dire un diagramme de concentrations des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène tracé schématiquement pour  $Cr_2O_3$  dans le cas où les lacunes anioniques et cationiques sont complètement ionisées [96].

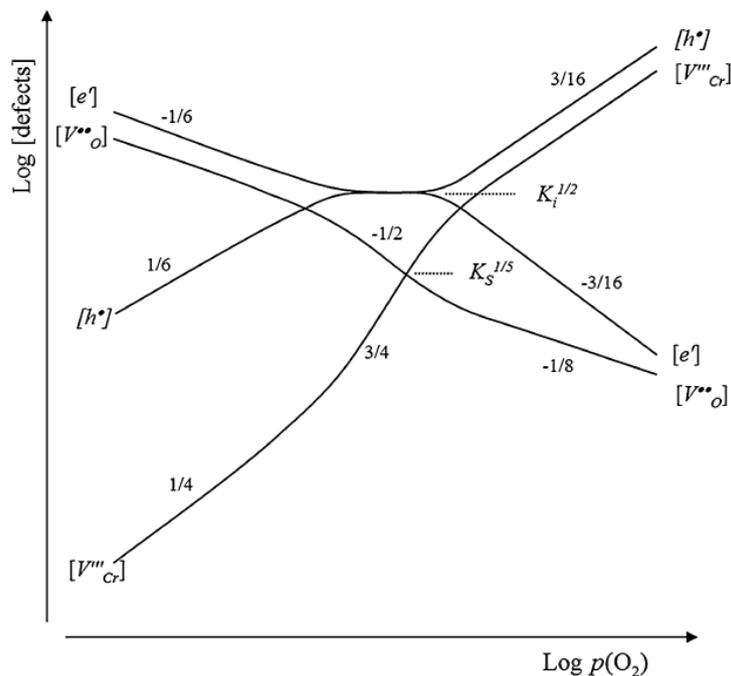


Figure I.28. Diagramme de Brouwer de  $Cr_2O_3$ . Les lacunes intrinsèques sont considérées comme les défauts atomiques prédominants. Les défauts électroniques sont considérés comme prédominants à la composition stœchiométrique. Figure reprise de l'article de Latu-Romain *et al.* [96].

La stœchiométrie de l'oxyde peut être déduite par la concentration du défaut prédominant qui dépend de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, les informations sur le défaut prédominant peuvent être obtenues en étudiant la stœchiométrie en fonction de la pression partielle d'oxygène. Greskovich [118] a estimé la stœchiométrie de la chromine massive à 1100 °C calculée à partir de la variation de pression totale due à l'adsorption ou à la libération d'oxygène par la chromine non-stœchiométrique lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. La Figure I.29 montre le diagramme de la stœchiométrie de chromine massive en fonction de la pression partielle d'oxygène. Un manque de Cr qui augmente avec la  $P_{O_2}$  est observé [118]. La pente expérimentale est proche de la pente théorique donnée par l'équation (I.33) pour le cas où des lacunes de Cr sont prédominantes dans la chromine. Cette pente théorique est illustrée aussi dans la Figure I.29 en ligne pointillée.

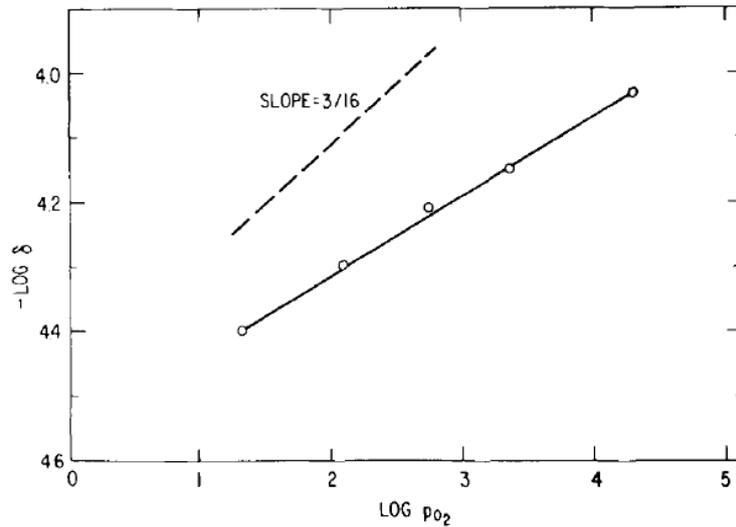


Figure I.29. Stœchiométrie de  $\text{Cr}_{2.6}\text{O}_3$  en fonction de la pression partielle d'oxygène en Pa à 1100 °C. Figure reprise de l'article de Greskovich [118]. La ligne pointillée est schématique pour illustrer la pente dans le cas où des lacunes de Cr sont prédominantes dans la chromine.

Les équations (I.31) à (I.36) peuvent être combinées. Si la pression partielle d'oxygène dans l'environnement d'oxydation est beaucoup plus élevée que celle à l'interface métal/oxyde (ce qui est le cas si on considère un équilibre thermodynamique local), alors la concentration de lacunes de O ou d'interstitiels de Cr à l'interface oxyde/gaz est négligeable devant celle à l'interface métal/oxyde, et la concentration de lacune de Cr ou d'interstitiel de O à l'interface métal/oxyde est négligeable devant celle à l'interface oxyde/gaz. Or, la concentration de défauts à l'interface métal/oxyde est fixée par la pression partielle d'oxygène à l'équilibre métal/oxyde. La constante parabolique varie donc avec la  $P_{\text{O}_2}$  du gaz seulement dans le cas où les lacunes de Cr ou les interstitiels de O sont prédominants :

$$\text{lacune de Cr : } k_p \propto \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_0}\right)^{\frac{3}{16}} \quad (\text{I.37})$$

$$\text{interstitiel de Cr : } k_p \propto \left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{int}}}{P_0}\right)^{-\frac{3}{16}} \quad (\text{I.38})$$

$$\text{lacune de O : } k_p \propto \left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{int}}}{P_0}\right)^{-\frac{1}{6}} \quad (\text{I.39})$$

$$\text{interstitiel de O : } k_p \propto \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_0}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (\text{I.40})$$

Pour l'oxydation de Cr pur, Hindam et Whittle [29] ont trouvé que la constante parabolique évolue peu sous mélanges de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO}$  à 1000 °C pour des pressions partielles en oxygène allant de  $2 \times 10^{-14}$  à  $8 \times 10^{-9}$  atm. Poulain et al. [89] ont trouvé une relation  $k_p \propto P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}}$  pour l'oxydation de Cr pur à 300 °C pour des  $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-10}$  à  $2 \times 10^{-9}$  atm sous vide. L'auteur conclut

que cette relation implique une diffusion par les lacunes d'oxygène. Par contre, seulement trois pressions partielles d'oxygène très proches sont utilisées pour l'ajustement de cette relation et la sublimation de la chromine accélérée par l'oxydation sous vide ajoute des incertitudes dans ces données.

Pour l'oxydation de Ni-Cr, la dépendance du  $k_p$  à la  $P_{O_2}$  n'est pas observée ni pour l'oxydation de Ni-30Cr implanté de Ce à 900 et 1100 °C de  $6 \times 10^{-17}$  à  $7 \times 10^{-12}$  atm  $P_{O_2}$  [31] ni pour l'oxydation de Ni-30Cr à 1150 °C à  $6 \times 10^{-3}$  et  $3 \times 10^{-13}$  atm  $P_{O_2}$  [34]. Par contre, les valeurs de  $k_p$  sont trouvées légèrement différentes pour l'oxydation de Ni-30Cr sous 0,25, 1 et 2 atm  $P_{O_2}$  dans l'étude de Tsai *et al.* [32] mais aucune relation n'a pu être obtenue.

En résumé, aucune dépendance du  $k_p$  à la  $P_{O_2}$  n'a été clairement observée pour l'oxydation de Cr et Ni-30Cr.

#### 4.2.5. Défaut responsable de la diffusion

Dans les études de Latu-Romain *et al.* [96–99] sur l'oxydation de Cr à 900 °C et à  $10^{-12}$  atm  $P_{O_2}$ , les marqueurs naturels ont permis d'identifier une croissance à la fois interne et externe pour former les couches de chromine duplexes. La semi-conduction de type  $n$  est toujours présentée proche de l'interface métal/oxyde et la semi-conduction de type  $p$  de la chromine externe varie avec la pression partielle d'oxygène. Les lacunes de O et de Cr sont responsables de la croissance des couches interne et externe, respectivement. À 800 °C et à  $10^{-14}$  atm  $P_{O_2}$ , la seule semi-conduction de type  $n$  de la couche d'oxyde indique que les interstitiels de Cr et les lacunes de O sont responsables de la croissance des couches interne et externe respectivement. Dans l'étude de Schmucker *et al.* [34] sur l'oxydation de Ni-30Cr à 1150 °C à la pression partielle d'oxygène entre  $10^{-13}$  et  $10^{-3}$  atm, les marqueurs d' Au montrent toujours une croissance externe et la constante parabolique ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène. Les interstitiels de Cr sont donc les défauts responsables de la croissance de la chromine.

Dans une vue plus générale, d'après le résumé des études par marqueurs (Figure I.26), la croissance est externe à partir de 1000 °C. D'après le résumé des études de semi-conduction (Figure I.27), la semi-conduction de type  $p$  apparaît à partir de 900 °C. Par conséquent, nous pourrions supposer que les lacunes de Cr sont responsables de la croissance de la chromine à partir de 1000 °C. Dans ce cas-là, la dépendance de la cinétique à la pression partielle d'oxygène satisfait l'équation (I.37), c'est-à-dire,  $k_p \propto P_{O_2}^{\frac{3}{16}}$ . Cependant, cette dépendance du  $k_p$  à la  $P_{O_2}$  n'a été observée à 1150 °C [34]. En effet, cette dépendance peut être difficile à observer sans une mesure précise de  $k_p$ . Les  $k_p$  mesurés dans la littérature (Figure I.8) sont dispersés parfois sur plus d'un ordre de grandeur. Selon l'équation (I.37), une diminution de la pression partielle d'oxygène d'un facteur 1 000 000 devrait diminuer le  $k_p$  environ d'un facteur 13. Cette tendance est peut-être difficile à observer à cause de l'incertitude liée à la mesure du  $k_p$ .

Dans la suite de cette thèse concernant la détermination des défauts responsables de la croissance des couches d'oxyde, des études par traceurs isotopiques et par marqueurs et l'étude de la semi-conduction seront menées à des températures inférieures à 1000 °C.

### 4.3. Évolution du substrat

L'oxydation sélective rapide du chrome conduit à une déplétion en Cr dans l'alliage proche de l'interface métal/oxyde. Aussi, la croissance de la couche d'oxyde peut être limitée au moins partiellement par la diffusion du chrome dans le substrat [10].

#### 4.3.1. Étude de la diffusion sans oxydation

Les coefficients de diffusion de Ni et de Cr dans le volume de l'alliage Ni-Cr diminuent légèrement quand la teneur en Cr de l'alliage augmente de 0 jusqu'à 30 % massique [119]. Cette tendance est vérifiée par Gheno *et al.* [120] qui comparent la diffusion dans Ni et Ni-22Cr. Pour la diffusion par les joints de grains, le coefficient de diffusion de Cr est trouvé minimal dans Ni-10Cr et maximal dans Ni-20Cr [121].

L'addition de C dans l'alliage facilite la formation de précipités dans les joints de grains qui ralentissent la diffusion [122–124]. Dans les études sur l'effet de C [122–124], une teneur mineure en C n'influence pas la diffusion dans le volume mais empêche effectivement la diffusion par les joints de grains.

Dans une étude de diffusion de Ni et Cr dans l'alliage à base de Ni, 602CA (Ni-25Cr-10Fe-0,2C) [125], deux types de joints de grains sont observés et associés à deux vitesses de diffusion différentes : une diffusion rapide dans les joints de grains courbés avec des précipités plats, et une diffusion lente dans les joints de grains droits avec des précipités ronds.

Les coefficients de diffusion de Ni et de Cr dans les alliages à base de Ni mesurés dans la littérature [126–129] sont rassemblés dans la Figure I.30 et la Figure I.31, avec les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation ajustés pour les diffusions en volume et aux joints de grains.

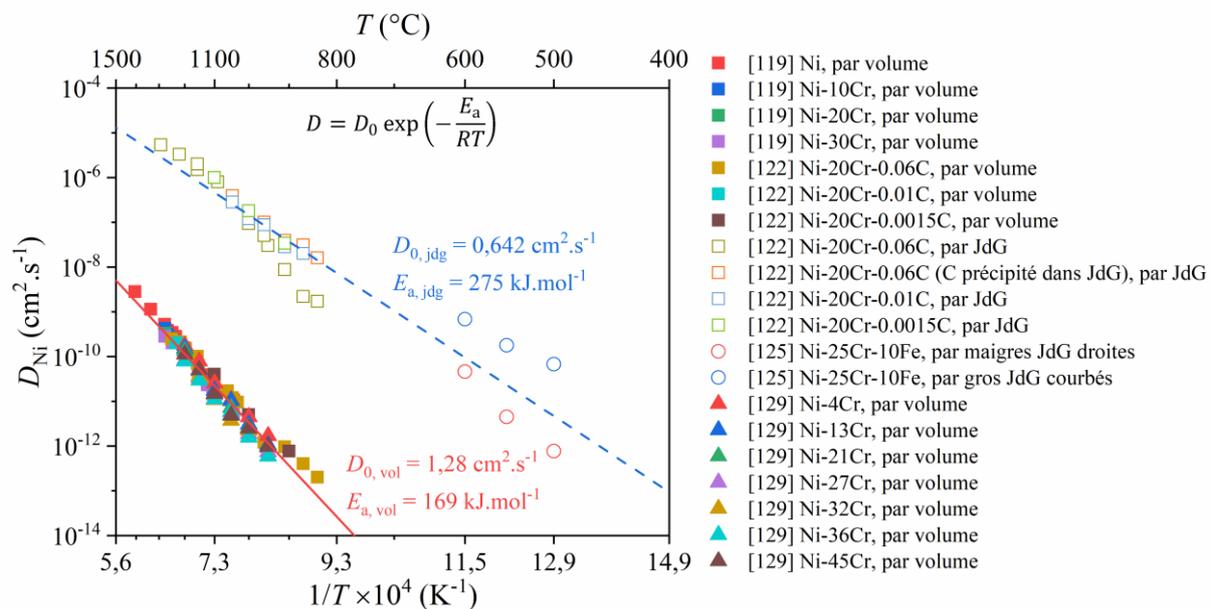


Figure I.30. Coefficient de diffusion intrinsèque de Ni dans les alliages Ni-(Cr). Données reprises depuis [119,122,125,129]. Les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains sont marqués par des symboles vides et pleins, respectivement.

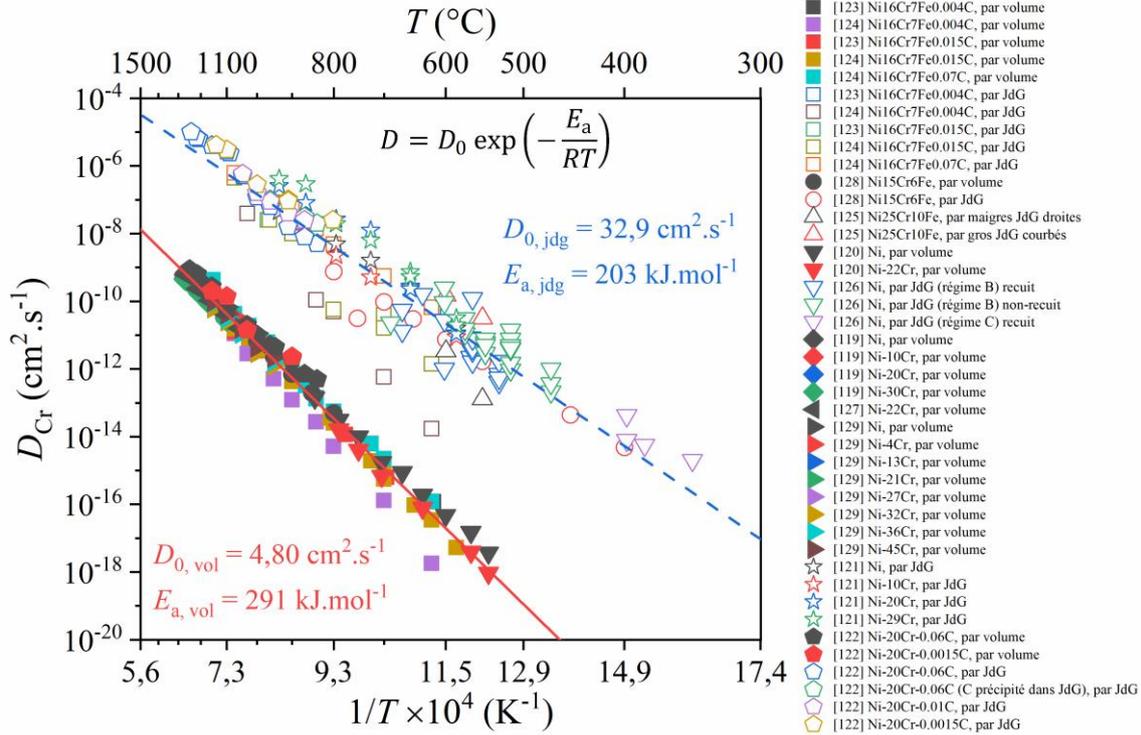


Figure I.31. Coefficient de diffusion intrinsèque de Cr dans les alliages Ni-(Cr). Données reprises depuis [119–129]. Les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains sont marqués par des symboles vides et pleins, respectivement.

#### 4.3.2. Diffusion dans le substrat pendant l'oxydation

Wagner [130] propose deux solutions analytiques pour calculer le profil de concentration en Ni lors de l'oxydation d'un alliage Ni-Pt menant à la formation d'une couche de NiO. Lorsque les atomes M dans l'alliage AM sont oxydés, deux cas de figure peuvent être considérés :

- dans le premier cas, sans récession de l'interface alliage/oxyde, l'interface alliage/oxyde ne se déplace pas par rapport au repère du laboratoire ;
- dans le deuxième cas, avec une récession totale de l'interface alliage/oxyde, l'interface alliage/oxyde est translatée vers le cœur de l'alliage en compensant le volume des atomes oxydés.

La théorie est détaillée en Annexe C et les deux solutions de Wagner [130] sont présentées ici. Dans le cas sans récession, la solution est :

$$N_M = N_{M,i} + (N_{M,c} - N_{M,i}) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}}\right) \quad (\text{I.41})$$

$$N_{M,i} = N_{M,c} - \frac{1}{r_{\text{PBR}}} \sqrt{\frac{\pi k_p}{2\tilde{D}}} \quad (\text{I.42})$$

$$r_{\text{PBR}} = \frac{V_{m,\text{Ox}}}{aV_{m,\text{AM}}} \quad (\text{I.43})$$

où  $N_M$  est la fraction molaire de l'élément M oxydé dans l'alliage AM (adimensionnel),  $t$  le temps de diffusion en s,  $\tilde{D}$  le coefficient d'interdiffusion de l'alliage en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $x$  la distance à l'interface alliage/oxyde en cm,  $k_p$  la constante parabolique en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $r_{\text{PBR}}$  est le rapport de Pilling et Bedworth (adimensionnel),  $V_{\text{m,AM}}$  et  $V_{\text{m,Ox}}$  sont respectivement les volumes molaires de l'alliage et de l'oxyde en  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  et  $a$  le coefficient stœchiométrique de l'oxyde  $M_aO_b$  (adimensionnel). La direction positive est vers le cœur du matériau. Les indices « i » et « c » signifient à l'interface métal/oxyde et au cœur de l'alliage.

Dans le cas avec une récession totale, la solution trouvée par Wagner [130] est :

$$N_M = N_{M,i} + (N_{M,c} - N_{M,i}) \frac{\text{erf}\left(\frac{x + \Delta x_m}{2\sqrt{\tilde{D}t}}\right) - \text{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}}\right)}{1 - \text{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}}\right)} \quad (\text{I.44})$$

$$N_{M,i} = \frac{N_{M,c} - F\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}}\right)}{1 - F\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}}\right)} \quad (\text{I.45})$$

$$F(u) = \sqrt{\pi}u[1 - \text{erf}(u)] \exp(u^2). \quad (\text{I.46})$$

où  $\Delta x_m$  est la récession de l'alliage en cm,  $k_c$  la constante parabolique de récession en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $F$  une fonction auxiliaire (adimensionnelle).

Dans certaines études [131,10,20], la forme du profil de déchromisation est similaire à celles des solutions de Wagner (I.41) ou (I.44). Cependant, ces solutions ne sont pas toujours satisfaisantes. La valeur expérimentale de la concentration en Cr à l'interface alliage/oxyde n'est souvent pas en accord avec les solutions de Wagner (I.42) et (I.45). En effet, les hypothèses de Wagner (pseudo-stationnarité, coefficient de diffusion uniforme et constant, milieu semi-infini, récession totale ou nulle de l'interface etc.) sont souvent trop simplistes pour rendre compte de l'expérience.

## 5. Stratégie de recherche

L'étude bibliographique qui vient d'être présentée montre l'importance de l'identification des défauts ponctuels impliqués dans le mécanisme de croissance de l'oxyde. La nature de ces défauts ponctuels dépend des conditions d'oxydation utilisées.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre le mécanisme de croissance de la chromine formée par l'oxydation des alliages chromino-formeurs à base de nickel en identifiant la nature des défauts ponctuels responsables de la croissance.

Pour atteindre ce but, l'oxydation de l'alliage Ni-30Cr poli au papier SiC-500 sous Ar sec impur sera principalement étudiée car elle permet, d'après cette étude bibliographique, la formation d'une couche d'oxyde continue de chromine monophasique. La cinétique d'oxydation qui a été peu mesurée dans la littérature à température plus basse que 800 °C sera étudiée dans cette thèse, ainsi que l'évolution de la composition chimique du substrat pendant l'oxydation.

Concernant le mécanisme de croissance de la chromine, le sens de croissance de la couche d'oxyde sera étudié via des expériences avec traceurs isotopiques et marqueurs à des températures inférieures à 1000 °C. Pour déterminer les défauts responsables de la croissance, la semi-conduction des couches d'oxyde sera identifiée par photoélectrochimie. Les énergies des défauts seront calculées par simulation en théorie de la fonctionnelle de la densité.

## Chapitre II : matériau et méthode

L'objectif de recherche déterminé par le chapitre précédent (Chapitre I : 5) concerne l'étude des mécanismes de corrosion des alliages Ni-Cr en identifiant les défauts ponctuels responsables de la croissance de la chromine. Pour atteindre cet objectif, des expérimentations d'oxydation avec un alliage modèle et des simulations numériques seront réalisées. Nous présenterons dans ce chapitre les caractéristiques du matériau d'intérêt et les différentes techniques d'expérimentation et de simulation utilisées pour mener cette étude.

Le matériau principalement étudié dans cette thèse est un alliage modèle Ni-30Cr, c'est-à-dire composé à 70 % massique de nickel et 30 % massique de chrome. Comme le montre la synthèse du chapitre précédent (Chapitre I : 3.1), cet alliage a une teneur en Cr appropriée à la formation unique de chromine. La première partie de ce chapitre présente les caractéristiques métallurgiques du matériau d'étude. L'alliage sera oxydé dans des conditions où la couche d'oxyde formée devrait être de la chromine pure. Les techniques d'oxydation seront présentées dans la deuxième partie du chapitre. Pour étudier la nature des défauts responsables de la croissance de la chromine, les couches d'oxyde seront caractérisées par des techniques avancées, présentées dans la troisième partie. Enfin, la quatrième partie détaillera les techniques de simulation atomistique choisies pour déterminer les défauts majoritaires dans la chromine.

### 1. Matériau d'étude

Avant de nous intéresser au comportement en corrosion de l'alliage Ni-30Cr, ses propriétés sont d'abord présentées.

L'alliage Ni-30Cr a été élaboré par la société Ugine-Savoie Imphy. La composition est indiquée dans le Tableau II.1. Dans la thèse de L. Bataillou [10], qui a étudié ce même alliage, la composition des éléments majeurs (Ni et Cr) a été déterminée par spectrométrie optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et les valeurs sont très proches de celle du fournisseur (69,85 % massique de Ni et 29,95 % massique de Cr). L'analyse par spectroscopie de masse à décharge lumineuse (SDL) a confirmé que le Fe et le Si sont les deux premières impuretés du matériau.

Tableau II.1. Composition en fraction massique de l'alliage d'étude fournie par la société Ugine-Savoie Imphy.

Ni	Cr	Fe	Si	N	C	S
69,15	30,35	0,25	0,1	0,01	0,002	0,0009

Pour homogénéiser la microstructure de l'alliage prélevé dans un lingot extrait de la coulée, le matériau a été laminé à 60 % de déformation avant de d'être découpé sous forme de plaquettes de dimensions 15×10 mm et d'épaisseur d'environ 2 mm. Certaines plaquettes ont été percées pour avoir un trou d'accrochage de diamètre d'environ 3 mm. Les plaquettes ont été recuites 17 h à 1150 °C pour avoir une microstructure homogène et reproductible après recristallisation. Ces échantillons ont ensuite été polis au papier SiC 500. Dans les cas où les tests sont effectués sur des échantillons polis miroir, le polissage est poursuivi au papier SiC 1200 puis aux pâtes diamantées 9, 3, 1 et ¼ µm.

La phase du matériau confirmée par diffraction des rayons X (DRX) est la structure cubique à faces centrées  $\gamma$ -Ni contenant du Cr en solution solide. La Figure II.1 montre un

diffractogramme de l'échantillon non oxydé après polissage. Aucune texture n'est mise en évidence. Les pics des diffractogrammes sont indexés à partir de la fiche de référence PDF 00-004-0850, correspondant à  $\gamma$ -Ni, dont le paramètre de maille initial est égal à 3,5238 Å. Le paramètre de maille de la phase  $\gamma$ -Ni de référence est ajusté à la valeur de 3,5664 Å pour se superposer au diffractogramme de Ni-30Cr. Cette dilatation est probablement due à l'introduction de Cr dans la matrice de Ni. Plus la teneur en Cr est élevée, plus la matrice de  $\gamma$ -Ni se dilate [132].

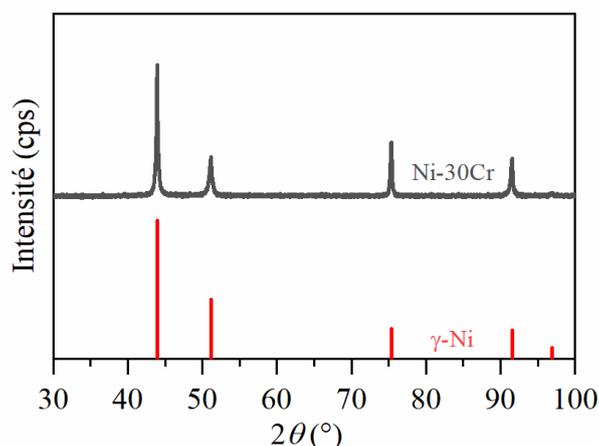


Figure II.1. Diffractogramme de DRX du matériau initial, avant oxydation mesuré en configuration Bragg-Bretano. Le diffractogramme de  $\gamma$ -Ni (fiche de référence PDF 00-004-0850) est ajusté avec un paramètre de maille de 3,5664 Å.

La morphologie de surface des échantillons avant et après oxydation a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure II.2 montre les images des échantillons poli miroir et poli SiC 500 avant oxydation. L'image réalisée avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon poli miroir met en évidence les grains et montre notamment la présence de macles. La taille des grains est cohérente avec celle mesurée (70  $\mu\text{m}$ ) dans la thèse de L. Bataillou qui utilise le même matériau préparé selon le même protocole [10]. Des précipités sont observés, visibles par exemple sur l'image MEB de la Figure II.3a. L'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) montrée aussi dans la Figure II.3 semble indiquer que ces précipités sont des oxydes de chrome.

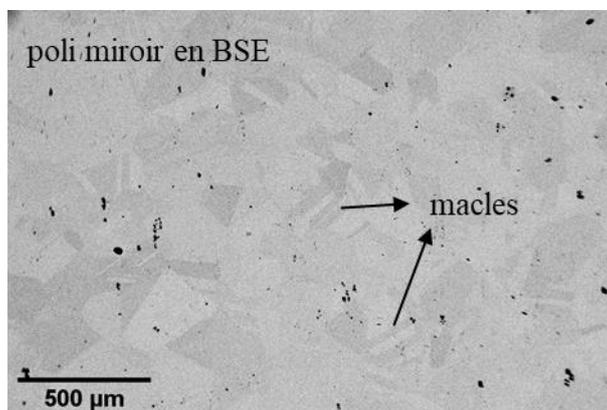


Figure II.2. Images MEB en surface de Ni-30Cr poli miroir en BSE.

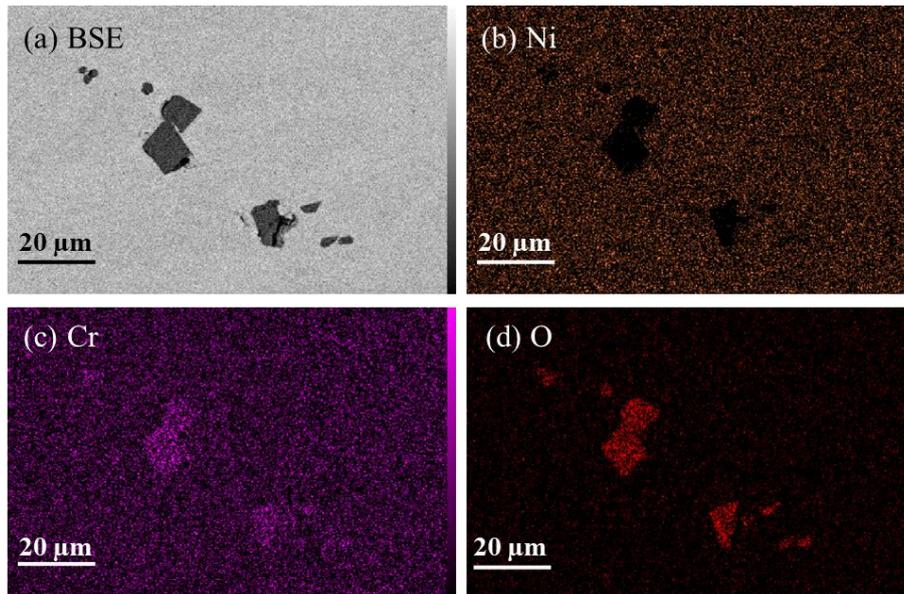


Figure II.3. Image MEB (a) en BSE et cartographies EDX pour (b) Ni, (c) Cr et (d) O en surface de Ni-30Cr poli miroir.

La Figure II.4 montre un image en microscopie électronique en transmission (MET) de la microstructure de Ni-30Cr poli SiC 500. Le matériau est divisé en trois zones de l'extrême surface au cœur : une zone de grains ultrafins (UFG), une zone laminaire et la zone du cœur du matériau. Les épaisseurs de la zone UFG (environ 300 nm) et de la zone laminaire (environ 4 μm) varient légèrement selon les endroits. La Figure II.5 montre les images en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) en champ clair (BF) et en champ sombre annulaire (ADF) de la zone UFG. Les grains ultrafins ont les tailles comprises entre 10 et 30 nm. Ces observations sont cohérentes avec celles de Gheno *et al.* [20] qui utilise aussi le même matériau poli SiC 500.

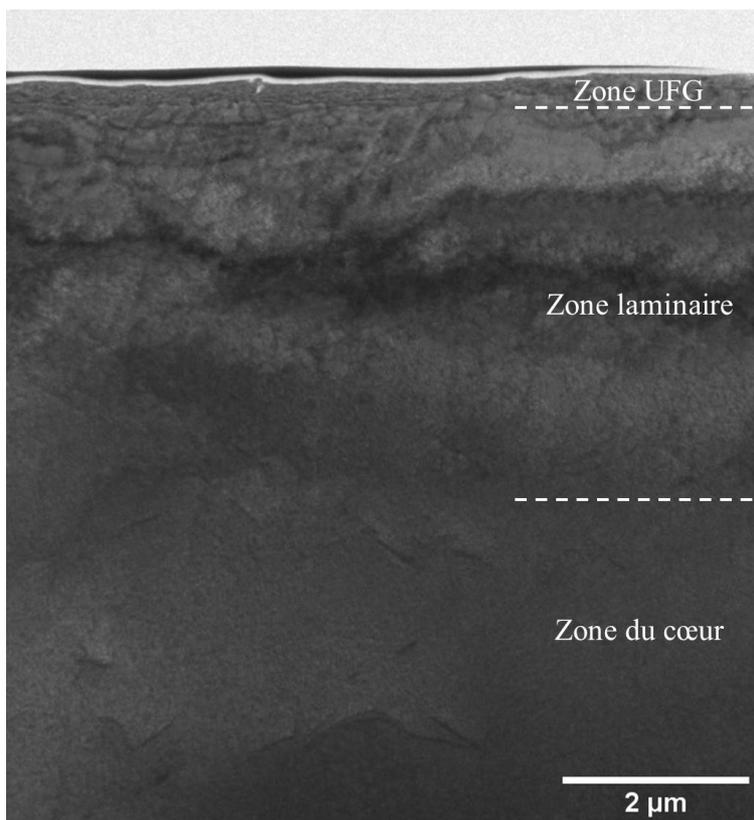


Figure II.4. Image MET (champ-clair) de Ni-30Cr poli SiC 500.

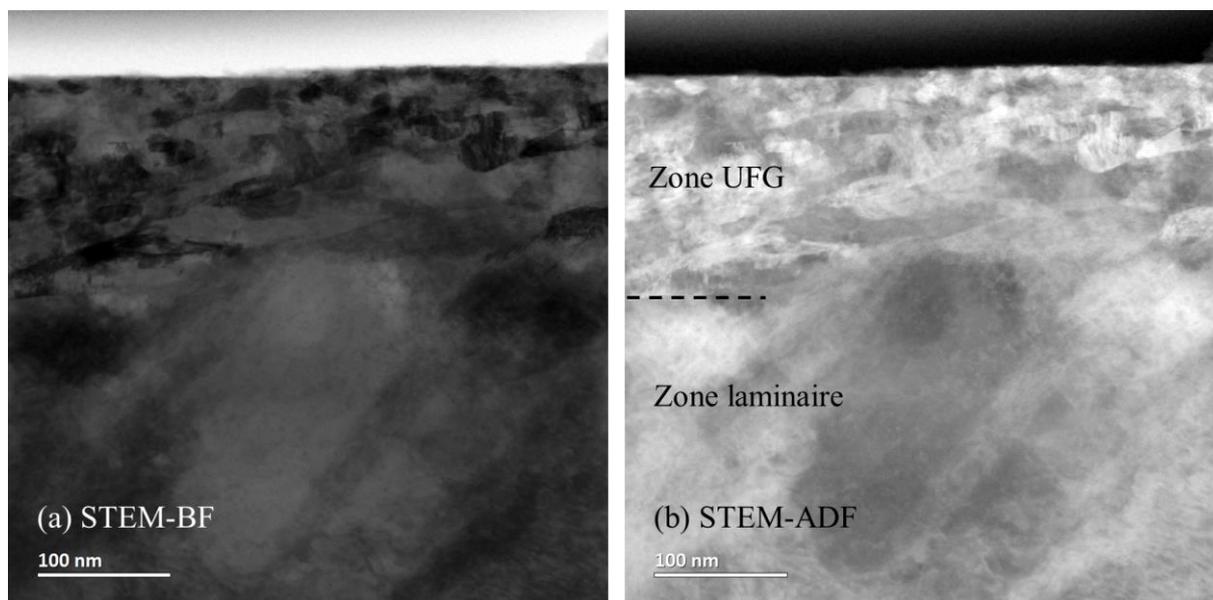


Figure II.5. Image (a) en STEM-BF et (b) en STEM-ADF du Ni-30Cr poli SiC 500.

## 2. Techniques d'oxydations

Dans cette thèse, les essais d'oxydation sont effectués soit en thermobalance, soit en ampoule scellée. Nous décrivons ces deux techniques par la suite.

## 2.1. Oxydation en thermobalance

Une thermobalance permet de suivre en continu la variation de masse d'un échantillon au cours de son oxydation dans un four à haute température dans lequel circule un gaz. Deux thermobalances ont été utilisées dans cette étude.

La thermobalance utilisée dans cette étude pour l'étude de la cinétique d'oxydation est une thermobalance symétrique Setaram TAG24<sup>®</sup>, schématisée sur la Figure II.6. Une présentation de cette thermobalance est détaillée dans la thèse de L. Bataillou [10].

Cette thermobalance est constituée de deux fours verticaux dont la température est régulée par deux thermocouples distincts placés au plus proche des échantillons, et d'une balance comprenant un fléau aux extrémités duquel sont accrochées les lignes de suspension des échantillons. Le fléau est maintenu dans une position horizontale grâce à un système optoélectronique. Des bobines électromagnétiques de rappel permettent de ramener le fléau dans sa position d'équilibre pour compenser les variations de masse. Le courant nécessaire au maintien du fléau dans sa position d'équilibre est proportionnel à la force à compenser.

La masse de l'échantillon relative à celle de la référence en Pt est enregistrée à chaque instant (masse non-tarée). En testant avec des étalons dont les masses sont mesurées par une balance analytique, les masses des étalons mesurées en thermobalance symétrique sont systématiquement 0,2 % plus petites dues au système électronique. Avant oxydation, un équilibrage de la balance est réalisé en ajustant la masse relative de l'échantillon par rapport à la référence à une valeur proche de zéro par ajout de contreponds pour diminuer au maximum l'erreur systématique.

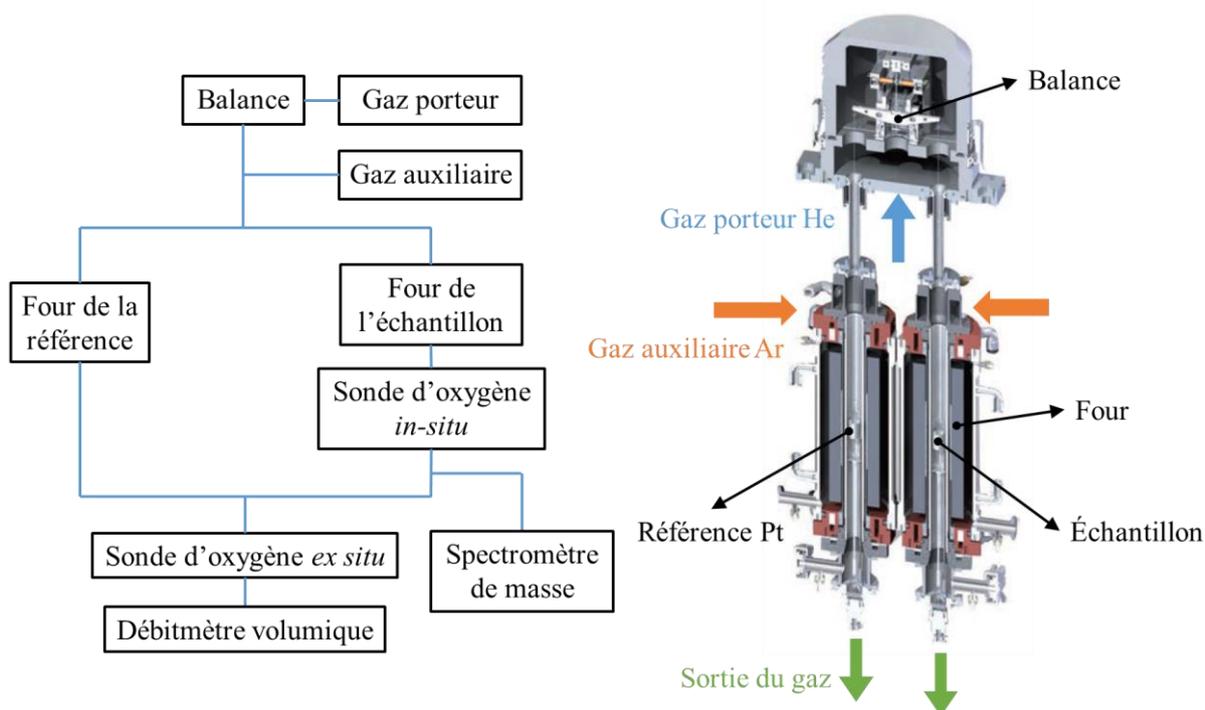


Figure II.6. Schéma d'une thermobalance symétrique.

Pour les essais d'oxydation, un gaz porteur, de l'hélium ( $0,5 \text{ L.h}^{-1}$ ) est injecté pour protéger le système électronique de la balance et un gaz auxiliaire, de l'argon ( $2 \text{ L.h}^{-1}$ ) impur contenant de l'oxygène est injecté pour alimenter l'oxydation. Le flux passe dans les deux fours, l'un chauffant l'échantillon d'étude et l'autre chauffant l'échantillon de référence. Ainsi, le débit de gaz au niveau de l'échantillon est divisé par deux par rapport au débit total de gaz appliqué.

L'hélium injecté en tête de thermobalance parcourt les fours pour être évacué par la sortie de gaz commune, si bien qu'il est dilué dans le gaz auxiliaire lors des essais. La thermobalance avec l'échantillon sous gaz circulant est stabilisée pendant 24 h avant l'oxydation à haute température pour garantir l'homogénéité du gaz d'essai et la stabilité de sa composition. La durée d'oxydation est comptée à partir du début de la montée en température. La masse relative de l'échantillon est tarée à zéro au temps initial pour suivre la prise de masse pendant l'oxydation. La température monte d'abord à une vitesse de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à une température inférieure de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  à la température visée puis à une vitesse de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à atteindre la température d'essai.

La variation de la température du gaz porteur provoque la dilatation des bobines électromagnétiques du module de mesure et influence la mesure de la balance. Cet effet est visible quand le gain de masse mesuré est assez petit. La Figure II.7 montre l'exemple du gain de masse mesuré pendant l'oxydation à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  qui fluctue toutes les 24 h avec la température du laboratoire. Cette fluctuation entraîne une erreur de  $0,003\text{ mg}$  dans la mesure du gain de masse en thermobalance, qui est du même ordre de grandeur que la mesure en balance analytique. Étant donné que l'aire des échantillons dans cette étude est environ  $4\text{ cm}^2$ , l'épaisseur estimée d'une couche d'oxyde de chromine a donc une erreur de  $5\text{ nm}$ .

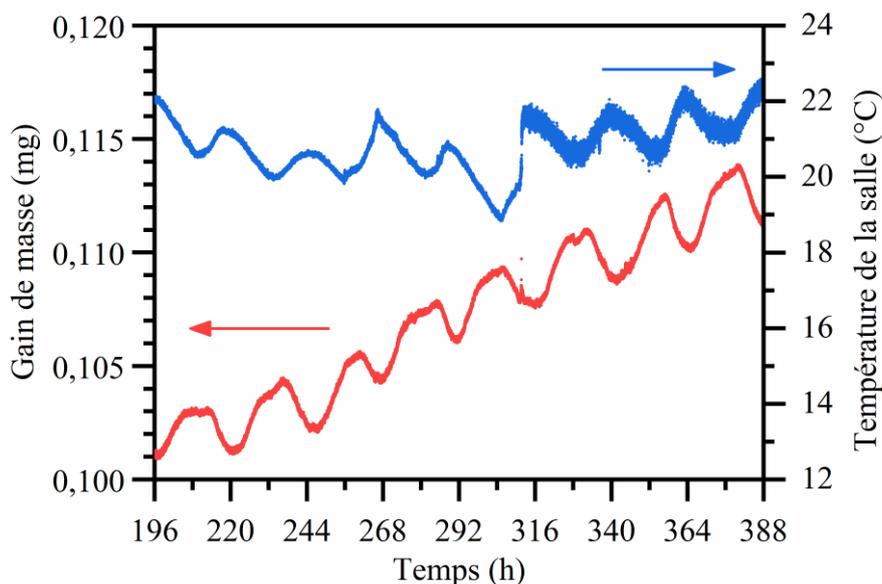


Figure II.7. Gain de masse mesuré en thermobalance et évolution de la température du laboratoire.

Dans cette configuration symétrique, la prise de masse de l'échantillon est mesurée par rapport à celle d'une référence en Pt qui est placée dans un autre four dans le même environnement et à la même température pendant les essais d'oxydation. Cela permet de soustraire une grande partie de l'effet de la poussée d'Archimède pendant le changement de température.

Les poussées d'Archimède appliquées sur les plaquettes de l'échantillon et de la référence ne sont pas identiques car leurs volumes sont légèrement différents. Pendant les phases de chauffage et de refroidissement, la différence des poussées d'Archimède évolue entraînant un effet sur le gain de masse mesuré par la thermobalance [133]. La Figure II.8 montre un exemple de l'effet de la poussée d'Archimède au début d'oxydation pendant la montée en température et à la fin de l'oxydation pendant le refroidissement.

Comme cet effet ne se manifeste que pendant les périodes transitoires de chauffage et refroidissement, si l'étude ne s'intéresse qu'aux cinétiques d'oxydation en conditions

isothermes, une correction de l'effet de la poussée d'Archimède peut être simplement effectuée en retranchant la différence de gain de masse au refroidissement, entre la fin du palier et le retour à la température ambiante (en supposant que l'oxydation est négligeable durant ce laps de temps). La Figure II.8 montre une courbe de prise de masse corrigée par cette méthode appelée méthode directe.

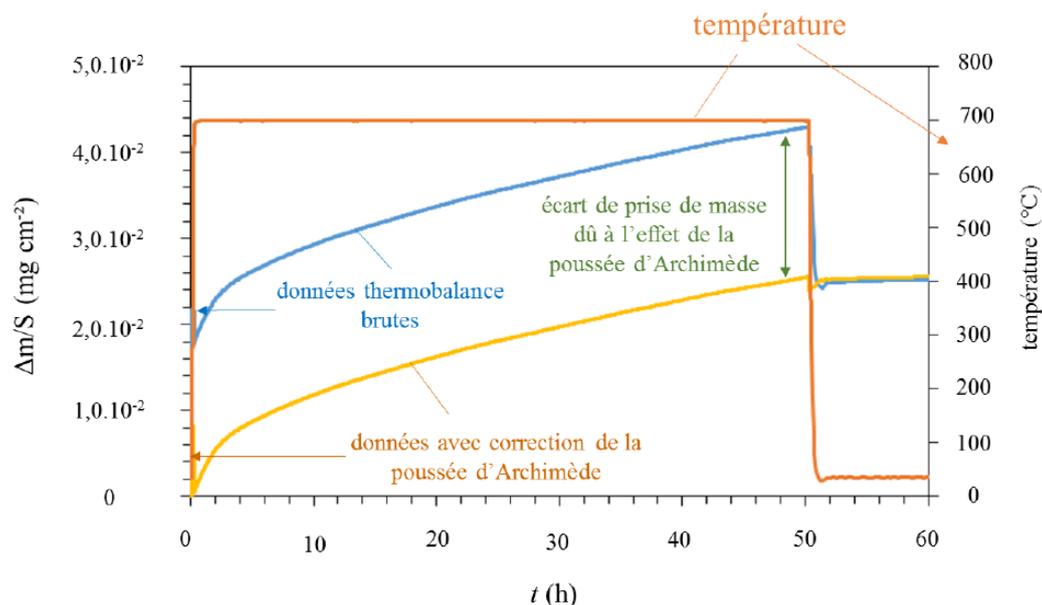


Figure II.8. Prises de masse, brute et corrigée par la méthode directe, de l'alliage Ni-30Cr oxydé 50 h à 700 °C. Figure reprise de la thèse de L. Bataillou [10].

Une méthode de correction indirecte a été proposée par Monceau et Poquillon [133] qui permet de corriger la poussée d'Archimède en fonction de la température. La relation entre les variations du gain de masse et de la température est :

$$\Delta m(T) - \Delta m(T_a) = - \frac{(V_{\text{éch}} - V_{\text{réf}})P_0 M_{\text{gaz}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) \quad (\text{II.1})$$

où  $\Delta m$  est le gain de masse en g,  $V_{\text{éch}}$  et  $V_{\text{réf}}$  les volumes des plaquettes respectivement de l'échantillon et de la référence en  $\text{m}^3$ ,  $P_0$  la pression atmosphérique en Pa,  $M_{\text{gaz}}$  la masse molaire du gaz circulant en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  et  $T_a$  respectivement la température et la température ambiante en K.

La prise de masse brute mesurée à la montée en température est due non seulement à la poussée d'Archimède mais aussi à l'oxydation de l'échantillon. En revanche, la prise de masse due à l'oxydation peut être négligée lors de la descente en température. L'ajustement de l'équation (II.1) pendant la descente en température permet d'obtenir les paramètres inconnus et ensuite de calculer la correction de prise de masse en fonction de la température. La Figure II.9 montre un exemple de cette méthode appelée correction indirecte.

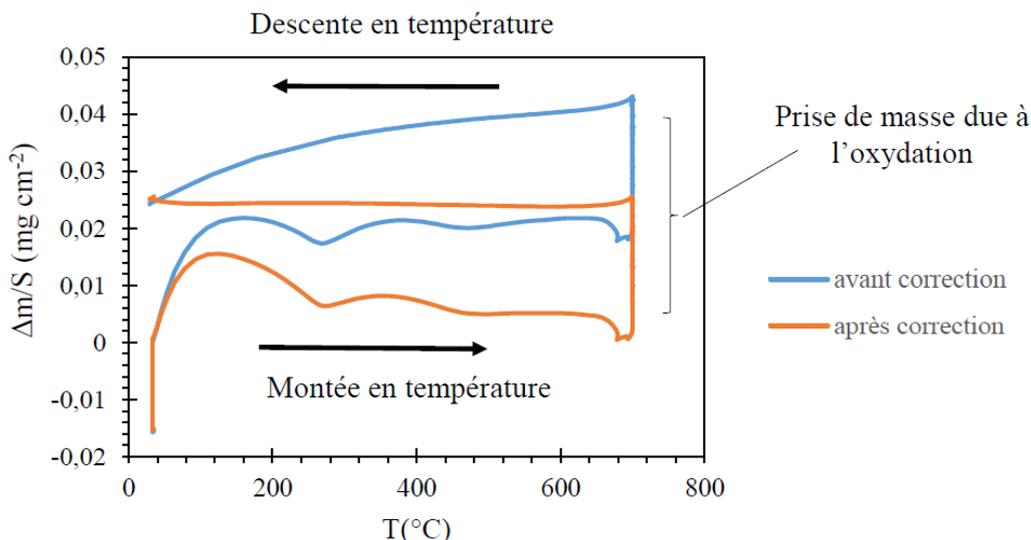


Figure II.9. Prises de masse, brute et corrigée par la méthode indirecte, de l'alliage Ni-30Cr oxydé 50 h à 700 °C. Figure reprise de la thèse de L. Bataillou [10].

Après la correction de la poussée d'Archimède, une constante parabolique  $k_p$  peut être déterminée si la prise de masse suit une loi parabolique (Chapitre I : 3.2.2). La méthode du  $k_p$  local [23] est appliquée dans cette thèse et son principe est montré dans la Figure II.10. Dans cette méthode, la loi complète est utilisée :

$$t = B_0 + B_1 \frac{\Delta m}{S} + \frac{\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2}{2k_p} \quad (\text{II.2})$$

où  $t$  est le temps d'oxydation en s,  $\frac{\Delta m}{A}$  le gain de masse spécifique en  $\text{g.cm}^{-2}$  et  $B_0$  et  $B_1$  les constantes liées à la limitation par la réaction et à l'épaisseur d'oxyde initiale.

Cette loi est ajustée pour obtenir la valeur de la constante parabolique ( $k_p$  local) dans une fenêtre translattée le long de la courbe de gain de masse en fonction du temps. La hauteur de la fenêtre est fixée. Plus la hauteur de fenêtre est grande, moins le  $k_p$  local fluctue mais plus d'informations en début et en fin d'oxydation sont perdues. Une évolution du  $k_p$  local au cours du temps est caractéristique d'un régime transitoire d'oxydation, alors qu'un  $k_p$  local peu évoluant est représentatif d'un régime stationnaire d'oxydation. Dans cette thèse, le  $k_p$  local a été calculé en utilisant un script développé par C. Desgranges sur Mathematica® et un autre script développé sur Scilab®.

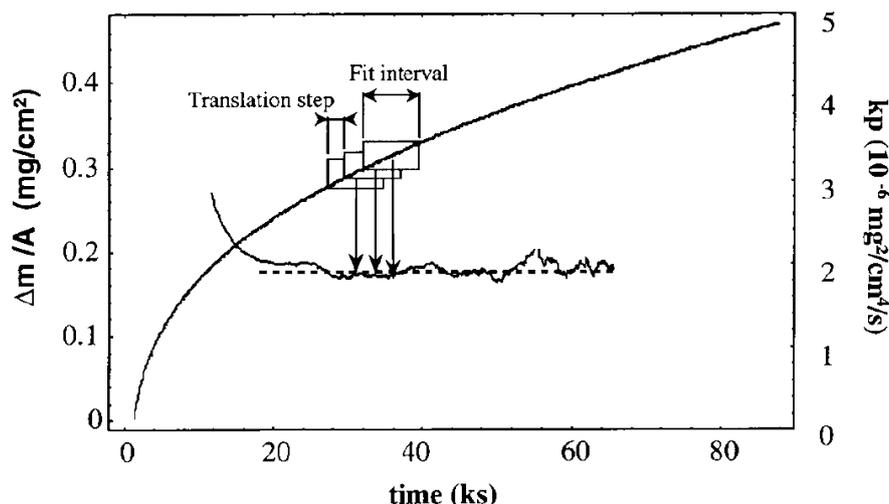


Figure II.10. Illustration de l'algorithme d'ajustement de la méthode de  $k_p$  local. La fenêtre d'ajustement est tradtée sur l'ensemble de la cinétique d'oxydation expérimentale. Figure reprise de l'article de Monceau et Pieraggi [23].

Une autre thermobalance de type mono-four a été utilisée dans cette thèse pour effectuer les essais d'oxydation avec les traceurs de  $^{18}\text{O}$ . La Figure II.11 montre un schéma de cette thermobalance. Pour les essais de traceurs, le gaz porteur est de l'Ar avec un débit de  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  qui passe par un filtre à oxygène. Le gaz auxiliaire est de l'Ar contenant 1 % de  $^{16}\text{O}_2$  ou  $^{18}\text{O}_2$  circule avec un débit de  $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La thermobalance est équipée de débitmètres massiques pour les gaz porteur et auxiliaire avant leur mélange, ce qui permet de gérer les mélanges et de contrôler la pression partielle d'oxygène.

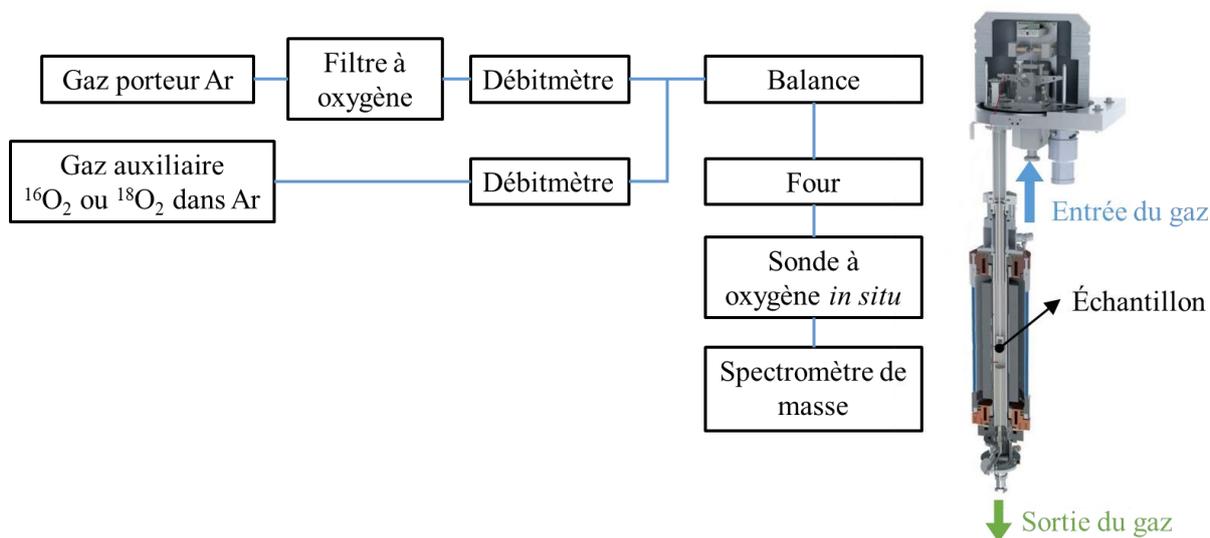


Figure II.11. Schéma d'une thermobalance mono-four.

Pour surveiller l'évolution de gaz après l'oxydation, les deux thermobalances peuvent éventuellement être équipées d'un spectromètre de masse et de sondes à oxygène. Le spectromètre de masse Pfeiffer Vacuum Omnistar<sup>®</sup> qui permet d'analyser la nature des gaz dans l'enceinte de la thermobalance est utilisé dans cette thèse. Les sondes à oxygène utilisées *ex situ* et *in situ* sont présentées dans ce qui suit.

Un analyseur d'oxygène Setnag Jok'air<sup>®</sup> associant une sonde à oxygène à référence solide Micropoas<sup>®</sup> et un système de chauffage autonome peut être éventuellement insérés à la sortie d'une thermobalance pour mesurer la pressions partielle d'oxygène *ex situ* au cours de l'oxydation.

Cette configuration *ex situ* à la sortie de la thermobalance peut causer un décalage temporel entre les signaux. Pour une thermobalance symétrique, le gaz analysé par la sonde *ex situ* est le gaz de sortie des deux fours dont les circuits se rejoignent pour être acheminés vers l'unique sortie de gaz. Ce gaz est donc constitué du mélange provenant des deux fours et la pression partielle d'oxygène du four de l'échantillon d'étude est moyennée avec celle de l'autre four. La pression partielle d'oxygène mesurée par la sonde dépend du débit de gaz analysé. La Figure II.12 montre que la pression partielle d'oxygène d'un gaz d'Ar mesurée est inversement proportionnelle au débit de gaz.

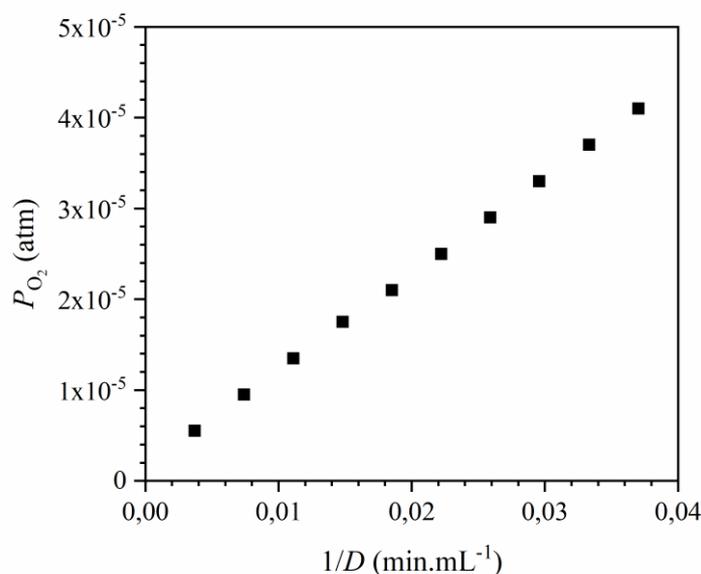


Figure II.12. Pression partielle d'oxygène *ex situ* mesurée en fonction du débit de gaz.

Une sonde à oxygène *in situ* peut éventuellement être insérée au sein du four de l'échantillon d'étude pour suivre la pression partielle d'oxygène proche de l'échantillon. La sonde est composée d'un électrolyte solide de zircone dopée à l'yttrium d'un côté en contact avec un milieu de référence (Pd/PdO ou Ir/IrO<sub>2</sub>) et de l'autre côté en contact avec le milieu gazeux à analyser. Le principe de fonctionnement des sondes à oxygène est basé sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes de Pt situées aux interfaces de la zircone. La Figure II.13 montre un schéma qui illustre le principe d'une sonde à oxygène avec une référence de Pd/PdO.

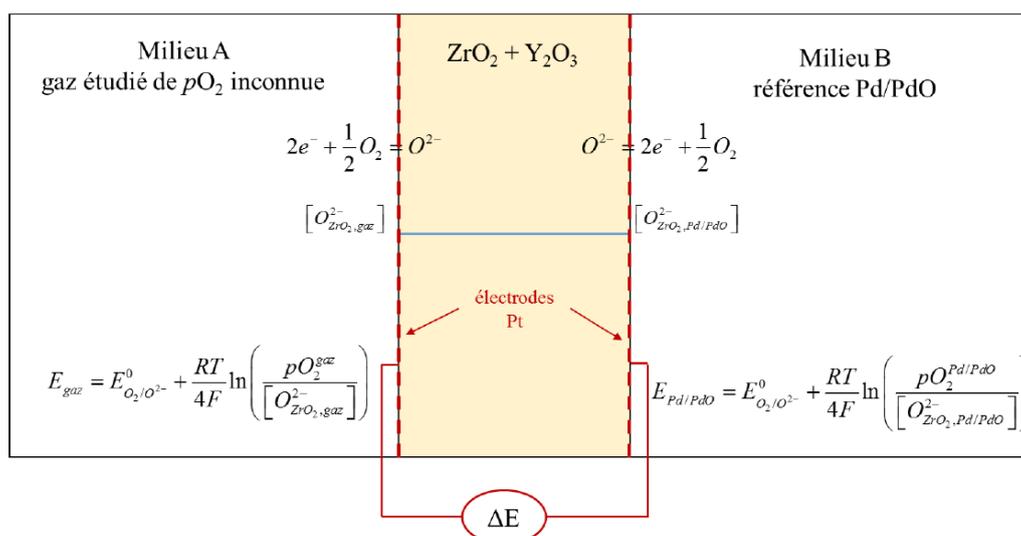


Figure II.13. Schéma du principe de la sonde à oxygène avec une référence de Pd/PdO. Figure reprise de la thèse de L. Bataillou [10].

L'yttrium agit comme un dopant dans la zircone et permet d'assurer une sursaturation en lacunes d'oxygène qui autorise la conduction ionique dans l'électrolyte solide lorsque la température est suffisamment élevée. Le milieu de référence est un couple métal/oxyde ayant une pression partielle d'oxygène fixée à l'équilibre à une température. Dans cette thèse, la référence est soit Pd/PdO pour une mesure entre 500 et 700 °C, soit Ir/IrO<sub>2</sub> pour une mesure entre 700 et 900 °C. Deux électrodes de platine sont positionnées aux deux interfaces de l'électrolyte pour la mesure de la différence de potentiel entre ces deux interfaces et d'après ce principe [10], la relation entre la différence de potentiel mesurée et la pression partielle d'oxygène peut s'écrire :

$$P_{O_2, \text{gaz}} = P_{O_2, \text{référence}} \cdot \exp\left(\frac{4F}{RT} \Delta\psi_{\text{gaz}}\right) \quad (\text{II.3})$$

où  $P_{O_2, \text{gaz}}$  et  $P_{O_2, \text{référence}}$  sont les pressions partielles d'oxygène en atm respectivement du gaz analysé et du milieu de référence,  $F$  la constante de Faraday qui vaut 96 485 C·mol<sup>-1</sup>,  $R$  la constante des gaz parfaits qui vaut 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,  $T$  la température en K et  $\Delta\psi_{\text{gaz}}$  la différence de potentiel mesurée en V entre les interfaces gaz/électrolyte et électrolyte/référence.

La pression partielle d'oxygène d'équilibre de la référence qui est un couple métal/oxyde peut être calculée à partir de l'enthalpie libre de l'oxyde selon la façon présentée dans le chapitre précédent (Chapitre I : 2.2). En théorie, une fois que la différence des potentiels aux interfaces gaz/électrolyte et électrolyte/référence est mesurée, la pression partielle d'oxygène du milieu gazeux peut être déterminée par l'équation (II.3). Cependant, la différence de potentiel mesurée expérimentalement peut être influencée par la résistance électrique du système électrochimique et de son appareil de mesure. Un étalonnage de la sonde est nécessaire afin de déterminer avec précision l'équivalence entre la différence de potentiel mesurée et la pression partielle d'oxygène du gaz analysé. Pour l'étalonnage, un gaz étalon dont la pression partielle d'oxygène est connue est analysé par la sonde pour différentes températures comprises dans la gamme de fonctionnement de la sonde. La différence de potentiel mesurée avec le gaz étalon varie avec la température selon :

$$\Delta\psi_{\text{étalon}} = aT + b \quad (\text{II.4})$$

où  $\Delta\psi_{\text{étalon}}$  est la différence de potentiel mesurée en V pour le gaz étalon,  $a$  et  $b$  les paramètres à déterminer pendant l'étalonnage en  $\text{V.K}^{-1}$  et en V, respectivement.

La Figure II.14 montre les étalonnages des sondes d'oxygène à références Pd/PdO et Ir/IrO<sub>2</sub> et les paramètres  $a$  et  $b$  de l'équation (II.4) déterminés avec de l'air synthétique ( $P_{\text{O}_2, \text{étalon}} = 0,21$  atm) comme gaz étalon. Avec ces données et d'après l'équation (II.3), la pression partielle d'oxygène pour un gaz analysé peut être calculée à partir de la différence de potentiel mesurée expérimentalement :

$$P_{\text{O}_2, \text{gaz}} = P_{\text{O}_2, \text{étalon}} \cdot \exp \left[ \frac{4F}{RT} (\Delta\psi_{\text{gaz}} - aT + b) \right]. \quad (\text{II.5})$$

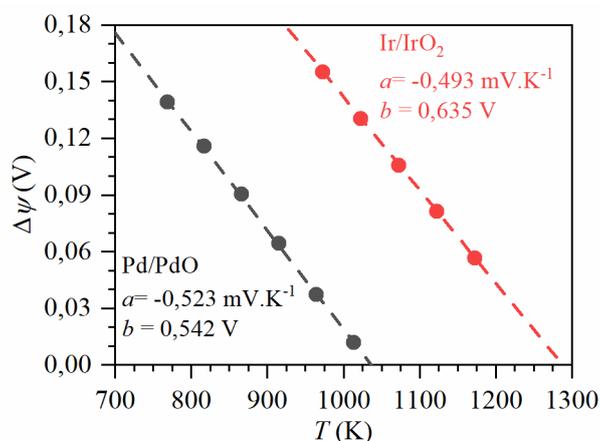


Figure II.14. Étalonnage des sondes d'oxygène à référence Pd/PdO (en noir) et à référence Ir/IrO<sub>2</sub> (en rouge).

## 2.2. Oxydation en ampoule scellée

L'oxydation en ampoule scellée (« Rhines pack » [134] en anglais) consiste à oxyder un échantillon inséré dans un tube de quartz scellé sous une atmosphère contrôlée par un mélange tampon constitué d'un couple de poudres réducteur/oxydant, sans contact direct entre le mélange tampon et l'échantillon. En effet, la réaction d'oxydo-réduction des poudres à haute température est supposée beaucoup plus rapide que l'oxydation, en fixant la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de l'ampoule scellée à celle de l'équilibre thermodynamique de cette réaction d'oxydo-réduction. Le transport d'oxygène du côté du mélange tampon au côté de l'échantillon est supposée infiniment rapide. Au cours de l'oxydation de l'échantillon, l'oxygène est continuellement fourni par réduction de l'oxydant du couple. La pression partielle d'oxygène à l'équilibre peut être obtenue par un diagramme d'Ellingham dont la méthode de calcul est présentée dans le chapitre précédent (Chapitre I : 2.2).

La Figure II.15 montre un montage qui illustre le principe [135]. Dans ce type de montage compact, l'échantillon et les poudres sont placés dans des creusets séparés et chauffés en même temps dans un même four. La température de l'équilibre thermodynamique du tampon est donc fixée par la température d'oxydation de l'échantillon à étudier et la pression partielle d'oxygène est limitée par le choix du tampon.

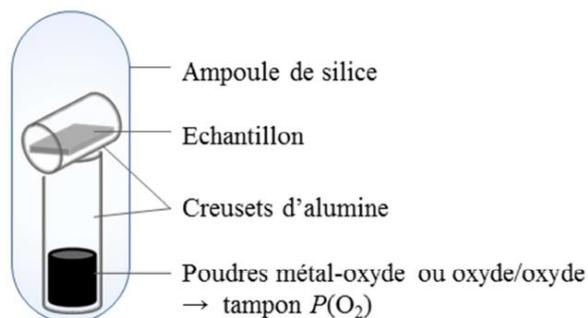


Figure II.15. Schéma du montage pour l'oxydation en ampoule scellée dans un four. Figure reprise de la thèse de E. Schmucker [135].

Pour avoir plus de choix sur la pression partielle d'oxygène et piloter séparément la pression partielle en oxygène et la température de l'essai d'oxydation, l'échantillon et le couple tampon peuvent être placés dans deux fours séparés [136]. La température du four pour chauffer l'échantillon est maintenue à la température d'oxydation à étudier, et la température du four pour chauffer le tampon peut être ajustée selon la nature des poudres mélangées pour atteindre la pression partielle d'oxygène désirée. Comme le transport d'oxygène entre les deux côtés est supposée infiniment rapide, la pression partielle d'oxygène s'égalise partout malgré le gradient thermique entre les deux fours.

Le concept de l'ampoule scellée dans deux fours est adopté dans cette thèse. Des fours tubulaires de 1 cm de diamètre interne et de 15 cm de longueur ouverts aux deux extrémités sont utilisés. En supposant que le flux thermique fourni par effet Joule à partir de la résistance d'un four est constant suivant le côté long en régime stationnaire, d'après la loi de transfert thermique [137], le profil de température est une courbe parabolique :

$$T = T_m - A(x - x_m)^2 \quad (\text{II.6})$$

où  $T_m$  est la température maximale en K,  $x_m$  l'abscisse en cm où la température est maximale et  $A$  un coefficient lié au flux thermique et à la résistance thermique.

Les profils de température dans les fours tubulaires sont mesurés par un thermocouple mis dans un doigt de gant en quartz contenant de l'air pour simuler une ampoule d'un essai d'oxydation. Les profils mesurés sont de forme paraboliques. Par contre, les profils mesurés ne sont pas identiques pour un même four si le thermocouple n'est pas introduit par la même extrémité du four. La Figure II.16 montre une illustration de cet artéfact qui est probablement dû à la conduction thermique au sein du thermocouple. En effet, le profil de température dans le four devrait être symétrique et le sommet du profil devrait être au centre du four dans le cas idéal. Pour mesurer la température à la position  $x$ , 4 cm par exemple, si le thermocouple est inséré à l'extrémité la moins proche de  $x$  (mesure 2 en rouge), le milieu du thermocouple qui se situe au centre du four serait plus chaud que le bout du thermocouple où la température est mesurée et induirait une augmentation de température par conduction thermique. Pour éliminer cet artéfact, deux profils mesurés à 700 °C en introduisant le thermocouple à partir de chaque extrémité sont moyennés et le profil final symétrique présente un maximum au centre du four. D'après ce profil, la zone isotherme, où l'écart entre la température mesurée et la température ciblée est de moins de 5 °C, est d'environ  $\pm 1,5$  cm.

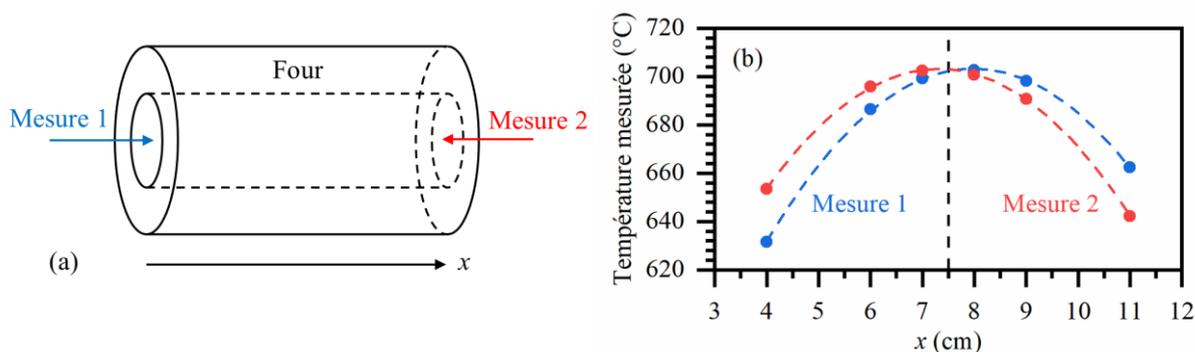


Figure II.16. (a) Configuration des mesures et (b) profil de température d'un des deux fours tubulaires utilisés. Le centre du four à 7,5 cm est marqué par la ligne verticale pointillée.

Dans le dispositif avec deux fours, pour éviter l'influence du flux thermique d'un four sur le profil de température de l'autre four, les deux fours sont éloignés d'environ 3 cm.

La Figure II.17 montre un schéma du dispositif. Le mélange de poudres tampon est étalé dans une zone de 3 cm de long et positionné au centre d'un four (four 1 sur la Figure II.17) et l'échantillon ayant une longueur inférieure à 3 cm est placé au centre de l'autre four (four 2 sur la Figure II.17). Le tampon et l'échantillon sont séparés par un fritté de quartz poreux qui permet la circulation de du gaz mais pas de la poudre.

La plupart des ampoules sont scellées pendant un tirage au vide primaire (moins de 0,1 atm) à la température ambiante. Pour améliorer la pureté de l'atmosphère d'oxydation pour les essais d'oxydation avec les traceurs isotopiques, l'ampoule est remplie d'argon et scellée à une pression totale entre 0,2 et 0,3 atm de Ar à la température ambiante pour que la pression totale à 800 et 900 °C soit environ à 1 atm.

Au cours des essais, des thermocouples insérés entre l'ampoule et le four, au centre des fours permettent un suivi en température. Une goutte de liquide, certainement de l'eau condensée est quasiment systématiquement observée sur la paroi interne de l'ampoule entre les deux fours, dans la zone non chauffée avec une température supérieure à 100°C (et une pression interne inférieure à 1 atm). Cela peut être dû à l'absorption de vapeur d'eau par la paroi de l'ampoule. Cette observation nécessiterait d'être approfondie, ce qui n'a pas été fait dans le cadre de ce travail.

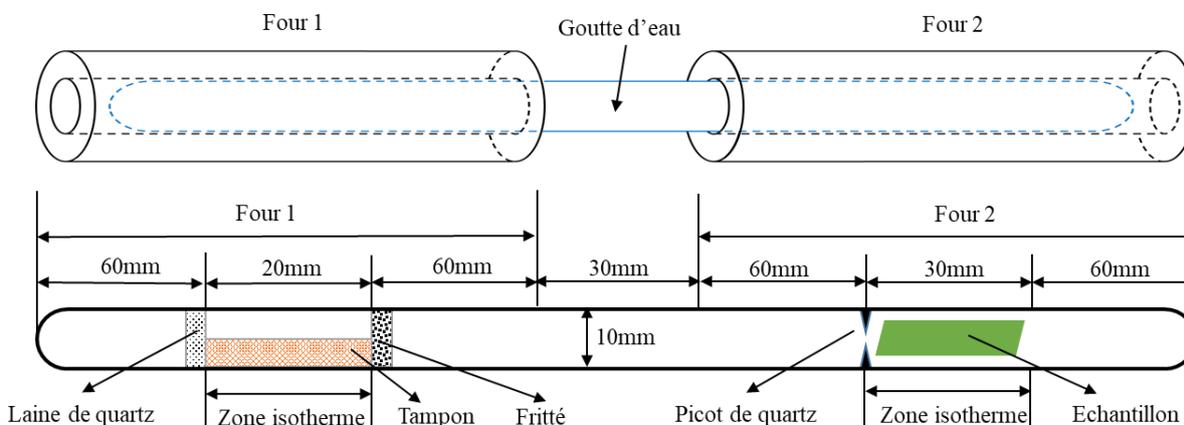


Figure II.17. Montage du dispositif d'oxydations en ampoule scellée.

Comme aucune sonde à oxygène n'a pu être introduite dans le dispositif pour vérifier que la pression partielle en oxygène délivrée par le couple tampon était bien celle attendue, des tests

préliminaires sont effectués avant les essais d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr. Le Tableau II.2 résume les conditions expérimentales de ces tests préliminaires. Des pastilles de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et des poudres de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sont utilisées comme échantillons à oxyder. Le mélange tampon  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  est utilisé pour fixer la pression partielle d'oxygène en pilotant la température du four 1 (Figure II.17). Les températures des fours sont choisies de sorte que la pression partielle d'oxygène fixée par le tampon soit inférieure aux pressions partielles d'oxygène nécessaires aux oxydations des échantillons pour le premier test. Les échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ne doivent pas s'oxyder. Pour le deuxième test, le but au contraire est d'oxyder les échantillons et la température du four tampon est choisie de sorte à oxyder les deux échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Les valeurs des pressions partielles d'oxygène sont résumées dans le Tableau II.2. La Figure II.18 montre les diffractogrammes DRX des échantillons après les tests 1 et 2. Les natures des échantillons ne sont pas changées après le premier essai mais les échantillons sont partiellement oxydés en  $\text{CuO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dans le deuxième essai. Ces tests préliminaires permettent de valider le dispositif de contrôle de la pression partielle d'oxygène.

Tableau II.2. Conditions expérimentales de validation du pilotage de la pression partielle en oxygène en ampoule scellée.

	Test 1	Test 2
Température du four tampon	704 °C	903 °C
$P_{\text{O}_2}$ à l'équilibre thermodynamique du mélange tampon	$2 \times 10^{-5}$ atm	$6 \times 10^{-3}$ atm
Température du four échantillon	744 °C	597 °C
$P_{\text{O}_2}$ nécessaire à l'oxydation de $\text{Cu}_2\text{O}$	$7 \times 10^{-5}$ atm	$3 \times 10^{-7}$ atm
$P_{\text{O}_2}$ nécessaire à l'oxydation de $\text{Mn}_3\text{O}_4$	$6 \times 10^{-2}$ atm	$8 \times 10^{-4}$ atm
Durée du test	25 h	74 h
Phases dans le four échantillon après test	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ et $\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$

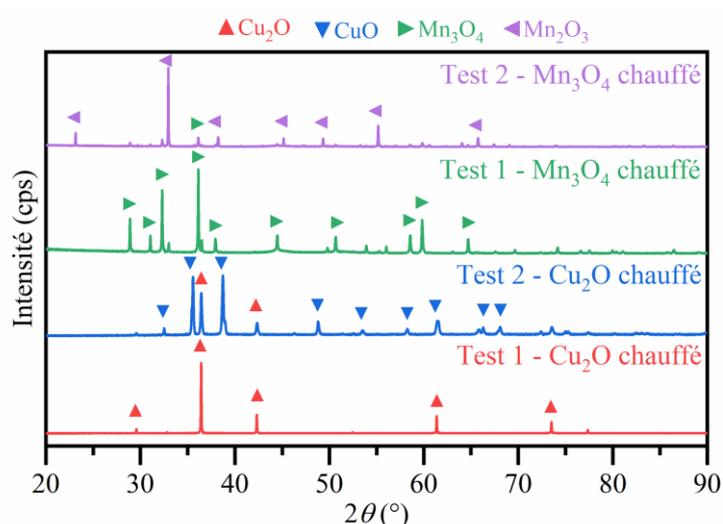


Figure II.18. Diffractogrammes DRX (a) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et (b) de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  après les tests 1 et 2.

### 3. Techniques de caractérisations

Plusieurs techniques de caractérisation et d'analyse sont utilisées dans cette thèse. Elles sont listées ci-dessous :

- les caractérisations DRX en mode Bragg-Brentano et en faible incidence pour la détermination des phases cristallines ont été effectuées sur un appareil BRUKER D8-ADVANCE au Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS) du CEA Saclay ;
- les observations au MEB ont été réalisées au Service d'études de la Corrosion du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME) du CEA Saclay sur un MEB LEO VP1450 et un MEB ZEISS Ultra 55 Zeiss équipé d'un canon à effet de champ et d'un système de microanalyse par EDX de marque BRUKER ;
- les observations au MET et au STEM pour la microstructure des échantillons ont été effectuées sur un MET-FEG Jeol 2100F sur la plateforme technologique du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) de l'université Grenoble-Alpes et sur un MET FEI Tecnai Osiris chez la société SERMA Technologie. Ces deux appareils ont été aussi utilisés pour les caractérisations par cartographie automatisée d'orientation cristallographique et de phase (ASTAR) et par EDX, respectivement. Les lames minces ont été préparées par sonde ionique focalisée (FIB) soit chez SERMA Technologie, soit au CMTC de l'université Grenoble Alpes ;
- les caractérisations par photoélectrochimie (PEC) pour la détermination des propriétés semi-conductrices de couches d'oxyde ont été effectuées au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) de l'université Grenoble Alpes ;
- les caractérisations par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) en modes conventionnel et « checkerboard » (CKB) pour étudier la diffusion des éléments isotopiques ont été effectuées sur un appareil IMS 7f CAMECA® au Groupe d'Étude de la Matière Condensée (GEMaC) de l'université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines ;
- les caractérisations par spectrométrie de masse à ionisation secondaire à l'échelle nanométrique (nanoSIMS) pour étudier la diffusion des éléments isotopiques ont été effectuées sur un appareil nanoSIMS N50 CAMECA® à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) du Muséum National d'Histoire Naturelle ;
- les caractérisations ICP-OES pour déterminer la composition chimique du métal ont été effectuées au SEARS du CEA Saclay sur un appareil Perkin Elmer - Optima 8300Vd.

Parmi ces techniques de caractérisation, certaines (MET-ASTAR, PEC, SIMS-CKB et nanoSIMS) qui sont importantes pour cette étude mais moins connues que les autres sont présentées par la suite.

#### 3.1. Cartographie automatisée d'orientation cristallographique et de phase

La cartographie automatisée d'orientation cristallographique et de phase est une technique récente spécifiquement développée par Rauch et Véron [138]. Le système ASTAR® commercialisé par NanoMEGAS® est utilisé dans cette thèse pour cartographier l'orientation

crystalline de l'échantillon avec une résolution nanométrique par acquisition et indexation de clichés de diffraction dans un MET Jeol 2100F à émission de champ.

Lorsqu'un faisceau monochromatique d'électrons traverse une zone sur un échantillon sous forme de lame fine, un faisceau diffracté est généré avec un angle qui dépend du plan atomique du matériau dans la zone. La Figure II.19 montre ce phénomène de diffraction avec les faisceaux diffractés et transmis qui sont focalisés (Figure II.19.a). Le cliché de diffraction (Figure II.19.b) et l'image (Figure II.19.c) qui correspondent à la zone observée peuvent être capturés respectivement dans le plan de diffraction et dans le plan image.

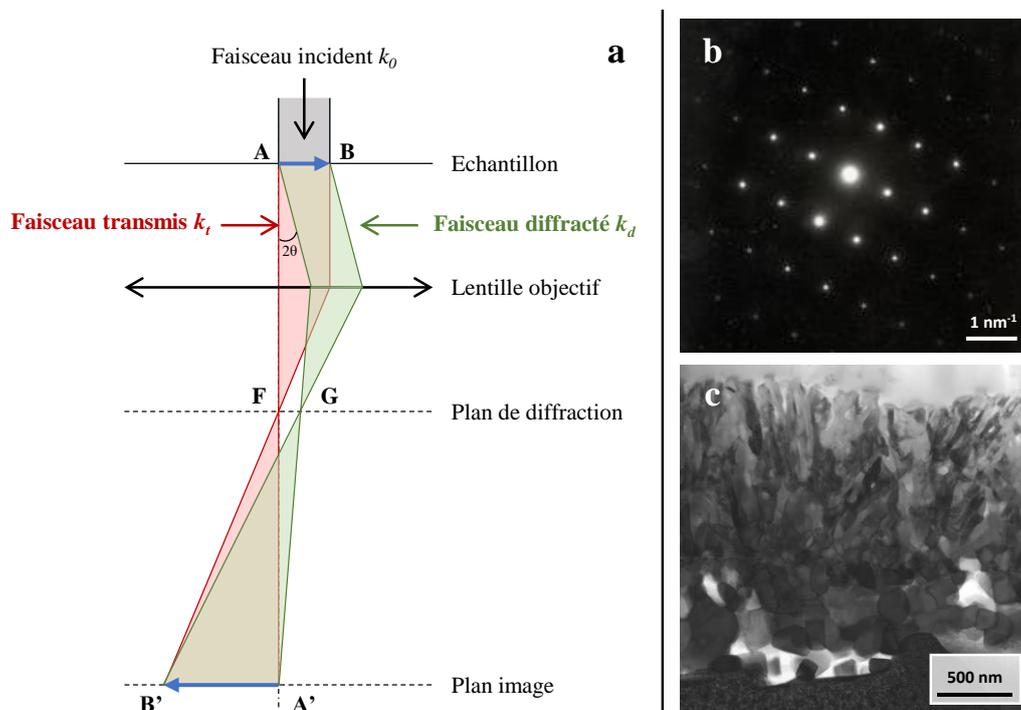


Figure II.19. (a) Représentation schématique du phénomène de diffraction dans un microscope électronique en transmission et formation du (b) cliché de diffraction (c) image de l'échantillon. Figure reprise de la thèse de Y. Parsa [43].

Dans la pratique, les clichés de diffraction directement obtenus s'éloignent des conditions idéales pour l'exploitation quantitative. La technique de précession du faisceau d'électrons dans laquelle le faisceau incident est incliné par rapport à la normale et tourne à une fréquence contrôlée est utilisée dans ASTAR pour améliorer la qualité des clichés de diffraction. La Figure II.20 montre un cliché de diffraction pris avec la précession pour une qualité améliorée (Figure II.20.b) par rapport au cliché pris sans la précession (Figure II.20.a).

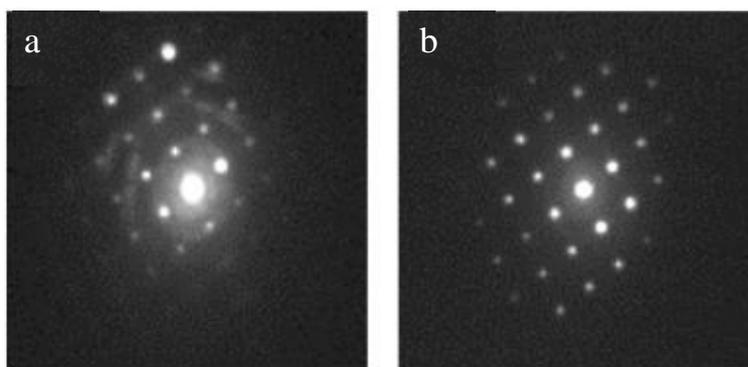


Figure II.20 : Cliché de diffraction d'un cristal de Si (a) sans précession et (b) avec précession. Figure reprise de la thèse de Valery [139].

Le faisceau d'électrons focalisé sous la forme d'un spot de 1 à 2 nm de diamètre est déplacé le long d'une zone d'intérêt avec un pas fixe minimum de 2 nm [138] pour enregistrer les clichés de diffraction en utilisant la précession du faisceau d'électrons. La Figure II.21 montre cette procédure. Un set de clichés de diffraction, dont chaque cliché correspond à un point dans la zone d'intérêt est obtenu (Figure II.21.b).

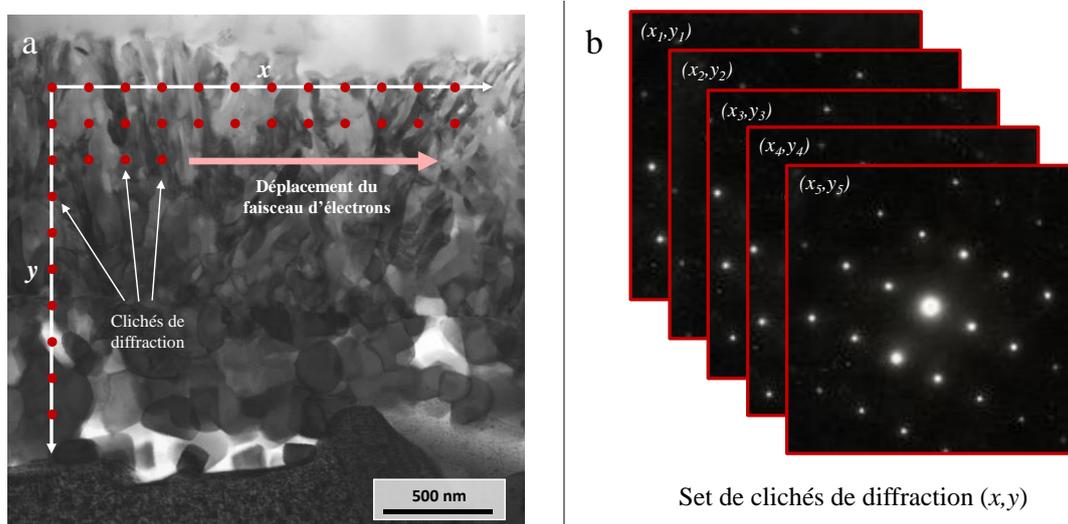


Figure II.21 : Représentation schématique du principe de la technique ASTAR (a) stratégie de balayage du faisceau d'électrons (b) obtention d'un set de clichés de diffraction. Figure reprise de la thèse de Y. Parsa [43].

Les clichés de diffraction obtenus sont ensuite comparés à un set de clichés de diffraction simulés pour de nombreuses orientations différentes à partir des données cristallographiques des phases qui doivent être connues en amont. Cette comparaison permet d'identifier la correspondance de la phase et l'orientation associée. Deux paramètres permettent de qualifier cette comparaison : l'indice, qui décrit la correspondance entre le diffractogramme enregistré et simulé et la fiabilité, qui décrit le rapport des indices des deux meilleures solutions. Un indice et une fiabilité élevés indiquent une bonne identification.

Ainsi, les cartographies des phases et des orientations à une échelle nanométrique peuvent être construites en rassemblant la phase et l'orientation identifiées pour chaque cliché de diffraction enregistré. La Figure II.22 montre un exemple de ces cartographies.

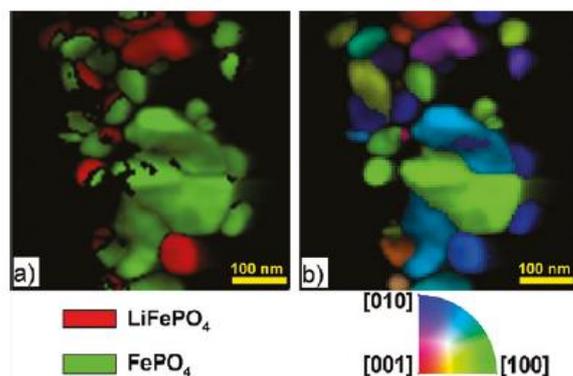


Figure II.22 : Caractérisation ASTAR d'un composant  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  : cartographies (a) de phases (b) d'orientation. Figure reprise de l'article de Brunetti *et al.* [140].

### 3.2. Photoélectrochimie

La photoélectrochimie est une technique qui permet de déterminer les propriétés semi-conductrices d'un matériau sous forme d'une couche mince à l'aide de l'effet photoélectrique [112]. La Figure II.23 montre le montage de PEC basé sur un montage potentiostatique à trois électrodes. La couche d'oxyde semi-conductrice joue le rôle de l'électrode de travail, la contre électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux (ESM). Le potentiel de ESM par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) est 0,650 V ( $0 \text{ V/ESM} = 0,650 \text{ V/ESH}$ ). Ces trois électrodes pilotées par un potentiostat sont placées dans une cellule en quartz. L'électrolyte est une solution aqueuse de sulfate de sodium ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ ). Sous illumination, un photocourant est généré par photo-absorption. Le principe de la photoélectrochimie est de mesurer ce dernier. Il est présenté dans la suite de ce chapitre.

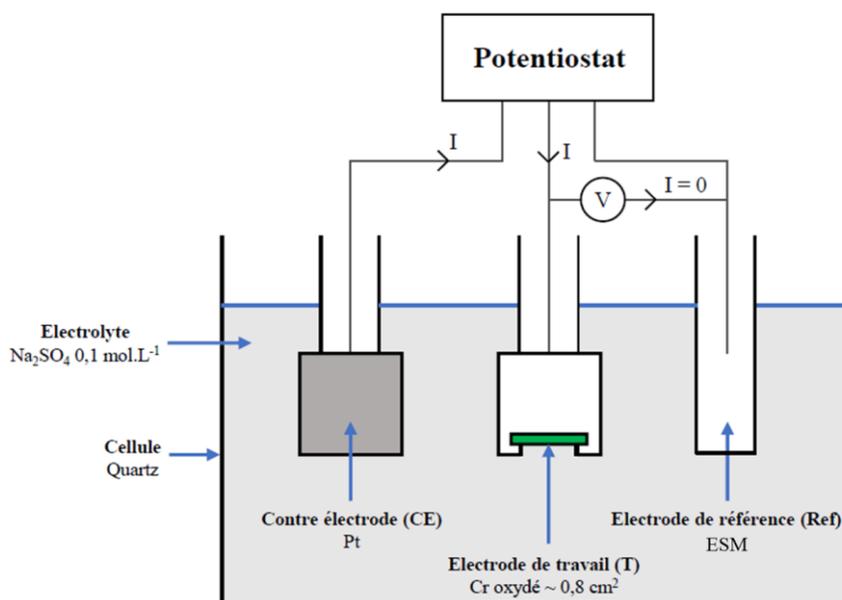


Figure II.23. Représentation schématique de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée dans le montage de photoélectrochimie. Figure reprise de la thèse de Y. Parsa [43].

Lorsqu'un semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, si leurs niveaux de Fermi ne sont pas égaux, un transfert de charge à proximité de l'interface aura lieu [141]. Nous

considérons principalement le cas où une région de charge d'espace proche de l'interface se forme dans ce semi-conducteur par appauvrissement en porteurs de charge.

Les relations (II.7) et (II.8) décrivent la dépendance de la profondeur de la région de charge d'espace avec la valeur du potentiel imposé [141] :

$$\text{pour le type } n : \quad W \propto \sqrt{V - V_{bp,n}} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{pour le type } p : \quad W \propto \sqrt{V_{bp,p} - V} \quad (\text{II.8})$$

où  $W$  est la profondeur de la région de charge d'espace en cm,  $V$  le potentiel imposé en V et  $V_{bp}$  le potentiel de bande plate en V.

Dans le cas de bande plate où le potentiel appliqué s'égale au potentiel de bande plate, les niveaux de Fermi sont égaux et il n'y a plus de région de charge d'espace. Si le potentiel appliqué dépasse la valeur de bande plate ( $V < V_{bp,n}$  pour le type  $n$  et  $V > V_{bp,p}$  pour le type  $p$ ), alors le semi-conducteur est en enrichissement. L'enrichissement en porteurs de charges du semi-conducteur entraîne une conductivité élevée et donc un courant électrochimique élevé. Pour une couche d'oxyde formée sur un alliage en tant de l'électrode de travail, le potentiel appliqué est limité dans une gamme pour que l'intensité du courant électrochimique soit inférieure à 100 nA. Sinon, il risque d'entraîner une oxydation ou une réduction sur le matériau d'électrode de travail.

Lorsqu'un semiconducteur est illuminé par un faisceau monochromatique de lumière d'énergie supérieure à sa largeur de bande interdite, des électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence. Un photocourant sera généré par ce phénomène de photo-absorption, en parallèle du courant électrochimique dans un circuit fermé.

Dans le cas où le semiconducteur est en enrichissement, c'est-à-dire riche en porteur de charge majoritaire, les sites disponibles pour l'excitation d'électrons seront limités et le photocourant associé à la photogénération de paires électrons-trous sera faible. En conséquence, l'état d'enrichissement qui entraîne un fort courant électrochimique et un faible photocourant n'est pas approprié pour la mesure PEC.

En cas d'appauvrissement, les paires électrons-trous photogénérées dans la région de charge d'espace sont séparées immédiatement par le champ électrique généré par la déplétion de porteurs de charge. Gärtner [142] et Butler [143] ont proposé un modèle pour exprimer le photocourant. Dans leur modèle idéal, l'intensité du photocourant total normalisée au flux de photons  $I_{ph}$  en A est :

$$|I_{ph}| \propto aW \quad (\text{II.9})$$

où  $a$  est le coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$ .

Or, quand l'énergie des photons incidents est proche de la largeur de la bande interdite, le coefficient d'absorption d'un semiconducteur est :

$$a \propto \frac{(E - E_g)^n}{E} \quad (\text{II.10})$$

où  $E$  est l'énergie des photons incidents en eV,  $E_g$  la largeur de la bande interdite en eV et  $n$  le facteur qui dépend du mode de la transition d'électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Avec un potentiel imposé fixé et une énergie de photons incidents qui varie, la transformation linéaire des équations (II.9) et (II.10) donnée par

$$(|I_{ph}|E)^{\frac{1}{n}} \propto (E - E_g) \quad (II.11)$$

peut être utilisée pour déterminer la largeur de la bande interdite du semi-conducteur. Avec une énergie des photons incidents fixée, la semiconduction peut être déterminée par les relations suivantes déduites des équations de (II.7) à (II.9) :

pour le type  $n$  :  $|I_{ph}| \propto \sqrt{V - V_{bp,n}}$  (II.12)

pour le type  $p$  :  $|I_{ph}| \propto \sqrt{V_{bp,p} - V}$  (II.13)

La Figure II.24 montre les allures schématiques typiques des courbes de photocourant en fonction du potentiel imposé. La Figure II.24.a et la Figure II.24.c sont les signatures typiques des semi-conducteurs de type  $n$  et de type  $p$ , qui correspondent aux équations (II.12) et (II.13), respectivement. L'allure sous forme de « V » dans la Figure II.24.b avec un minimum nul du photocourant présente un caractère de type isolant à cause de la faible conductivité. L'allure en forme de « V » avec un minimum du photocourant qui ne s'annule pas peut être observée et cela indique éventuellement un matériau contenant à la fois des composantes de type  $n$  et de type  $p$  [43].

Dans la pratique, le photocourant mesuré par la technique de la détection synchrone s'exprime sous forme d'un module composé de l'intensité du courant en valeur absolue et de l'angle de déphasage par rapport au signal lumineux. Ce dernier donne une indication sur le signe du photocourant : les angles de déphasage proches de  $0^\circ$  et de  $180^\circ$  correspondent respectivement des semi-conducteurs de type  $n$  et de type  $p$ .

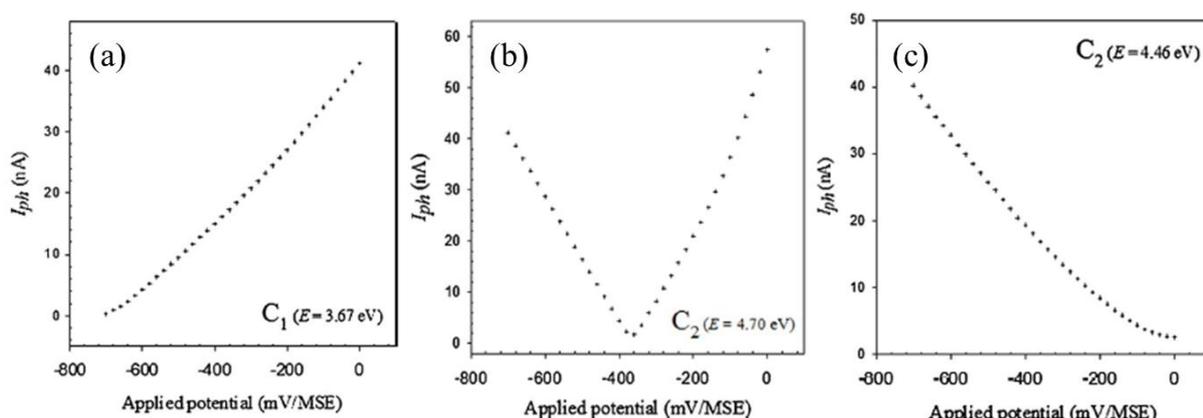


Figure II.24 : Représentation schématique de courbes en potentiels de semi-conducteur (a) de type  $n$ , (b) de type isolant et (c) de type  $p$ . Figure reprise de l'article de Latu-Romain *et al.* [97].

### 3.3. Spectrométrie de masse des ions secondaires

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de surfaces qui utilise l'interaction de la surface d'échantillon avec un faisceau d'ions primaires (souvent  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{O}^-$ ) [144]. La Figure II.25 montre le principe du SIMS utilisé dans cette étude. Des atomes de l'extrême surface de la zone bombardée sont pulvérisés sous forme d'ions secondaires et accélérés par un champ électromagnétique. La Figure II.26 montre une illustration schématique de la formation des ions secondaires. Dans un SIMS, les ions secondaires pulvérisés sont filtrés par des diaphragmes électromagnétiques et ensuite analysés dans un spectromètre de masse (Figure II.25).

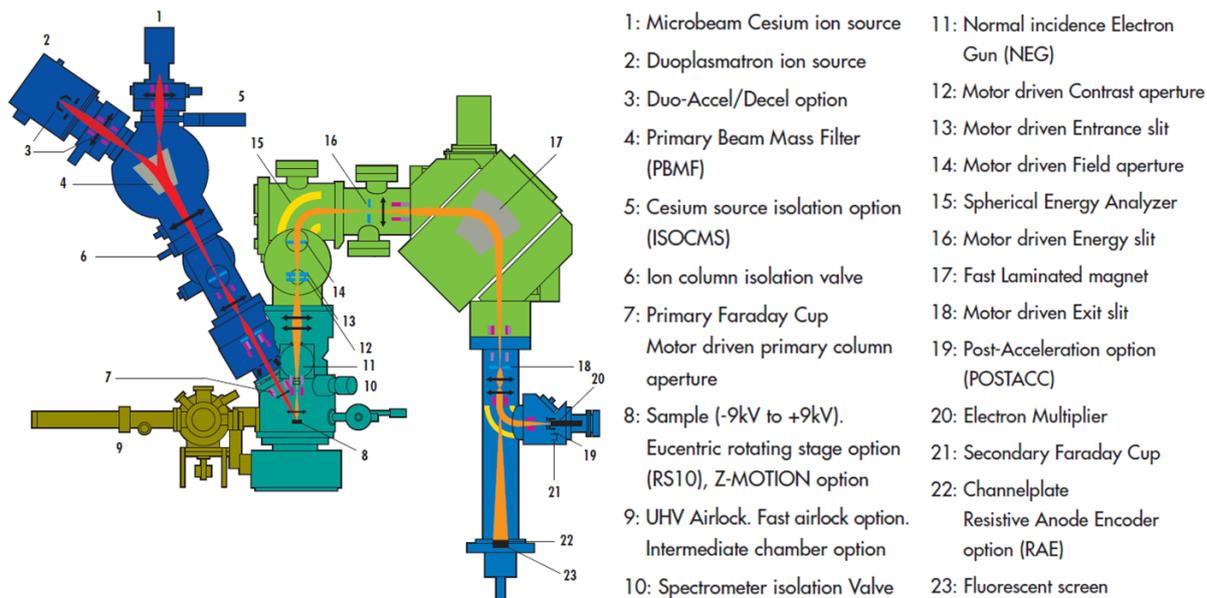


Figure II.25. Schéma de principe d'un SIMS. Figure reprise de la brochure de CAMECA [145].

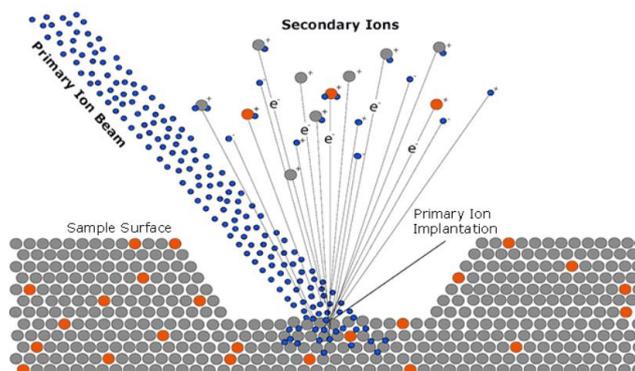


Figure II.26. Illustration schématique de la formation des ions secondaires par bombardement ionique. Figure reprise du site CAMECA [146].

La Figure II.27 montre le fonctionnement d'une analyse SIMS en mode conventionnel. Elle schématise le cratère, zone abrasée par le faisceau d'ions primaires, et la zone délimitée par le diaphragme de laquelle proviennent les ions secondaires analysés. Cette configuration permet d'éviter l'effet de bords du cratère. L'intensité des signaux reçus par le détecteur permet d'analyser une variation de composition chimique en profondeur traduite à partir du temps d'abrasion. Les profils peuvent éventuellement s'exprimer en fonction de la profondeur si la vitesse d'abrasion du matériau dans le cratère est connue.

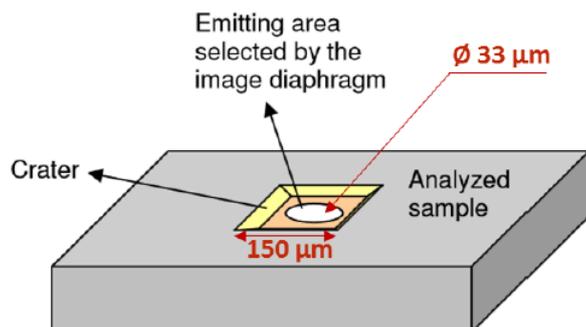


Figure II.27. Mesure SIMS en mode conventionnel. Figure reprise de la thèse de J. Nguejio Nguimatsia [147].

Les informations récupérées à un instant donné viennent des atomes pulvérisés en surface. Pour une surface analysée rugueuse, les informations moyennées seront perturbées. L'acquisition en mode « Checkerboard » (CKB) peut améliorer la qualité d'analyse dans ce cas-là. Dans ce mode, la sonde balaie la zone à analyser comme en MEB et le système collecte les ions secondaires à chaque instant d'abrasion pour reconstruire des images ioniques du cratère [148]. La Figure II.28 montre un exemple d'une analyse SIMS en mode CKB sur une surface de nickel avec un dépôt de Cr. Un endroit ayant un signal très élevé au milieu du cratère est observé. Ceci n'est pas lié à la diffusion de Cr dans le nickel, mais plutôt lié à la rugosité à cause de l'existence d'un grain de Cr d'après les images MEB. Les profils en profondeur peuvent être extraits dans les endroits contournant ce défaut pour améliorer la précision des profils.

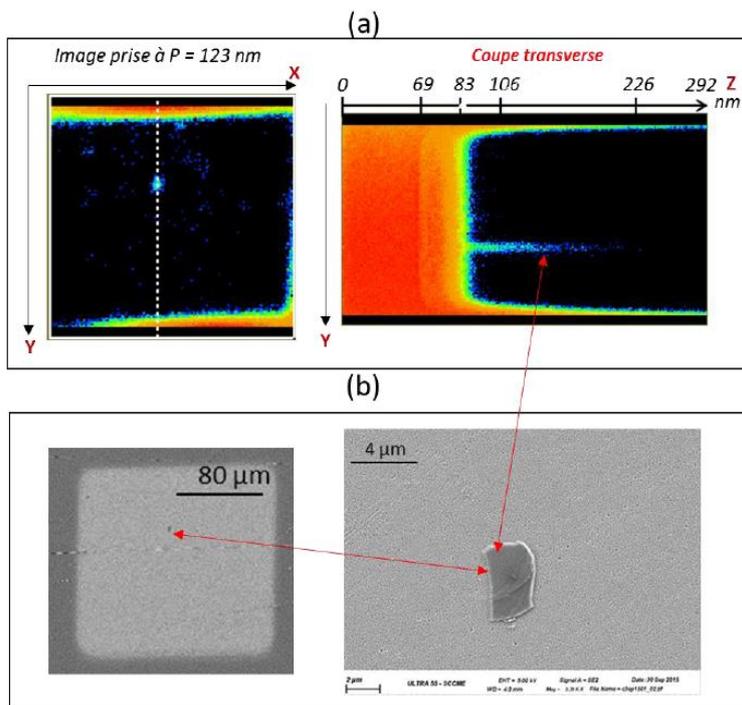


Figure II.28. (a) Image ionique du chrome, accompagné de la vue en coupe transverse réalisée le long d'un grain de Cr et (b) images MEB du fond de cratère montrant ce grain et la zone de surintensité en chrome. Figure reprise de la thèse de J. Nguejio Nguimatsia [147].

Pour avoir une résolution latérale encore meilleure en imagerie, l'analyse peut être effectuée avec un spectromètre de masse à l'échelle nanométrique (nanoSIMS). Le fonctionnement du nanoSIMS est similaire à celui d'un SIMS conventionnel, excepté qu'une configuration de

lentille coaxiale pour les faisceaux primaire et secondaire est appliquée dans un nanoSIMS pour que les faisceaux soient perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Cette géométrie permet de réduire considérablement la distance focale donc le diamètre de la sonde à la surface de l'échantillon (50 nm pour la source de césium et 150 nm pour la source d'oxygène [149]). À l'aide de la sonde de petite taille, des cartographies avec une résolution nanométrique peuvent être obtenues dans un nanoSIMS.

## 4. Technique de simulation

La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée dans cette thèse afin de déterminer les défauts prédominants dans l'oxyde. Dans cette partie, nous expliquerons les principes des calculs DFT.

Les calculs DFT qui font partie des simulations atomistiques dans le cadre quantique, partent de l'équation de Schrödinger du système simulé qui contient les noyaux d'atomes et les électrons.

D'après l'approximation de Born-Oppenheimer qui part du principe que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux des atomes, le problème peut être divisé en deux parties : les noyaux des atomes d'une part, et le comportement des électrons dans le champ externe fixé par les noyaux d'autre part.

Dans la DFT basée sur les théorèmes de Kohn-Hohenberg [58], l'énergie totale des électrons est mise sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique, et la densité électronique de l'état fondamental du système simulé est celle qui minimise l'énergie totale. Cette densité est celle qui correspond à la fonction d'onde de l'état fondamental obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger des électrons. La densité électronique  $n_e$  s'écrit comme une combinaison des fonctions d'ondes  $\psi_i$  des électrons  $i$  :

$$n_e = \sum_i \psi_i^* \psi_i. \quad (\text{II.14})$$

En supposant que le problème des électrons peut être divisé pour traiter chaque électron séparément, l'énergie d'un électron est une fonctionnelle de la densité de cet électron et la minimisation de cette fonctionnelle conduit à l'équation de Kohn-Sham [58] :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{xc}})\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{II.15})$$

où  $\hat{T}_e$  est l'opérateur d'énergie cinétique d'un électron,  $\hat{V}_e$  l'opérateur représentant l'interaction avec tous les électrons,  $\hat{V}_{\text{ext}}$  l'opérateur qui concerne l'interaction avec tous les noyaux,  $\hat{V}_{\text{xc}}$  l'opérateur de l'échange et de la corrélation et  $\varepsilon_i$  l'énergie de l'électron  $i$ .

L'interaction  $\hat{V}_e$  entre un électron et l'ensemble de tous les électrons contient aussi l'interaction de l'électron avec lui-même, ce qui n'a pas de sens physique. Cette auto-interaction est contrebalancée par le terme d'échange-corrélation  $\hat{V}_{\text{xc}}$ . La fonctionnelle d'échange-corrélation doit aussi contenir toutes les contributions à l'énergie qui ne sont pas intégrées dans les trois autres opérateurs, mais dont la formule analytique n'est pas connue. Dans la pratique, des fonctionnelles approximatives sont utilisées, comme la fonctionnelle de Perdew-Wang [150] basée sur l'approximation de densité locale (LDA) et la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [151] générée par l'approximation de gradient généralisé (GGA). Dans cette

thèse, les calculs en DFT sont effectués à l'aide du logiciel ABINIT [152,153] avec la fonctionnelle GGA-PBE.

La résolution de l'équation Kohn-Sham (II.15) est effectuée avec une méthode itérative auto-cohérente [154]. En premier lieu, une densité électronique initiale est choisie pour estimer les interactions dans l'équation (II.15) afin d'obtenir les fonctions d'onde des électrons. Ces dernières permettent ensuite de calculer une nouvelle densité électronique par l'équation (II.14). L'énergie totale est calculée pour la nouvelle densité électronique. Si la différence d'énergie avec celle calculée à partir de la densité initiale est assez petite, les fonctions d'ondes et les densités électroniques sont cohérentes et correspondent à l'état fondamental. Si non, la nouvelle densité est utilisée comme point de départ pour une nouvelle itération, et ainsi de suite jusqu'à la convergence. Dans cette thèse, la tolérance est de  $10^{-9}$  Ha pour deux itérations successives.

Une fois que la densité électronique et les fonctions d'onde des électrons sont obtenues, la force subie par chaque noyau, qui vient des interactions avec les autres noyaux et avec les électrons, est calculée. L'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [155] est appliqué dans cette thèse pour optimiser les positions des atomes jusqu'à obtenir une force atomique résiduelle inférieure à  $2,5 \times 10^{-3}$  eV.Å<sup>-1</sup> lors de deux itérations successives.

Des conditions périodiques sont appliquées comme les systèmes simulés sont souvent cristallins avec des structures périodiques. D'après le théorème de Bloch [58], la fonction d'onde dans l'espace réel périodique peut être développée en séries d'ondes planes avec différents nombres d'onde  $k$ . Les ondes planes de haute énergie, qui ne sont pas les premiers termes du développement, sont négligées et l'énergie de coupure utilisée dans cette thèse est 20 Ha. Pendant l'optimisation géométrique, l'énergie des ondes planes est ajustée pour tendre vers l'infini quand sa valeur est proche de celle de l'énergie de coupure pour éviter des discontinuités lors de la résolution numérique. Un lissage avec une énergie de 0,5 Ha est utilisé avec l'algorithme implémenté dans ABINIT [156].

Comme les électrons proches des noyaux des atomes (électrons de cœur) sont beaucoup plus stables par rapport aux électrons de valence, seuls les électrons de valence ont besoin d'être simulés. Les électrons de cœur peuvent alors être intégrés dans les noyaux pour simplifier le calcul. Dans ce cas-là, le potentiel combiné des noyaux et des électrons de cœur est remplacé par des modèles semi-empiriques, nommés pseudopotentiels. Dans cette thèse, les pseudopotentiels [157] utilisés sont générés par la méthode d'onde augmentée par projecteur (PAW) [158].

Pour le calcul de la chromine, puisque les simulations en DFT d'un grand nombre d'atomes sont actuellement difficiles, la taille de la supercellule a été limitée à  $2 \times 2 \times 2$  (80 atomes) et la cellule unitaire est la cellule primitive rhomboédrique (10 atomes). La Figure II.29 montre la structure d'une cellule primitive de chromine.

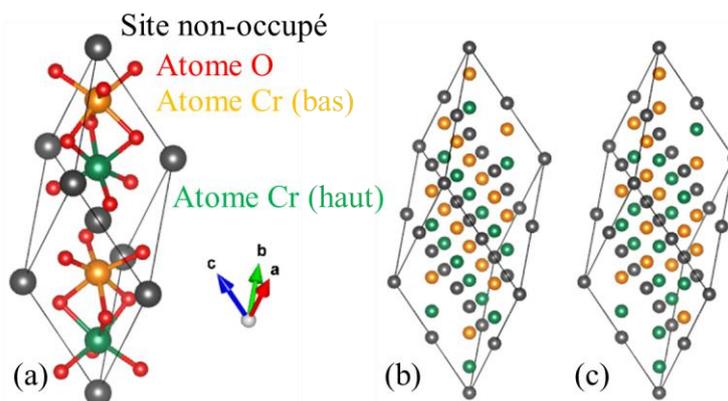


Figure II.29. Structure de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (a) dans une cellule AFM primitive, (b) dans une supercellule AFM  $2 \times 2 \times 2$  et (c) dans une supercellule  $2 \times 2 \times 2$  SQS-1. La direction de la vue est  $[3\bar{3}1]$  basée sur des coordonnées rhomboédriques avec trois axes repr esent es en rouge, vert et bleu.

Les atomes Cr avec le spin vers le haut, les atomes Cr avec le spin vers le bas, les atomes O, les sites octaédriques O inoccupés sont marquées respectivement en vert, orange, rouge et noir.

Les atomes O dans les supercellules AFM et SQS ne sont pas repr esent es pour mettre en évidence les atomes de Cr avec des spins diff erents.

Les points  $k$  utilisés pour les calculs dans l'espace réciproque sont sélectionnés avec la méthode de Monkhorst et Pack [159]. Les grilles gamma-centrées de  $2 \times 2 \times 2$  pour l'optimisation géométrique et de  $5 \times 5 \times 5$  pour le calcul des densités d' tats électroniques (DOS) sont utilisées pour une supercellule de chrome  $2 \times 2 \times 2$ . Les grilles avec des densités de points  $k$  plus élevées n'apportent pas de changements significatifs en ce qui concerne les énergies des structures optimales et les DOS.

La chrome est antiferromagnétique (AFM) en dessous de sa température de Néel de 318 K [45] avec une configuration de spins  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  sur Cr selon la direction  $[0001]$ . Un moment magnétique initial de  $3 \mu\text{B}$ , légèrement plus élevée que sa valeur expérimentale de  $2,76 \mu\text{B}$  [44], est attribué aux noyaux du Cr. Le moment magnétique des O est nul comme prévu d'après un test préliminaire et des calculs de la littérature [160].

Dans un matériau métallique, l'énergie de Fermi se situe au sein d'une bande électronique. Les bandes de métal et de semiconducteur sont illustrées dans la Figure II.30 par les densités d' tats.   0 K, les électrons n'occupent que la partie de la bande de valence (partie grise dans la Figure II.30) dont l'énergie est inférieure à l'énergie de Fermi. Dans un métal, cette occupation discontinue rend les calculs difficiles quand il s'agit d'une intégration aux endroits discontinus [58]. Un lissage peut être appliqué à cette occupation pour la rendre continue et résoudre ce problème. Ce n'est pas nécessaire pour un semi-conducteur, dont la bande de valence est entièrement remplie et dont la densité tend naturellement vers zéro au niveau de Fermi. Mais même dans le cas d'un semiconducteur, pour avoir une recherche automatique du moment magnétique total optimal lors des optimisations géométriques, une occupation métallique lissée par la fonction gaussienne est utilisée avec une température de lissage très basse d'1 K. Cette faible température de lissage produit les mêmes résultats qu'une occupation non lissée. L'occupation non-métallique est utilisée pour calculer les DOS électroniques avec le moment magnétique total obtenu à partir des calculs d'optimisation. La méthode du tétraèdre est utilisée pour calculer la DOS par intégration de la densité électronique dans l'espace réciproque.

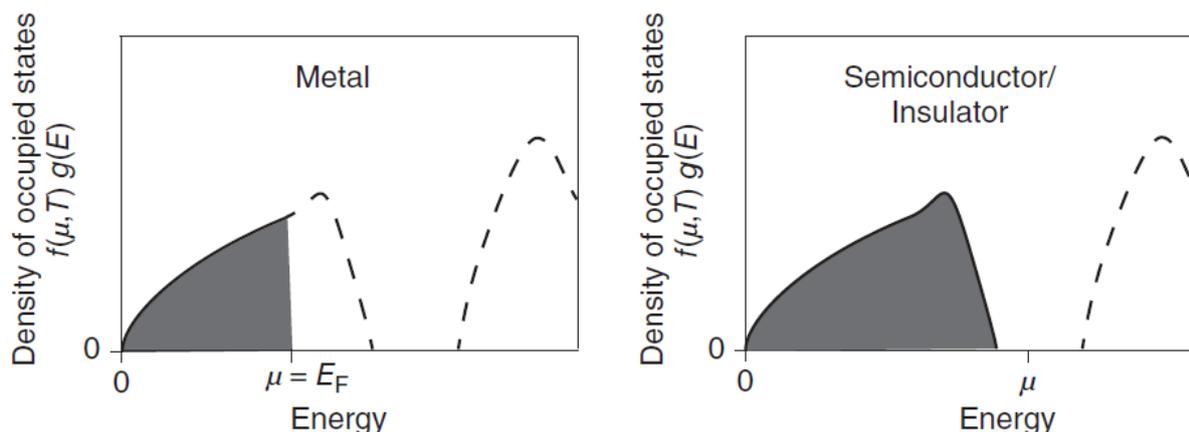


Figure II.30. Énergie de Fermi  $E_F$  (qui s'égale au potentiel électrochimique  $\mu$ ) et occupation des électrons (partie grise) dans les bandes de métal et de semiconducteur/isolant. Figure reprise du livre de P. Hofmann [161].

La méthode DFT permet de calculer l'énergie des électrons délocalisés, alors que les électrons d'orbitales  $d$  de Cr dans la chromine sont localisés avec une forte corrélation électronique, ce qui fausse la structure électronique calculée en DFT [58]. Pour simuler ce type de matériaux, la méthode DFT+U ajoute une répulsion coulombienne supplémentaire entre les électrons de forte corrélation. L'énergie totale devient la somme de l'énergie calculée en DFT et de l'énergie de l'interaction supplémentaire, en soustrayant la partie doublement comptée calculée par un paramètre coulombien  $U$  et un paramètre d'échange  $J$  [162]. Dans cette méthode, le double comptage dans la limite entièrement localisée [163] est utilisé. L'augmentation du paramètre  $U$  augmente la largeur de la bande interdite et le moment magnétique de Cr mais l'augmentation du paramètre  $J$  diminue le moment magnétique de Cr. La Figure II.31 montre ces tendances. L'ajustement de ces paramètres permet de considérer l'effet de corrélation électronique pour améliorer la structure électronique du matériau simulé. Pour la chromine, la valeur du paramètre  $J$  de 0,58 eV calculée par Shi *et al.* [164] est utilisée ici. Le paramètre  $U$  de 4 eV a été choisi afin d'obtenir des valeurs de la largeur de la bande interdite et du moment magnétique de Cr cohérentes avec les valeurs expérimentales de 3,3 eV [100] et 2,76  $\mu_B$  [44] respectivement.

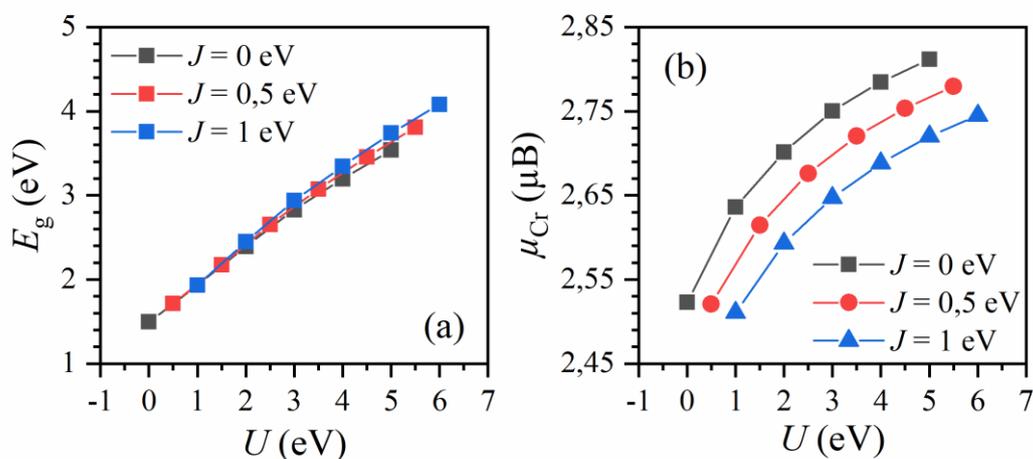


Figure II.31 Ajustement de la (a) largeur de bande interdite  $E_g$  et du (b) moment magnétique de Cr  $\mu_{Cr}$  par les paramètres  $U$  et  $J$ .

Pour la chromine contenant un défaut ponctuel, la petite taille de la supercellule limitée par les ressources de calcul conduit à une surestimation des interactions électrostatiques et élastiques entre le défaut simulé et les défauts imaginaires voisins créés par les conditions périodiques. La méthode de Varvenne *et al.* [165] a été appliquée dans cette thèse : la supercellule parfaite a été entièrement optimisée, et les supercellules contenant des défauts ont été optimisées en gardant les paramètres de maille de la supercellule parfaite. La correction de l'énergie élastique a été calculée en utilisant la contrainte résiduelle dans les supercellules contenant les défauts avec les constantes élastiques expérimentales [166]. La correction de l'énergie électrostatique a été calculée à l'aide de la formule de l'énergie de Madelung pour le défaut chargé dans un matériau anisotrope [167] en utilisant la constante diélectrique expérimentale [168]. Le potentiel électrostatique loin d'un défaut peut être différent de celui d'une supercellule parfaite à cause d'une convention dans le calcul DFT selon laquelle le potentiel de Hartree moyen est zéro. La méthode de Freysoldt *et al.* [61] a été appliquée dans cette étude pour aligner le potentiel électrostatique en considérant que le potentiel électrostatique dans la zone loin des défauts devrait être le même que celui dans la supercellule parfaite. Plus de détails sont donnés en Annexe D.

Les orientations des spins sont fixées dans la configuration AFM, mais aléatoires dans l'état paramagnétique (PM). Pour simuler cet état, le calcul peut être effectué avec une configuration spéciale où la corrélation magnétique s'annule pour approcher une distribution aléatoire dans une supercellule de taille réduite. Cette méthode nommée la structure spéciale quasi-aléatoire (SQS) [169] est appliquée et la corrélation magnétique est estimée, dans cette thèse, à partir de la corrélation de paires. En effet, pour une configuration de spins donnée, à chaque spin est attribuée une valeur (+1 pour un spin vers le haut et -1 pour un spin vers le bas). La corrélation de paires entre un spin et son  $m$ -ème voisin est estimée par leur produit. En prenant en compte toutes les paires possibles (chaque spin avec chaque  $m$ -ème voisin) dans la configuration, nous obtenons la corrélation moyennée en tant que corrélation magnétique. La méthode SQS est souvent utilisée pour simuler le désordre des atomes dans des alliages [170]. Elle a aussi été utilisée pour simuler l'état PM de Fe [171]. Chaque structure et composition a une SQS optimale unique. Cependant, la recherche de la SQS optimale pour une grande structure n'est pas pratique et demande d'importantes ressources de calcul. Dans cette thèse, la recherche de SQS a été arrêtée quand les corrélations magnétiques entre les voisins à une distance d'au moins 4,2 Å se sont annulées. L'impossibilité matérielle de faire une recherche exhaustive ne permet pas d'être certain qu'une SQS ainsi obtenue est réellement optimale. Pour cette raison, plusieurs SQS indépendantes ont été générées. Si les résultats obtenus avec ces différentes SQS sont similaires, alors elles peuvent être considérées équivalentes et proches de la SQS optimale. Le logiciel ATAT [172] a été utilisé pour générer des SQS avec l'algorithme Monte Carlo pour les configurations magnétiques Cr dans la supercellule  $2 \times 2 \times 2$  déjà décrite (32 atomes de Cr). Les atomes d'oxygène ne sont pas considérés car leur moment magnétique est nul, ce qui permet de faciliter la génération des SQS. Par ailleurs, les différents sites de Cr d'une SQS ne sont plus équivalents à cause du désordre des spins. Pour cette raison, l'énergie d'un défaut a été calculée pour différentes occupations de site. Plusieurs calculs de supercellules donnent des énergies différentes et la valeur moyenne d'une propriété  $A$  sera évaluée par sa valeur moyenne thermique en utilisant l'équation :

$$A = \frac{\sum_i A_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad (\text{II.16})$$

où  $A_i$  et  $E_i$  sont respectivement la propriété et l'énergie obtenues par  $i$ -ème calcul,  $k_B$  la constante de Boltzmann qui vaut  $8,617 \times 10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup> et  $T$  la température en K.

## Chapitre III : cinétique d'oxydation et comportement du matériau

Ce chapitre vise à présenter les résultats des essais d'oxydation obtenus principalement sur l'alliage Ni-30Cr. La nature de la couche d'oxyde sera d'abord examinée pour confirmer la formation d'une unique couche de chromine. Ensuite, nous nous intéresserons à la cinétique d'oxydation et à l'évolution de la pression partielle d'oxygène au cours des essais. La microstructure de l'oxyde et du substrat et les profils de déchromisation dans le substrat seront présentés et analysés en dernière partie.

L'alliage principal utilisé pour étudier la cinétique d'oxydation, est constitué de nickel contenant 30 % massique de chrome. La surface des échantillons a été polie au papier SiC 500 puis les échantillons ont été oxydés sous Ar de qualité industrielle (Ar-U) à des températures comprises entre 500 et 900 °C dans une thermobalance symétrique pour le suivi des cinétiques. Le gaz contient des impuretés, dont du dioxygène à une teneur de l'ordre de 10 ppm volumique. La pression partielle d'oxygène mesurée avec une sonde à oxygène est de l'ordre de  $5 \times 10^{-6}$  atm avec un débit de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pour chacun des fours de la thermobalance. Pour étudier l'effet du polissage, un échantillon poli miroir (pâte diamantée  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ ) est oxydé à 700 °C. Un échantillon de Cr pur, poli SiC 500, est oxydé à 800 °C pour étudier l'effet de la nature du substrat sur la cinétique d'oxydation. Les deux premières impuretés de cet échantillon de Cr pur sont Fe (0,17 % massique) et Si (0,1 % massique) mesurées par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), similaires aux celles de l'alliage Ni-30Cr (0,25 % massique de Fe et 0,1 % massique de Si [10]). Le Tableau III.1 résume l'ensemble des conditions expérimentales étudiées (matériau, niveau de polissage, température et durée d'oxydation).

Tableau III.1. Récapitulatif des matériaux et des conditions expérimentales pour l'oxydation sous Ar ( $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{\text{O}_2}$ ) en thermobalance symétrique. Le polissage miroir est réalisé à la pâte diamantée  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ .

Nom	Matériau	Polissage	Température (°C)	Durée d'oxydation (h)
NC9X	Ni-30Cr	SiC 500	500	100
NC16X	Ni-30Cr	SiC 500	500	1140
NC11X	Ni-30Cr	SiC 500	600	300
NC5X	Ni-30Cr	Miroir	700	50
NC8X	Ni-30Cr	SiC 500	700	100
Cr	Cr pur	SiC 500	800	18
NC12X	Ni-30Cr	SiC 500	800	100
NC21X	Ni-30Cr	SiC 500	900	5
NC10X	Ni-30Cr	SiC 500	900	100

Dans la suite du chapitre, certains échantillons sont oxydés dans une thermobalance mono-four équipée d'un débitmètre massique et d'une sonde à oxygène pour étudier l'évolution de la pression partielle en oxygène  $P_{O_2}$  pendant l'oxydation. Pour étudier l'impact éventuel de la méthode d'oxydation sur la microstructure de l'oxyde, un échantillon est oxydé dans une ampoule scellée sous vide primaire. Pour simplifier la lecture, les conditions de ces oxydations supplémentaires sont présentées par la suite.

## 1. Identification de l'oxyde formé

Dans cette première partie, nous présenterons la nature des oxydes formés avant d'étudier la cinétique d'oxydation.

La Figure III.1 montre les diffractogrammes DRX des échantillons Ni-30Cr obtenus après oxydation en mode Bragg-Brentano et en faible incidence (1 ou 2°). Dans les deux méthodes, seules les phases  $\gamma$ -Ni et  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont détectées. Le paramètre de maille de  $\gamma$ -Ni de référence (PDF 00-004-0850) est ajusté pour que son diffractogramme se superpose à celui de l'alliage Ni-30Cr non oxydé (Chapitre II : 1).

Ces diagrammes confirment que seule la chromine se forme au cours de l'oxydation, quelle que soit la température d'essai. Les conditions expérimentales des essais (nature de l'alliage, préparation de surface, nature du gaz oxydant) sont donc bien choisies et par la suite conservées pour étudier la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par oxydation d'un alliage Ni-Cr.

Les diffractogrammes de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des échantillons oxydés à 500, 800 et 900°C indiquent la présence d'une texture. Le Tableau III.2 montre les indices des pics de référence de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La chromine  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée à 500 °C est texturée selon la direction (006) pour un angle  $2\theta$  de 39,7°, soit l'axe  $c$  de la chromine. Mais à 800 °C et 900 °C, les directions (110) ( $2\theta = 36,2^\circ$ ) et (300) ( $2\theta = 65,1^\circ$ ), perpendiculaires à l'axe  $c$  sont les directions préférentielles.

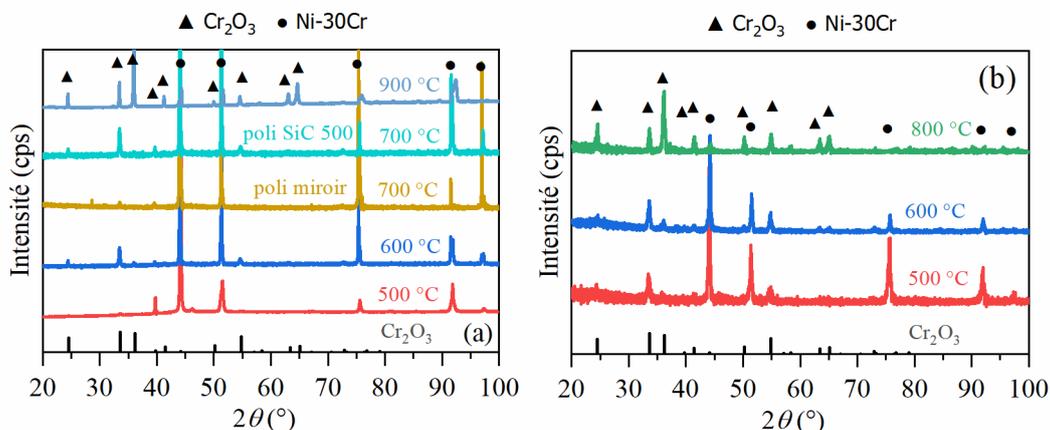


Figure III.1. Diffractogrammes (a) en mode Bragg-Brentano et (b) en mode faible incidence. Les diagrammes de référence sont PDF 01-070-3765 pour  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (triangles et diffractogramme en noir) et PDF 00-004-0850 pour  $\gamma$ -Ni (cercles).

Tableau III.2. Positions angulaires des pics de diffraction des fiches PDF 01-070-3765 ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe *c* sont en gras.

$2\theta$ (°)	24.5	33.6	<b>36.2</b>	<b>39.7</b>	41.5	44.2	50.2	54.8	57.1	58.4	63.4	<b>65.1</b>
Indice	012	104	<b>110</b>	<b>006</b>	113	202	024	116	211	122 et 018	214	<b>300</b>
Intensité	717	1000	<b>918</b>	<b>65</b>	276	53	341	764	8	56	242	<b>309</b>

## 2. Cinétique d'oxydation

Dans cette partie, nous nous intéresserons la cinétique d'oxydation, étant donné que les couches d'oxyde sont constituées de chromine pure.

La Figure III.2 montre l'évolution du gain de masse spécifique mesuré par thermobalance symétrique. L'effet de la poussée d'Archimède en thermobalance (Chapitre II : 2.1) est corrigé par la méthode directe, sauf pour NC16X où la méthode indirecte est appliquée. L'origine de l'abscisse en temps correspond au début de la montée en température mais seul le gain de masse obtenu en régime isotherme est présenté. Les courbes ont une allure parabolique. Étant donné que les couches d'oxyde sont constituées de chromine pure, les épaisseurs d'oxyde sont estimées (Chapitre I : 3.2.1) à partir du gain de masse mesuré par la balance analytique  $e_{AB}$  et à partir de la thermobalance  $e_{TB}$ . Le Tableau III.3 résume ces données. Les épaisseurs d'oxyde estimées en fin d'oxydation (Tableau III.3) par la balance analytique et par la thermobalance sont cohérentes sauf pour l'oxydation à 500 °C d'une durée de 100 h dont la cinétique d'oxydation est fortement bruitée. En effet, les fluctuations du signal sont plus visibles pour les faibles gains de masse.

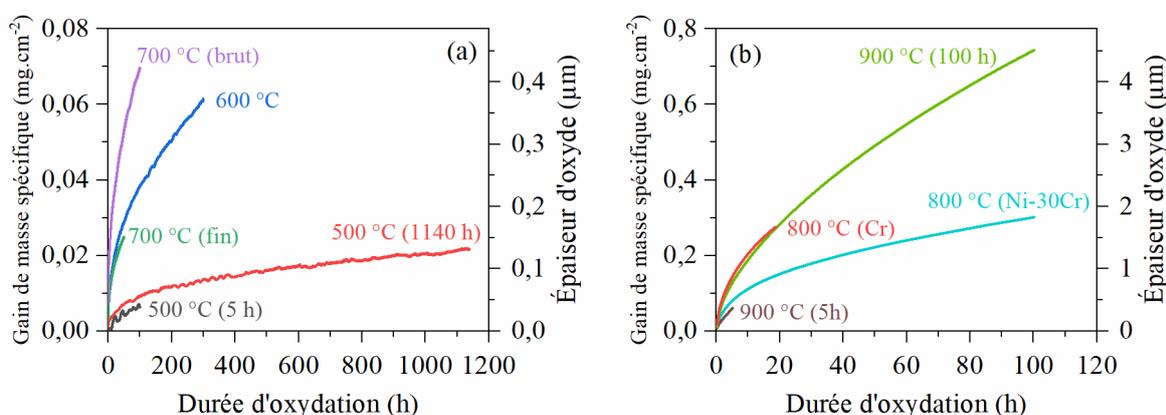


Figure III.2. Évolution de gain de masse spécifique pour l'oxydation sous Ar ( $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{O_2}$ ) en thermobalance symétrique (a) de 500 à 700 °C et (b) à 800 et 900 °C. L'épaisseur d'oxyde correspondante est représentée sur l'axe de droite.

La Figure III.3 montre l'évolution du  $k_p$  local calculé selon la méthode de Monceau et Pieraggi [23] (Chapitre II : 2.1) par ajustement sur la loi complète (Chapitre I : 3.2.2). Les fenêtres d'ajustement en épaisseur ( $\Delta_k$ ) utilisées pour calculer les évolutions de  $k_p$  local sont indiquées dans le Tableau III.3. Le calcul pour NC9X (500°C, 5h) n'est pas possible à cause de la forte fluctuation du signal et le faible gain de masse obtenu après 5h d'oxydation. Les  $k_p$  locaux obtenus sont relativement constants sur la quasi-totalité des essais. La cinétique est donc

considérée comme pseudo-stationnaire après une faible durée d'oxydation (inférieure à 10h), sauf pour l'oxydation de 5 h à 900 °C, dont le  $k_p$  local augmente continuellement de 1 à 5 h. Pour les cinétiques qui atteignent un régime pseudo-stationnaire, les  $k_p$  pseudo-stationnaires sont estimés et résumés dans le Tableau III.3. L'obtention des  $k_p$  locaux stationnaires montre que ces oxydations sont en régime purement diffusionnel sauf pour l'oxydation à 900 °C pendant 5 h.

Les effets de la température, de l'état de surface et de la nature du substrat seront discutés séparément par la suite.

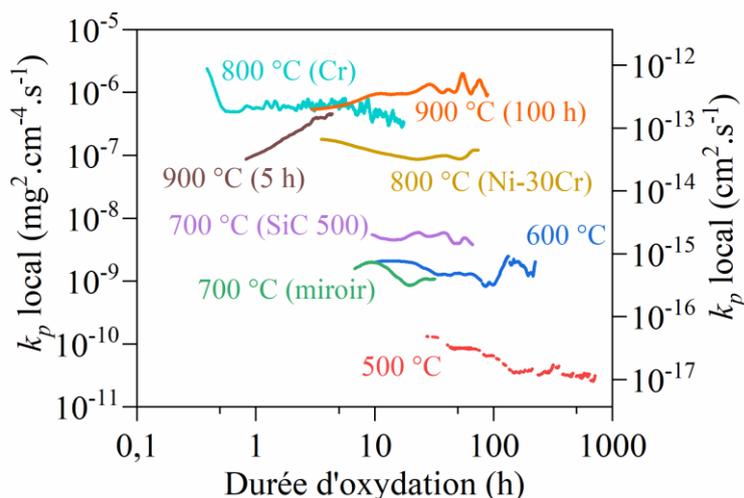


Figure III.3. Évolution du  $k_p$  local pour les oxydations sous Ar ( $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{O_2}$ ) en thermobalance symétrique de 500 à 900 °C.

Tableau III.3. Récapitulatif des échantillons, des conditions expérimentales et des résultats obtenus après oxydation sous Ar ( $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{O_2}$ ) en thermobalance symétrique. Le polissage miroir est effectué jusqu'à la pâte diamantée  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ .  $T$  est la température,  $t$  la durée d'oxydation,  $e_{AB}$  et  $e_{TB}$  respectivement les épaisseurs de couche d'oxyde estimés par la balance analytique et la thermobalance,  $\Delta_k$  la fenêtre d'ajustement pour la loi complète et  $k_p$  la constante parabolique locale stationnaire.

Nom	Matériau	Polissage	$T$ (°C)	$t$ (h)	$e_{AB}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{TB}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta_k$ ( $\mu\text{m}$ )	$k_p$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
NC9X	Ni-30Cr	SiC 500	500	100	0,08	0,04	-	-
NC16X	Ni-30Cr	SiC 500	500	1140	0,14	0,13	0,05	$1,1 \times 10^{-17}$
NC11X	Ni-30Cr	SiC 500	600	300	0,39	0,37	0,1	$5,8 \times 10^{-16}$
NC5X	Ni-30Cr	Miroir	700	50	0,16	0,15	0,06	$3,6 \times 10^{-16}$
NC8X	Ni-30Cr	SiC 500	700	100	0,43	0,42	0,15	$1,7 \times 10^{-15}$
Cr	Cr pur	SiC 500	800	18	1,61	1,66	0,1	$2,0 \times 10^{-13}$

NC12X	Ni-30Cr	SiC 500	800	100	1,83	1,82	0,5	$3,9 \times 10^{-14}$
NC21X	Ni-30Cr	SiC 500	900	5	0,36	0,36	0,1	-
NC10X	Ni-30Cr	SiC 500	900	100	4,50	4,51	0,6	$4,5 \times 10^{-13}$

## 2.1. Effet de la température

La Figure III.4 montre les  $k_p$  locaux pseudo-stationnaires des échantillons de Ni-30Cr poli SiC 500. Ces valeurs sont cohérentes avec les  $k_p$  de la littérature [12,18,25,28–35] (Chapitre I : 3.2.3). Ils suivent une loi d'Arrhenius avec un facteur pré-exponentiel  $k_{p0}$  égal à  $8,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une énergie d'activation  $E_a$  égale à  $191 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'énergie d'activation obtenue est aussi cohérente avec les énergies d'activation des autres cinétiques de croissance de la chromine (Chapitre I : 3.2.3).

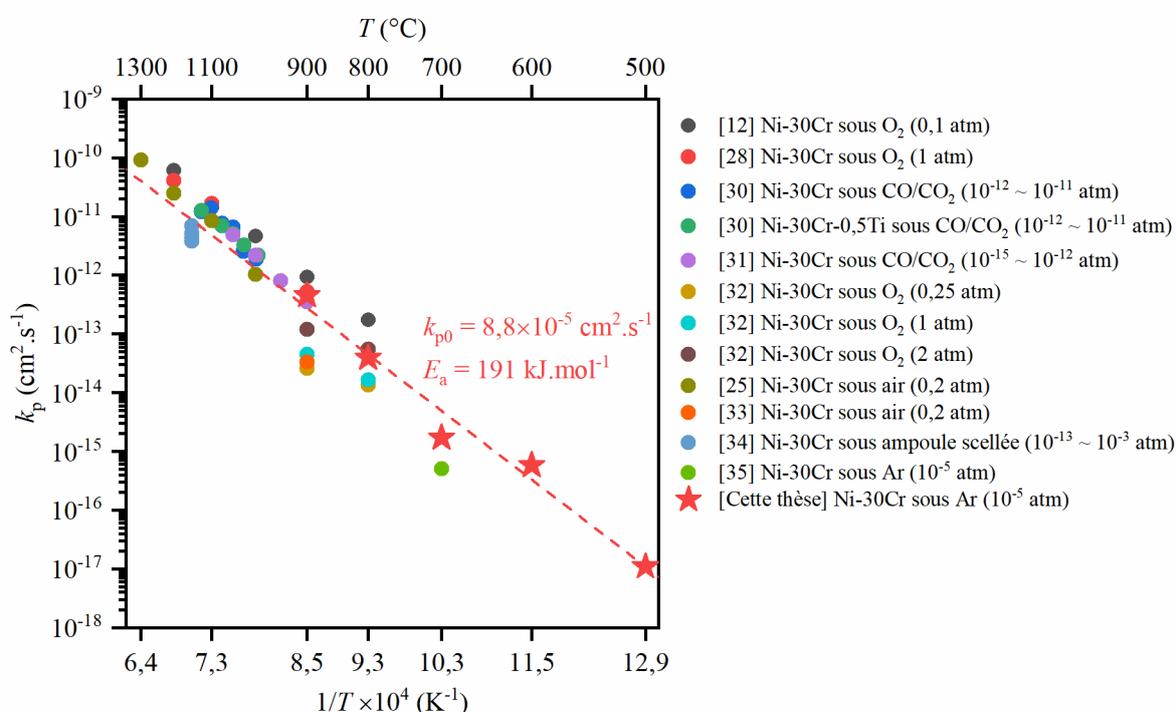


Figure III.4. Constantes paraboliques de l'alliage Ni-30Cr oxydé sous Ar ( $5 \times 10^{-6} \text{ atm } P_{O_2}$ ) en thermobalance symétrique avec celles de la littérature [12,25,28,30–35]. Les valeurs entre parenthèses sont les pressions partielles d'oxygène.

## 2.2. Effet de l'état de surface

L. Bataillou a réalisé dans le cadre de sa thèse [10], le même essai d'oxydation, à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , en thermobalance, sous Ar impur ( $10^{-5} \text{ atm } p_{O_2}$ ), du même alliage Ni-30Cr et avec un état de surface poli miroir dans son cas. L'épaisseur estimée par le gain de masse mesuré en thermobalance ( $0,15 \text{ } \mu\text{m}$ ) et le  $k_p$  local stationnaire ( $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont proches de ceux de cette thèse ( $0,15 \text{ } \mu\text{m}$  et  $3,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) dans le cas de l'état de surface poli miroir (NC5X, Tableau III.1).

À 700 °C, l'échantillon poli SiC 500 (NC8X, Tableau III.1) présente un  $k_p$  ( $1,7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) presque cinq fois plus important que celui de l'échantillon poli miroir. Ce résultat indique une accélération de l'oxydation liée à l'état de surface. Dans l'article de Gheno *et al.* [20], la microstructure de Ni-30Cr proche de la surface est observée après polissages à la pâte diamantée  $1 \mu\text{m}$  et SiC 500. L'extrême surface de l'échantillon poli miroir n'est pas affectée par le polissage sauf par une haute densité de dislocations ( $4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ) dans quelques grains d'épaisseurs de l'ordre de 30 nm en extrême surface. La surface après un polissage SiC 500 présente une couche de 300 nm de grains ultrafins à l'extrême surface au-dessus d'une couche d'environ 0,5 à  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur de grains lamellaires avant de retrouver la microstructure du cœur du matériau. La densité de dislocations, mesurée par traitement d'images MET, est très élevée dans ces deux zones (environ  $3 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ) par rapport à celle au cœur (environ  $3 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ ). Ces zones riches en joints de grains et dislocations dans l'échantillon poli SiC 500 faciliteraient ainsi la diffusion de Cr dans le matériau pour alimenter l'oxydation et accéléreraient l'oxydation si celle-ci est, au moins partiellement, limitée par la diffusion de Cr dans le substrat. D'ailleurs, la surface après un polissage SiC 500 plus rugueuse par rapport à celle après un polissage miroir fournit plus de sites de germination au début de l'oxydation. Cela pourrait entraîner la formation de petits grains d'oxyde à l'interface alliage/oxyde et augmenter ainsi la densité de joints de grains, ce qui accélérerait également la diffusion dans la couche d'oxyde. Le mécanisme de cette accélération de l'oxydation liée à l'état de surface n'a pas fait l'objet d'investigations supplémentaires.

### 2.3. Effet de la nature du substrat

La Figure III.5 montre les constantes paraboliques de la chromine croissant sur des échantillons de Ni-30Cr et de Cr pur comparées à celles de la littérature [91,173–176]. La constante parabolique de la chromine croissant sur Cr pur à 800 °C est cohérente avec celles de la littérature [91,173–176], alors que celle de Ni-30Cr est légèrement inférieure.

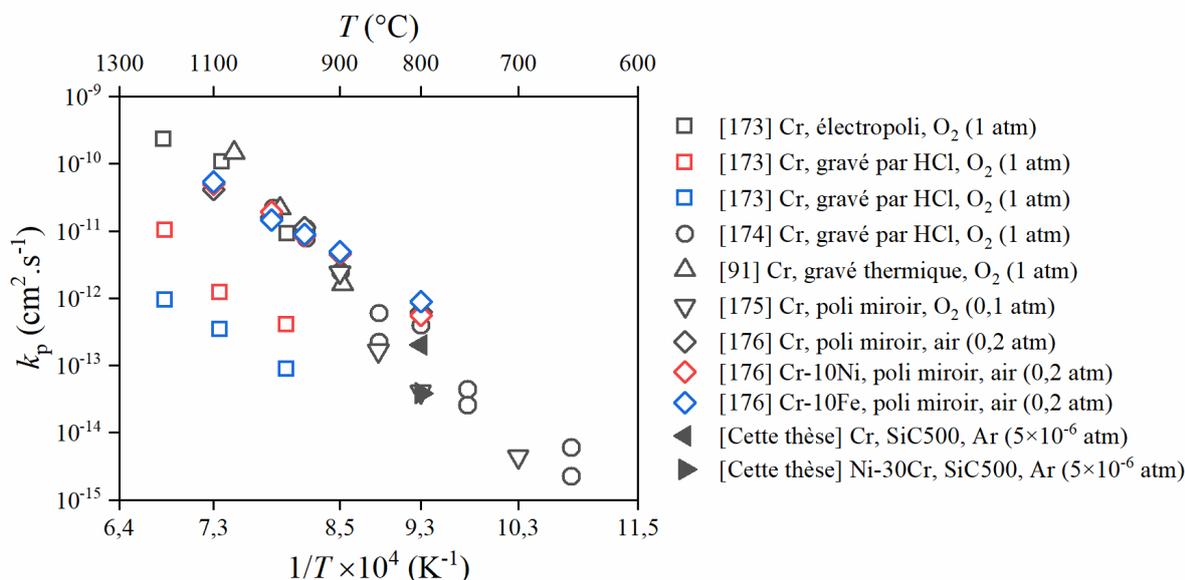


Figure III.5. Constantes paraboliques de Ni-30Cr et de Cr pur comparées avec celles de la littérature [91,173–176]. Les valeurs entre parenthèses sont les pressions partielles d'oxygène.

### 3. Évolution de la $P_{O_2}$ au cours de l'essai

La pression partielle d'oxygène dans le four ou en sortie de la thermobalance est mesurée pendant les essais d'oxydation. Dans cette partie, nous présenterons et analyserons l'évolution de la  $P_{O_2}$ .

Pour rappel, le gaz qui entre dans la thermobalance est distribué dans les deux fours dont les sorties de gaz se rejoignent avant d'être extraits de la thermobalance (Chapitre II : 2.1). La sonde à oxygène *in situ* mesure la  $P_{O_2}$  dans le four où l'oxydation a lieu mais la sonde *ex situ* mesure la  $P_{O_2}$  du gaz de la sortie de thermobalance. Les méthodes pour mesurer la  $P_{O_2}$  dans les deux cas sont présentées dans le Chapitre II : 2.1. Si la consommation d'oxygène dans le four échantillon est plus élevée que dans le four référence, alors après le mélange du gaz des deux fours, la  $P_{O_2}$  *ex situ* sera plus élevée que la  $P_{O_2}$  *in situ*. La valeur de la  $P_{O_2}$  en sortie de la thermobalance devrait être égale à la moitié de la  $P_{O_2}$  nominale si la consommation d'oxygène dans le four côté référence est quasi nulle.

La Figure III.6 montre l'évolution des  $P_{O_2}$  mesurées *ex situ* et *in situ*. Les  $P_{O_2}$  décroissent immédiatement au début de l'oxydation et remontent ensuite à la valeur nominale ( $5 \times 10^{-6}$  atm). Les minima de  $P_{O_2}$  *ex situ* sont plus élevés que ceux de  $P_{O_2}$  *in situ* pour les mêmes oxydations, ce qui s'explique par la consommation d'oxygène dans le four où est placé l'échantillon plus forte que dans le four où se situe la référence en Pt. Comme les minima de la  $P_{O_2}$  *ex situ* sont inférieures à la moitié de la  $P_{O_2}$  nominale, une consommation d'oxygène dans le four référence est suggérée.

Le temps nécessaire pour la remontée varie entre les essais. En général, pour des températures inférieures à 700°C, la  $P_{O_2}$  remonte à la valeur nominale ( $5 \times 10^{-6}$  atm) en 1 h. À des températures plus élevées, la durée à partir de laquelle la  $P_{O_2}$  commence à remonter augmente, de même que la vitesse d'oxydation de l'alliage augmente quand la température augmente. À 700 °C, le début de remontée de la  $P_{O_2}$  pour l'oxydation de l'échantillon poli SiC est plus tardif que celui de l'échantillon poli miroir, qui s'oxyde plus lentement. À 800 °C, la  $P_{O_2}$  n'atteint jamais sa valeur nominale au cours de l'oxydation rapide de Cr pendant 18 h, alors que pour l'échantillon Ni-30Cr dont l'oxydation est relativement lente, la  $P_{O_2}$  retrouve quasiment sa valeur nominale après 18 h de l'oxydation. Dans tous les cas, le temps nécessaire à la remontée de la  $P_{O_2}$  augmente avec la vitesse d'oxydation. Cette observation est cohérente avec une surconsommation de l'oxygène en début d'essai liée à une vitesse d'oxydation élevée par rapport à l'apport d'oxygène.

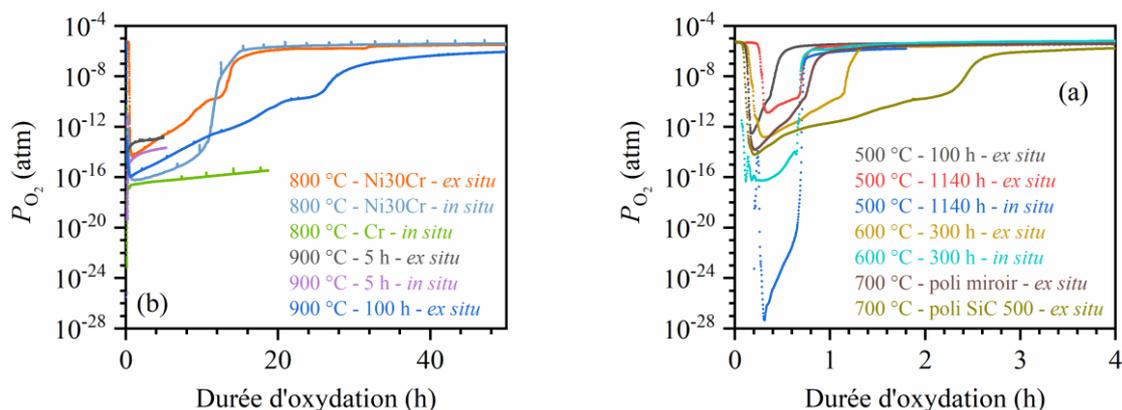


Figure III.6. Évolution de  $P_{O_2}$  *ex situ* et *in situ* pour les échantillons oxydés sous Ar en thermobalance (a) de 500 à 700 °C et (b) de 800 à 900 °C.

Cette surconsommation (par rapport à l'apport d'oxygène) de l'oxygène en début d'essai a été étudiée dans la thèse de L. Bataillou [10] qui a montré qu'elle était liée à la combustion d'impuretés dans le four de la thermobalance. Une deuxième cause de surconsommation serait la vitesse d'oxydation élevée au cours des premiers instants d'oxydation. Les deux processus, combustion des impuretés et consommation de l'oxygène par l'oxydation de l'échantillon seront étudiés dans les paragraphes suivants.

### 3.1. Combustion des impuretés

La teneur en CO dans l'air atmosphérique est de l'ordre de 200 ppb [177], ce qui est proche du niveau d'impureté du gaz Ar utilisé pour les essais d'oxydation. Les impuretés dans le four peuvent venir de la paroi du four qui absorbe les gaz présents dans l'atmosphère du laboratoire, de la surface de l'échantillon pendant la préparation et du gaz circulant qui contient de faibles teneurs de  $H_2$  et CO. Similairement aux expériences de L. Bataillou [10], des essais entre 700 et 900 °C sous Ar sans oxydation d'échantillon ont été réalisés pour mettre en évidence les phénomènes liés à ces impuretés.

Avant chaque essai, un échantillon de  $Al_2O_3$  est chauffé en thermobalance à la température cible pendant 2 h pour éliminer les impuretés accumulées sur l'échantillon et sur les parois du four. Ensuite, l'échantillon est mis dans un bac à ultrasons pendant 5 min pour rajouter des impuretés par contact avec la solution et l'air du laboratoire. Cette étape reproduit la dernière étape de préparation des échantillons de Ni-30Cr. L'échantillon de  $Al_2O_3$  est ensuite mis en thermobalance sous Ar pour une stabilisation de 24 h. Après la stabilisation, l'échantillon est chauffé pendant deux cycles au cours desquels un suivi des gaz  $CO_2$  et  $H_2O$  à la sortie des fours est effectué par un spectromètre de masse. Les mêmes essais ont ensuite été effectués avec des échantillons de Pt. Les résultats obtenus sur  $Al_2O_3$  et sur Pt sont identiques. Seuls les résultats obtenus sur  $Al_2O_3$  sont présentés ici.

La Figure III.7 montre l'évolution de la température, de la pression partielle d'oxygène et des signaux de  $CO_2$  et  $H_2O$ . Les signaux aux différentes températures ont tous les mêmes formes. Le signal de la  $P_{O_2}$  *ex situ* à 800 °C a la même forme que ceux à 700 et 900 °C mais il n'est pas présenté ici à cause d'un problème de synchronisation de l'enregistrement pour lequel tout le signal est décalé de 20 minutes. La sonde à oxygène *in situ* fonctionne seulement à des températures au-dessus de 700 °C.

Au début du premier cycle, un pic sur le signal de  $\text{CO}_2$  apparaît lorsque la  $P_{\text{O}_2}$  chute au cours de la montée en température quelle que soit la température. Les signaux reviennent en régime stationnaire au bout d'une heure quelle que soit la température également. Les  $P_{\text{O}_2}$  *in situ* et *ex situ* stationnaires sont à la valeur nominale ( $5 \times 10^{-6}$  atm). Les impuretés absorbées en surface de l'échantillon et sur les parois du four sont censées être toutes consommées à ce stade.

Les intensités à température d'essai et à température ambiante des signaux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en régime stationnaire sont différentes probablement parce que certaines impuretés (par exemple,  $\text{CH}_4$ ) qui, présentes dans le gaz, brûlent en formant  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à haute température mais pas à température ambiante.

Au début du deuxième cycle, les pics sont réapparus avec des intensités plus petites, alors que les impuretés venues de l'échantillon et du four sont considérées comme consommées au cours du premier cycle. Ces pics peuvent venir de la combustion des impuretés accumulées par la circulation de Ar entre les deux cycles à la température ambiante.

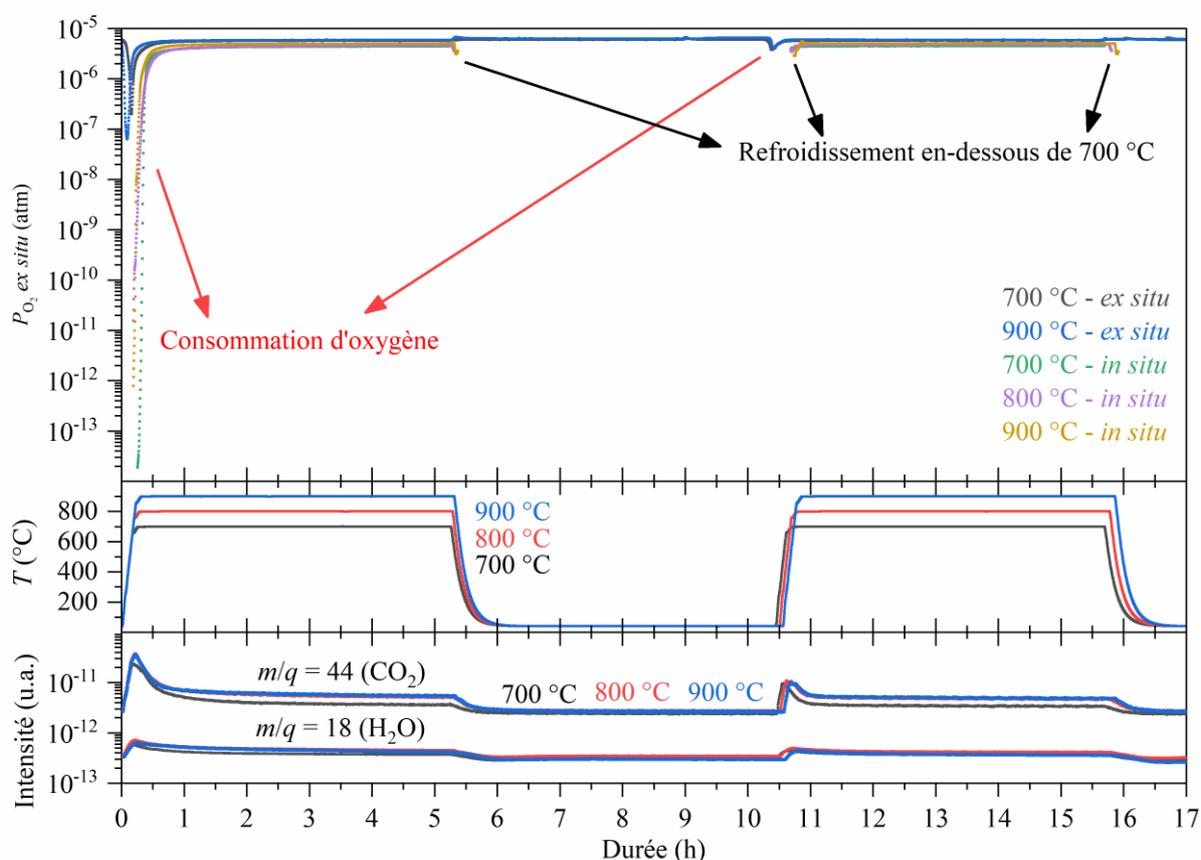


Figure III.7. Évolution de la température, de la pression partielle d'oxygène et de l'intensité des signaux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  lors de la chauffe d'un échantillon de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 700, 800 et 900 °C pendant deux cycles en thermobalance symétrique.

La Figure III.8 permet de comparer les  $P_{\text{O}_2}$  mesurées pendant les essais d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr et les essais avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La  $P_{\text{O}_2}$  descend moins bas et remonte plus vite pour les essais sans oxydation de l'alliage. La chute de  $P_{\text{O}_2}$  provient donc principalement de l'oxydation des alliages. Pendant les essais d'oxydation dans lesquels les fours n'ont pas été préchauffés pour nettoyer les impuretés combustibles avant oxydation, l'effet des impuretés sur la chute de  $P_{\text{O}_2}$  pourrait être plus important.

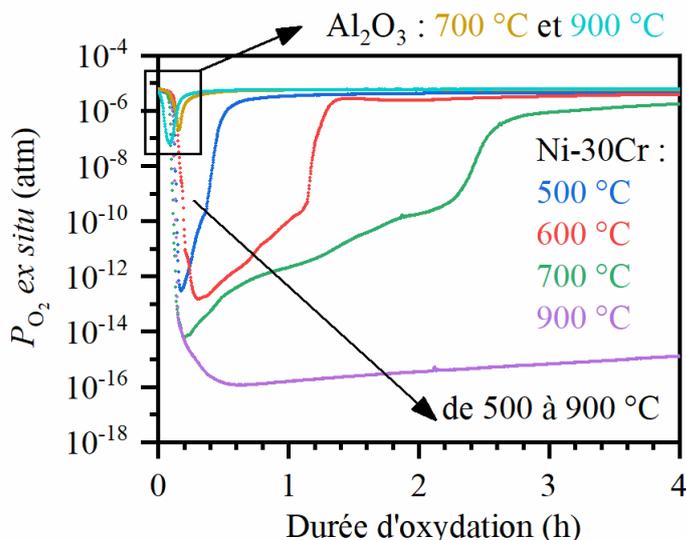


Figure III.8. Pression partielle d'oxygène *ex situ* des essais d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr et des essais avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.2. Consommation de l'oxygène par l'oxydation de l'échantillon

Pour étudier l'évolution de la  $P_{\text{O}_2}$  pendant l'oxydation, des essais d'oxydation supplémentaires sont effectués à 900 °C dans une thermobalance mono-four munie de débitmètres massiques. Les informations sur les conditions d'essais sont résumées dans le Tableau III.4. Avant oxydation, la thermobalance est chauffée à 900 °C pour éliminer les impuretés susceptibles de brûler. La thermobalance est équipée d'une sonde  $P_{\text{O}_2}$  *in situ* à l'intérieur du four et d'une sonde *ex situ* à l'entrée de la thermobalance. La  $P_{\text{O}_2}$  nominale détectée par la sonde  $P_{\text{O}_2}$  *ex situ* varie selon le débit ( $7 \times 10^{-5}$  atm pour  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $7 \times 10^{-6}$  atm pour  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) comme ce qui est montré dans le Chapitre II : 2.1. Un filtre absorbant d'oxygène est utilisé pour générer une  $P_{\text{O}_2}$  nominale de  $8 \times 10^{-7}$  atm à un débit de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'effet de la poussée d'Archimède en thermobalance est corrigé par la méthode directe. Ainsi trois essais sont réalisés dont les conditions sont récapitulées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4. Récapitulatif des essais d'oxydation d'échantillons Ni-30Cr polis SiC 500 sous Ar en thermobalance mono-four à 900 °C pendant 5 h.

Nom	$P_{\text{O}_2}$ nominale (atm)	$Q$ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$e_{\text{AB}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{\text{TB}}$ ( $\mu\text{m}$ )
NC17X	$7 \times 10^{-5}$	20	0,68	0,64
NC18X	$7 \times 10^{-6}$	200	0,62	0,60
NC19X	$8 \times 10^{-7}$	20	0,71	0,68

La Figure III.9 montre les résultats de ces essais. La valeur nominale de  $P_{\text{O}_2}$  n'est pas atteinte après les 5 h d'oxydation dans le cas de la basse  $P_{\text{O}_2}$  nominale ( $8 \times 10^{-7}$  atm), alors que la  $P_{\text{O}_2}$  remonte au bout de 1 h pour atteindre sa valeur nominale après 2 h dans les cas des essais aux teneurs en oxygène plus élevées ( $7 \times 10^{-6}$  et  $7 \times 10^{-5}$  atm).

L'effet du débit ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) n'est pas évident étant donné que les  $P_{\text{O}_2}$  nominales ne sont pas identiques ( $7 \times 10^{-5}$  et  $7 \times 10^{-6}$  atm). Cependant l'essai à  $P_{\text{O}_2}$  de  $7 \times 10^{-6}$  atm a un débit 10 fois plus élevé ( $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et une  $P_{\text{O}_2}$  10 fois plus faible que l'essai à  $P_{\text{O}_2}$  de  $7 \times 10^{-5}$  atm. La quantité d'oxygène injectée dans le four est donc similaire dans ces deux cas. Les  $k_p$  locaux sont similaires aussi après une heure d'oxydation (Figure III.9.b). La  $P_{\text{O}_2}$  de l'essai  $7 \times 10^{-5}$  atm -  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  chute à une valeur plus basse (Figure III.9.c), pendant la première heure d'oxydation que celle de l'essai  $7 \times 10^{-6}$  atm -  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce résultat est cohérent avec une cinétique d'oxydation plus rapide en début d'essai pour l'essai  $7 \times 10^{-5}$  atm -  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure III.9.a).

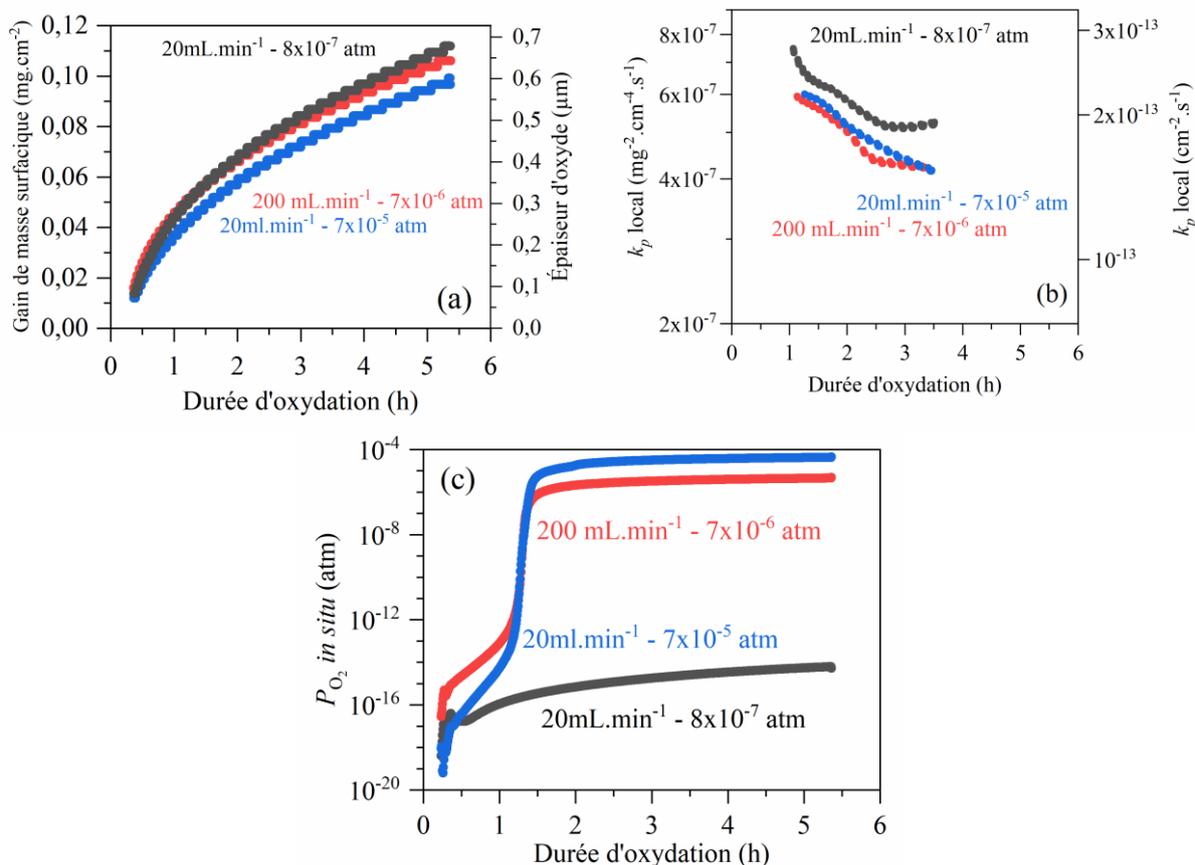


Figure III.9. Évolutions de (a) gain de masse, (b)  $k_p$  local et de (c)  $P_{\text{O}_2}$  *in situ* pendant l'oxydation de Ni-30Cr poli SiC 500 à 900 °C.

Pour quantifier l'effet de l'oxydation de l'échantillon sur la consommation de l'oxygène au sein de la thermobalance, un modèle détaillé en Annexe E est proposé. Dans ce modèle, l'oxygène au milieu d'un four en forme de tube à haute température est consommé par l'oxydation de l'échantillon et alimenté par un flux de Ar contenant  $\text{O}_2$ , imposé à l'entrée du four à température ambiante. L'oxydation provoque un gradient de la pression partielle d'oxygène dans le four et l'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right) = D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right) - \frac{T}{T_a} \frac{Q}{S_t} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right) - \frac{b \rho_{\text{Ox}}}{2n^0 M_{\text{Ox}}} \cdot \frac{A}{S_t l_x} \frac{de}{dt} \quad (\text{III-1})$$

où  $P^0$  est la pression standard en atm,  $t$  le temps d'oxydation en s,  $D_{\text{O}_2}$  le coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  de l'oxygène dans Ar,  $x$  la position dans le four en cm,  $T$  la température du

four en K,  $T_a$  la température ambiante en K et  $Q$  le débit volumique du gaz Ar-O<sub>2</sub> en cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> qui est dans la direction  $x$ ,  $S_t$  la section du tube en cm<sup>2</sup>,  $b$  le coefficient stœchiométrique de l'oxyde  $M_aO_b$ ,  $\rho_{Ox}$  la masse volumique de l'oxyde en g.cm<sup>-3</sup>,  $M_{Ox}$  la masse molaire de l'oxyde en g.mol<sup>-1</sup>,  $A$  l'aire de l'échantillon en cm<sup>2</sup>,  $l_x$  la longueur de l'échantillon en cm selon l'axe  $x$ ,  $e$  l'épaisseur de l'oxyde en cm,  $n^0$  la quantité volumique totale des molécules gazeux à la pression standard en mol.cm<sup>-3</sup>.

Les trois termes de droite représentent respectivement l'apport d'oxygène par la diffusion d'oxygène dans un milieu hétérogène, l'apport d'oxygène par un flux imposé riche en oxygène à un milieu appauvri en oxygène et la consommation d'oxygène par l'oxydation de l'échantillon.

L'équation (III-1) est résolue numériquement par la méthode des différences finies. Cette partie est présentée en Annexe F pour simplifier la lecture. La Figure III.10 montre le résultat de cette modélisation pour l'oxydation d'une éprouvette de Ni-30Cr de taille 15×10×1 mm sous Ar impur à un débit de 20 mL.min<sup>-1</sup> contenant une teneur nominale en O<sub>2</sub> égale à 7×10<sup>-5</sup> atm. Le sens du débit est celle des  $x$  croissants. Le centre de l'échantillon est à l'origine des abscisses. La zone hachurée est la zone d'oxydation où se trouve l'échantillon. La température monte de 40 °C à 900 °C en 22 min puis se stabilise à 900 °C. L'oxydation à haute température consomme rapidement l'oxygène dans la chambre de réaction mais la teneur en oxygène remonte petit à petit puisque la vitesse d'oxydation diminue selon la loi parabolique.

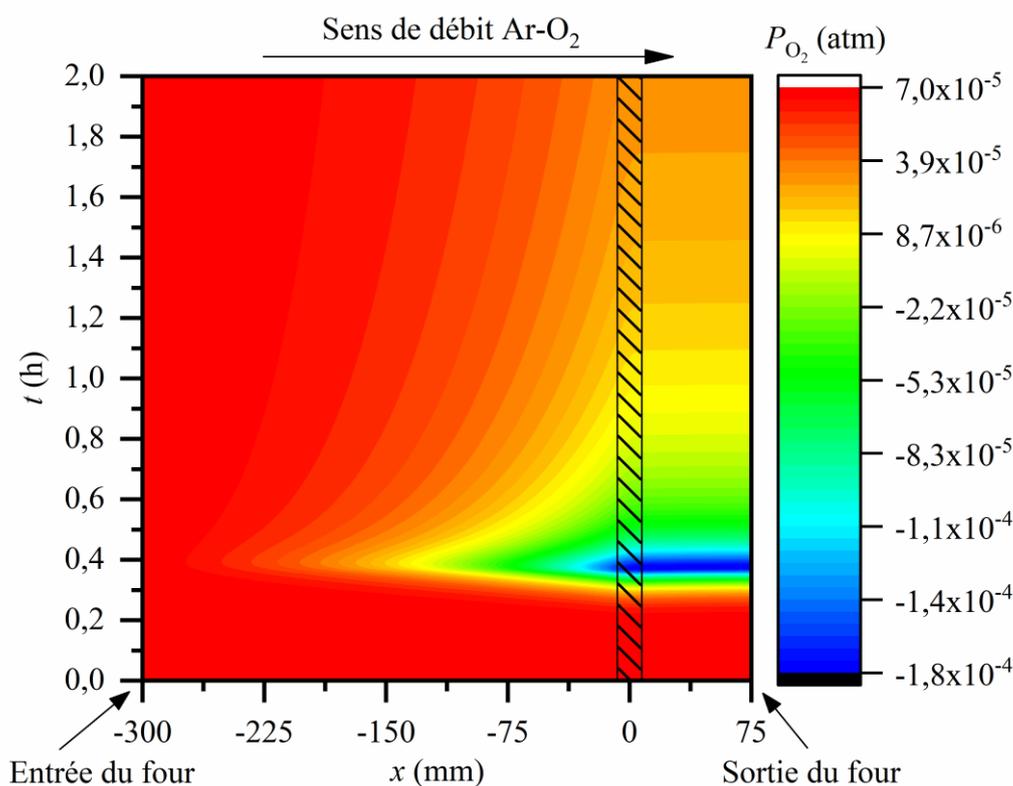


Figure III.10.  $P_{O_2}$  à 900 °C sous 20 mL.min<sup>-1</sup> de Ar pour l'oxydation de Ni-30Cr de taille 15×10×1 mm. La valeur nominale de  $P_{O_2}$  est 7×10<sup>-5</sup> atm.  $x$  est la position dans le four et  $t$  le temps d'oxydation. Le sens du débit de gaz est selon  $x$  dans le sens positif. Le centre de l'échantillon est à l'origine des abscisses. La zone hachurée est la zone d'oxydation où se trouve l'échantillon.

La Figure III.11, la Figure III.12 et la Figure III.13 montrent respectivement les effets de la température, du débit de Ar et de la  $P_{O_2}$  nominale. La consommation d'oxygène est plus importante à haute température à cause de la vitesse d'oxydation plus élevée (Figure III.11). Un fort débit ou une  $P_{O_2}$  nominale empêche la diminution de  $P_{O_2}$  qui devrait avoir lieu à cause de l'oxydation (Figure III.12 et Figure III.13).

La  $P_{O_2}$  devient négative en début d'oxydation à haute température, à faible débit ou à faible  $P_{O_2}$  nominale car la vitesse de chargement d'oxygène qui provient de l'apport de gaz Ar et de la diffusion provoquée par le gradient, est trop petite devant la vitesse de consommation. Ce phénomène irréaliste apparait car le  $k_p$  est supposé constant dans ce modèle simple, quelle que soit la  $P_{O_2}$ . Par contre, l'oxydation devrait s'arrêter quand la  $P_{O_2}$  atteint la valeur d'équilibre thermodynamique de formation de l'oxyde. Cela signifie que l'oxydation peut être limitée par l'apport d'oxygène.

Dans un cas plus réaliste, d'après la loi de la conservation de la matière, l'apport d'oxygène, par la diffusion et par le flux imposé, fixe une valeur critique de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde  $(\frac{de}{dt})_c$  qui est liée à la vitesse de consommation de  $O_2$ . Pendant la période où la pression partielle d'oxygène est négative dans la Figure III.11, la Figure III.12 et la Figure III.13, la constante parabolique doit baisser à une valeur  $k_p'$  par rapport à la valeur nominale à la température  $k_p$  pour que la vitesse de croissance de l'oxyde ne dépasse pas de la valeur critique  $(\frac{de}{dt} = \frac{k_p'}{e} = \frac{de}{dt})_c$ . La vitesse de chargement de  $O_2$  par l'apport du gaz et la vitesse de consommation de  $O_2$  s'égalisent dans ce cas-là et la pression partielle d'oxygène restera positive. La couche d'oxyde croît lentement jusqu'à l'épaisseur est assez épaisse pour que la vitesse de croissance de l'oxyde soit assez petite même si la constante parabolique est à la valeur nominale à la température  $(\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{e} < \frac{de}{dt})_c$ . À partir de ce moment-là, la consommation d'oxygène sera inférieure de l'apport d'oxygène et la  $P_{O_2}$  commence à remonter rapidement à la valeur nominale.

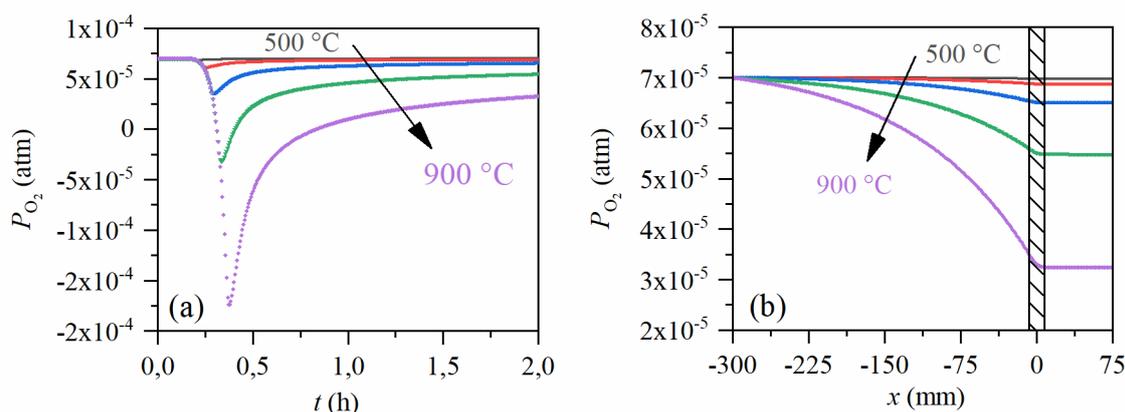


Figure III.11. (a) Évolution de  $P_{O_2}$  à la sortie du four et (b) distribution de  $P_{O_2}$  après 2 h d'oxydation entre 500 et 900 °C sous  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de Ar pour l'oxydation de Ni-30Cr de taille  $15 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ . La valeur nominale de  $P_{O_2}$  est  $7 \times 10^{-5} \text{ atm}$ . Le sens du débit de gaz est selon  $x$  dans le sens positif. Le centre de l'échantillon est à l'origine des abscisses. La zone hachurée est la zone d'oxydation où se trouve l'échantillon.

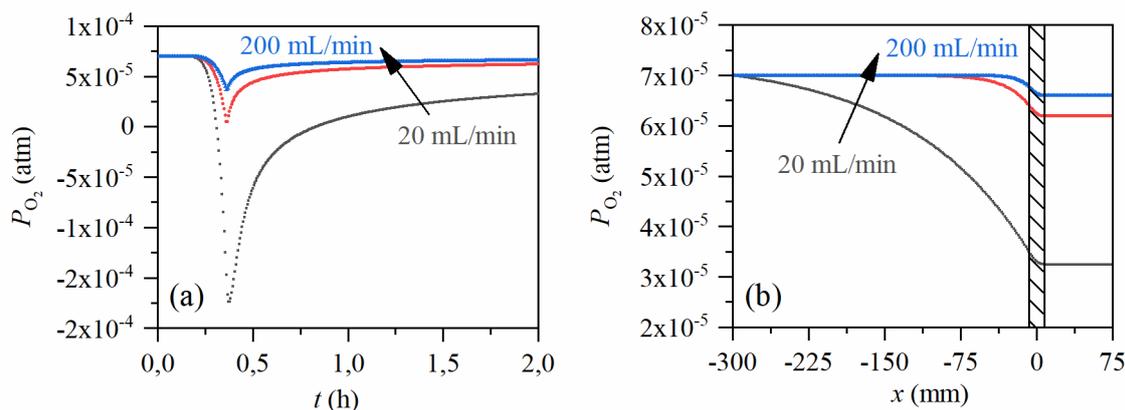


Figure III.12. (a) Évolution de  $P_{O_2}$  à la sortie du four et (b) distribution de  $P_{O_2}$  après 2 h d'oxydation à 900 °C sous 20 à 200 mL.min<sup>-1</sup> de Ar pour l'oxydation de Ni-30Cr de taille 15×10×1 mm. La valeur nominale de  $P_{O_2}$  est  $7 \times 10^{-5}$  atm. Le sens du débit de gaz est selon  $x$  dans le sens positif. Le centre de l'échantillon est à l'origine des abscisses. La zone hachurée est la zone d'oxydation où se trouve l'échantillon.

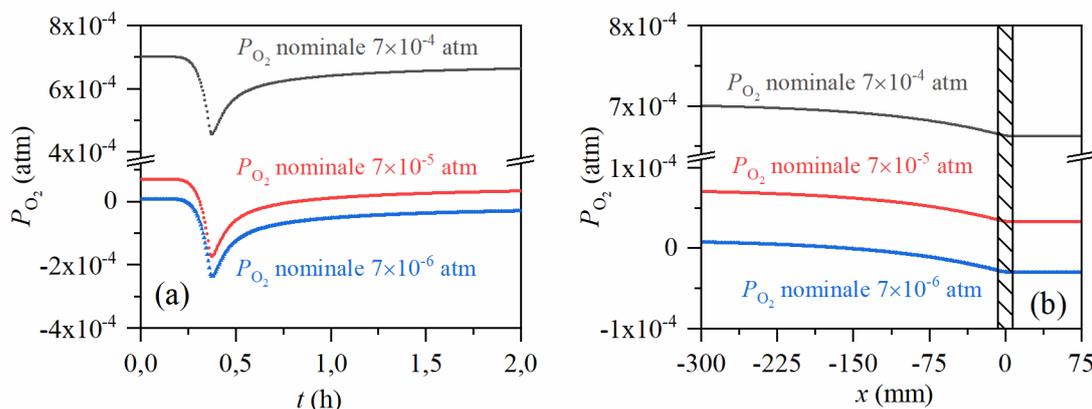


Figure III.13. (a) Évolution de  $P_{O_2}$  à la sortie du four et (b) distribution de  $P_{O_2}$  après 2 h d'oxydation à 900 °C sous 20 mL.min<sup>-1</sup> de Ar pour l'oxydation de Ni-30Cr de taille 15×10×1 mm. Les valeurs nominales de  $P_{O_2}$  sont comprises entre  $7 \times 10^{-4}$  et  $7 \times 10^{-6}$  atm. Le sens du débit de gaz est selon  $x$  dans le sens positif. Le centre de l'échantillon est à l'origine des abscisses. La zone hachurée est la zone d'oxydation où se trouve l'échantillon.

Pour conclure, la  $P_{O_2}$  diminue au début de l'oxydation et le temps nécessaire pour la remontée de la  $P_{O_2}$  augmente avec la température d'oxydation. Une consommation d'oxygène, liée à la combustion des impuretés, est observée pendant la montée de la température en début d'oxydation. La forte consommation d'oxygène qui empêche la remontée de la  $P_{O_2}$  est principalement due à l'oxydation de l'échantillon. L'oxydation pourrait être limitée par l'apport d'oxygène en début d'oxydation à haute température, à faible débit ou à faible  $P_{O_2}$  nominale.

#### 4. Caractérisation de l'oxyde et du substrat

Dans cette partie, nous présenterons les observations microscopiques permettant l'étude de la morphologie et de la microstructure des oxydes formés et des substrats oxydés.

Pour comparer la morphologie et la microstructure, des oxydes formés par différentes techniques, un échantillon oxydé à 700 °C en ampoule scellée est observé. Cet échantillon est scellé sous vide primaire dans un côté de l'ampoule avec un mélange de poudres Cu<sub>2</sub>O/CuO dans l'autre côté. La pression partielle d'oxygène sera contrôlée par l'équilibre thermodynamique de la réaction oxydo-réduction entre Cu<sub>2</sub>O et CuO. À 700 °C, le mélange de poudres fournit une pression partielle d'oxygène environ  $5 \times 10^{-6}$  atm d'après le diagramme d'Ellingham (Chapitre I : 2.2) qui est équivalente à la  $P_{O_2}$  d'une oxydation par Ar impur dans les essais en thermobalance symétrique. Cette technique est détaillée dans le Chapitre II : 2.2.

#### 4.1. Morphologie de surface

La Figure III.14 montre les images MEB de l'échantillon poli miroir oxydé à 700 °C. En mode électrons rétrodiffusés (BSE), plus l'oxydation est importante, plus le numéro atomique moyen dans la poire d'interaction est petit et plus l'image est sombre. Les grains au bord de l'alliage sont plus oxydés qu'au cœur (Figure III.14.a). Les précipités qui existent avant oxydation sont aussi observés. L'image en électrons secondaires (SE) (Figure III.14.b) montre que la surface après oxydation n'est pas homogène, elle présente une certaine porosité, surtout au niveau des joints de grains de l'alliage.

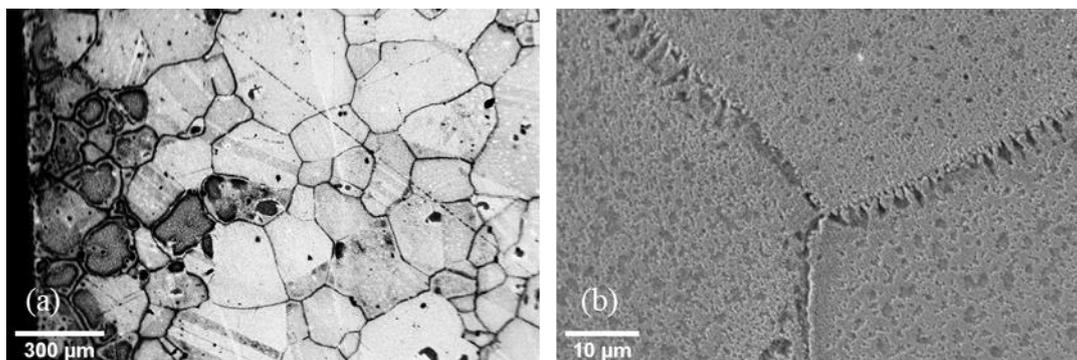


Figure III.14. Images MEB en surface de Ni-30Cr poli miroir oxydé en thermobalance à 700 °C sous Ar pendant 50 h (a) du bord au cœur en BSE et (b) au niveau d'un joint de grain triple en SE.

La Figure III.15 montre l'analyse EDX de surface mettant en évidence la différence de niveau d'oxydation au niveau des macles et des joints de grains. Le signal de O a une intensité plus importante aux joints de grains et elle n'est pas identique non plus sur un grain maclé (Figure III.15.b). L'orientation cristallographique a peut-être un effet sur la croissance de l'oxyde pour de courtes durées d'oxydation.

La morphologie de surface des échantillons n'est pas identique entre les échantillons oxydés par différentes techniques. La Figure III.16 montre les images SE de la surface d'échantillons oxydés en thermobalance et en ampoule scellée. La surface de l'échantillon oxydé en thermobalance a une allure de corail et semble poreuse (Figure III.16.a) mais celle de l'échantillon oxydé en ampoule scellée présente une allure de fleur (Figure III.16.b).

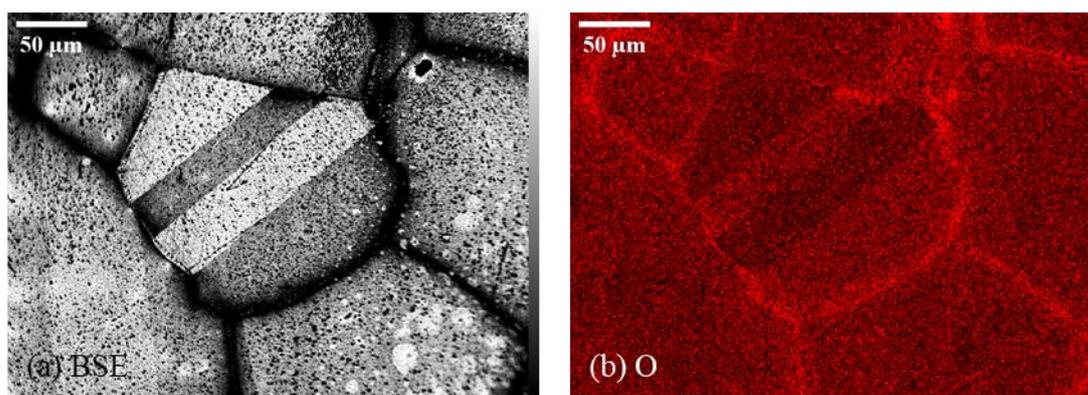


Figure III.15. (a) Image MEB en BSE et (b) cartographie EDX de O en surface de Ni-30Cr poli miroir oxydé en thermobalance à 700 °C sous Ar pendant 50 h. L'intensité de l'image EDX représente l'intensité du spectre des rayons X.

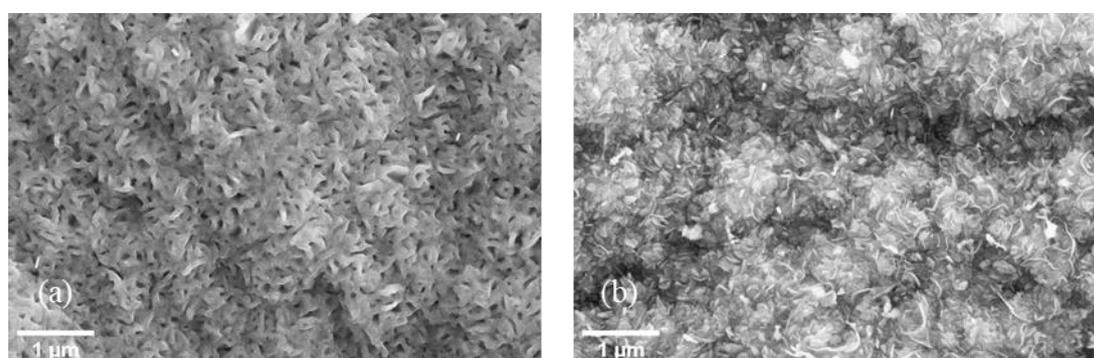


Figure III.16. Images MEB en SE de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé (a) en thermobalance sous Ar à 900 °C pendant 5 h et (b) en ampoule scellée à 700 °C pendant 100 h.

## 4.2. Microstructure

La Figure III.17 montre les images STEM-BF des échantillons oxydés en thermobalance entre 500 et 900 °C. En ce qui concerne le substrat, une recristallisation partielle est observée dans la zone laminaire oxydée à 500 °C (Figure III.17.a) et une recristallisation totale est observée pour les oxydations à plus hautes températures. La zone des grains ultrafins (UFG) a disparu, probablement à cause de la recristallisation et du grossissement des grains ou de la récession de l'interface alliage/oxyde. Le grossissement des grains recristallisés est plus rapide à 700 °C qu'à 600 °C (Figure III.17.c et Figure III.17.d) : les grains de l'alliage, sous l'interface alliage/oxyde sont plus gros à 700 °C qu'à 600 °C malgré une durée d'oxydation à 600 °C trois fois plus longue qu'à 700 °C. La taille des grains d'alliage sous-jacents à la couche d'oxyde n'a pas été mesurée à 800 et 900 °C car les grains d'alliage sont trop grands pour être entièrement observés sur une lame MET.

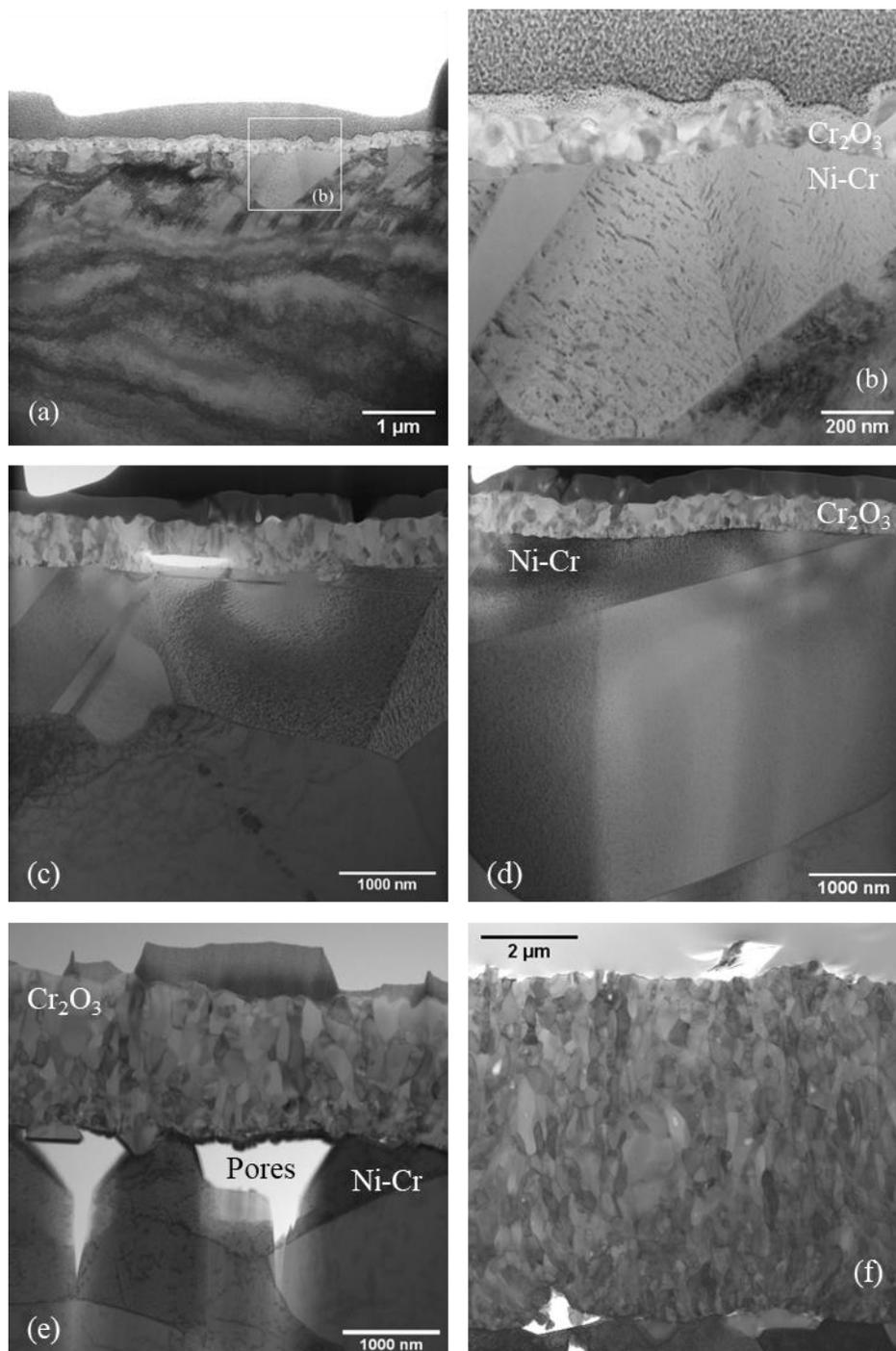


Figure III.17. Image MET en STEM-BF de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance sous Ar : (a) et (b) 1140 h à 500 °C, (c) 300 h à 600 °C, 100 h (d) à 700 °C, (e) à 800 °C et (f) à 900 °C.

Des grains équiaxes et colonnaires sont observés dans les couches d'oxyde pour les températures supérieures à 500 °C. La Figure III.18 montre les images ASTAR pour illustrer l'orientation et la forme des grains d'oxyde. L'orientation se réfère à la direction perpendiculaire à l'interface alliage/oxyde. La couche d'oxyde fine formée à 500 °C (Figure III.18.a) contient principalement les grains de chromine équiaxes et orientés selon l'axe  $c$  de la chromine (direction [0001], couleur rouge). Certains grains colonnaires de même taille que les grains équiaxes et certaines orientations de grain perpendiculaire à l'axe  $c$  de la chromine

(directions  $[01\bar{1}0]$  et  $[10\bar{1}0]$ ) sont aussi observés (couleurs bleue et verte), suivant la direction perpendiculaire à l'interface alliage/oxyde. Dans les couches d'oxyde d'épaisseurs intermédiaires formées à 600 et 700 °C (Figure III.18.b et Figure III.18.c), les grains d'oxyde proches de l'interface alliage/oxyde sont plutôt petits, équiaxes et orientés selon la direction  $[0001]$  par rapport aux grands grains colonnaires proches de l'interface oxyde/gaz. Ce phénomène devient encore plus clair pour les couches d'oxyde épaisses formées à 800 et 900 °C (Figure III.18.d et Figure III.18.e). Ces observations sont cohérentes avec les résultats DRX (Figure III.1). Une discussion sur le sens de croissance de la couche d'oxyde basée sur ces résultats est développée dans le chapitre suivant.

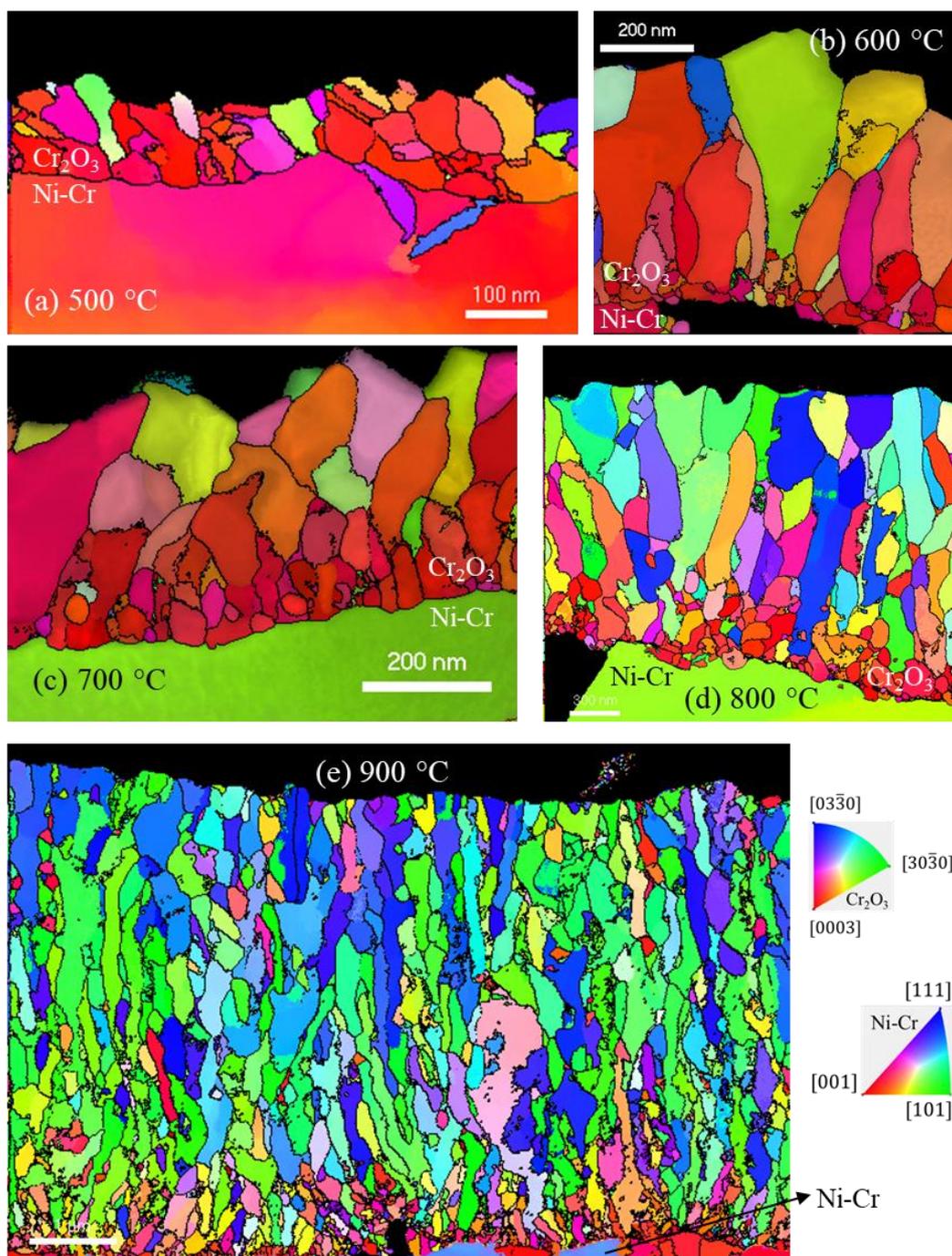


Figure III.18. Cartographie MET-ASTAR de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance sous Ar : (a) 1140 h à 500 °C, (b) 300 h à 600 °C, 100 h à (c) 700 °C, (d) 800 °C et (e) 900 °C. L'orientation se réfère à la direction perpendiculaire à l'interface alliage/oxyde.

La Figure III.19 et la Figure III.20 montrent les images STEM, EDX et ASTAR de l'échantillon oxydé en ampoule scellée à 700 °C. La microstructure de cet échantillon est très différente par rapport à celle de l'échantillon oxydé en thermobalance (Figure III.17.d et Figure III.18.c). De l'interface alliage/oxyde vers l'interface oxyde/gaz, quatre zones sont identifiées dans la couche d'oxyde (Figure III.20). Les zones 1 et 3, séparées par la zone 2, contiennent des grains équiaxes. L'image sombre (Figure III.20.b) de la zone 2 indique que les grains sont trop petits pour être indexés convenablement. Il semble que la zone 2 contient un mélange de grains équiaxes et aciculaires. La zone 4 contient des grains légèrement colonnaires.

La ligne de taches brillantes à l'interface des zones 1 et 2 sur la Figure III.19.a peut correspondre à un manque de matériau (pores) ou un enrichissement d'un élément chimique léger. Les cartographies EDX du nickel, chrome, oxygène et des deux principales impuretés de l'alliage (Fe et Si) ne montrent aucun enrichissement en élément léger à l'interface de ces deux zones. Une ligne de micropores serait donc plus vraisemblable. Par ailleurs, un enrichissement en Si est observé à l'interface des zones 2 et 3. Un enrichissement en Fe, associé à un appauvrissement en Cr et O, est observé dans la zone 4.

Pendant l'oxydation, une goutte d'eau condensée est observée sur la paroi interne de l'ampoule scellée. Cela prouve que l'atmosphère à l'intérieur de l'ampoule est riche en vapeur d'eau qui pourrait éventuellement changer la microstructure de la couche d'oxyde. L'épaisseur d'oxyde de cet échantillon, déduite par le gain de masse mesuré par une balance analytique (1,1 µm), est presque trois fois plus grande que celle de l'échantillon oxydé en thermobalance sous Ar sec (0,4 µm). Ces résultats sont similaires aux conclusions des études de Zurek *et al.* [39] et Xie *et al.* [14]. Dans leurs études, les couches d'oxyde croissant sous atmosphère sèche (Ar ou mélange de CO<sub>2</sub> et Ar) contiennent des grains d'oxyde grands et colonnaires, alors que celles croissant sous atmosphère humide contiennent des grains petits et équiaxes. La croissance de la chromine sous atmosphère humide est trouvée plus rapide que sous atmosphère sèche.

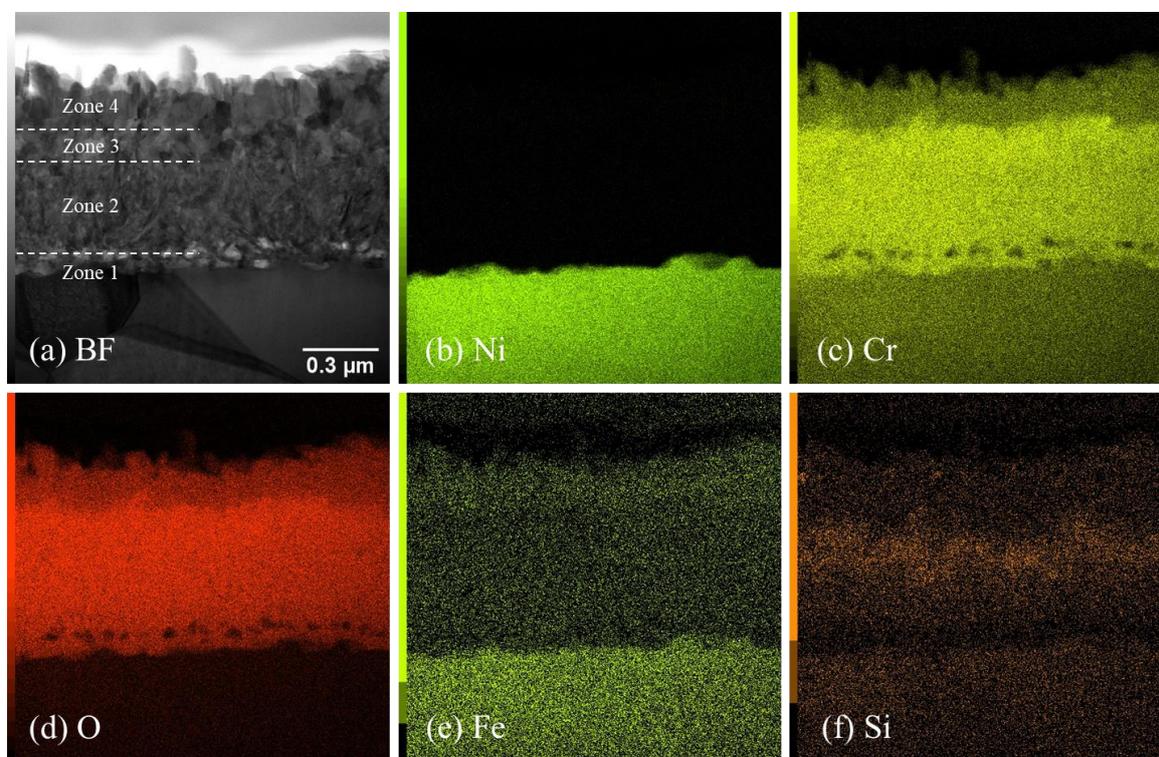


Figure III.19. Image (a) STEM-BF et (b-f) cartographie EDX du Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en ampoule scellée à 700 °C pendant 100 h. L'intensité de l'image EDX représente l'intensité du spectre des rayons X.

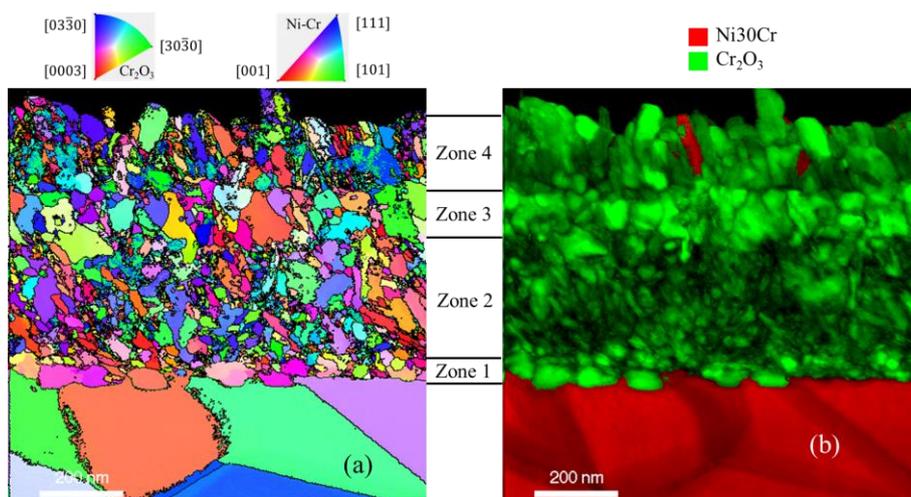


Figure III.20. Cartographie MET-ASTAR (a) d'orientation et (b) de phase combinée avec l'indice de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en ampoule scellée à 700 °C pendant 100 h. L'orientation se réfère à la direction perpendiculaire à l'interface alliage/oxyde.

## 5. Déchromisation du substrat

L'oxydation sélective de l'alliage Ni-Cr provoque une évolution de la composition chimique de l'alliage oxydé. Dans cette partie, nous nous intéresserons la déchromisation de l'alliage Ni-30Cr après oxydation.

La Figure III.21, la Figure III.22 et la Figure III.23 montrent les images MET-STEM et les cartographies EDX des échantillons oxydés. Les éléments Ni, Cr, O et C sont considérés dans la quantification, mais les signaux de C qui ne varient que très peu ne sont pas illustrés par la suite pour simplifier la lecture. Pour les échantillons oxydés en thermobalance à 500 et 600 °C, la déchromisation du substrat n'est pas homogène d'un grain à l'autre à une même profondeur sous la couche d'oxyde. La teneur en Cr au milieu du grain semble plus élevée qu'à sa périphérie. Dans l'échantillon oxydé à 800 °C, la déchromisation dans le substrat semble plus homogène à une même profondeur (des deux côtés du trou Figure III.23) et un gradient de concentration de chrome de l'interface alliage/oxyde vers le cœur est observable.

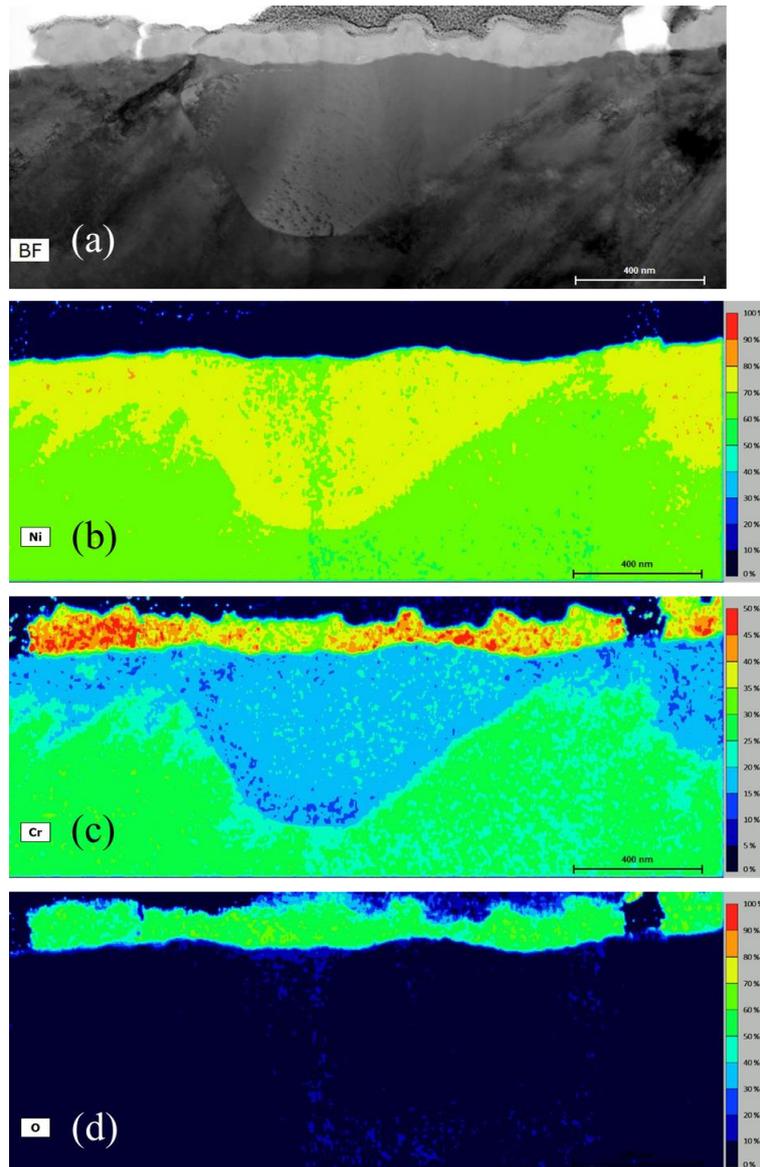


Figure III.21. (a) Image MET-STEM-DF et (b-d) cartographies EDX du Ni, Cr et O du Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance sous Ar 1140 h à 500 °C. La couleur de l'image EDX représente le pourcentage atomique des éléments.

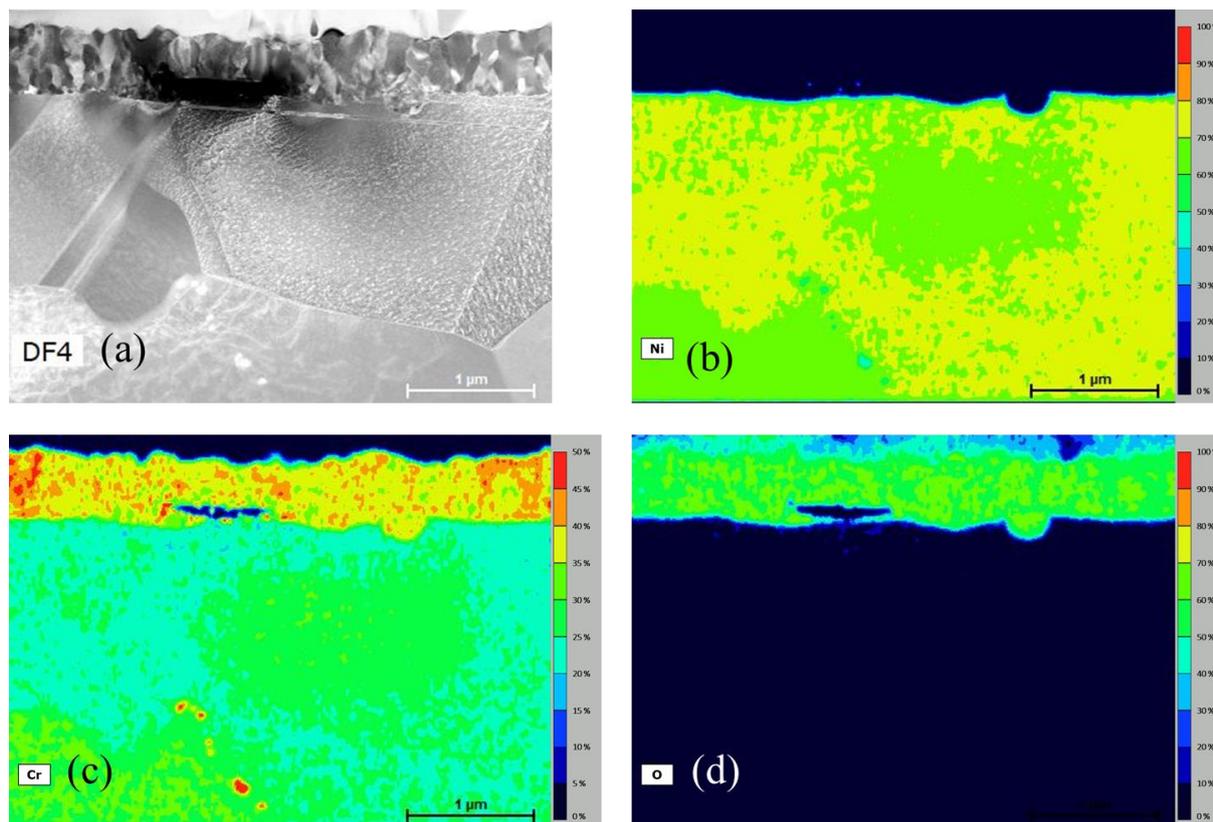


Figure III.22. (a) Image STEM-DF et (b-d) cartographies EDX du Ni, Cr et O du Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance sous Ar 300 h à 600 °C. La couleur représente le pourcentage atomique. La couleur de l'image EDX représente le pourcentage atomique des éléments.

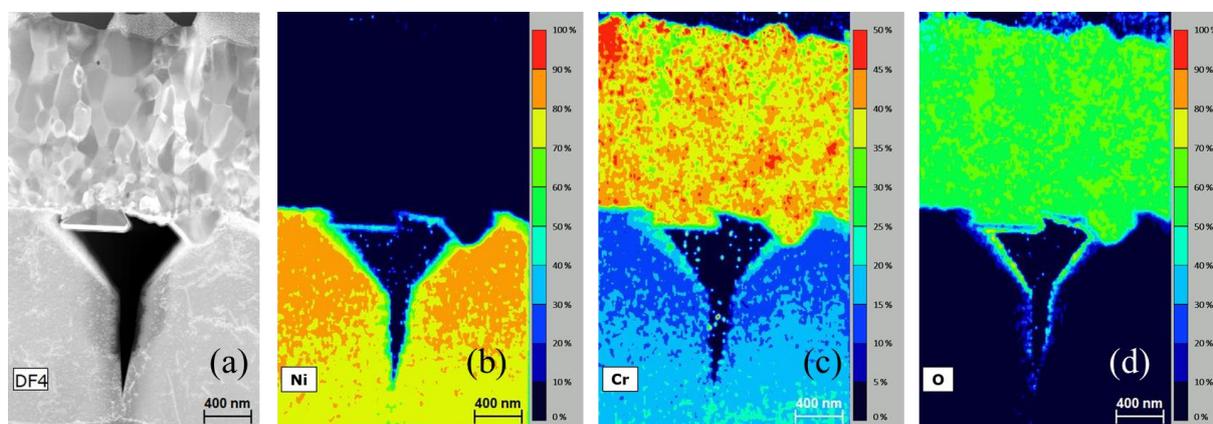


Figure III.23. (a) Image STEM-DF et (b-d) cartographies EDX du Ni, Cr et O du Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance sous Ar 100 h à 800 °C. La couleur représente le pourcentage atomique. La couleur de l'image EDX représente le pourcentage atomique des éléments.

La Figure III.24 montre les profils de concentration des éléments Ni, Cr et O en fonction de la profondeur pour les oxydations à toutes les températures d'essais. Les profils de Cr dans les échantillons oxydés de 500 à 700 °C présentent deux plateaux consécutifs. La concentration en Cr du premier plateau est plus basse que celle du deuxième plateau proche de la teneur nominale du cœur. Les profils de Cr dans le cas des oxydations à 800 et 900 °C présentent des profils de diffusion usuels avec une concentration égale à 16 et 13 % at à l'interface alliage/oxyde

respectivement pour les températures de 800 et 900°C. En fin de profil, après une profondeur de 2,5 µm à 800 °C (respectivement de 6,5 µm à 900 °C), la teneur en Cr atteint 28 % at (respectivement 30 % at), légèrement inférieure à la valeur nominale de 33 % at.

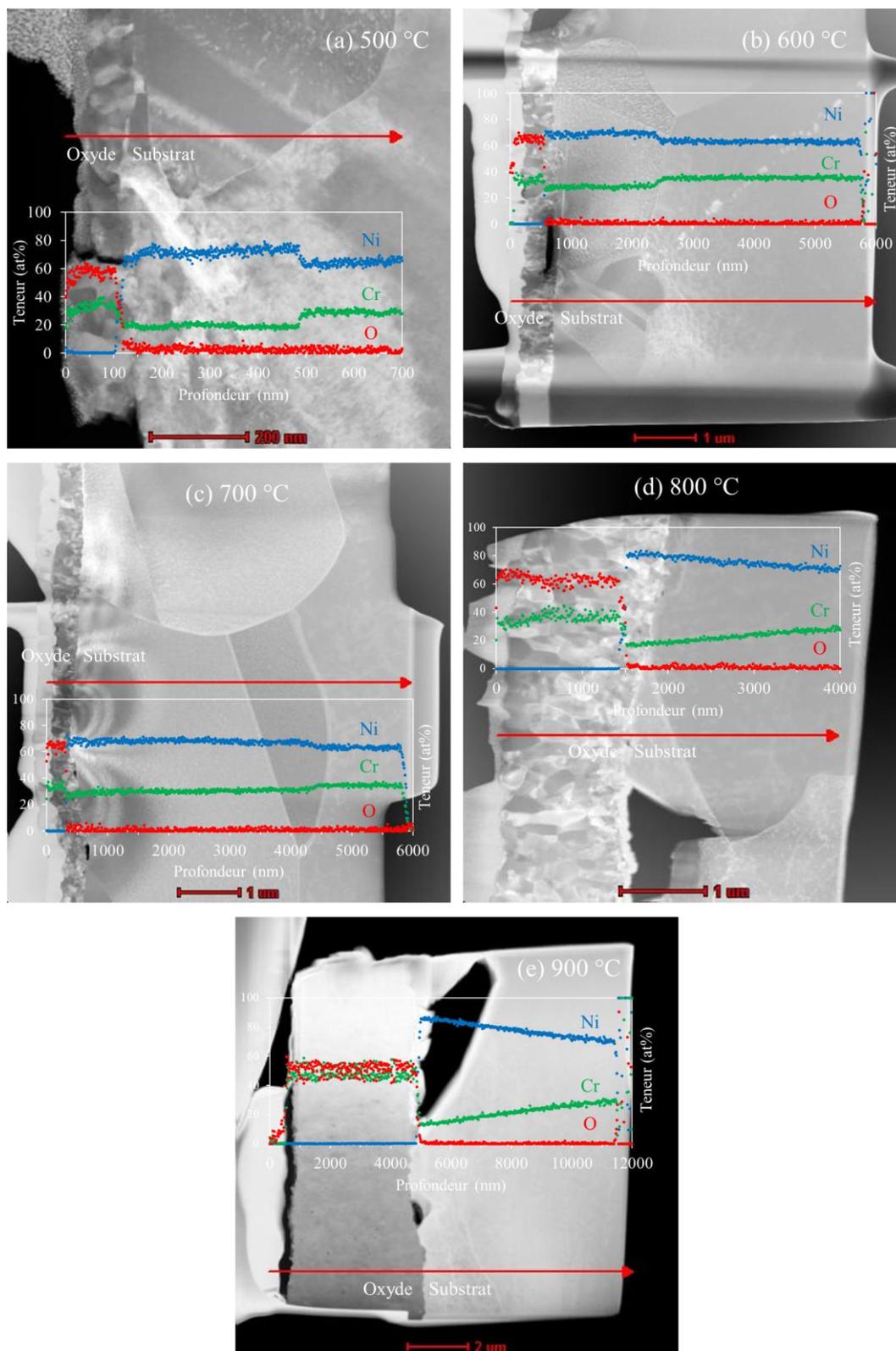


Figure III.24. Images MET-STEM et Profils MET-EDX des échantillons Ni-30Cr poli SiC 500 oxydés en thermobalance sous Ar : (a) 1140 h à 500 °C, (b) 300 h à 600 °C, 100 h (c) à 700 °C, (d) à 800 °C et (e) à 900 °C. Ni, Cr et O sont en bleu, vert et rouge, respectivement.

### 5.1. Cinétique de croissance des grains de l'alliage

À la fin de l'oxydation, la Figure III.17 et la Figure III.24 montrent que la taille des grains a évolué dans la zone UFG et la zone laminaire à cause d'une recristallisation suivie d'un grossissement des grains. La loi cinétique de grossissement des grain s'écrit [178] :

$$d_g^n = d_{g,0}^n + kt \quad (\text{III.2})$$

où  $d_g$  et  $d_{g,0}$  sont respectivement les tailles moyennes de grains en cm au temps  $t$  et au temps initial,  $n$  l'exposant de la loi cinétique et  $k$  la constante de croissance de grains en  $\text{cm}^n \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour le traitement thermique sans oxydation, le grossissement de grains suit une loi parabolique ( $n = 2$ ) en théorie, limité par la migration des joints de grain [178]. Dans l'étude de Randle et Horton [179], les grains de Ni pur (pureté 99,999 % massique) qui ont une taille initiale de 25  $\mu\text{m}$  croissent jusqu'à 40  $\mu\text{m}$  à 800 °C et 360  $\mu\text{m}$  à 1000 °C en 4 h. Les auteurs ont conclu que la présence d'impuretés (environ 0,5 % massique) dans Ni a changé l'exposant de la cinétique de grossissement de grains. Dans l'étude de Iordache *et al.* [180], une loi cinétique différente est observée (avec l'exposant  $n$  compris entre 6 et 7) pour le grossissement de grains de Ni pur. Les grains grossissent de 20 nm à environ 700 nm entre 330 et 410 °C pendant environ 2 h, mais le niveau de pureté du matériau n'est pas mentionné. Un autre exposant, égal à 5 est trouvé pour un alliage Ni-50Al dont des grains croissent seulement de 25 nm au bout de 100 h à 1000 °C avec une taille de grains initiale de 30 nm [181]. En général, l'exposant de la loi cinétique varie aussi avec la température [178].

Dans notre cas, le substrat à base de Ni contient : 30 % massique de Cr, des impuretés mineures et des lacunes créées par l'oxydation à haute température. Certes, la cinétique de grossissement des nano-grains dans la zone UFG pourrait être différente de la loi parabolique. Néanmoins, vu le faible nombre d'études, la loi parabolique en théorie [178] est adoptée pour estimer la croissance des grains de l'alliage au cours de l'oxydation.

La constante parabolique,  $k$ , déterminée à partir de la taille initiale des grain (20 nm) et de leur taille finale est déterminée d'après l'équation (III.2) pour chaque grain à chaque température de 500 à 700°C à partir des observations MET (Figure III.24). Ces constantes n'ont pu être déterminées pour les températures de 800 et 900°C puisque les tailles finales de grains sont trop grandes pour être observables sur les lames MET étudiées. La Figure III.25 montre les constantes paraboliques de croissance des grains obtenues entre 500 et 700 °C. Chaque point de la figure correspond à un grain. La Figure III.25 montre que ces constantes suivent une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 229  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

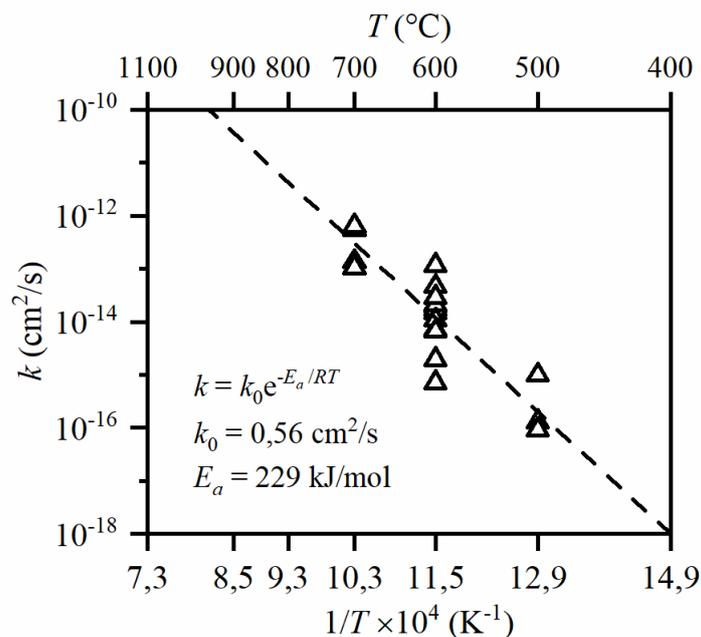


Figure III.25. Constante de croissance des grains dans Ni-30Cr au cours de l'oxydation. L'exposant de la loi cinétique de grossissement des grains est 2 (loi parabolique).

Les tailles moyennes des grains recristallisés en fin d'oxydation et les constantes paraboliques  $k$  calculées à toutes les températures (de 500 à 900°C) à partir du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation de la droite d'Arrhenius sont rassemblées dans le Tableau III.5, avec les coefficients d'interdiffusion en volume qui seront présentés par la suite.

Tableau III.5. Constantes de croissance des grains recristallisés ( $k$ ), tailles de grains recristallisés ( $d_g$ ) après une durée d'oxydation ( $t$ ) et les coefficients d'interdiffusion en volume ( $\tilde{D}_{vol}$ ) dans l'alliage Ni-Cr à la température ( $T$ ) entre 500 et 900 °C.

$T$ (°C)	$t$ (h)	$k$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$d_g$ (μm)	$\tilde{D}_{vol}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
500	1140	$2,0 \times 10^{-16}$	0,3	$1,3 \times 10^{-19}$
600	300	$1,2 \times 10^{-14}$	1	$2,0 \times 10^{-17}$
700	100	$3,0 \times 10^{-13}$	3	$1,1 \times 10^{-15}$
800	100	$4,2 \times 10^{-12}$	12	$3,1 \times 10^{-14}$
900	100	$3,7 \times 10^{-11}$	36	$4,8 \times 10^{-13}$

## 5.2. Régime de diffusion lié au phénomène de déchromisation de l'alliage

La déchromisation de l'alliage est due à la consommation de Cr par l'oxydation contrebalancée par la diffusion de Cr dans l'alliage. Le mode de diffusion de Cr doit donc être identifié. Le chrome peut diffuser en volume ou par des courts-circuits de diffusion de type dislocations ou joints de grains.

Pour une diffusion en volume, la longueur caractéristique est donnée par l'équation [69] :

$$\lambda_{\text{vol}} = \sqrt{\tilde{D}_{\text{vol}} t}, \quad (\text{III.3})$$

où  $\tilde{D}_{\text{vol}}$  est le coefficient d'interdiffusion en volume de l'alliage en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{vol}}$  la longueur caractéristique de la diffusion en volume en cm.

En ce qui concerne la longueur caractéristique liée à la diffusion dans les courts-circuits, il est d'abord nécessaire d'identifier le court-circuit contrôlant la diffusion de Cr. Afin de déterminer quel court-circuit de diffusion est le plus probable entre les joints de grains et les dislocations, la méthode employée est celle déjà utilisée par Gheno *et al.* [20].

La densité de dislocations du même matériau avec le même état de surface a été mesurée dans l'article de Gheno *et al.* [20]. Avant oxydation, les densités de dislocations sont de  $3 \times 10^{14}$  et  $3 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$  respectivement dans la zone UFG et au cœur. À la fin de l'oxydation 789 h à 550 °C, la densité de dislocations dans le substrat est supposée homogène et égale à celle au niveau du cœur. Un modèle de cinétique de restauration [178] est choisi pour décrire la diminution de la densité de dislocations au cours du temps :

$$\frac{1}{\rho_d^{1,5}} - \frac{1}{\rho_{d,0}^{1,5}} = k_d t \quad (\text{III.4})$$

où  $\rho_d$  et  $\rho_{d,0}$  sont respectivement les densité de dislocations dans la zone UFG au temps  $t$  en  $\text{cm}^{-2}$  et au temps initial en  $\text{cm}^{-2}$  et  $k_d$  la constante de la cinétique de restauration en  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La longueur caractéristique des dislocations est la distance à traverser pour rencontrer deux dislocations ; elle est estimée par l'équation suivante :

$$\lambda_d = \frac{1}{\sqrt{\rho_d}} \quad (\text{III.5})$$

où  $\lambda_d$  est la longueur caractéristique des dislocations en cm.

La fraction volumique des dislocations est estimée par l'équation suivante :

$$f_d = S_d \rho_d \quad (\text{III.6})$$

où  $f_d$  est la fraction volumique des dislocations (adimensionnelle) et  $S_d$  la section d'une dislocation en  $\text{cm}^2$ .

Le coefficient de diffusion de Cr dans les dislocations de Ni-30Cr est considérée comme proche de celui de Ni dans les dislocations de Ni pur [182] (avec l'énergie d'activation  $E_a = 171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et le facteur pré-exponentiel  $D_0 = 4,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour estimer la contribution de la diffusion aux dislocations  $f_d D_d$ . Ce coefficient de diffusion est obtenu par le terme  $S_d D_d$  [183] en supposant une section des dislocations de  $0,5 \text{ nm} \times 0,5 \text{ nm}$ . La même section est utilisée ici pour garder la cohérence des données.

En ce qui concerne les joints de grains, la longueur caractéristique des joints de grains,  $\lambda_{\text{jdg}}$ , est la taille des grains recristallisés estimée par l'équation (III.2) avec les constantes paraboliques  $k$  calculées par la droite d'Arrhenius dans la Figure III.25. La fraction volumique des joints de grains est estimée par l'équation suivante :

$$f_{jdg} = \frac{\delta}{d_g} \quad (III.7)$$

où  $\delta$  est la largeur des joints de grains en cm.

La contribution de la diffusion aux joints de grains est estimée par  $f_{jdg}D_{jdg}$ . Les coefficients de diffusion aux joints de grains de Cr aux différentes températures sont calculés à partir de la droite d'Arrhenius (avec l'énergie d'activation  $E_a$  égal à 173 kJ.mol<sup>-1</sup> et le facteur pré-exponentiel  $D_0$  égal à 0,29 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ajustée sur les données de la littérature [126–129,184] présentées dans le chapitre I (Chapitre I : 4.3.1). Les coefficients de diffusion aux joints de grains sont souvent mesurés à l'aide de l'équation de Le Claire [185] qui détermine le terme  $s\delta D_{jdg}$  où  $s$  est le facteur de ségrégation. Comme les coefficients de diffusion aux joints de grains présentés dans le chapitre I sont obtenus pour une largeur des joints de grains de 1 nm (et un facteur de ségrégation de 1), la largeur de joints de grains est supposée 1 nm et ici pour que le terme  $s\delta D_{jdg}$  soit cohérent avec les résultats expérimentaux de la littérature.

La Figure III.26 montre les contributions à la diffusion estimées aux joints de grains et aux dislocations. La densité de dislocations est supposée constante lorsque celle-ci atteint sa valeur au niveau du cœur. Les contributions aux joints de grains (lignes continues) sont toujours plus significatives que les contributions aux dislocations (lignes pointillées) quelles que soient la température et la durée d'oxydation. En conséquence, dans la suite de la discussion pour la diffusion par les courts-circuits, la diffusion par les dislocations est négligée devant la diffusion via les joints de grains.

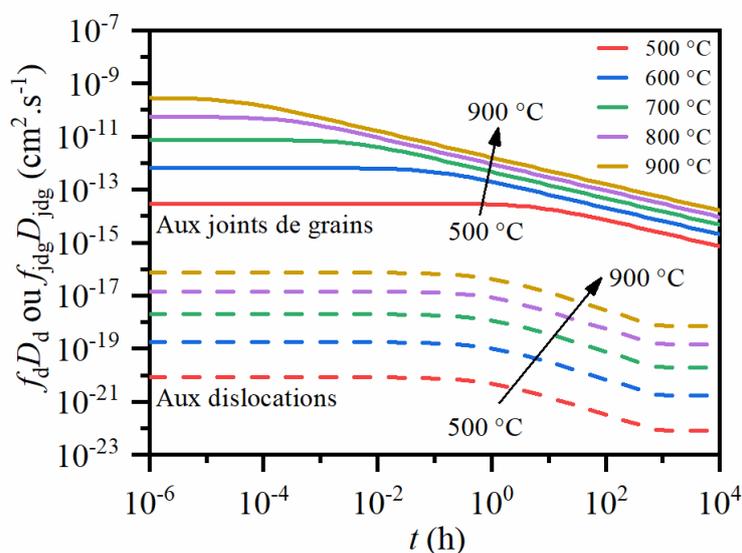


Figure III.26. Contributions des courts-circuits à la diffusion. Les courbes pour la diffusion via les joints de grains et via les dislocations sont respectivement dessinées par les lignes continues et les lignes pointillées.

La Figure III.27 montre les longueurs caractéristiques de la diffusion en volume et des joints de grains. Les cinétiques de grossissement des grains aux différentes températures sont calculées avec la loi parabolique en utilisant les constantes  $k$  obtenues par la droite d'Arrhenius de la Figure III.25. Les coefficients de diffusion en volume de Cr et de Ni aux différentes températures sont calculés à partir des droites d'Arrhenius ajustées avec les données de la littérature [126–129,184] présentées dans le chapitre I (Chapitre I : 4.3.1). Les énergies d'activation  $E_a$  sont 275 et 291 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Ni et Cr, respectivement. Les facteurs pré-

exponentiels  $D_0$  sont 0,642 et 4,8  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour Ni et Cr, respectivement. Les coefficients d'interdiffusion en volume  $\tilde{D}_{\text{vol}}$  sont calculés pour l'alliage contenant 33 % at de Cr.

Pour rappel (Chapitre I : 4.1.3), quand la longueur caractéristique de la diffusion en volume est supérieure à celle aux joints de grains ( $\lambda_{\text{vol}} > d_g$ ), la diffusion est en régime A. Si la longueur caractéristique en volume est inférieure à la largeur des joints de grains ( $\lambda_{\text{vol}} < \delta$ ), la diffusion est en régime C. Dans le cas intermédiaire ( $\delta < \lambda_{\text{vol}} < d_g$ ), la diffusion est en régime B.

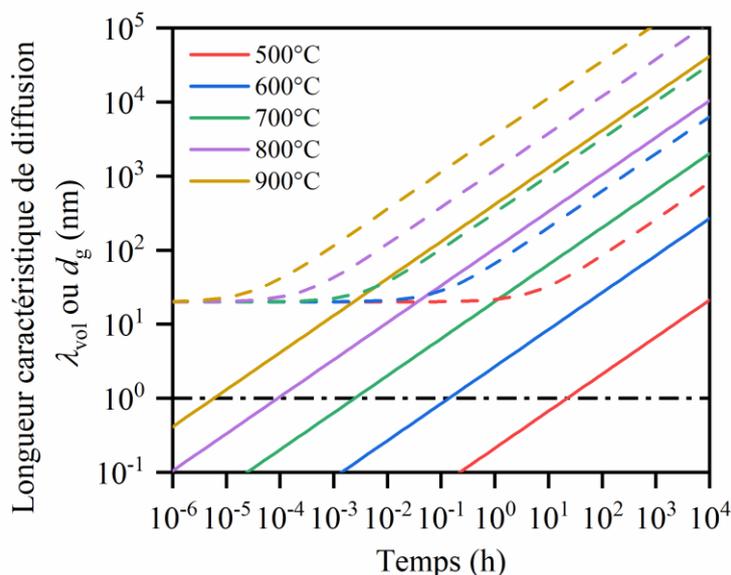


Figure III.27. Longueurs caractéristiques de la diffusion en volume (en lignes continues) et celles des joints de grains (en lignes pointillées). La ligne noire représente la largeur des joints de grains.

D'après la Figure III.27, les longueurs caractéristiques des joints de grains pendant 10 000 h d'oxydation (lignes pointillées) sont toujours plus grandes par rapport à celles de la diffusion en volume (lignes continues) quelle que soit la température. Cela signifie que la diffusion n'atteint jamais le régime A à moins que le grossissement des grains ne ralentisse. En effet, pour obtenir un régime de diffusion de type A dans lequel la longueur caractéristique de la diffusion en volume est supérieure à la taille des grains ( $\sqrt{\tilde{D}_{\text{vol}}t} > d_g$ ), il est nécessaire que le coefficient d'interdiffusion en volume soit supérieur à la constante de grossissement des grains ( $\tilde{D}_{\text{vol}} > k$ ) d'après l'équation (III.2). Sinon, la longueur caractéristique de la diffusion en volume sera toujours plus petite que la taille des grains ( $\tilde{D}_{\text{vol}}t < kt + d_{g,0}^2$ ).

Sauf à 500 et 600 °C, le passage du régime C au régime B (intersections avec la ligne pointillée noire dans la Figure III.27) est presque immédiat (moins de 0,01 h). Les temps nécessaires pour passer du régime C au régime B pour les diffusions à 500 et 600 °C (10 et 0,1 h) sont négligeables devant leurs durées d'oxydation (1140 et 300 h). En conséquence, la diffusion est en régime B pendant la plupart du temps d'oxydation et le régime A ne sera jamais atteint sauf si la cinétique de grossissement des grains change.

### 5.3. Calcul des profils de déchromisation

#### 5.3.1. Essais à 800 et 900°C

Pendant l'oxydation, un régime de diffusion de type B serait le plus probable d'après les arguments exposés précédemment. La Figure III.28 montre un schéma qui illustre les profondeurs de diffusion mesurables aux différents endroits dans le cas d'une diffusion de traceurs déposés en surface et diffusant vers le cœur. Les profils aux différents endroits seront similaires en régime A mais pas en régime B. Pour un régime B, les profils EDX effectués à différents endroits d'un grain doivent être différents et le problème est à deux ou trois dimensions.

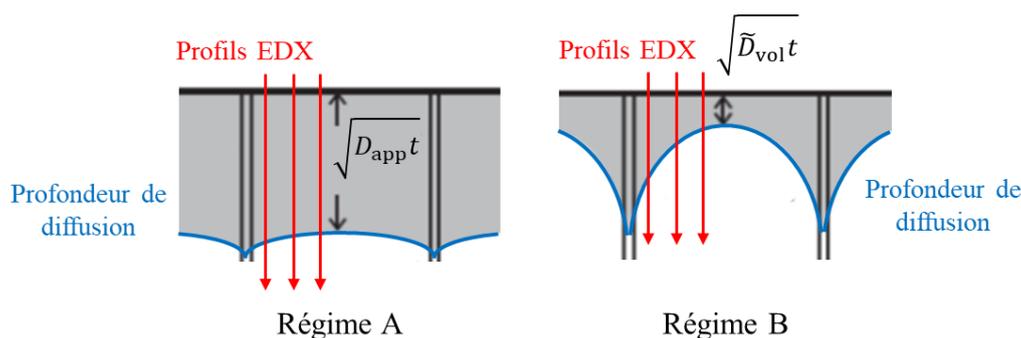


Figure III.28. Profondeur de diffusion aux différents endroits en régime A et en régime B. Les lignes rouges représentent des lignes de profils EDX et la ligne bleue correspond à une iso-concentration (illustrant par exemple la longueur de déchromisation) qui sera mesurée par les profils EDX.

Or, les profils de déchromisation ont été mesurés à deux ou trois endroits différents sur les lames MET et sont reproductibles comme le montre la Figure III.29. Ils se superposent quasiment sauf pour un profil à 800 °C (en vert) qui est légèrement en dessous des autres. Ces observations ne sont pas cohérentes avec une diffusion suivant un régime de type B.

Pour simplifier le problème, nous analyserons les profils de diffusion en considérant la solution du régime A qui utilise des coefficients de diffusion apparents. Le diamètre des grains évolue dans le cas réel au cours du temps : leur diamètre initial est de 20 nm et leurs diamètres finaux sont estimés à 12 et 36  $\mu\text{m}$  pour, respectivement, 800 et 900°C (Tableau III.5). Pour une estimation simple, un diamètre de grain apparent de 12 à 36  $\mu\text{m}$  qui n'évolue pas au cours du temps sera considéré. Une étude paramétrique est faite sur ce diamètre de grain apparent. Les solutions analytiques des problèmes de déchromisation sont obtenues par Wagner [130] pour les cas avec et sans récession de l'interface alliage/oxyde (Chapitre I : 4.3.2). Dans le cas de récession de l'interface, les lacunes de Cr dans l'alliage créées par l'oxydation sont considérées annihilées à l'interface alliage/oxyde en déplaçant l'interface vers le cœur de l'alliage. Les deux solutions sont appliquées pour les oxydations à 800 et 900 °C.

Les coefficients d'interdiffusion apparents en régime A sont calculés par l'équation (I.22) pour différentes tailles de grains. Le Tableau III.6 rassemble les constantes paraboliques d'oxydation, les coefficients d'interdiffusion utilisés en volume, aux joints de grains et apparents à 800 et 900 °C.

Tableau III.6. Constante parabolique d'oxydation ( $k_p$ ), coefficient d'interdiffusion en volume ( $\tilde{D}_{vol}$ ) et aux joints de grains ( $\tilde{D}_{jdg}$ ) et coefficient d'interdiffusion apparent ( $\tilde{D}_{app}$ ) pour différentes tailles de grains en régime A à 800 et 900 °C.

T (°C)	$k_p$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\tilde{D}_{vol}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\tilde{D}_{jdg}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\tilde{D}_{app}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		
				12 μm	24 μm	36 μm
800	$3,9 \times 10^{-14}$	$3,1 \times 10^{-14}$	$3,2 \times 10^{-9}$	$3,0 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-13}$
900	$4,5 \times 10^{-13}$	$4,8 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-12}$	$1,2 \times 10^{-12}$	$9,3 \times 10^{-13}$

La Figure III.29 montre les profils mesurés expérimentalement et les profils calculés selon les solutions de Wagner [130] avec les coefficients de diffusion apparents qui dépendent de la taille de grains moyenne (Tableau III.6). À 800 et 900 °C, avec une taille de grains moyenne de 24 μm, les concentrations à l'interface alliage/oxyde sont semblables aux valeurs mesurées mais les pentes des profils à l'interface alliage/oxyde sont trop faibles. La situation est inverse avec une taille de grains moyenne plus grande : les concentrations à l'interface alliage/oxyde ne sont pas assez élevées mais les pentes s'approchent de celles des profils mesurés.

L'augmentation des tailles de grains diminue les coefficients d'interdiffusion apparents. Avec un coefficient d'interdiffusion apparent plus élevé, la concentration à l'interface alliage/oxyde devient plus élevée et la pente à l'interface devient plus faible car la diffusion de Cr est plus rapide. Les pentes et les concentrations des profils à l'interface alliage/oxyde ne peuvent pas être obtenues en même temps par ajustement de la taille des grains mais les ordres de grandeurs restent cohérents avec les profils expérimentaux.

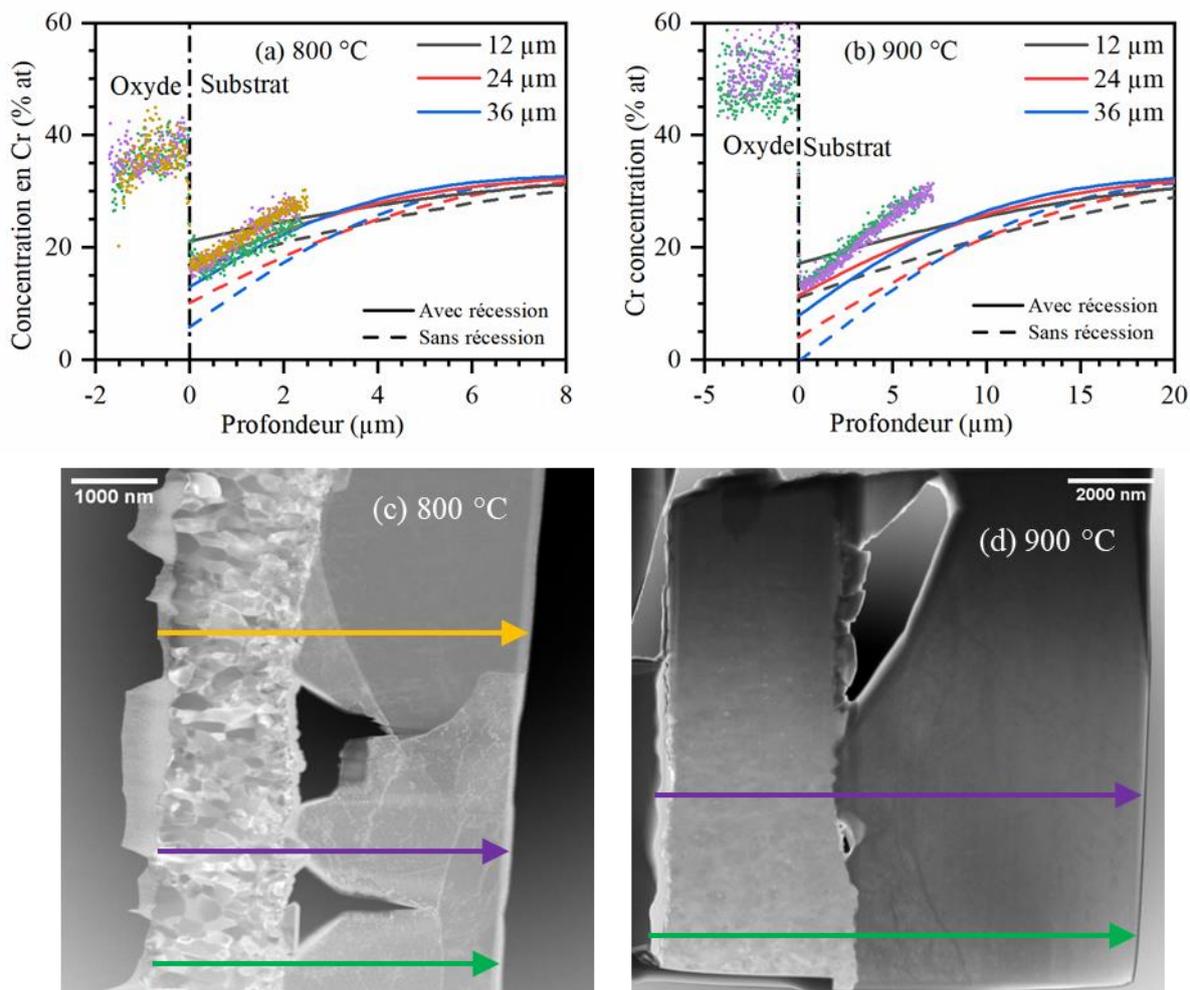


Figure III.29. Profils de Cr mesurés par MET-EDX et calculés par les solutions analytiques de Wagner [130] pour les oxydations (a) à 800 °C et (b) à 900 °C. Les endroits mesurés sont marqués sur les images MET-DF pour les oxydations (c) à 800 °C et (d) à 900 °C.

### 5.3.2. Essais à 500, 600 et 700 °C

Les profils de déchromisation entre 500 et 700 °C mettent en évidence un profil en forme de marche avec deux plateaux. Le deuxième, le plus éloigné de l'interface alliage/oxyde a une concentration plus élevée : proche de celle du cœur du matériau. Il semble que la diffusion dans la zone proche de l'interface alliage/oxyde (premier plateau) soit tellement rapide que le profil est plat. Gheno *et al.* [20] ont aussi fait cette observation sur des échantillons oxydés à 400 et 550 °C sous air sec. Ils concluent à une accélération de la diffusion par les courts-circuits de diffusion.

Supposons que dans une zone proche de l'interface alliage/oxyde (zone représentée par le premier plateau de déchromisation), la diffusion dans le substrat soit accélérée drastiquement par la présence des joints de grains mais que seule la diffusion volumique joue vers le cœur du matériau (zone représentée par le second plateau où la déchromisation est quasi nulle). Les solutions analytiques de Wagner ne sont alors plus valables à cause de cette hétérogénéité. Une résolution numérique devient nécessaire pour calculer les profils de déchromisation.

Dans le cas d'une déchromisation sans récession, le problème d'interdiffusion s'écrit selon les relations suivantes :

$$\frac{\partial N_{\text{Cr}}}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 N_{\text{Cr}}}{\partial x^2} \quad (\text{III.8})$$

$$-\frac{\tilde{D}}{V_{\text{m,Ni-30Cr}}} \frac{\partial N_{\text{M}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = J_{\text{Cr,i}} = -\frac{2}{V_{\text{m,Ox}}} \frac{de}{dt} \quad (\text{III.9})$$

où  $N_{\text{Cr}}$  est la fraction molaire de Cr (adimensionnel),  $t$  le temps d'oxydation en s,  $\tilde{D}$  le coefficient d'interdiffusion en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $x$  la profondeur dans l'alliage (origine à l'interface alliage/oxyde) en cm,  $V_{\text{m,Ni-30Cr}}$  et  $V_{\text{m,Ox}}$  les volumes molaires en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivement de l'alliage Ni-30Cr et de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $J_{\text{Cr,i}}$  le flux de Cr à l'interface alliage/oxyde en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $e$  l'épaisseur de la couche d'oxyde en cm.

Dans le cas d'une déchromisation avec récession, le problème d'interdiffusion s'écrit :

$$\frac{\partial N_{\text{Ni}}}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 N_{\text{Ni}}}{\partial x^2} \quad (\text{III.10})$$

$$-\frac{\tilde{D}}{V_{\text{m,Ni-30Cr}}} \frac{\partial N_{\text{Ni}}}{\partial x} \Big|_{x=\Delta x_{\text{m}}} = J_{\text{Ni,i}} = \frac{N_{\text{Ni,i}}}{V_{\text{m,Ni-30Cr}}} \frac{d\Delta x_{\text{m}}}{dt} \quad (\text{III.11})$$

où  $N_{\text{Ni}}$  est la fraction molaire de Ni qui est le complément de la fraction molaire de Cr (adimensionnel),  $\Delta x_{\text{m}}$  la profondeur de récession en cm,  $J_{\text{Ni,i}}$  le flux de Ni à l'interface alliage/oxyde en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $N_{\text{Ni,i}}$  la fraction molaire de Ni à l'interface alliage/oxyde (adimensionnel).

Supposons que dans la zone où la diffusion est accélérée par les joints de grains, le coefficient d'interdiffusion soit la valeur apparente en régime A en considérant certaines tailles de grains et que le coefficient d'interdiffusion hors de cette zone (dans le second plateau) soit égal à celui en volume. Les tailles de grains considérées sont soit la taille initiale (20 nm), soit la taille finale calculée dans le Tableau III.5. Les coefficients d'interdiffusion utilisés de 500 à 700 °C sont résumés dans le Tableau III.7. Les profondeurs des zones de diffusion rapide correspondent aux longueurs des premiers plateaux de déchromisation présentés dans la Figure III.24.a, la Figure III.24.b et la Figure III.24.c. Elles sont égales à 0,38, 1,85 et 3,8  $\mu\text{m}$  selon les microstructures. Les problèmes de diffusion avec et sans récession sont résolus par la méthode de Crank-Nicolson [186] présentée en Annexe F.

Tableau III.7. Constante parabolique d'oxydation ( $k_p$ ), coefficient d'interdiffusion en volume ( $\tilde{D}_{\text{vol}}$ ) et aux joints de grains ( $\tilde{D}_{\text{jdg}}$ ) et coefficient d'interdiffusion apparent ( $\tilde{D}_{\text{app}}$ ) pour différentes tailles de grains en régime A de 500 à 700 °C.

T (°C)	$k_p$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tilde{D}_{\text{vol}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tilde{D}_{\text{jdg}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tilde{D}_{\text{app}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )			
				20 nm	0,3 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$
500	$1,1 \times 10^{-17}$	$1,3 \times 10^{-19}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-13}$	$6,5 \times 10^{-13}$		
600	$6,0 \times 10^{-16}$	$2,0 \times 10^{-17}$	$4,1 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-12}$	$4,1 \times 10^{-14}$		
700	$1,7 \times 10^{-15}$	$1,1 \times 10^{-15}$	$4,6 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-13}$		

La Figure III.30 montre les profils mesurés expérimentalement et calculés numériquement. À 500 °C, le diamètre des grains dans la zone de diffusion rapide (20 ou 300 nm) ne change pas les profils de déchromisation (moins de 0,1 % at de différence). À 600 et 700 °C, les tailles de grains plus grande dans la zone de diffusion rapide (1 et 3 µm) donnent des profils plus courbés (en bleu) dans cette zone avec des valeurs à l'interface alliage/oxyde plus basses. Ces profils calculés avec les tailles de grains finales semblent plus cohérents avec les profils expérimentaux.

Pour étudier l'effet de la taille de grain, un grossissement de grains au cours de l'oxydation est considéré. Pour cela, la taille de grains varie selon la loi parabolique avec la constante parabolique déterminée dans la Figure III.25. Le coefficient d'interdiffusion apparent varie donc au cours de l'oxydation. Les profils calculés avec cette hypothèse à 600 et 700 °C ne sont pas présentés pour simplifier la figure car ils sont presque identiques (moins de 0,2 % at de différence) avec les profils calculés en considérant les tailles de grains finales qui ne changent pas pendant l'oxydation.

À 700 °C, les profils avec ou sans récession sont cohérents avec le profil expérimental. À 600 °C, le profil avec récession est plus cohérent. Cependant, à 500 °C, le profil est mieux représenté par la solution sans récession de l'interface. Cette observation n'est pas assez systématique et fondée sur trop d'hypothèses fortes pour être concluante mais elle va dans le sens d'une annihilation plus rapide des lacunes avec l'augmentation en température ce qui semble logique.

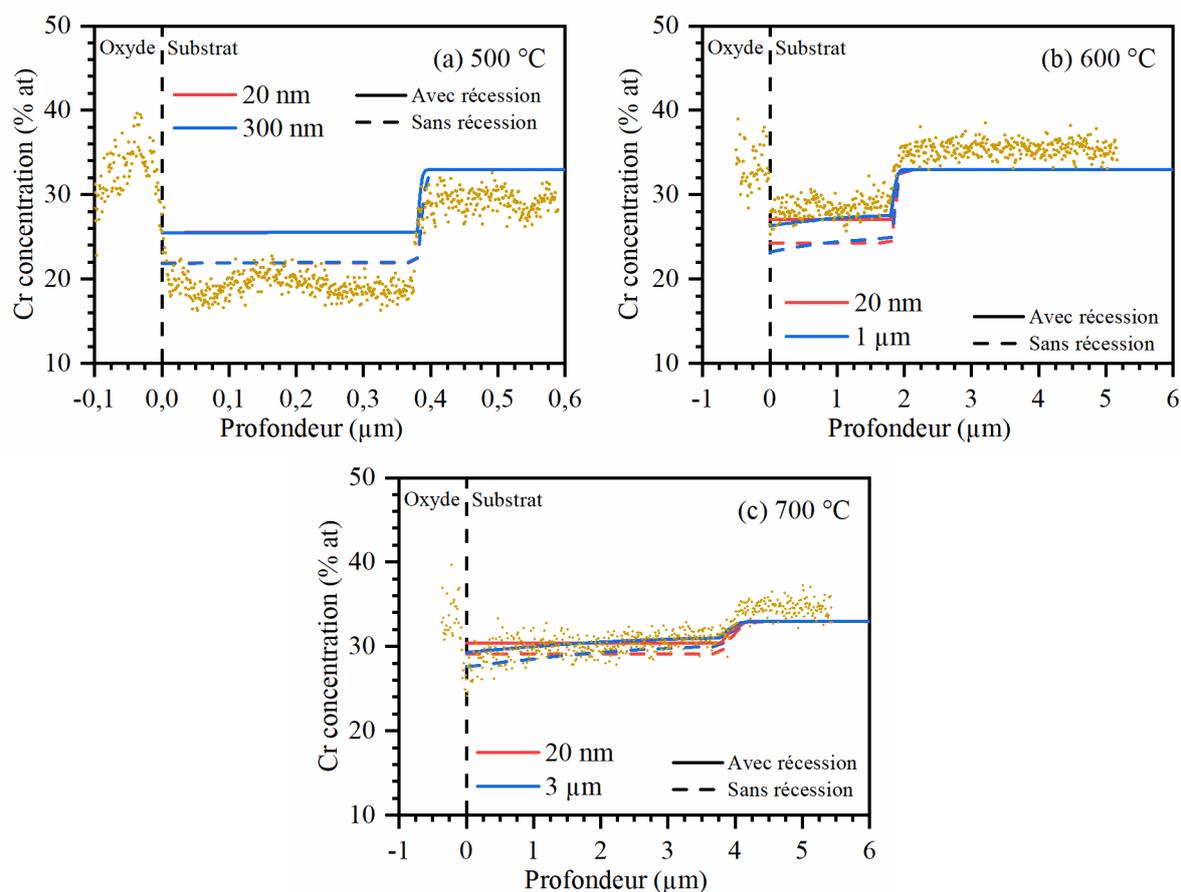


Figure III.30. Profils de Cr mesurés par MET-EDX et calculés par résolution numérique pour les essais d'oxydation (a) à 500 °C, (b) à 600 °C et (c) à 700 °C.

Finalement, en considérant les coefficients de diffusion de la littérature, les profils de déchromisation expérimentaux sont cohérents avec les modèles en tenant compte du changement de microstructure de l'alliage au cours de l'oxydation.

## 6. Résumé de la cinétique d'oxydation et comportement du matériau

La cinétique d'oxydation d'un alliage Ni-30Cr poli SiC 500 est mesurée sous Ar impur ( $5 \times 10^{-6}$  atm) entre 500 et 900 °C en thermobalance en formant des couches d'oxyde constituées de chromine pure. Les constantes paraboliques sont cohérentes avec les données de la littérature [12,18,25,28–35]. L'oxydation est plus lente en utilisant un polissage miroir, et plus rapide sur un substrat de Cr.

Le suivi de l'évolution de la  $P_{O_2}$  au cours des oxydations montre une forte diminution de la  $P_{O_2}$  au début de l'oxydation. Le temps nécessaire pour la remontée de la  $P_{O_2}$  augmente avec la vitesse d'oxydation. Une consommation de  $O_2$ , liée à la combustion des impuretés, est observée pendant la montée de la température en début d'oxydation. La forte consommation d'oxygène qui empêche la remontée de la  $P_{O_2}$  est principalement due à l'oxydation de l'échantillon.

Les microstructures des oxydes formés sont observées au microscope électronique et par la technique MET-ASTAR. La couche d'oxyde formée à 500 °C contient principalement les grains équiaxes orientés selon l'axe  $c$  de la chromine alors que les couches d'oxyde formées aux plus hautes températures contiennent les grains colonnaires proches de l'interface oxyde/gaz selon les directions perpendiculaires à l'axe  $c$ .

La recristallisation et le grossissement des grains de l'alliage sont observés dans une zone proche de l'interface alliage/oxyde au cours de l'oxydation. La contribution des dislocations à la diffusion de Cr dans l'alliage est négligeable devant celle des joints de grains. En ce qui concerne le régime de diffusion du Cr dans l'alliage, il n'est, selon la théorie, jamais en régime A quelle que soit la durée d'oxydation entre 500 et 900 °C en considérant la restauration et le grossissement des grains recristallisés. Les profils de déchromisation mesurés à 800 et 900 °C ont une allure proche des solutions analytiques de Wagner [130]. Ces théories ne peuvent pas donner en même temps, les pentes et les concentrations correctes des profils à l'interface alliage/oxyde bien que les ordres de grandeurs restent cohérents. Les profils de déchromisation aux plus basses températures sont en forme de plateaux consécutifs et ceux-ci pourraient correspondre à l'existence d'une zone de diffusion ultrarapide proche de l'interface alliage/oxyde suivie d'une zone de diffusion en volume, d'après les simulations numériques.

## Chapitre IV : défauts ponctuels

Ce chapitre est dédié à la détermination du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde constituée uniquement de chromine. En fonction des défauts ponctuels responsables de la croissance (Chapitre I : 4.2), le sens de croissance et la semiconduction de la couche d'oxyde peuvent varier. Les résultats concernant le sens de croissance, étudié par des essais de marqueurs et de traceurs isotopiques seront présentés respectivement dans la première et la deuxième partie de ce chapitre. Ensuite, nous nous intéresserons la semiconduction de la couche d'oxyde formée. Celle-ci sera caractérisée par photoélectrochimie (PEC). Puis, la nature des défauts prédominants dans la chromine sera déterminée par des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Enfin, nous concluons par une discussion sur l'apport des différents résultats.

### 1. Sens de croissance

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats expérimentaux sur la détermination du sens de croissance de la chromine pendant l'oxydation. Des essais de traceurs isotopiques ( $^{18}\text{O}$  et  $^{54}\text{Cr}$ ) couplés à des essais de marqueurs a priori inertes (Au et Pt) seront d'abord présentés et discutés, suivis d'autres essais de marqueurs inertes complémentaires. La mise en évidence de marqueurs naturels sera présentée en fin de partie.

#### 1.1. Traceurs $^{18}\text{O}$ et marqueurs Au

Pour identifier le sens de croissance, des essais d'oxydations séquencées avec des isotopes  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  combinés à un marquage de l'interface de croissance par dépôt d'or sont effectués avec l'alliage Ni-30Cr poli SiC 500. Le Tableau IV.1 résume les conditions d'oxydation pendant les essais. Pour éviter une diffusion de l'or vers le cœur de l'alliage, une pré-oxydation en  $^{16}\text{O}$  pendant une très courte durée (20-40 minutes) est effectuée avant de déposer les plots d'or. Le dépôt d'or est effectué seulement sur une face pour chaque échantillon afin de vérifier s'il y a une différence entre les résultats des couches avec et sans or. Après le dépôt d'or, les échantillons sont oxydés séquentiellement en  $^{18}\text{O}$  et en  $^{16}\text{O}$ . Les durées d'oxydation sont déterminées de sorte que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée lors de la première séquence, sous atmosphère contenant  $^{18}\text{O}$ , soit égale à celle formée durant la deuxième séquence, sous atmosphère non enrichie en  $^{18}\text{O}$ .

Comme le montre très clairement l'article de Falk-Windisch *et al.* [85], les profils obtenus par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) et par celle à l'échelle nanométrique (nanoSIMS) peuvent être différents à cause de la rugosité du cratère SIMS (Figure I.21) et inverser les conclusions. En conséquence, les couches d'oxyde sont donc analysées à la fois par SIMS et par nanoSIMS pour pouvoir comparer les résultats.

La résolution latérale du nanoSIMS est de l'ordre de 100 nm [149], ce qui signifie que l'épaisseur de la couche d'oxyde devrait atteindre environ 1  $\mu\text{m}$  pour pouvoir l'observer en coupe transversale par nanoSIMS. Les oxydations sont donc effectuées à 800 et 900 °C afin de former rapidement les couches d'oxyde assez épaisses que l'observation par nanoSIMS nécessite. Les épaisseurs des couches d'oxyde sont estimées par les prises de masse mesurées par balance analytique. Les analyses par SIMS et nanoSIMS utilisent une source de Cs de charge positive pour mieux ioniser l'élément O. Par contre, cette source ne permet pas une bonne ionisation du Cr, ce qui résulte en un signal de Cr peu visible.

Les principes des oxydations séquencées (Chapitre I : 4.2.1) sont rappelés par la suite. La pré-oxydation n'est pas considérée dans un premier temps pour simplifier l'analyse. Pendant la première oxydation dans une atmosphère riche en  $^{18}\text{O}$ , une couche d'oxyde riche en  $^{18}\text{O}$  est formée. Pendant la deuxième oxydation dans une atmosphère riche en  $^{16}\text{O}$ , en fonction du sens de croissance et du parcours de diffusion, nous avons trois possibilités, illustrées dans la Figure IV.1 :

- dans le cas d'une croissance externe (Figure IV.1.a), l'oxygène ne traverse pas la couche d'oxyde et l'ancien oxyde proche de l'interface alliage/oxyde ne contiendra pas de  $^{16}\text{O}$ . Le profil de  $^{18}\text{O}$  croit donc abruptement à la profondeur de l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  ;
- dans le cas d'une croissance interne par diffusion de O en volume (Figure IV.1.b), les atomes de  $^{16}\text{O}$  pénètrent depuis l'interface oxyde/gaz dans l'ancien oxyde et font déplacer les atomes de  $^{18}\text{O}$  de l'ancien oxyde vers l'interface alliage/oxyde pour former le nouvel oxyde. L'ancien oxyde proche de l'interface oxyde/gaz contiendra principalement  $^{16}\text{O}$ . En conséquence, le profil de  $^{18}\text{O}$  ne sera pas abrupt à la profondeur de l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  ;
- dans le cas de la croissance interne par la diffusion par joints de grains (courts-circuits) (Figure IV.1.c), les atomes de  $^{16}\text{O}$  traversent directement la couche d'oxyde avec un peu d'échange isotopique pour former le nouvel oxyde. L'ancien oxyde proche de l'interface oxyde/gaz ne contiendra que peu de  $^{16}\text{O}$ . Dans ce cas-là, la séquence  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ /substrat obtenue par les profils SIMS est différente de celle ( $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ /substrat) dans le cas de la croissance cationique (Figure IV.1.a) ou anionique par la diffusion en volume (Figure IV.1.b).

Cette technique permet donc, en théorie, d'identifier non seulement le sens de croissance de la couche mais aussi le mode de diffusion de l'espèce diffusante (volume ou joints de grains).

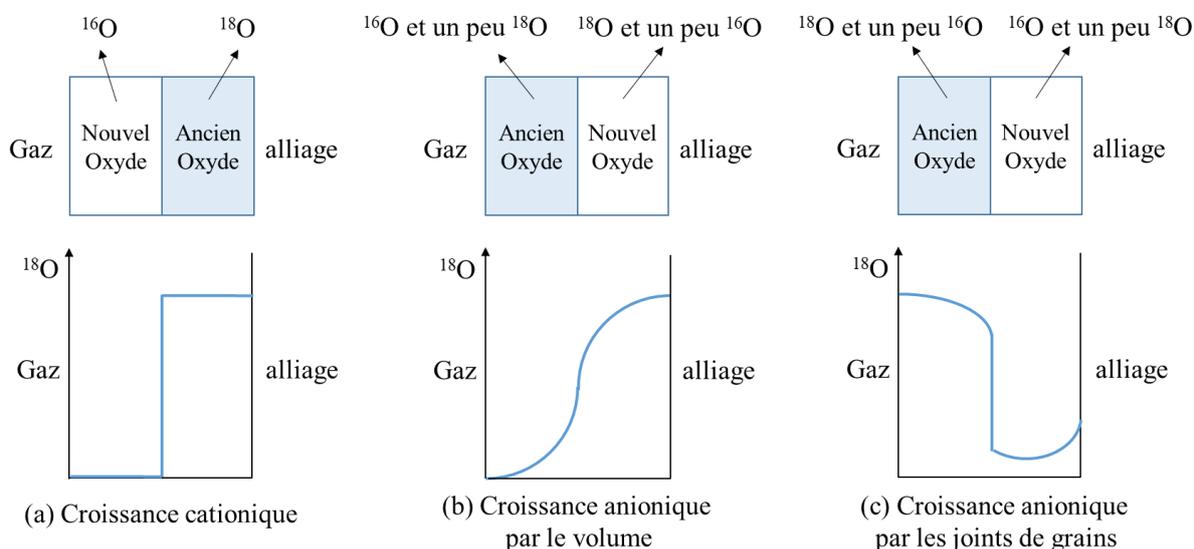


Figure IV.1. Illustration des oxydes et profils schématiques de la concentration de  $^{18}\text{O}$  pour (a) diffusion cationique, (b) diffusion anionique par le volume et (c) diffusion anionique par les joints de grains. La première oxydation a lieu dans un environnement riche en  $^{18}\text{O}$  suivie d'une seconde oxydation en environnement riche en  $^{16}\text{O}$ .

Les principes des essais de marqueurs ont aussi été présentés dans le Chapitre I : 4.2.2. Pour rappel, les marqueurs sont déposés en surface de l'échantillon. L'observation de la position des marqueurs après oxydation en coupe transversale permet d'identifier le sens de croissance, et

donc l'élément responsable de la diffusion (Cr ou O). La Figure I.22 qui illustre schématiquement ces deux cas est reprise ici dans la Figure IV.2.

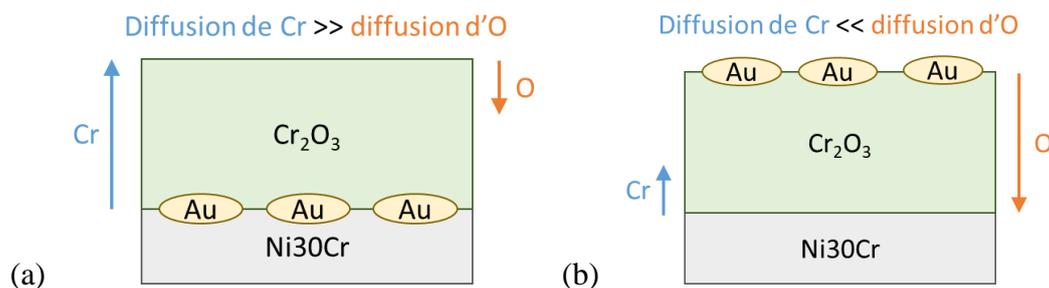


Figure IV.2. Croissance (a) externe et (b) interne dans un essai de marqueurs d'or.

Les échantillons sont oxydés par deux techniques différentes : l'oxydation en thermobalance et l'oxydation en ampoule scellée (« Rhines Pack » en anglais). Les deux méthodes d'oxydation sous  $^{18}\text{O}$  sont présentées dans le Chapitre II : 2. L'oxydation en thermobalance est effectuée sous Ar avec un débit de  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et une pression partielle d'oxygène nominale à  $2 \times 10^{-5}$  atm. L'isotope  $^{18}\text{O}$  est introduit dans le gaz Ar purifié. La teneur en oxygène dans le mélange est contrôlée à l'aide de débitmètres massiques. L'oxydation en ampoule scellée est effectuée sous Ar rempli à environ 0,25 bar à la température ambiante pour que la pression totale soit égale à 1 bar dans l'ampoule scellée à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . La valeur de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  est aussi de  $2 \times 10^{-5}$  atm contrôlée par un mélange de poudres  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  à l'équilibre thermodynamique. L'isotope  $^{18}\text{O}$  dans l'ampoule scellée est introduit via une poudre  $\text{Cu}_2^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  obtenue par l'oxydation de  $\text{Cu}_2^{16}\text{O}$  sous  $^{18}\text{O}_2$ .

Tableau IV.1. Récapitulatif des conditions d'oxydation et des épaisseurs de couches d'oxyde estimées pour les échantillons oxydés sous traceur  $^{18}\text{O}$  et marquage Au. L'alliage utilisé est Ni-30Cr poli SiC 500. La  $P_{\text{O}_2}$  nominale est de  $2 \times 10^{-5}$  atm aussi bien en thermobalance qu'en ampoule scellée.  $T$  est la température,  $t$  la durée d'oxydation et  $e$  l'épaisseur de couche d'oxyde estimée par gain de masse mesurée par balance analytique.

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Technique d'oxydation		Pré-oxydation ( $^{16}\text{O}$ )	1 <sup>ère</sup> oxydation ( $^{18}\text{O}$ )	2 <sup>ème</sup> oxydation ( $^{16}\text{O}$ )
800	Thermobalance	$t$ (h)	0,67	75	150
		$e$ ( $\mu\text{m}$ )	0,07	0,43	0,44
900	Thermobalance	$t$ (h)	0,33	25	75
		$e$ ( $\mu\text{m}$ )	0,2	1,7	1,9
900	Ampoule scellée	$t$ (h)	0,33	25	75
		$e$ ( $\mu\text{m}$ )	0,4	1,8	0,8

Les résultats de ces essais seront présentés par la suite. Les résultats obtenus sur les faces avec et sans dépôt d'or sont similaires, et seulement les résultats des faces avec dépôt d'or sont présentés ici.

### 1.1.1. Analyses nanoSIMS

La Figure IV.3 montre les images MEB en coupe transverse de l'échantillon oxydé à 800 °C. Un arrachement local apparaît en surface de la couche d'oxyde (« fissure » dans la Figure IV.3), au contact de la résine d'enrobage à froid, probablement à cause du recul de la résine pendant sa densification. Des micropores sont observés dans la couche d'oxyde sur l'image SE (Figure IV.3.a). Les points brillants sur l'image BSE (Figure IV.3.b) qui correspondent à des éléments lourds sont probablement les plots d'or. La Figure IV.4 montre les résultats de l'analyse EDX dans cette zone. Les points brillants dans l'image BSE (Figure IV.4.a) correspondent bien aux points dans la cartographie de Au (Figure IV.4.e). Ces plots d'or ne sont pas assez alignés pour bien identifier le sens de croissance. L'observation MEB sur toute la couche d'oxyde confirme que les positions des plots d'or sont dispersées dans la couche entre les interfaces interne et externe. La Figure IV.13 montre une image BSE pour illustrer cette dispersion.

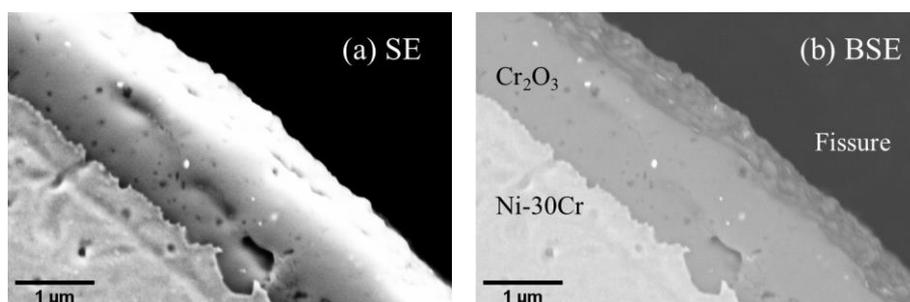


Figure IV.3. Images (a) MEB-SE et (b) MEB-BSE du Ni-30Cr, face avec dépôt d'or oxydé 225 h à 800 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{O_2} 2 \times 10^{-5}$  atm).

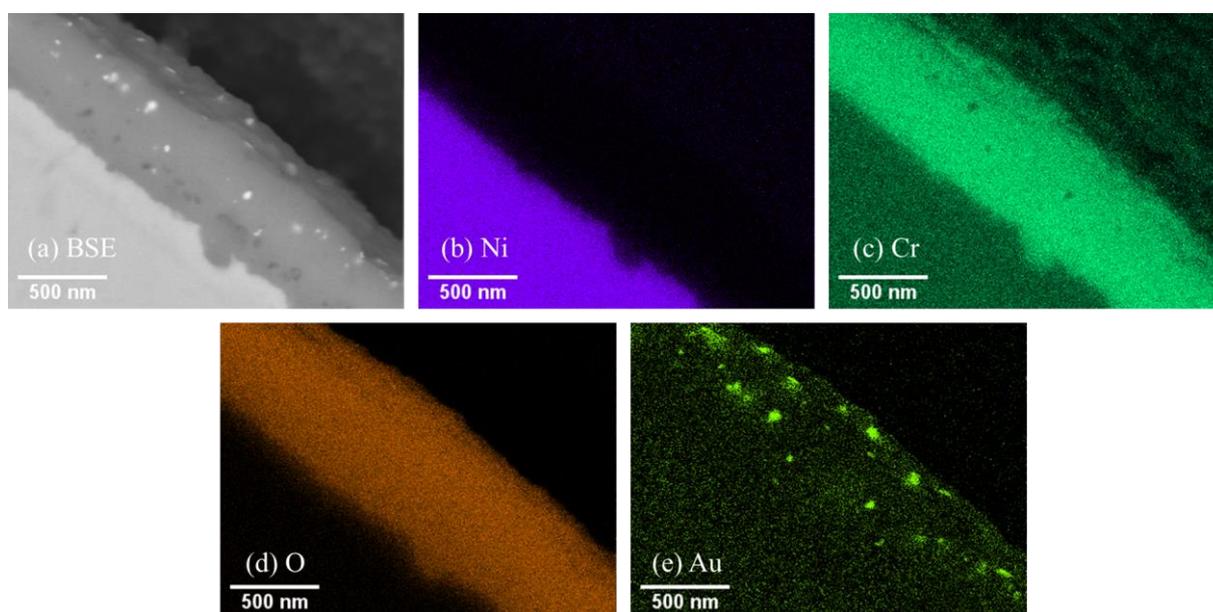


Figure IV.4. (a) Image MEB-BSE et cartographies EDX de (b) Ni, (c) Cr, (d) O et (e) Au du Ni-30Cr avec dépôt d'or oxydé 225 h à 800 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{O_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm).

La Figure IV.5 montre les résultats de l'analyse nanoSIMS dans cette zone. Le signal de  $^{16}O$  (Figure IV.5.a) est observable dans toute la couche d'oxyde. L'intensité du signal est intermédiaire (couleur jaune) au milieu de la couche et relativement basse (couleur verte) aux interfaces interne et externe. Par contre, l'intensité est très élevée (couleur rouge) dans les zones entre le milieu et les interfaces. Le signal de  $^{18}O$  (Figure IV.5.b) n'est observable qu'au cœur

de la couche d'oxyde avec quelques îlots au niveau de l'interface interne. Aucun signal de  $^{197}\text{Au}$  n'est observé (Figure IV.5.d), probablement à cause de la faible profondeur d'analyse du nanoSIMS. En effet, contrairement au MEB où l'or est observable car la poire d'analyse peut atteindre un diamètre de l'ordre du micromètre [187], la profondeur d'analyse du nanoSIMS correspond à quelques couches d'atomes pulvérisées provenant d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre [144] avec une résolution latérale de l'ordre de 100 nm [149]. La probabilité de rencontrer des plots d'or en nanoSIMS est donc très faible par rapport à celle du MEB.

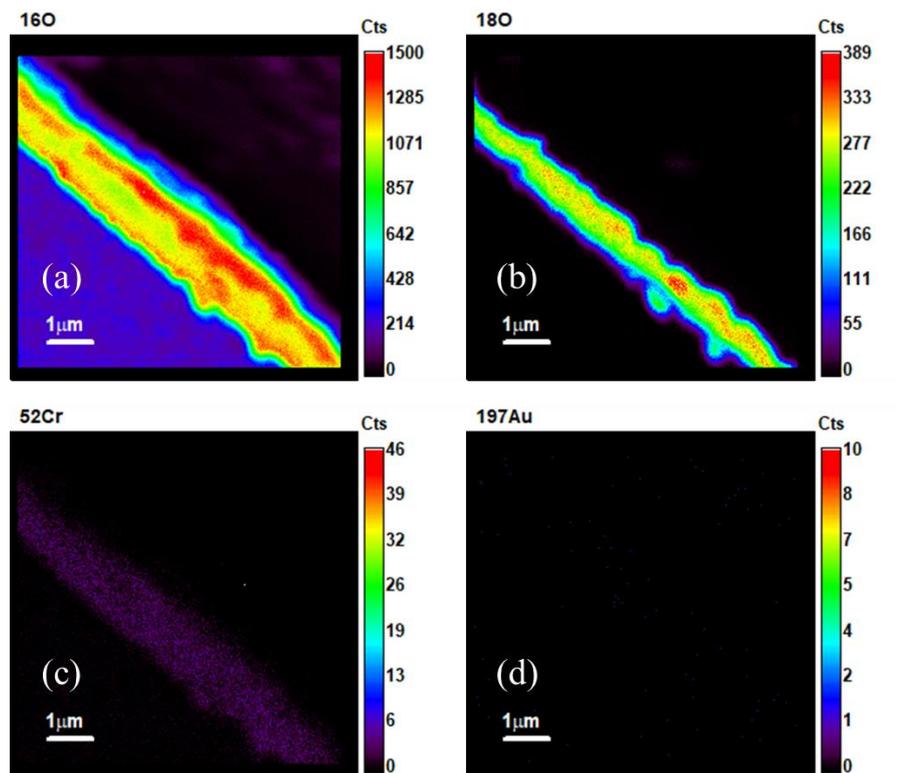


Figure IV.5. Cartographies nanoSIMS de (a)  $^{16}\text{O}$ , (b)  $^{18}\text{O}$ , (c)  $^{52}\text{Cr}$  et (d)  $^{197}\text{Au}$  du Ni-30Cr avec dépôt d'or oxydé 225 h (0,67 h en  $^{16}\text{O}$  + 75 h en  $^{18}\text{O}$  + 150 h en  $^{16}\text{O}$ ) à 800 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm).

La Figure IV.6 présente les signaux de  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  et  $^{197}\text{Au}$  superposés sur les images MEB-SE et les profils nanoSIMS en O. La présence de  $^{18}\text{O}$  est visible au milieu de la couche d'oxyde, alors que  $^{16}\text{O}$  est particulièrement présent à proximité des interfaces interne et externe. La séquence  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  observée sur l'image (Figure IV.6.a) est la même que la séquence des oxydations. La couche fine riche en  $^{16}\text{O}$  proche de l'interface interne est donc la couche d'oxyde formée par la pré-oxydation en  $^{16}\text{O}$ . La couche riche en  $^{18}\text{O}$  et la couche riche en  $^{16}\text{O}$  proche de l'interface externe sont respectivement formées pendant la première oxydation en  $^{18}\text{O}$  et la deuxième oxydation en  $^{16}\text{O}$ . La couche d'oxyde croît donc soit par la diffusion de Cr par le volume ou par les joints de grains (Figure IV.1.a), soit par la diffusion de O en volume (Figure IV.1.b). Deux îlots riches en  $^{18}\text{O}$  se situent entre l'alliage et la couche formée par la pré-oxydation. Le fait d'observer localement des zones d'oxyde riche en  $^{18}\text{O}$  implique une diffusion de l'oxygène par les joints de grains pendant l'oxydation (Figure IV.1.c), mais sa contribution à la croissance d'oxyde est minoritaire.

Les profils notés sur la Figure IV.6.a. sont présentés sur la Figure IV.6.b et la Figure IV.6.c. La taille du faisceau d'ions utilisé est d'environ 50 nm. Cependant, à l'interface alliage/oxyde, l'intensité du signal total de O évolue de 200 (dans l'alliage) à 1400 (dans l'oxyde) sur une

distance d'environ 400 nm. Cela signifie que la résolution effective des mesures est environ 200 nm, plus grande que la taille de faisceau.

L'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  estimé par la fraction d'intensité de  $^{18}\text{O}$  sur O total, c'est-à-dire  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  dans cette analyse, est présenté dans la Figure IV.6.c. L'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  entre les couches d'oxyde formées pendant la première oxydation en  $^{18}\text{O}$  et la deuxième oxydation en  $^{16}\text{O}$  correspond à l'origine de l'abscisse. Cette interface semble assez abrupte pour considérer une croissance par diffusion de Cr (Figure IV.1.a).

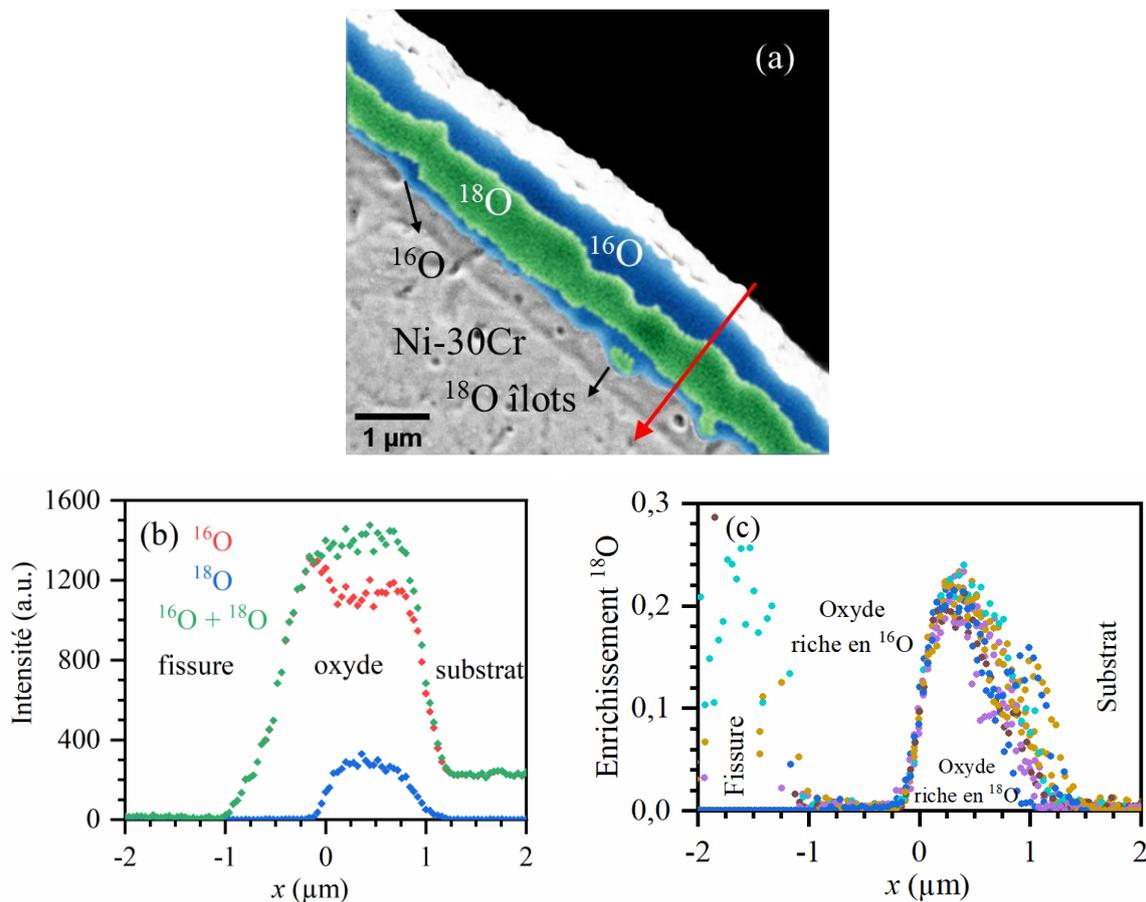


Figure IV.6. (a) Image MEB-SE combinée avec les cartographies nanoSIMS du Ni-30Cr oxydé 225 h (0,67 h en  $^{16}\text{O}$  + 75 h en  $^{18}\text{O}$  + 150 h en  $^{16}\text{O}$ ) à 800 °C en thermobalance Ar ( $P_{\text{O}_2}$   $2 \times 10^{-5}$  atm), (b) profils nanoSIMS des isotopes de O en intensité mesurés le long de la ligne marquée par la flèche rouge dans l'image MEB et (c) profils d'enrichissement  $^{18}\text{O}$  mesurés aux différents endroits des cartographies marqués par différentes couleurs. L'origine des abscisses correspond à l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ .

À 900 °C, les micropores observés dans la couche d'oxyde formée à 800 °C (Figure IV.3) sont beaucoup moins visibles. La Figure IV.7 montre les images MEB de l'échantillon oxydé à 900 °C en thermobalance. L'interface alliage/oxyde est plus ondulée comparée à celle à 800 °C (Figure IV.3). La Figure IV.8 montre l'analyse EDX de la couche d'oxyde et seulement trois plots d'or sont observés au milieu de la couche d'oxyde. Comme à 800 °C, la position des plots ne permet pas d'identifier le sens de croissance (Figure IV.13).

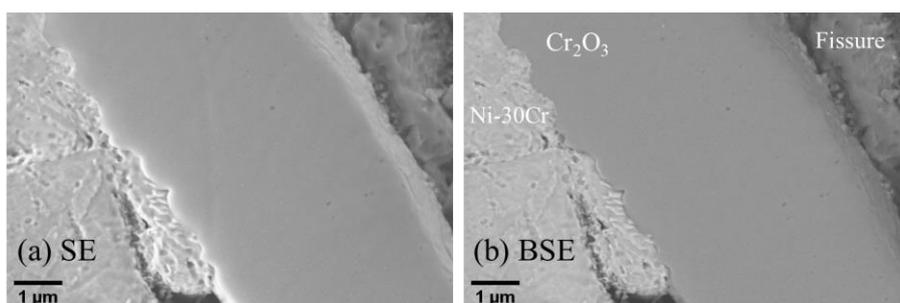


Figure IV.7. Images (a) MEB-SE et (b) MEB-BSE du Ni-30Cr avec dépôt d'or oxydé 100 h à 900 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{O_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm).

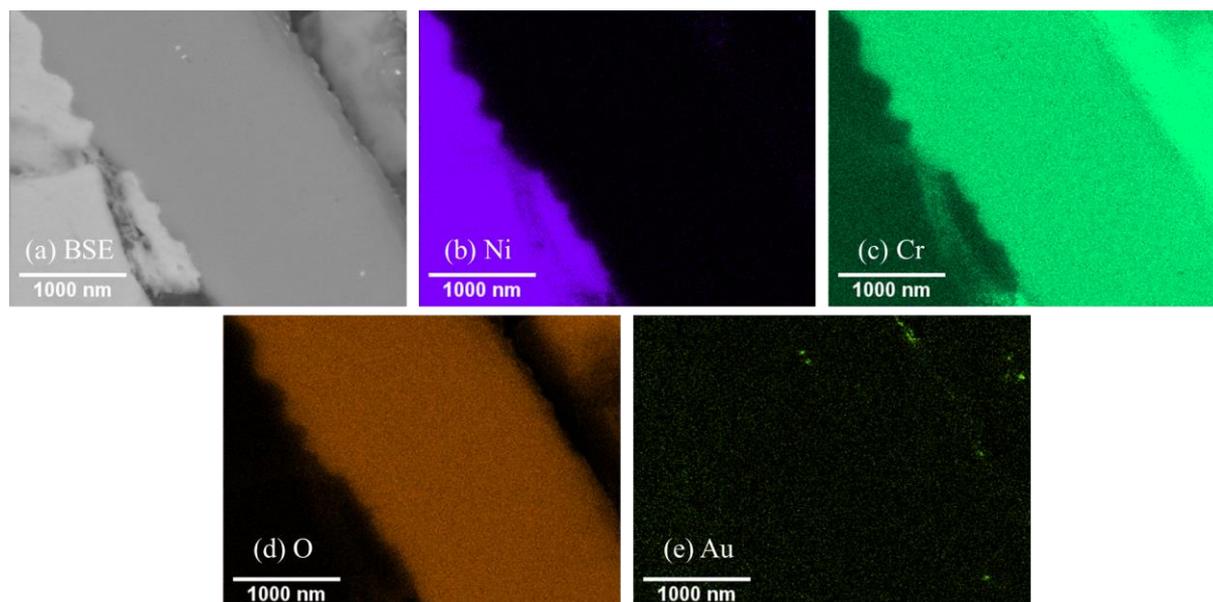


Figure IV.8. (a) Image MEB-BSE et cartographies EDX de (b) Ni, (c) Cr, (d) O et (e) Au du Ni-30Cr, avec dépôt d'or, oxydé 100 h à 900 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{O_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm).

La Figure IV.9 montre les résultats de l'analyse nanoSIMS. Le signal de  $^{16}O$  (Figure IV.9.a) est clairement divisé en trois zones : une zone proche de l'alliage avec une intensité très élevée (couleur rouge), une zone proche de la résine avec une intensité élevée et une zone centrale avec une intensité relativement basse (couleur jaune). Cette observation est similaire à celle de l'échantillon oxydé à 800 °C (Figure IV.5.a) mais la couche étant plus épaisse à 900°C, les zones observées sont mieux définies. Les îlots riches en  $^{18}O$  proches de l'interface interne sont plus nombreux (Figure IV.9.b) et deux plots d'or sont observés sur le signal de  $^{197}Au$  (Figure IV.5.d).

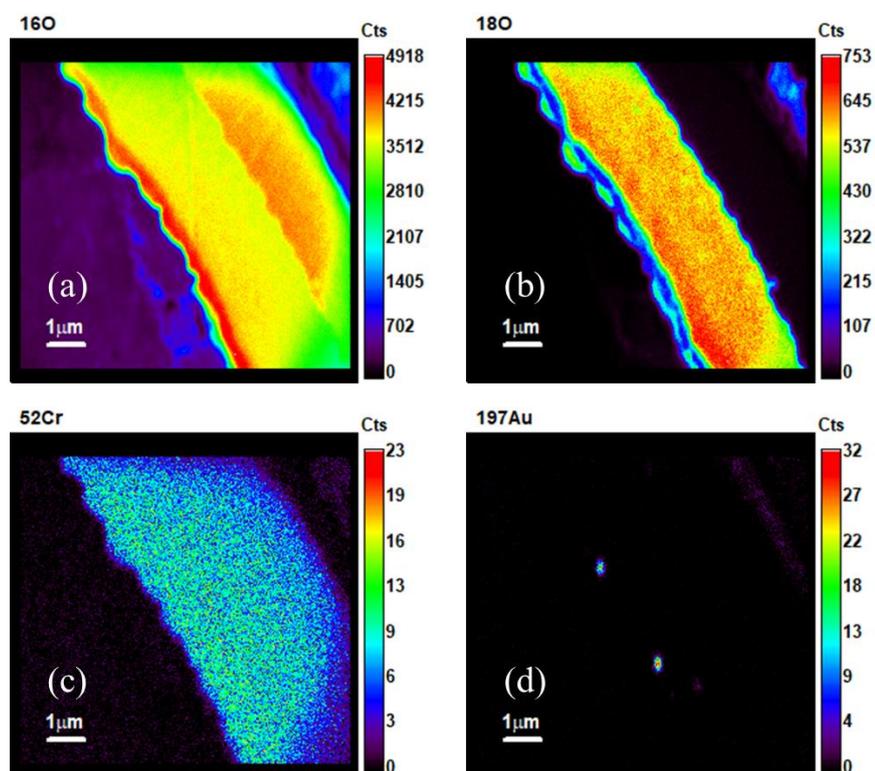


Figure IV.9. Cartographies nanoSIMS de (a)  $^{16}\text{O}$ , (b)  $^{18}\text{O}$ , (c)  $^{52}\text{Cr}$  et (d)  $^{197}\text{Au}$  du Ni-30Cr, avec dépôt d'or, oxydé 100 h (0,33 h en  $^{16}\text{O}$  + 25 h en  $^{18}\text{O}$  + 75 h en  $^{16}\text{O}$ ) à 900 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm).

La Figure IV.10 montre les signaux de  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  et  $^{197}\text{Au}$  superposés sur les images MEB-SE et les profils en O pour l'échantillon oxydé à 900 °C en thermobalance. L'image combinée de l'image MEB et des cartographies nanoSIMS (Figure IV.10.a) et les profils sont similaires à ceux obtenus pour l'échantillon oxydé à 800 °C (Figure IV.6.a). Les interprétations sont donc identiques : la couche d'oxyde croît majoritairement par la diffusion de Cr par le volume ou par les joints de grains comme le montrent la séquence des couches d'oxyde ( $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) et l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  abrupte, entre les couches formées pendant la première et la deuxième oxydation, et minoritairement par la diffusion de O par les joints de grains comme le montre la présence des îlots riches en  $^{18}\text{O}$  à l'interface alliage/oxyde. Un pic enrichi en  $^{18}\text{O}$  proche de l'interface alliage/oxyde (Figure IV.10.c) apparaît à cause de la présence d'un îlot riche en  $^{18}\text{O}$ . Les plots d'or observés par nanoSIMS sont situés à l'interface des couches formées pendant la pré-oxydation en  $^{16}\text{O}$  et la première oxydation en  $^{18}\text{O}$ .

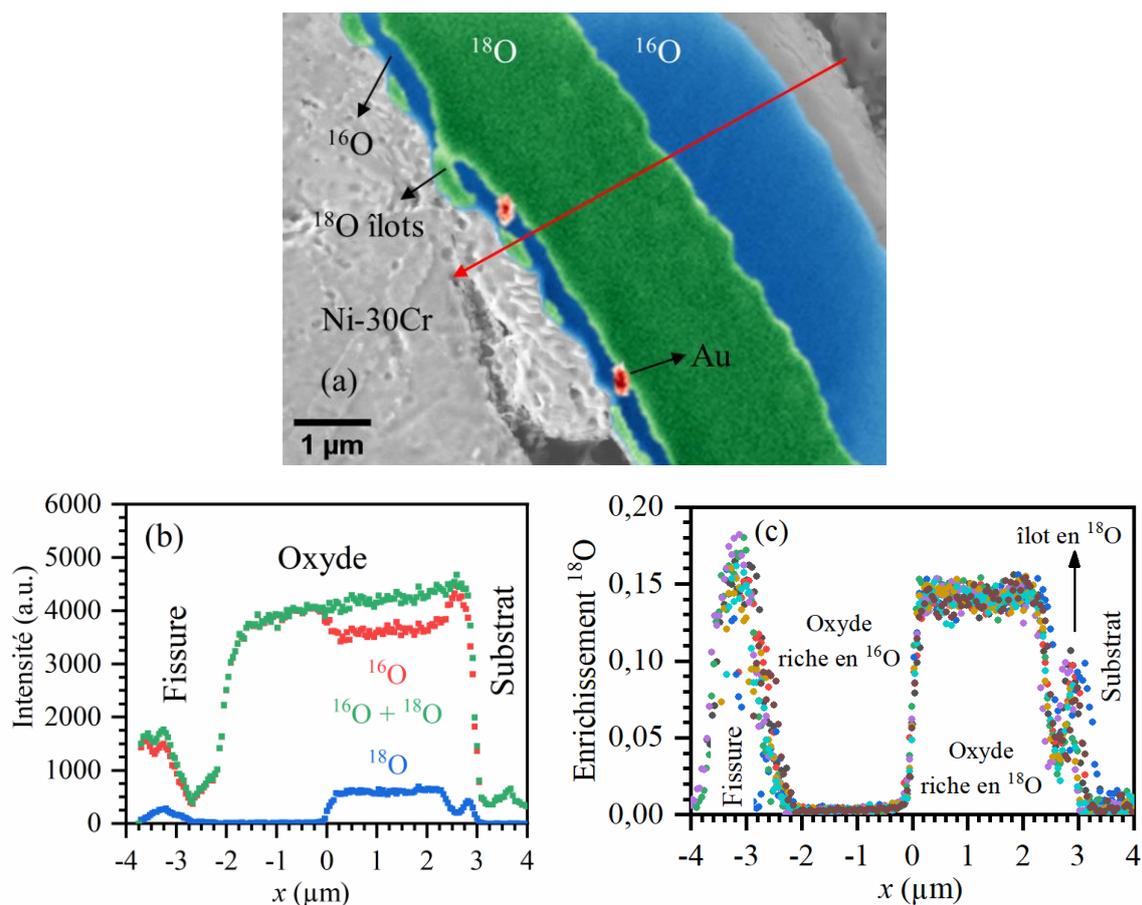


Figure IV.10. (a) Image MEB-SE combinée aux cartographies nanoSIMS du Ni-30Cr oxydé 100 h (0,33 h en  $^{16}\text{O}$  + 25 h en  $^{18}\text{O}$  + 75 h en  $^{16}\text{O}$ ) à 900 °C en thermobalance Ar ( $P_{\text{O}_2} 2 \times 10^{-5}$  atm), (b) profils nanoSIMS des isotopes de O en intensité mesurés le long de la ligne marquée par la flèche rouge dans l'image MEB et (c) profils d'enrichissement  $^{18}\text{O}$  mesurés aux différents endroits des cartographies marqués par différentes couleurs. L'origine des abscisses correspond à l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ .

Un échantillon est oxydé en ampoule scellée à 900 °C rempli par Ar à la même pression partielle d'oxygène nominale ( $2 \times 10^{-5}$  atm). La Figure IV.11 et la Figure IV.12 montrent les images MEB et les cartographies EDX de cet échantillon. Deux îlots de Ni sont observés dans la couche d'oxyde proche de l'interface alliage/oxyde. Une observation MEB de la couche sur la totalité de l'échantillon permet de conclure que les plots d'or sont dispersés dans la couche entre les interfaces interne et externe. Une image est présentée dans la Figure IV.13. Par rapport à l'interface alliage/oxyde relativement lisse de l'échantillon oxydé en thermobalance (Figure IV.13.b), l'interface interne de l'échantillon oxydé en ampoule scellée est moins bien définie. Des îlots et des presqu'îles au sein de la couche d'oxyde riche en Ni d'après l'analyse EDX (Figure IV.12) sont observables dans cet échantillon (Figure IV.13.c).

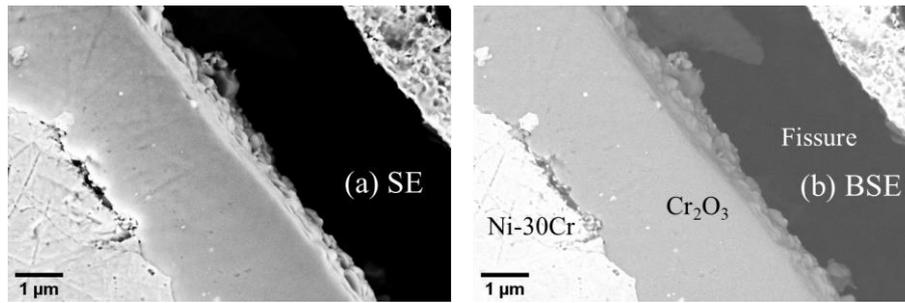


Figure IV.11. Images (a) MEB-SE et (b) MEB-BSE du Ni-30Cr, avec dépôt d'or, oxydé 100 h à 900 °C en ampoule scellée sous Ar ( $P_{O_2} 2 \times 10^{-5}$  atm).

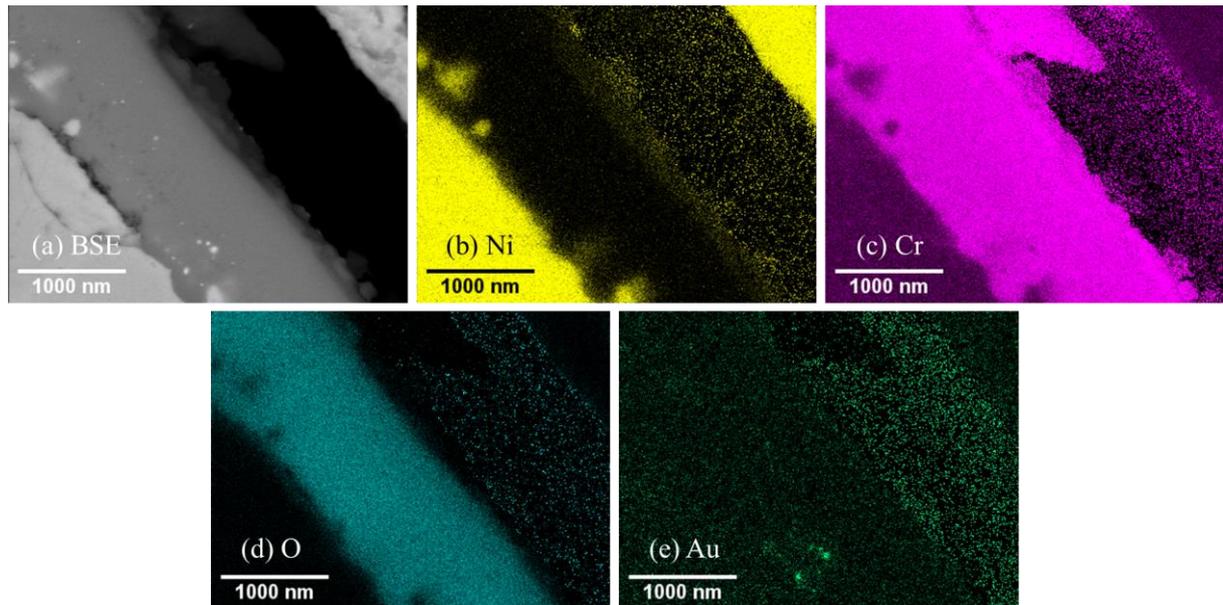


Figure IV.12. (a) Image MEB-BSE et cartographies EDX de (b) Ni, (c) Cr, (d) O et (e) Au du Ni-30Cr, avec dépôt d'or, oxydé 100 h à 900 °C en ampoule scellée sous Ar ( $P_{O_2} 2 \times 10^{-5}$  atm).

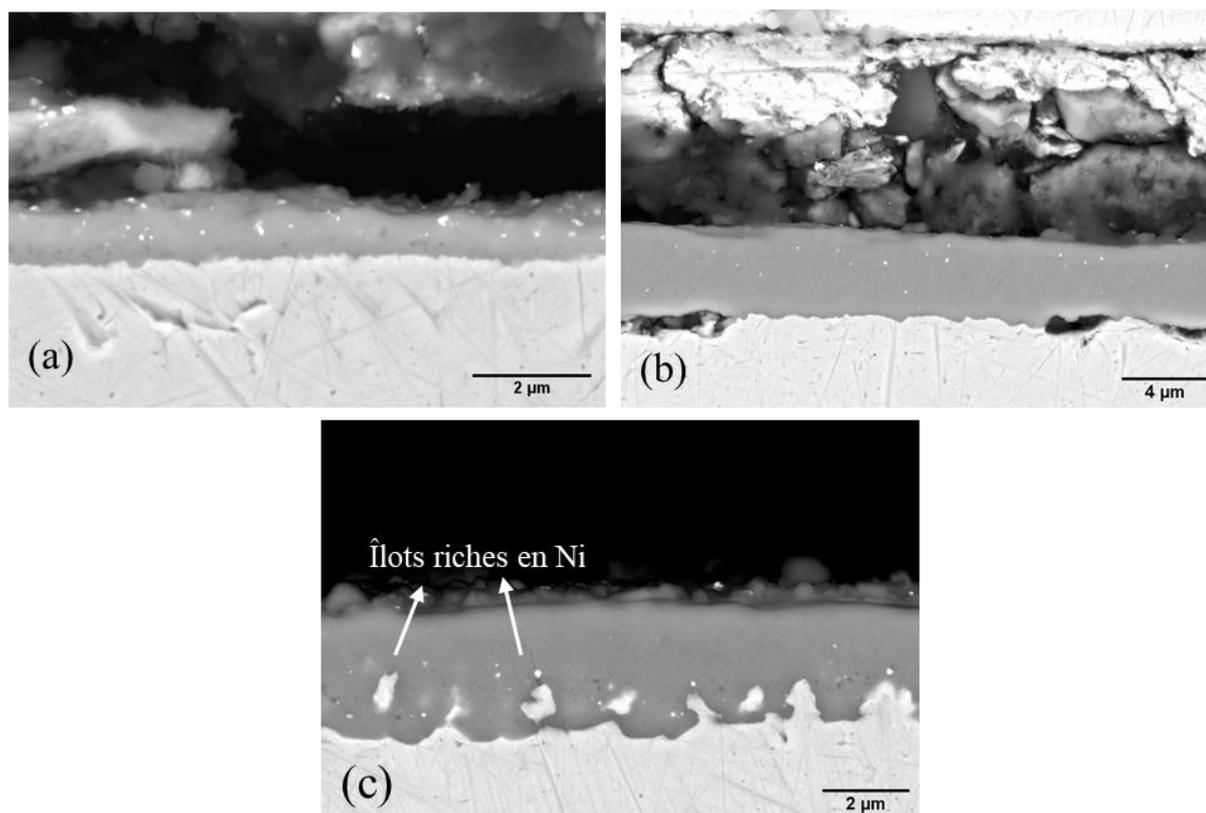


Figure IV.13. Image MEB-BSE du Ni-30Cr, avec dépôt d'or, oxydé sous Ar ( $P_{O_2} 2 \times 10^{-5}$  atm) (a) 225 h à 800 °C en thermobalance, (b) 100 h à 900 °C en thermobalance et (c) 100 h à 900 °C en ampoule scellée.

La Figure IV.14 et la Figure IV.15 montrent les résultats de nanoSIMS de l'échantillon oxydé en ampoule scellée à 900°C. Les résultats sont similaires à ceux de l'échantillon oxydé en thermobalance sauf qu'aucun îlot riche en  $^{18}O$  n'est observé à l'interface interne. La dispersion des positions des plots d'or est observée par nanoSIMS (Figure IV.14.d). L'enrichissement en  $^{18}O$  est beaucoup plus faible par rapport à l'oxydation en thermobalance car l'isotope  $^{18}O$  dans la thermobalance vient de  $^{18}O_2$  pur alors que celui en ampoule scellée vient de la réduction de  $Cu_2^{16}O^{18}O$ .

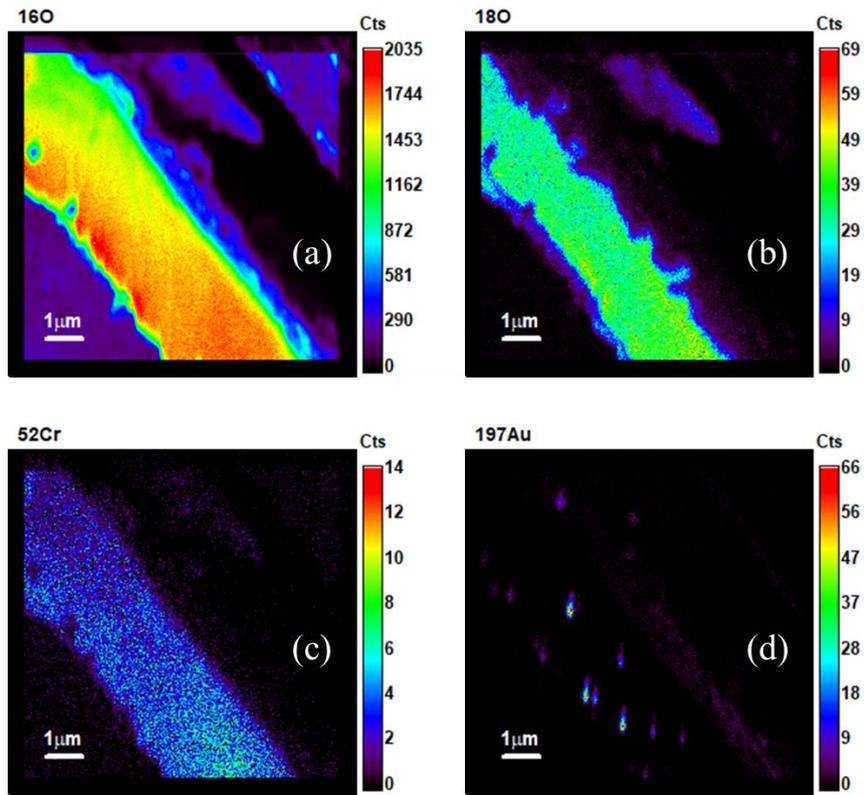


Figure IV.14. Cartographies nanoSIMS de (a)  $^{16}\text{O}$ , (b)  $^{18}\text{O}$ , (c)  $^{52}\text{Cr}$  et (d)  $^{197}\text{Au}$  du Ni-30Cr, avec dépôt d'or, oxydé 100 h (0,33 h en  $^{16}\text{O}$  + 25 h en  $^{18}\text{O}$  + 75 h en  $^{16}\text{O}$ ) à 900 °C en ampoule scellée sous Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm).

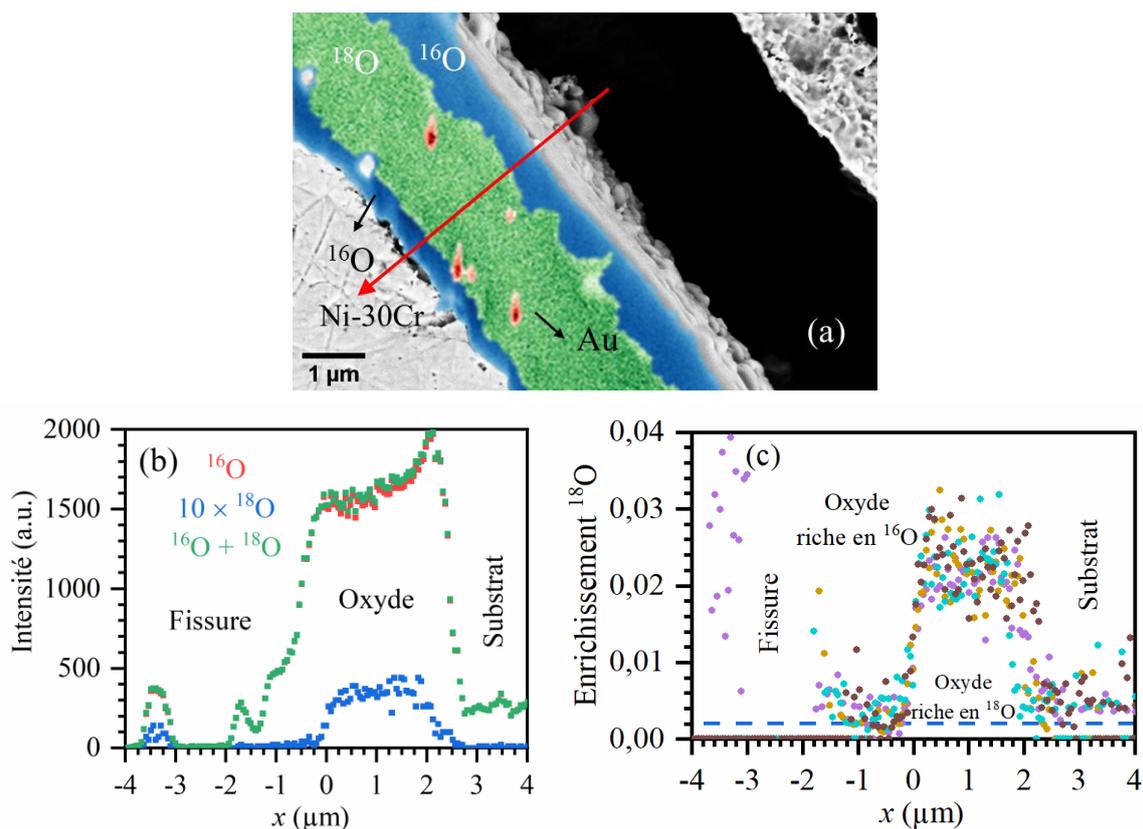


Figure IV.15. (a) Image MEB-SE combinée aux cartographies nanoSIMS du Ni-30Cr oxydé 100 h (0,33 h en  $^{16}\text{O}$  + 25 h en  $^{18}\text{O}$  + 75 h en  $^{16}\text{O}$ ) à 900 °C en thermobalance Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm), (b) profils nanoSIMS des isotopes de O en intensité mesurés le long de la ligne marquée par la flèche rouge dans l'image MEB et (c) profils d'enrichissement  $^{18}\text{O}$  mesurés aux différents endroits des cartographies marqués par différentes couleurs. Le niveau naturel est marqué par une ligne bleue horizontale pointillée [144]. L'origine des abscisses correspond à l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ .

Pour conclure, les couches d'oxyde suivent une séquence gaz/ $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ /alliage et les profils nanoSIMS sont abruptes à l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  pour les essais d'oxydations séquentiels à 800 et 900 °C en thermobalance et en ampoules scellées. D'après les principes de ces essais (Figure IV.1), le chrome est l'élément diffusif majoritaire (par le volume ou par les joints de grains) à 800 et 900 °C. Pour les oxydations en thermobalance, une croissance anionique minoritaire par les joints de grains à 800 et 900 °C est identifiée comme le montre la présence d'îlots riches en  $^{18}\text{O}$  à l'interface interne.

### 1.1.2. Analyses SIMS

Pour comparer avec les analyses nanoSIMS, les profils d'oxygène sont aussi mesurés par SIMS, avec la source Cs. Les mesures sont effectuées en mode « checkerboard » [148] avec lequel l'opérateur peut choisir une zone d'extraction des données au sein de la zone pulvérisée. La Figure IV.16, la Figure IV.17 et la Figure IV.18 montrent les mesures effectuées sur les trois échantillons sur la face avec dépôt d'or. Les intensités des signaux augmentent au cours de l'ionisation à cause de la mauvaise évacuation des charges. Certains signaux sont amplifiés pour une meilleure visibilité sur le graphique.

Un large pic de silicium est observable pour tous les échantillons. Ce dopage en Si au milieu de la couche d'oxyde est aussi observé dans une analyse MET-EDX (Figure III.19). Il provient probablement de l'alliage Ni-30Cr qui contient 0,1 % at de Si (Chapitre II : 1).

Nous considérerons que l'interface oxyde/substrat est positionné au point d'inflexion du profil d'oxygène total ( $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ ). Pour l'échantillon oxydé à 800 °C (Figure IV.16), l'intensité de Ni augmente progressivement et elle est inversement proportionnelle à l'intensité d'oxygène, qui diminue lors du passage de l'interface oxyde/substrat. En revanche, un pic de nickel apparaît à l'interface alliage/oxyde pour les deux échantillons oxydés à 900°C (Figure IV.17 et Figure IV.18). La présence de ces pics de Ni peut être liée à un changement brutal du taux de comptage quand le faisceau primaire passe de l'oxyde à l'alliage à base de nickel. Mais l'explication de cet artefact n'est pas encore claire.

Un pic de Au à l'interface externe est observé pour l'échantillon oxydé à 800 °C. Pour l'échantillon oxydé à 900 °C en thermobalance, des pics sont trouvés aux interfaces externe,  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  et interne, alors que pour l'échantillon oxydé à 900 °C en ampoule scellée, le signal de Au est plutôt concentré à l'interface interne. Par contre, ces résultats ne permettent pas de conclure sur le sens de croissance vue la dispersion de position des plots dans la couche d'oxyde. Cette dispersion est de nouveau observée par SIMS pour l'échantillon oxydé à 900 °C en thermobalance.

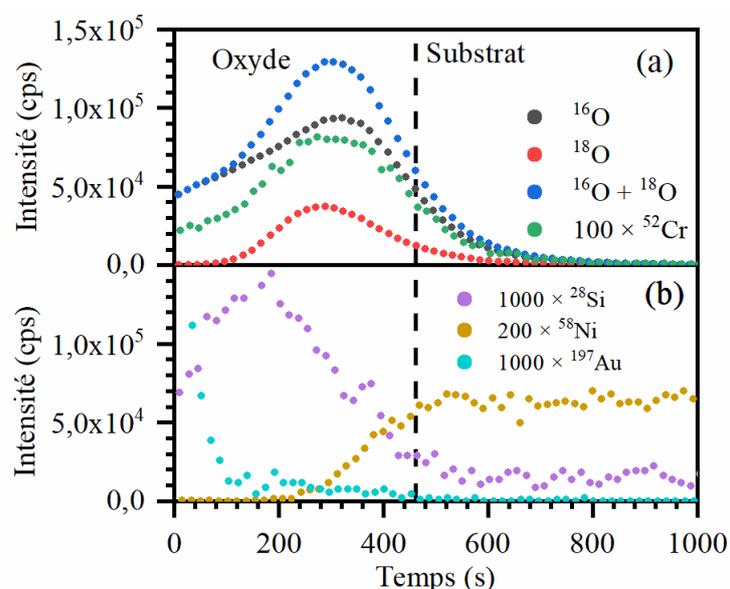


Figure IV.16. Profil SIMS de l'échantillon Ni-30Cr oxydé 225 h à 800 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm). L'interface alliage/oxyde est marquée par une ligne pointillée verticale.

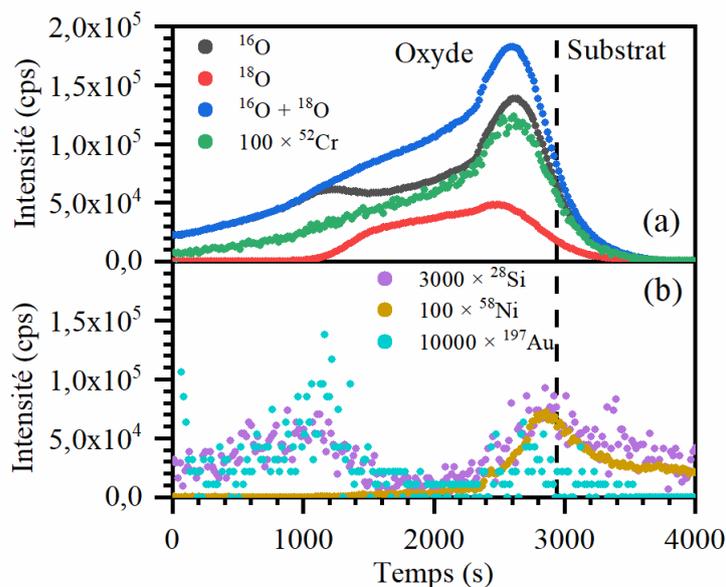


Figure IV.17. Profil SIMS de l'échantillon Ni-30Cr oxydé 100 h à 900 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{O_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm). L'interface alliage/oxyde est marquée par une ligne pointillée verticale.

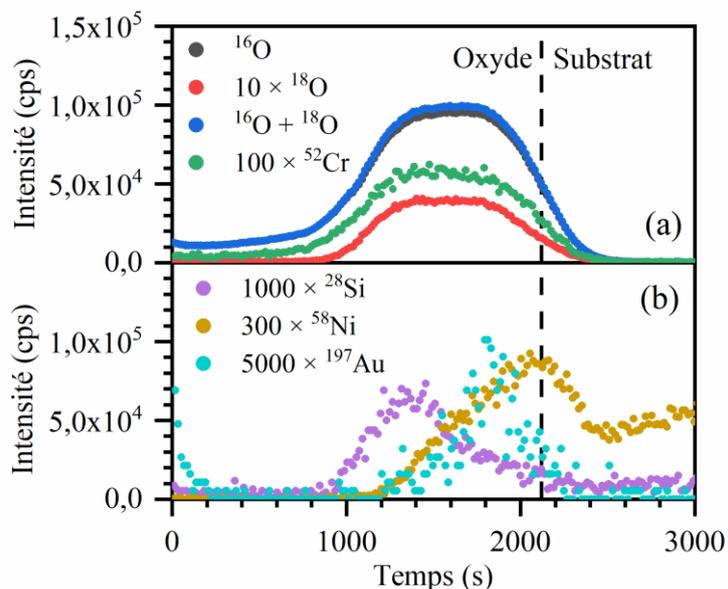


Figure IV.18. Profil SIMS de l'échantillon Ni-30Cr oxydé 100 h à 900 °C en ampoule scellée sous Ar ( $P_{O_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm). L'interface alliage/oxyde est marquée par une ligne pointillée verticale.

Le rapport de l'intensité de  $^{18}O$  sur l'intensité totale de O ( $^{16}O + ^{18}O$ ) est calculé pour tous les profils mesurés afin d'estimer l'enrichissement en  $^{18}O$  dans la couche d'oxyde. La Figure IV.19 montre l'enrichissement en  $^{18}O$  calculé à partir des profils mesurés par SIMS. Dans tous les cas, la partie riche en  $^{18}O$  de la couche d'oxyde est proche de l'interface interne et celle appauvrie en  $^{18}O$  est proche de l'interface externe. Cela est cohérent avec les observations nanoSIMS : le premier oxydant (riche en  $^{18}O$ ) se retrouve à l'interface substrat/oxyde. La possibilité de la croissance par la diffusion de O aux joints de grains (Figure IV.1.c) est donc exclue selon la séquence  $^{16}O/^{18}O$ /substrat. Deux interprétations peuvent expliquer ces résultats : la croissance

de l'oxyde peut être due à une diffusion cationique en volume ou aux joints de grains (Figure IV.1.a) ou une diffusion anionique en volume (Figure IV.1.b).

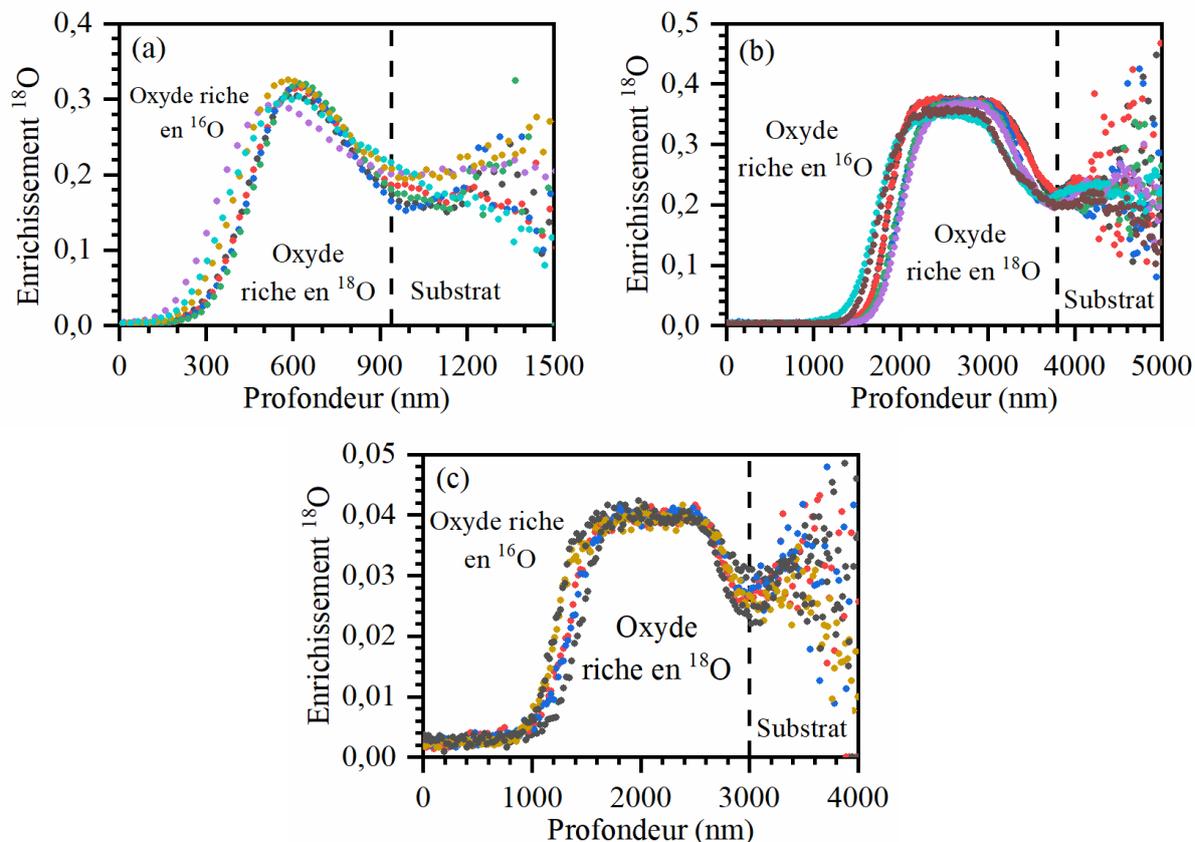


Figure IV.19. Enrichissement de  $^{18}\text{O}$  calculés à partir des profils SIMS effectués sur les échantillons de Ni-30Cr oxydés (a) 225 h à 800 °C en thermobalance, (b) 100 h à 900 °C en thermobalance et (c) 100 h à 900 °C en ampoule scellée sous Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm). L'interface alliage/oxyde est marquée par une ligne pointillée verticale. Les différents profils sont marqués par différentes couleurs.

Les profils mesurés par SIMS à l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  (l'interface des couches formées pendant la première et la deuxième oxydation, respectivement) sont moins abruptes que ceux mesurés par nanoSIMS, probablement à cause d'un effet de rugosité (de la surface, de l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  et du cratère SIMS) [85]. Un modèle [188] qui discute l'effet de la rugosité sur un profil d'intensité SIMS est présenté en Annexe G. D'après ce modèle, les profils SIMS qui prennent en compte une grande rugosité peuvent être similaires à des profils de diffusion de O à l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ . Avec les mesures nanoSIMS qui excluent l'effet de rugosité [85], la croissance cationique est considérée comme le sens de croissance majoritaire.

## 1.2. Traceurs $^{54}\text{Cr}$ et marqueurs Pt

Pour connaître le parcours de diffusion cationique (en volume ou aux joints de grains), les essais de traceurs avec l'isotope  $^{54}\text{Cr}$  couplés à des essais de marqueurs Pt sont effectués. Une couche de 15 nm de  $^{54}\text{Cr}$  pur est déposée sur une face d'un échantillon de Ni-30Cr poli SiC 500 et des plots de Pt sont déposés sur l'autre face avant l'oxydation. L'oxydation est effectuée en thermobalance sous Ar ( $2 \times 10^{-5}$  atm). Les conditions d'oxydation et les épaisseurs d'oxyde estimées sont résumées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Condition d'oxydation du Ni-30Cr poli SiC 500 en thermobalance sous Ar ( $2 \times 10^{-5}$  atm) et épaisseur d'oxyde estimée à partir du gain de masse mesuré par balance analytique.

Température (°C)	Durée d'oxydation (h)	Épaisseur d'oxyde estimée (µm)
800	225	1,9
900	100	4,3

La couche extrêmement fine de  $^{54}\text{Cr}$  en surface s'oxyde en premier pour former une couche de chromine riche en  $^{54}\text{Cr}$  au début de l'oxydation. Nous appliquons les mêmes principes que ceux des essais de traceurs  $^{18}\text{O}$  (Figure IV.1). Pendant l'oxydation, après la formation de la couche d'oxyde riche en  $^{54}\text{Cr}$ , nous avons trois possibilités illustrées dans la Figure IV.20 :

- si la couche d'oxyde croît à l'interface interne (Figure IV.20.a), alors l'oxyde nouveau se forme avec  $^{52}\text{Cr}$  venu du substrat et les traceurs  $^{54}\text{Cr}$  se trouvent à proximité de l'interface externe. Or, cette possibilité est exclue par les essais précédents de traceurs  $^{18}\text{O}$  ;
- si l'oxydation a lieu à l'interface externe par la diffusion de Cr en volume (Figure IV.20.b), l'oxyde nouveau contient des traceurs  $^{54}\text{Cr}$  de l'oxyde ancien et  $^{52}\text{Cr}$  du substrat diffuse dans l'oxyde ancien. Dans ce cas-là, l'interface externe est enrichie en traceurs  $^{54}\text{Cr}$  comme dans le cas précédent (Figure IV.20.a) ;
- si l'oxyde nouveau se forme à l'interface externe par la diffusion de  $^{52}\text{Cr}$  du substrat vers l'interface externe par les joints de grains (courts-circuits), l'interface interne sera enrichie en traceurs  $^{54}\text{Cr}$  (Figure IV.20.c).

Sachant que la diffusion est cationique, la Figure IV.20.b et la Figure IV.20.c montre que dans le cas d'une diffusion par volume la séquence est gaz/ $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ /substrat et dans le cas d'une diffusion par les joints de grains (courts-circuits), la séquence est gaz/ $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ /substrat. Cette expérience nous permet donc d'identifier le parcours de diffusion de Cr.

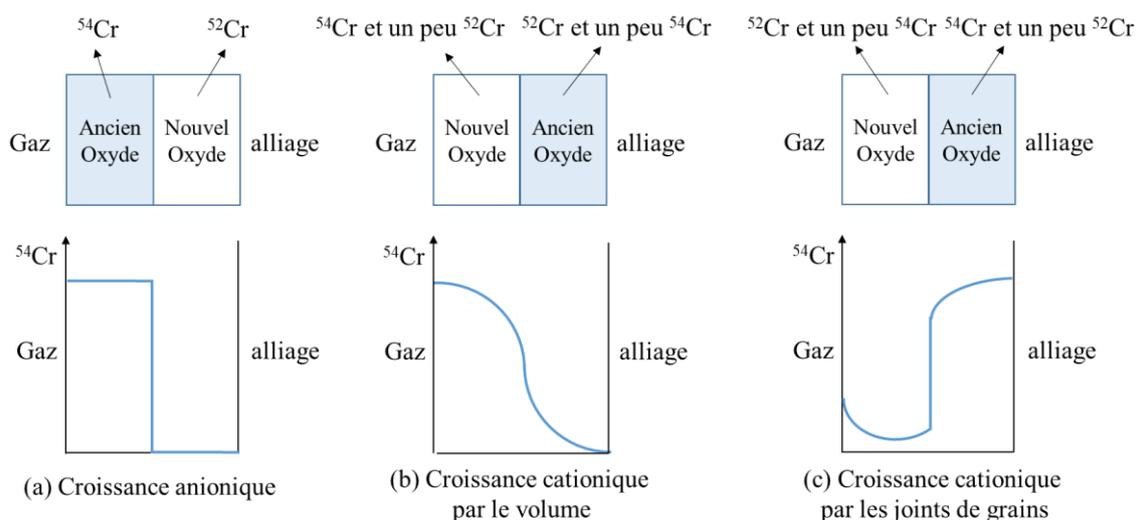


Figure IV.20. Illustration des oxydes et des profils schématiques de la concentration de  $^{54}\text{Cr}$  pour (a) une diffusion anionique, (b) une diffusion cationique par le volume et (c) une diffusion cationique par les joints de grains. Une couche d'oxyde riche en  $^{54}\text{Cr}$  est formée en début d'oxydation, suivie d'une formation de couche qui consomme  $^{52}\text{Cr}$  du substrat.

Les échantillons oxydés sont analysés par SIMS en mode conventionnel avec une source de O pour avoir de bons signaux pour les isotopes du Cr ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}$ ). Nous considérerons que l'interface substrat/oxyde est définie par le point d'inflexion du profil de O. Avant d'analyser les échantillons, une couche de Au est déposée en surface pour éviter un problème d'évacuation des charges qui pourrait augmenter l'intensité des signaux au cours de l'analyse (Figure IV.17).

La Figure IV.21 montre les profils obtenus pour les isotopes et la somme des signaux des quatre isotopes de Cr. Les pics de  $^{54}\text{Cr}$  sont observés systématiquement à proximité de l'interface interne. D'après les explications précédentes, ceci signifie que la chromine croît par diffusion de Cr via les joints de grains de la chromine. L'intensité des signaux des différents isotopes de Cr diminue à l'interface externe (zone de présence de Au) selon une allure de diffusion alors qu'il n'y a pas de diffusion de Cr dans Au à température ambiante. Ceci est encore une conséquence de la rugosité des interfaces. Celle-ci joue sur les profils comme pour les essais avec les traceurs  $^{18}\text{O}$ .

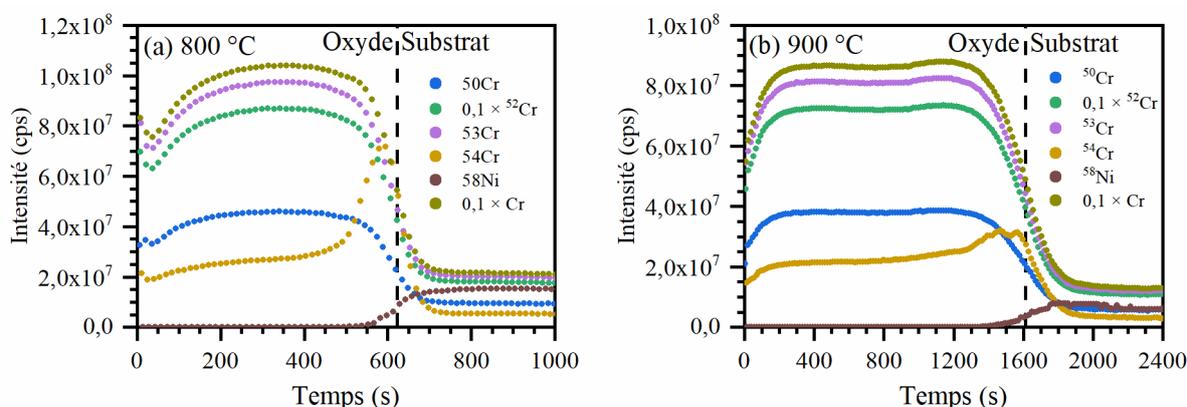


Figure IV.21. Profils SIMS des échantillons de Ni-30Cr, avec dépôt de  $^{54}\text{Cr}$ , oxydé en thermobalance sous Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm) (a) 225 h à 800 °C et (b) 100 h à 900 °C.

L'interface alliage/oxyde est marquée par une ligne pointillée verticale.

La vitesse d'abrasion dans la couche d'oxyde est estimée à partir des épaisseurs de la couche d'oxyde présentées dans le Tableau IV.2. En supposant que la vitesse d'abrasion est constante pendant chaque mesure SIMS, le temps d'abrasion est proportionnel à la profondeur. L'enrichissement en  $^{54}\text{Cr}$  est estimé par le rapport d'intensité du signal de  $^{54}\text{Cr}$  sur le signal total de Cr qui est la somme des signaux des quatre isotopes mesurés ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}$ ). La Figure IV.22 montre les profils d'enrichissement de  $^{54}\text{Cr}$  calculés à partir des profils SIMS. Nous remarquons que les pics sont centrés sur l'interface alliage/oxyde avec les grandes largeurs à mi-hauteur. Ceci implique une diffusion de  $^{54}\text{Cr}$  à la fois vers la couche d'oxyde et le substrat.

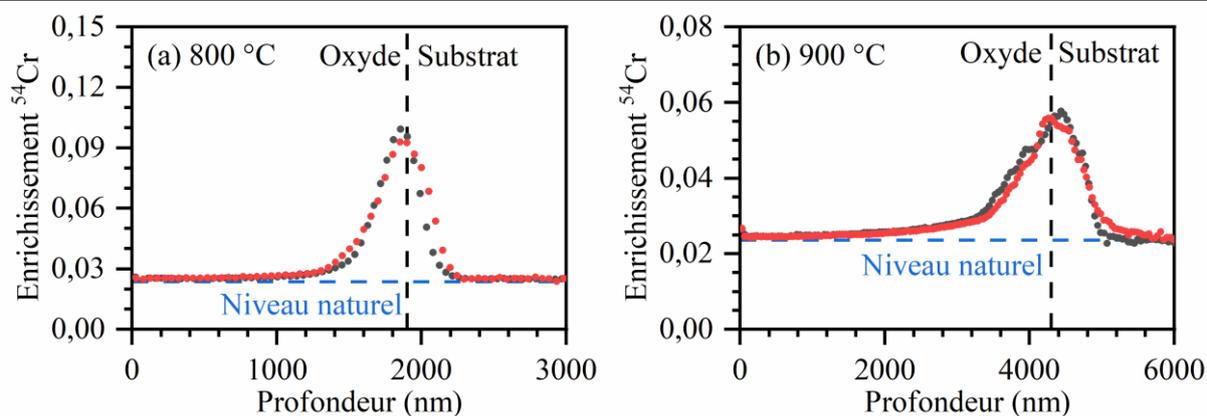


Figure IV.22. Profil d'enrichissement de  $^{54}\text{Cr}$  du Ni-30Cr oxydé en thermobalance sous Ar ( $P_{\text{O}_2}$  de  $2 \times 10^{-5}$  atm) (a) 225 h à 800 °C et (b) 100 h à 900 °C. L'interface alliage/oxyde est marquée par les lignes noires verticales pointillées. Le niveau naturel est marquée par les lignes bleues horizontales pointillées [144].

Les marqueurs de Pt sont utilisés dans ces essais. Par contre, les plots sont déposés directement sur la surface de l'alliage sans couche de chromine protectrice formée par la pré-oxydation. Après les oxydations à 800 et 900 °C, les plots de Pt ne sont pas observés par MEB dans les couches d'oxyde et les mesures SIMS indiquent que ces plots diffusent vers le substrat. Un essai de marqueurs à 500 °C est effectué en déposant directement les plots d'or en surface de l'alliage sans couche de pré-oxydation et la diffusion des plots vers le substrat est aussi observée. Une couche protectrice de chromine formée par la pré-oxydation est donc indispensable afin d'empêcher la diffusion des marqueurs vers le substrat pour les essais entre 500 et 900 °C.

Malgré l'échec des essais de marqueurs inertes, une diffusion majoritaire de Cr par joints de grains pendant les oxydations à 800 et 900 °C peut être conclue en combinant les essais de traceurs  $^{18}\text{O}$  et  $^{54}\text{Cr}$ .

### 1.3. Marqueurs naturels

L'étude par marqueurs naturels est une technique récente pour étudier le sens de croissance d'une couche d'oxyde sans ajouter des marqueurs inertes qui pourraient perturber le système d'étude (Chapitre I : 4.2.2). En effet, d'après l'étude de Latu-Romain *et al.* [96–99] sur la chromine formée par l'oxydation de Cr pur, les petits grains de chromine formés au début de l'oxydation sont orientés préférentiellement selon l'axe  $c$  (représentés en rouge sur la Figure IV.23). Au cours de l'oxydation, ces grains initiaux texturés jouent donc un rôle de marqueurs dits « naturels » pour identifier une croissance interne ou externe. La Figure IV.23 illustre schématiquement la croissance externe d'une couche de grains colonnaires et interne d'une couche de grains équiaxes lors de l'oxydation de Cr pur.

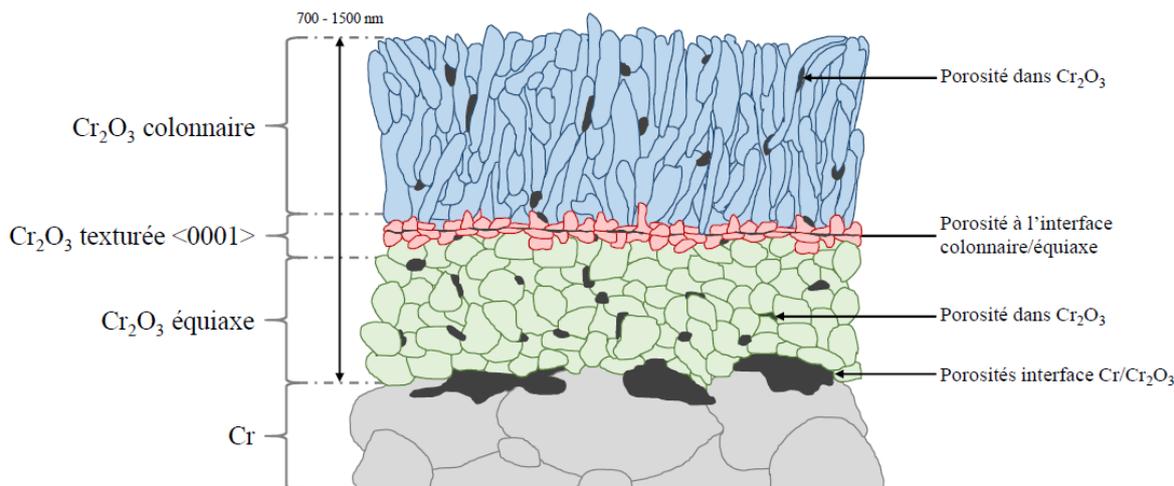


Figure IV.23. Représentation schématique de la microstructure de la chromine après oxydation de Cr pur. Figure reprise de la thèse de Y. Parsa [43].

Dans cette thèse, les échantillons de Ni-30Cr oxydés aux températures comprises entre 500 et 900 °C sous Ar ( $5 \times 10^{-6}$  atm) en thermobalance ont été caractérisés par la technique MET-ASTAR (Chapitre II : 3.1) pour identifier l'orientation préférentielle des grains de chromine afin d'y chercher une éventuelle texture et d'identifier d'éventuels marqueurs naturels. Les résultats ont déjà été présentés dans le chapitre III (Figure III.18) lors des observations MET et l'image est présentée à nouveau Figure IV.24. En résumé, la fine couche d'oxyde formée à 500 °C contient principalement les grains de chromine équiaxes et orientés selon l'axe  $c$ . Dans les couches d'oxyde d'épaisseurs intermédiaires formées à 600 et 700 °C, les grains d'oxyde proches de l'interface alliage/oxyde sont plutôt petits, équiaxes et orientés selon l'axe  $c$  par rapport aux grands grains colonnaires proches de l'interface oxyde/gaz. Ce phénomène devient encore plus clair pour les couches d'oxyde épaisses formées à 800 et 900 °C. Selon le même raisonnement que pour l'oxydation de Cr pur, la couche de grains colonnaires formée entre 600 et 900 °C croît à l'interface externe, donc la couche de grains orientés selon l'axe  $c$  formée au début de l'oxydation reste à l'interface alliage/oxyde au cours d'oxydation.

À 800 et 900 °C, la croissance externe est majoritaire vu que la couche de grains orientés selon l'axe  $c$  est très petite devant la couche de grains colonnaires. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par les essais de traceurs. À 500 °C, le sens de croissance majoritaire dépend de celui de la couche de grains orientés selon l'axe  $c$ .

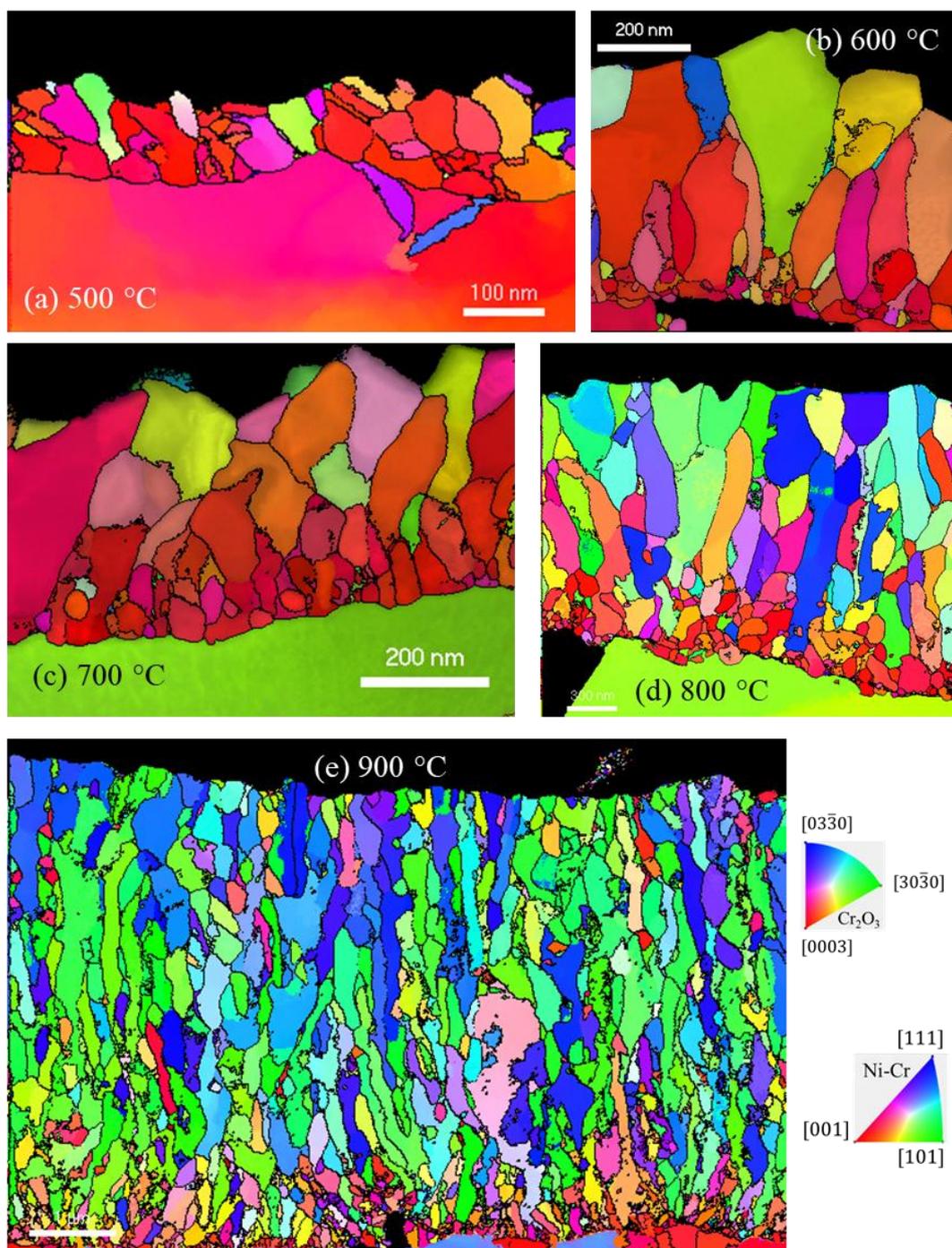


Figure IV.24. Cartographie MET-ASTAR de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance sous Ar ( $P_{O_2}$  de  $5 \times 10^{-6}$  atm) : (a) 1140 h à 500 °C, (b) 300 h à 600 °C, 100 h à (c) 700 °C, (d) 800 °C et (e) 900 °C. L'orientation se réfère à la direction perpendiculaire à l'interface métal/oxyde. Ces images sont identiques à celles de la Figure III.18.

#### 1.4. Résumé et discussion sur le sens de croissance de $Cr_2O_3$

D'après les essais d'oxydations séquentielles avec des traceurs  $^{18}O$  et  $^{16}O$ , la croissance de la chromine à 800 et 900 °C est majoritairement effectuée par la diffusion de Cr. Les oxydations en thermobalance et en ampoule scellée conduisent aux mêmes résultats. Selon les essais d'oxydation avec des traceurs  $^{54}Cr$ , le chrome diffuse plutôt aux joints de grains pour former la

chromine. Les essais de marqueurs inertes n'ont pas fonctionné : l'or est dispersé dans toute la couche d'oxyde et le platine a diffusé au sein du substrat. La notion de marqueur inerte ne semble donc pas s'appliquer à l'or ni au platine. En revanche, la croissance cationique à 800 et 900 °C est bien confirmée par les marqueurs naturels malgré une pression partielle d'oxygène nominale 4 fois plus élevée dans les essais de traceurs ( $2 \times 10^{-5}$  atm) que dans les essais de marqueurs naturels ( $5 \times 10^{-6}$  atm).

La Figure IV.25 résume ces résultats avec ceux de la littérature. Les croissances aux hautes températures ou aux fortes pressions partielles d'oxygène sont toujours des croissances externes ou cationiques et marquées en bleu sur la Figure IV.25. Les résultats des essais de traceurs à 800 et 900 °C dans cette thèse sont cohérents avec ceux de la littérature. À 700 °C, Bataillou [10] a conclu à une croissance anionique de la couche d'oxyde formée sur Ni-30Cr. Une transition de la croissance externe à haute température vers la croissance interne à basse température pourrait exister. Cependant, ses conclusions provenant de marqueurs Au analysés en surface externe par SIMS pourraient être rediscutées à la lumière des résultats de cette étude.

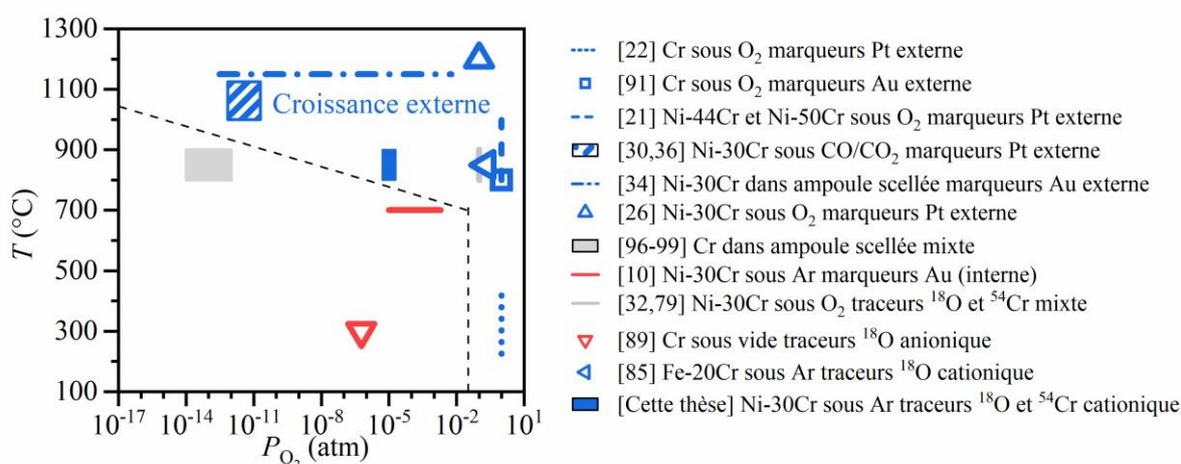


Figure IV.25. Graphe de résumé des essais de marqueurs et de traceurs de cette thèse et de la littérature [10,21,22,26,30,32,34,36,79,85,89,91,96–99]. Les croissances externes ou cationiques sont marquées en bleu. Les croissances internes ou anioniques sont marquées en rouge. Les croissances mixtes sont marquées en gris. La ligne pointillée sépare les domaines de croissance externe et des autres.

## 2. Semiconduction de la couche d'oxyde

Les défauts ponctuels prédominants dans la couche d'oxyde peuvent être les défauts responsables de la diffusion pendant la croissance de la couche. Les informations sur les défauts prédominants peuvent être obtenus en partie par l'identification expérimentale de la semiconduction de la couche d'oxyde. Cette partie présente les analyses PEC qui caractérisent les semiconductions des couches de chromine formées.

Les conditions d'oxydation des échantillons sont résumées dans le Tableau IV.3. Les échantillons oxydés entre 500 et 900 °C ont été analysés pour étudier l'effet de la température. Les échantillons sont principalement constitués de l'alliage Ni-30Cr poli SiC 500, oxydés en thermobalance sous Ar avec une pression partielle d'oxygène nominale de  $5 \times 10^{-6}$  atm. Les échantillons oxydés à basse température (500 °C) pendant des courtes et longues durées (100 h et 1140 h), ont été testés pour étudier l'effet de la durée d'oxydation (ou l'effet de l'épaisseur d'oxyde). Pour étudier l'impact de la préparation de surface, des échantillons préalablement

polis jusqu'au grade SiC 500 et poli miroir (pâte diamantée  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ ) ont été oxydés à  $700^\circ\text{C}$  et analysés par PEC. Les résultats de l'échantillon de Cr pur ont été comparés à ceux de Ni-30Cr pour étudier l'effet de la nature du substrat. Les échantillons oxydés en ampoule scellée sous vide et en thermobalance ont été comparés pour étudier l'impact de la technique d'oxydation aux mêmes températures et  $P_{\text{O}_2}$  nominales. Les échantillons oxydés aux différentes  $P_{\text{O}_2}$  (de  $10^{-14}$  à  $7 \times 10^{-5}$ ) sont analysés pour étudier l'effet de la  $P_{\text{O}_2}$ .

Tableau IV.3. Récapitulatif des matériaux et des conditions d'oxydation des échantillons pour les analyses PEC.  $T$  est la température.  $P_{\text{O}_2}$  est la pression partielle d'oxygène nominale.  $t$  est la durée d'oxydation. L'oxydation en thermobalance est sous Ar avec un débit de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  par four sauf NC18X qui est sous un grand débit de  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les  $P_{\text{O}_2}$  pour les essais d'oxydation en thermobalance sont mesurées par sondes à oxygène et celles en ampoules scellées sont calculées (Chapitre II : 2.2).

Nom	Matériau	Polissage	Technique d'oxydation	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P_{\text{O}_2}$ (atm)	$t$ (h)
NC9X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance symétrique	500	$5 \times 10^{-6}$	100
NC16X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance symétrique	500	$5 \times 10^{-6}$	1140
NC11X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance symétrique	600	$5 \times 10^{-6}$	300
NC5X	Ni-30Cr	Miroir	Thermobalance symétrique	700	$5 \times 10^{-6}$	50
NC8X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance symétrique	700	$5 \times 10^{-6}$	100
RP4	Ni-30Cr	SiC 500	Ampoule scellée	700	$5 \times 10^{-6}$	100
RP5	Ni-30Cr	SiC 500	Ampoule scellée	700	$6 \times 10^{-8}$	100
Cr	Cr pur	SiC 500	Thermobalance symétrique	800	$5 \times 10^{-6}$	18
NC12X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance symétrique	800	$5 \times 10^{-6}$	100
RP7	Ni-30Cr	SiC 500	Ampoule scellée	900	$1 \times 10^{-13}$	5
RP8	Ni-30Cr	SiC 500	Ampoule scellée	900	$1 \times 10^{-14}$	5
NC10X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance symétrique	900	$5 \times 10^{-6}$	100
NC17X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance mono-four	900	$7 \times 10^{-5}$	5
NC18X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance mono-four	900	$7 \times 10^{-6}$ (grand débit)	5
NC19X	Ni-30Cr	SiC 500	Thermobalance mono-four	900	$8 \times 10^{-7}$	5

Dans la littérature, les résultats de PEC mettent souvent en évidence deux contributions pour la chromine [96–98] : la première contribution, de type  $n$  présente une largeur de bande interdite d'environ 3,0 eV et la deuxième contribution présente une largeur de bande interdite d'environ 3,5 eV. Cette dernière est soit isolante soit de type  $p$ . Pour simplifier, ces deux contributions

sont nommées  $C_1$  et  $C_2$  et pour accéder au type de semiconduction, les énergies de lumière incidente sont choisies entre 3,0 et 3,7 eV pour mesurer les photocaractéristiques en potentiel.

## 2.1. Influence de la température d'oxydation

La Figure IV.26 montre l'analyse PEC de l'échantillon Ni-30Cr oxydé à 500 °C en thermobalance sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm). Une seule contribution de photocourant est visible sur la Figure IV.26.a. L'angle de déphasage du photocourant est proche de  $0^\circ$  (indiquant le type  $n$ ) à tous les potentiels appliqués quelle que soit l'énergie des photons incidents même à  $E < 3$  eV (Figure IV.26.b). Sur la Figure IV.26.c, le photocourant augmente avec le potentiel appliqué à 3,2 eV, indiquant une semiconduction de type  $n$  pour la contribution  $C_1$ .

L'angle de déphasage proche de  $0^\circ$  à  $E < 3$  eV révèle une contribution de phase inconnue à basse énergie de type  $n$  ayant une largeur de bande interdite inférieure à 3 eV. Cependant, cette phase inconnue qui peut correspondre à des oxydes  $(Fe,Cr)_2O_3$  de type  $n$  [115] n'est pas observée par les analyses par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et par Raman. Pour la chromine formée sur un alliage à base de nickel avec des impuretés de Fe (0,25 % masse) et de Si (0,1 % masse), les éléments Ni, Fe et Si peuvent être incorporés dans la matrice de chromine pendant sa formation. L'enrichissement en Fe et en Si dans certains endroits de la couche de chromine a été observé pour un échantillon oxydé à 700 °C sous ampoule scellée (Figure III.19). Cette contribution inconnue peut éventuellement venir de certains grains de chromine dopée, mais ce n'est pas encore clair.

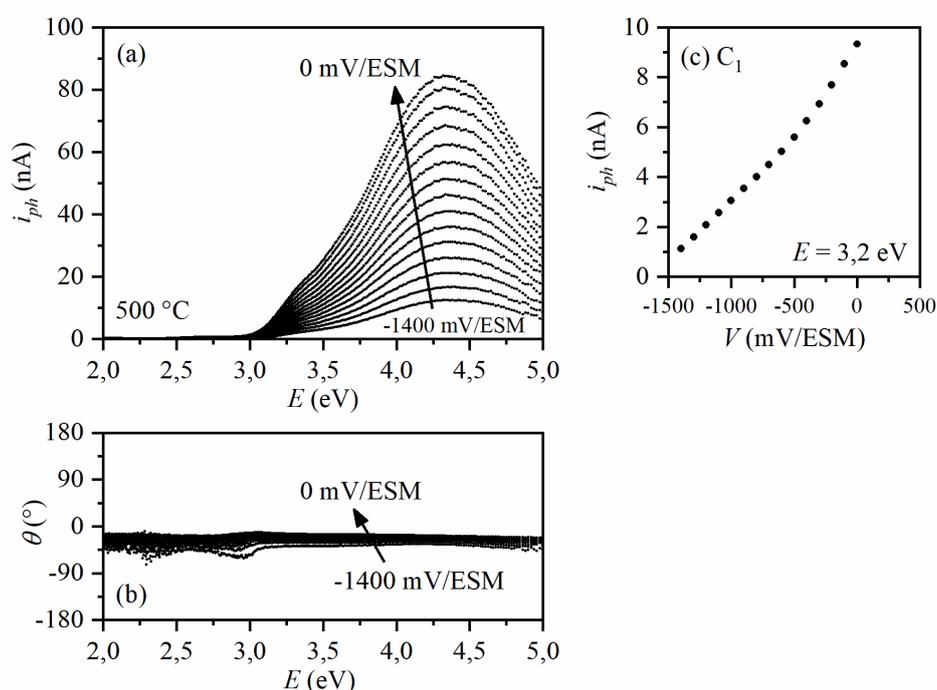


Figure IV.26. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 500 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 1140 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et (c)  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré à  $E = 3,2$  eV.

Les analyses PEC des échantillons oxydés à 600, 700 et 800 °C sont présentées respectivement sur la Figure IV.27, la Figure IV.28 et la Figure IV.29. Deux contributions sont observées ici. La contribution  $C_1$  de type  $n$  (3,2 eV) déjà observée dans l'échantillon oxydé à 500 °C (Figure IV.26) est encore visible sur la Figure IV.27.c, sur la Figure IV.28.c et sur la Figure IV.29.c. La contribution  $C_2$  montre une forme de V sur la photocaractéristique en potentiel enregistré à 3,7 eV (Figure IV.27.d, Figure IV.28.d et Figure IV.29.d), ce qui est typique d'un caractère isolant où la concentration de trous est égale à la concentration d'électrons, ce qui correspond à une chromine très proche de la stœchiométrie. L'angle de déphasage présenté sur la Figure IV.27.b, sur la Figure IV.28.b et sur la Figure IV.29.b montre des décalages de 180° (indiquant le changement de semiconduction de type  $n$  à type  $p$ ) pour les faibles potentiels, alors qu'il est proche de 0° (indiquant le type  $n$ ) pour des potentiels plus élevés. Ceci confirme également le comportement isolant de l'oxyde. La contribution de type  $n$  à  $E < 3$  eV est encore visible sur la Figure IV.27.b et sur la Figure IV.28.b. Par conséquent, la chromine formée après oxydation à 600, 700 et 800 °C contient à la fois une contribution  $C_1$  de type  $n$  et une contribution  $C_2$  de type isolant.

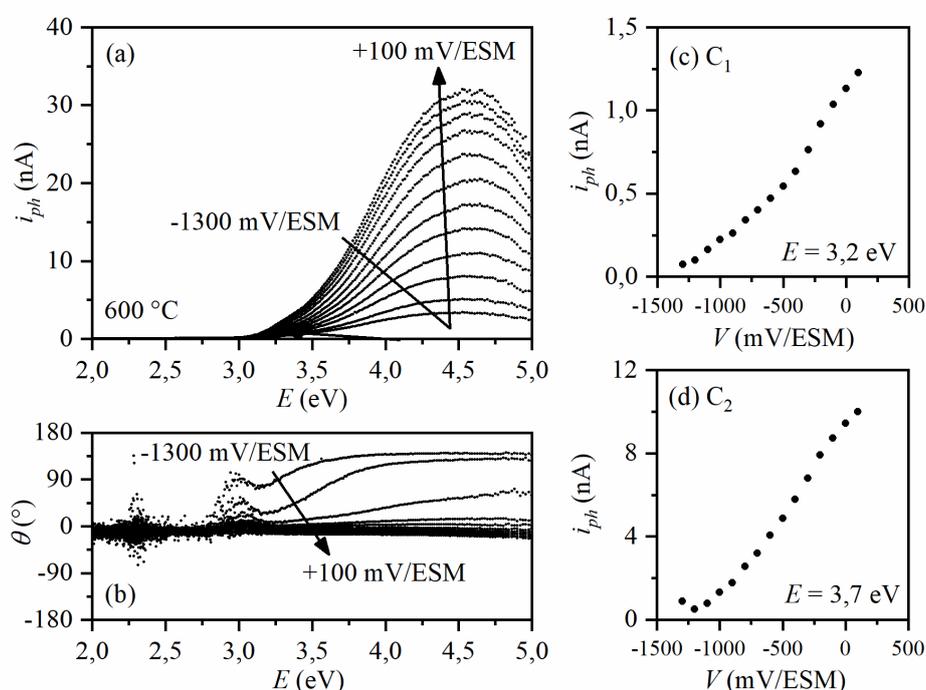


Figure IV.27. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 600 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 300 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,2$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

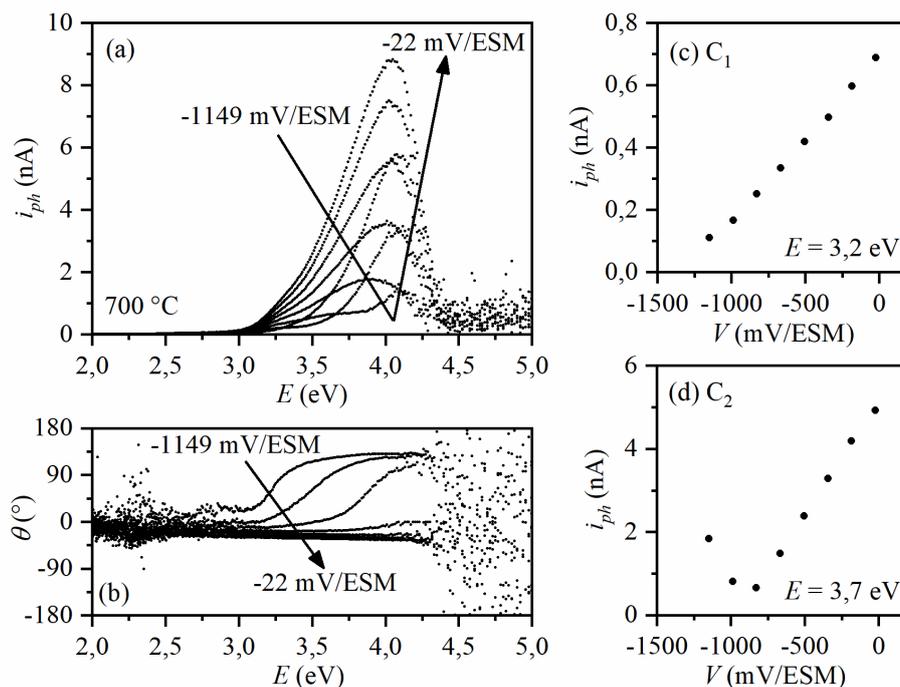


Figure IV.28. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 700 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 100 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,2$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

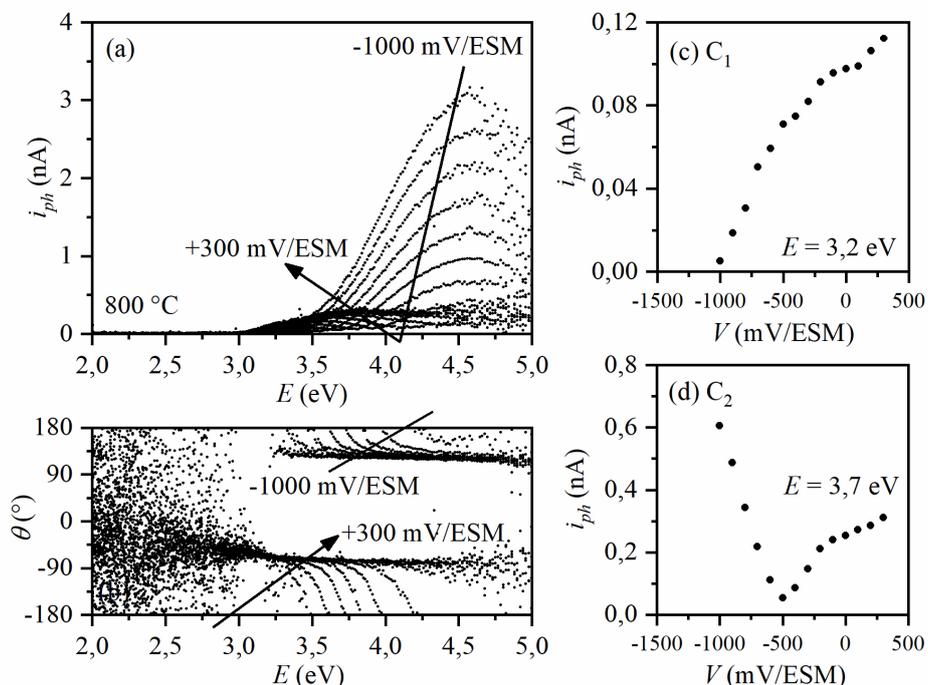


Figure IV.29. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 800 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 100 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,2$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

Les résultats PEC de l'échantillon oxydé à 900 °C sont présentés sur la Figure IV.30. La contribution  $C_1$  est à nouveau indicative d'une semiconduction de type  $n$  (Figure IV.30.c). À l'énergie  $E = 3,7$  eV, le photocourant diminue quand le potentiel appliqué augmente, indiquant que la contribution  $C_2$  de la chromine est de type  $p$  (Figure IV.30.d). À tous les potentiels appliqués, l'angle de déphasage montre un changement de  $0^\circ$  (signe de type  $n$ ) à  $180^\circ$  (témoignage d'un changement de semiconduction de type  $n$  à type  $p$ ) quand l'énergie de la lumière incidente augmente. Par conséquent, la chromine formée à 900 °C contient une phase de type  $n$  et une deuxième phase de type  $p$ .

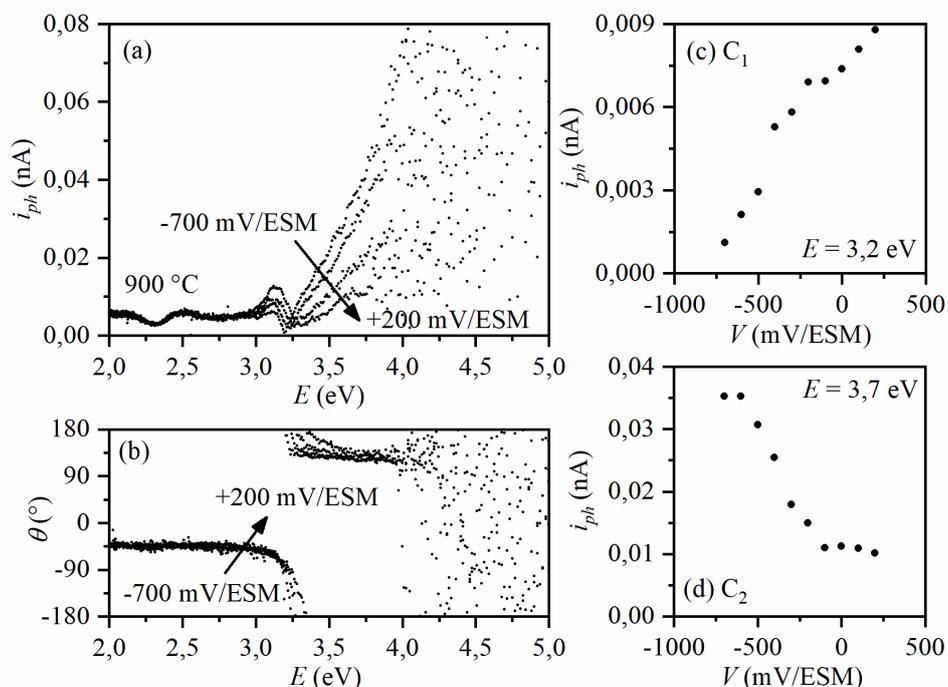


Figure IV.30. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 900 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 100 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,2$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

En résumé, la caractérisation de la semiconduction révèle une seule contribution de chromine de type  $n$  dans l'échantillon oxydé à 500 °C. Dans les échantillons oxydés de 600 à 800 °C, des contributions à la fois de type  $n$  et de type isolant sont observées. Enfin, des contributions de chromine de type  $n$  et  $p$  sont présentes dans l'échantillon oxydé à 900 °C.

## 2.2. Influence de l'état de surface et de la durée d'oxydation

La Figure IV.31 montre la caractérisation PEC de l'échantillon poli miroir oxydé à 700 °C. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec l'échantillon poli SiC 500 (Figure IV.28) avec l'observation d'une contribution  $C_1$  de type  $n$  et  $C_2$  isolante. Par contre, la phase inconnue de basse énergie dont la semiconduction était de type  $n$  dans les analyses précédentes présente ici un caractère de type  $p$  comme en atteste l'angle de déphasage proche de  $180^\circ$  entre 2,2 et 2,5 eV. Malgré cela, aucun effet notable de la préparation en surface sur la semiconduction de chromine ne semble être observé ici.

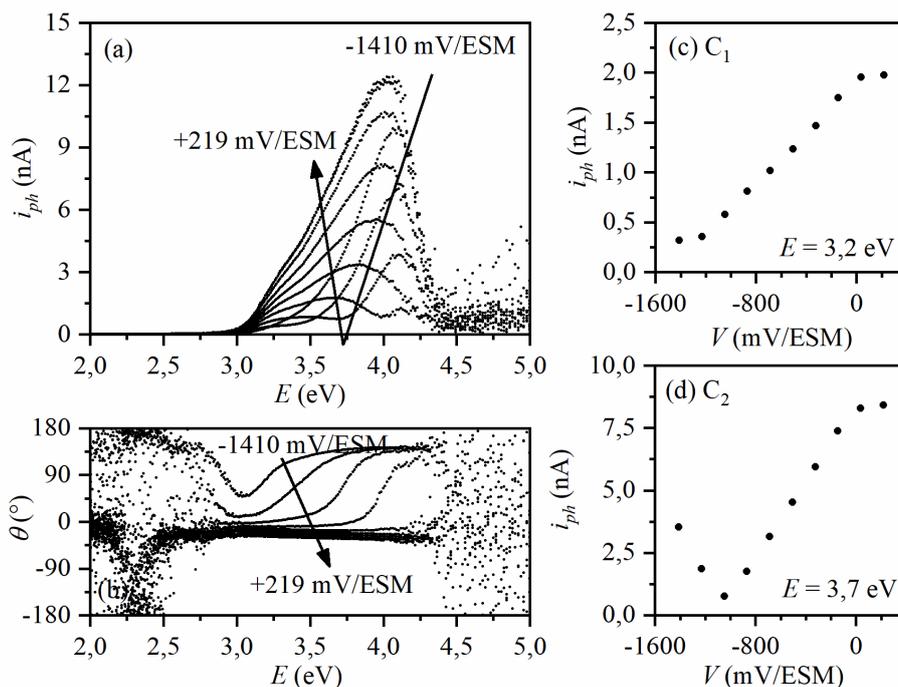


Figure IV.31. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli miroir oxydé en thermobalance à 700 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 50 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,2$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

La Figure IV.32 montre la mesure PEC de l'échantillon oxydé à 500 °C pendant 100 h. Les résultats sont identiques à ceux de l'échantillon oxydé pendant 1140 h (Figure IV.26) : une seule contribution  $C_1$  de type  $n$  de chromine et la présence d'une contribution inconnue de type  $n$ . Aucun effet de la durée d'oxydation, entre 100 et 1140 h, n'est observé ici.

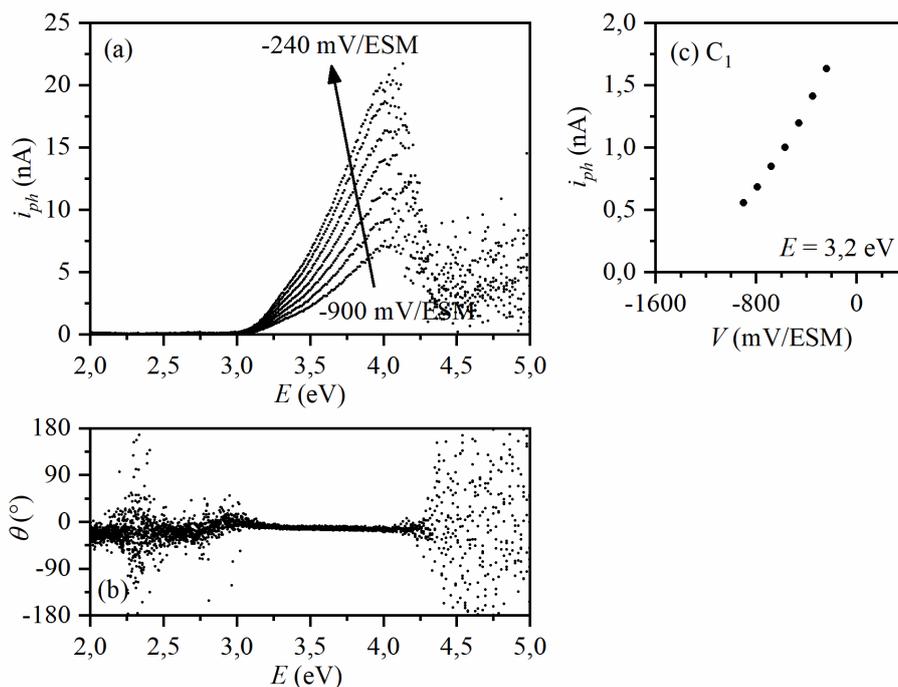


Figure IV.32. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 500 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 100 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et (c)  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré à  $E = 3,2 \text{ eV}$ .

### 2.3. Influence de la nature du substrat

La Figure IV.33 montre l'analyse PEC de l'échantillon de Cr pur oxydé à 800 °C. Par rapport aux résultats obtenus pour Ni-30Cr (Figure IV.29), la contribution de chromine de type  $n$  n'est pas observée sur la photocaractéristique en potentiel (Figure IV.33.c) quelle que soit l'énergie de lumière incidente. Nous pouvons uniquement observer une contribution  $C_1$  de type isolant et une contribution inconnue à basse énergie de type  $n$ .

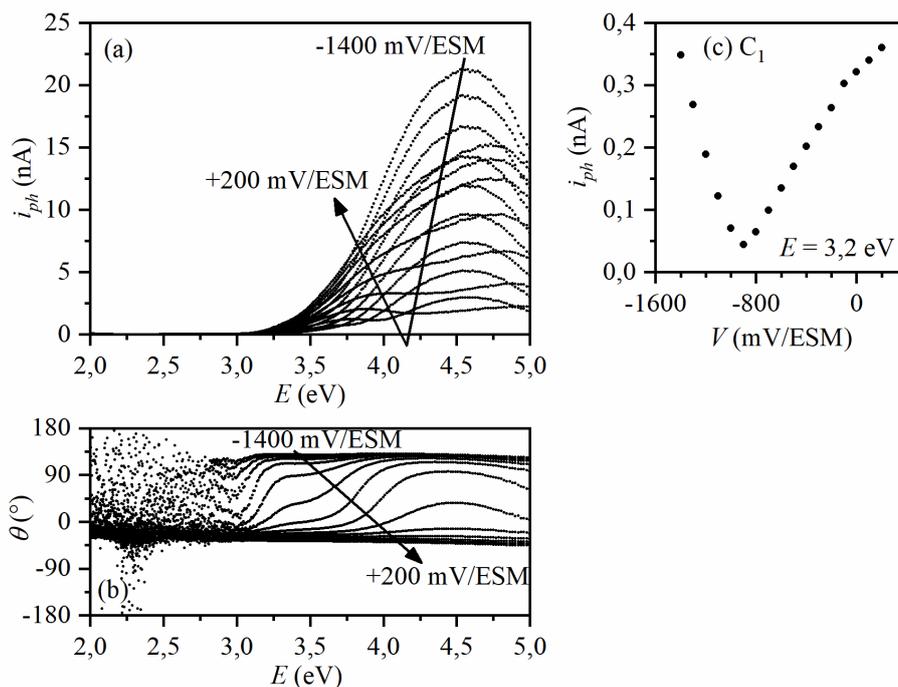


Figure IV.33. Caractérisation PEC de Cr pur poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 800 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 18 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et (c)  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré à  $E = 3,2$  eV.

La Figure IV.34 et la Figure IV.35 montrent les résultats des échantillons oxydés en ampoule scellée sous vide avec l'atmosphère contrôlée par Ni/NiO ( $P_{O_2}$  nominale à  $1 \times 10^{-13}$  et  $1 \times 10^{-14}$  atm, respectivement). Les deux figures sont similaires : une contribution  $C_1$  de type  $n$  (3 eV) et  $C_2$  de type isolant (3,7 eV), ainsi qu'une contribution inconnue à basse énergie ( $< 3$  eV) de type  $n$  sont observées.

Dans les travaux de Latu-Romain *et al.* [96–99], le chrome pur oxydé entre 800 et 900 °C à des pressions partielles d'oxygène entre  $10^{-14}$  et  $10^{-12}$  atm a été étudié. Seule une contribution de type  $n$  est observée à basse  $P_{O_2}$  ( $10^{-14}$  atm) tandis que deux contributions de type  $n$  et de type  $p$  apparaissent à plus forte  $P_{O_2}$  ( $10^{-12}$  atm). Les auteurs remarquent également la présence de deux contributions de type  $n$  et de type isolant à une  $P_{O_2}$  intermédiaire. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de Brouwer présenté dans le chapitre I (Figure I.28). Dans notre cas, l'échantillon de Ni-30Cr oxydé à  $10^{-14}$  atm présente, à haute énergie (3,7 eV), une contribution  $C_2$  isolante qui n'était pas détectée dans les études de Latu-Romain *et al.* Cette différence pourrait suggérer que le matériau utilisé n'est pas strictement équivalent ou bien encore que la température d'oxydation (900 °C dans notre cas mais 800 °C dans l'étude de Latu-Romain *et al.*) joue un rôle prépondérant.

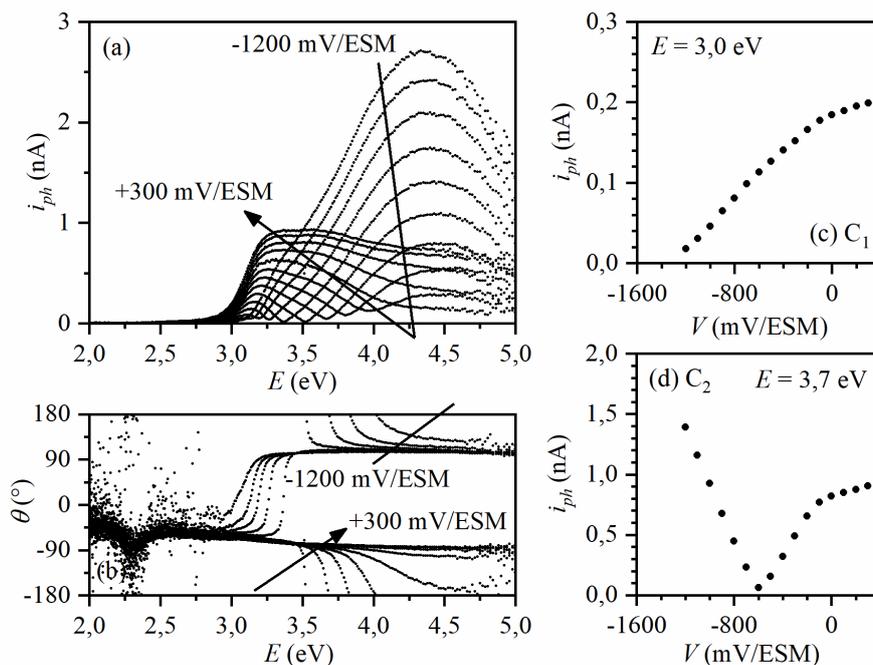


Figure IV.34. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en ampoule scellée à 900 °C sous atmosphère contrôlée par Ni/NiO ( $P_{O_2}$  nominale à  $1 \times 10^{-13}$  atm) pendant 5 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,0$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

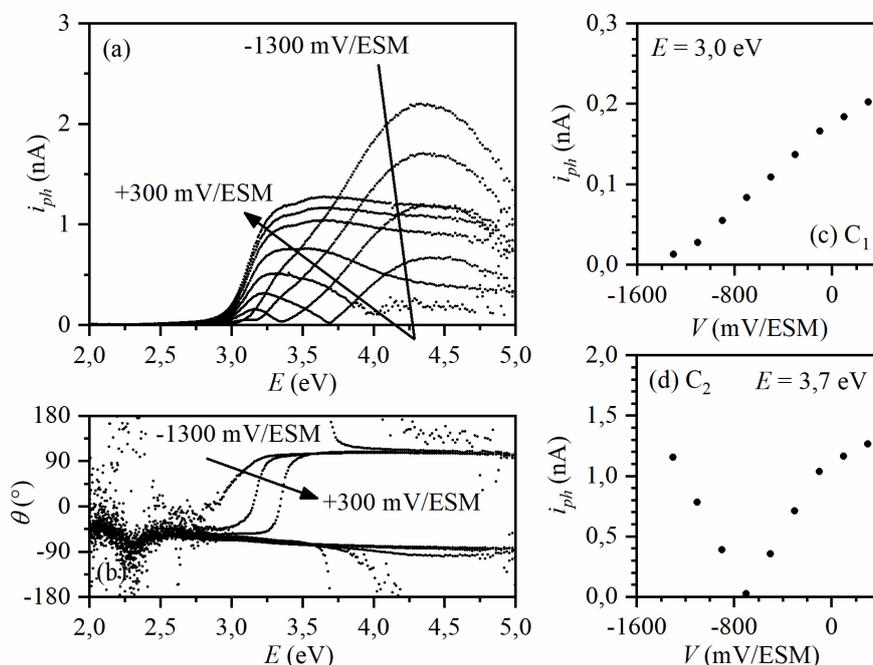


Figure IV.35. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en ampoule scellée à 900 °C sous atmosphère contrôlée par Ni/NiO ( $P_{O_2}$  nominale à  $1 \times 10^{-14}$  atm) pendant 5 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,0$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

## 2.4. Influence de la technique d'oxydation

La Figure IV.36 montre la caractérisation de Ni-30Cr oxydé en ampoule scellée sous vide à 700 °C sous atmosphère contrôlée par  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  ( $P_{\text{O}_2}$  à  $5 \times 10^{-6}$  atm). La contribution  $C_1$  observée est de type  $n$  à 3,0 eV (Figure IV.36.c). La contribution  $C_2$  à 3,7 eV devient de type  $p$ , alors qu'elle présentait un caractère isolant pour l'échantillon oxydé en thermobalance (Figure IV.28). La contribution inconnue de type  $n$  à basse énergie ( $< 3$  eV) est toujours présente. Nous avons pu observer pendant l'oxydation en ampoule scellée une goutte d'eau sur la paroi interne de l'ampoule. Cela pourrait être à l'origine d'une modification de microstructure de l'oxyde (Chapitre III : 4.2) et pourrait engendrer un changement de semiconduction déjà observé dans la littérature [111].

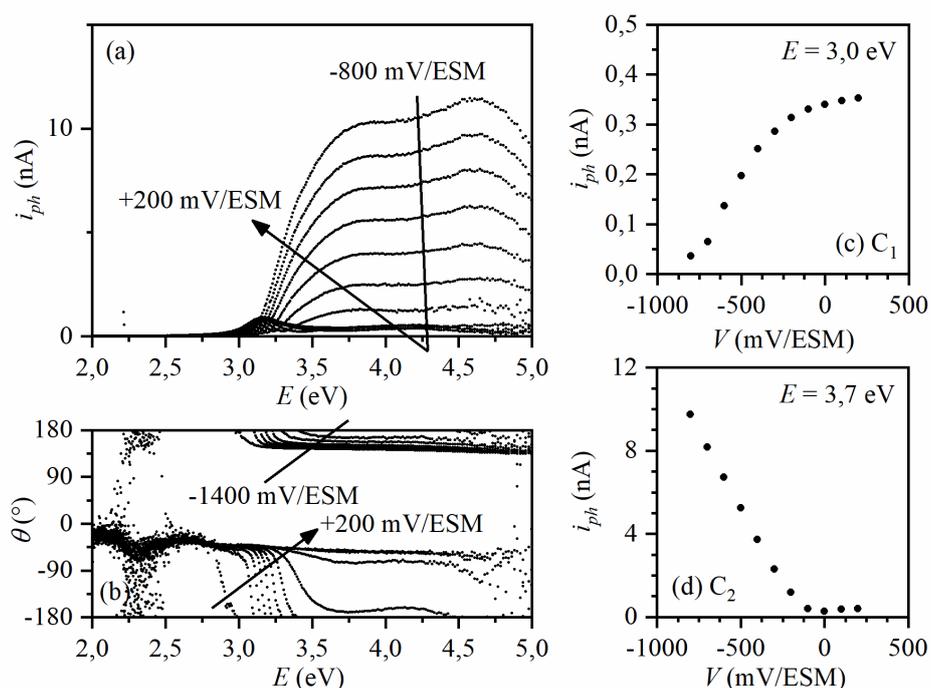


Figure IV.36. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en ampoule scellée à 700 °C sous atmosphère contrôlée par  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  ( $P_{\text{O}_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 100 h : (a) photocourant  $i_{\text{ph}}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{\text{ph}}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,0$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

## 2.5. Influence de la pression partielle d'oxygène

Nous comparons ici les résultats des échantillons oxydés aux différentes  $P_{\text{O}_2}$  par la même technique d'oxydation (thermobalance ou ampoule scellée).

La Figure IV.37 montre la caractérisation de l'échantillon oxydé en ampoule scellée sous vide avec atmosphère contrôlée par  $\text{CuO}_2/\text{CuO}$  ( $P_{\text{O}_2}$  nominale à  $6 \times 10^{-8}$  atm). Par rapport à l'échantillon oxydé de la même manière mais sous une  $P_{\text{O}_2}$  nominale plus élevée (Figure IV.36) avec une contribution  $C_1$  de type  $n$  (3 eV) et  $C_2$  de type  $p$  (3,7 eV), cet échantillon ne présente qu'une seule contribution  $C_1$  de type  $n$  (3,2 eV). Cette tendance est en accord avec le diagramme de Brouwer en théorie présenté dans le chapitre I (Figure I.28) qui prédit que le type  $n$  est favorisé à faible  $P_{\text{O}_2}$  tandis que le type  $p$  est favorisé à forte  $P_{\text{O}_2}$ .

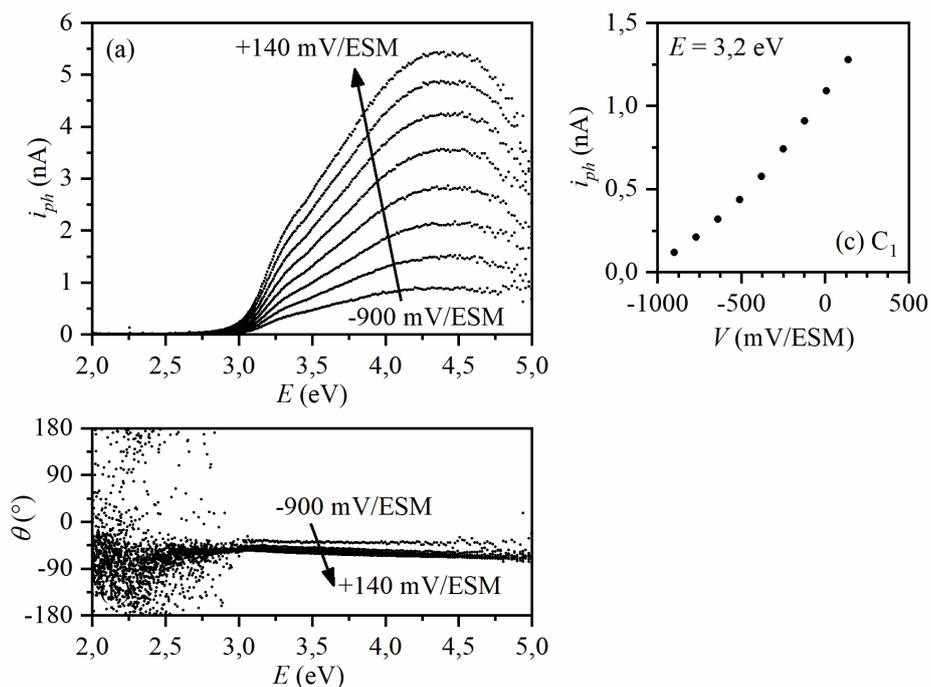


Figure IV.37. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en ampoule scellée à 700 °C sous atmosphère contrôlée par  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  ( $P_{\text{O}_2}$  nominale à  $6 \times 10^{-8}$  atm) pendant 100 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et (c)  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré à  $E = 3,2$  eV.

La Figure IV.38 et la Figure IV.39 montrent les caractérisations des échantillons oxydés dans une thermobalance sous Ar aux  $P_{\text{O}_2}$  nominales  $7 \times 10^{-5}$  et  $8 \times 10^{-7}$  atm à 900°C. Les résultats sont similaires pour ces deux échantillons avec une première contribution  $C_1$  de type  $n$  et une deuxième  $C_2$  isolante.

La caractérisation pour l'échantillon oxydé en thermobalance à la même température sous Ar à une  $P_{\text{O}_2}$  nominale  $5 \times 10^{-6}$  atm pendant 100 h (Figure IV.30) montre les contributions  $C_1$  et  $C_2$  de type  $n$  et de type  $p$ , alors que celle pour l'échantillon oxydé à une  $P_{\text{O}_2}$  plus élevée ( $7 \times 10^{-5}$  atm) pendant 5 h montre les contributions  $C_1$  de type  $n$  et  $C_2$  de type isolant. D'après le diagramme de Brouwer (Figure I.28), le type  $p$  est plus favorable à une  $P_{\text{O}_2}$  plus élevée par rapport au type isolant mais les résultats observés sont, cette fois-ci, contraires. Cependant, la durée d'oxydation pour l'échantillon oxydé à  $7 \times 10^{-5}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  est 20 fois plus courte (5h) que celle pour l'échantillon oxydé à  $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  (100h). Dans la thèse de Bataillou [10], la chromine formée sur Ni-30Cr oxydé 7 h possède une seule semiconduction de type  $n$ , alors que la semiconduction de la couche d'oxyde après une oxydation de 50 h est de type  $n$  à basse énergie et de type isolant à plus haute énergie. L'évolution de la  $P_{\text{O}_2}$  au début de l'oxydation montrée dans le chapitre précédent (Chapitre III : 3) justifie aussi l'existence d'un régime transitoire. Dans notre cas, l'oxydation à  $7 \times 10^{-5}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  est peut-être encore dans un régime transitoire pendant les cinq premières heures pendant lesquelles la semiconduction de type  $p$  n'est pas encore atteinte. La Figure IV.40 montre l'analyse PEC d'un échantillon oxydé à  $7 \times 10^{-6}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  pendant 5 h mais avec un débit gazeux ( $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 10 fois plus important par rapport à celui des deux autres échantillons à  $5 \times 10^{-6}$  et  $7 \times 10^{-5}$  atm  $P_{\text{O}_2}$ . La chromine formée

dans cette condition a une seule contribution de type isolant quelle que soit l'énergie de la lumière incidente. Cela est peut-être aussi dû au régime transitoire en début d'oxydation.

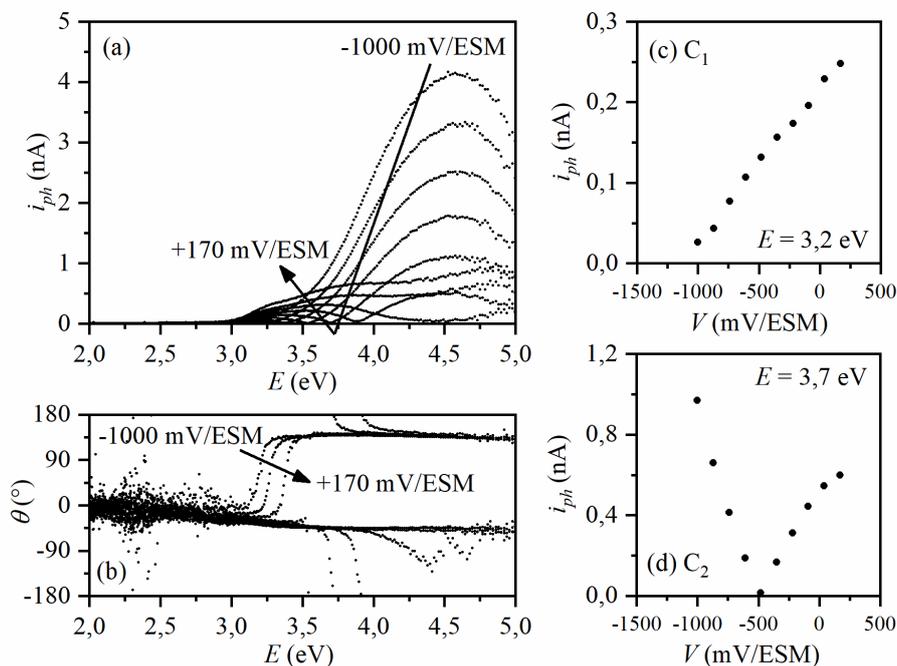


Figure IV.38. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 900 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $7 \times 10^{-5}$  atm) pendant 5 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,2$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

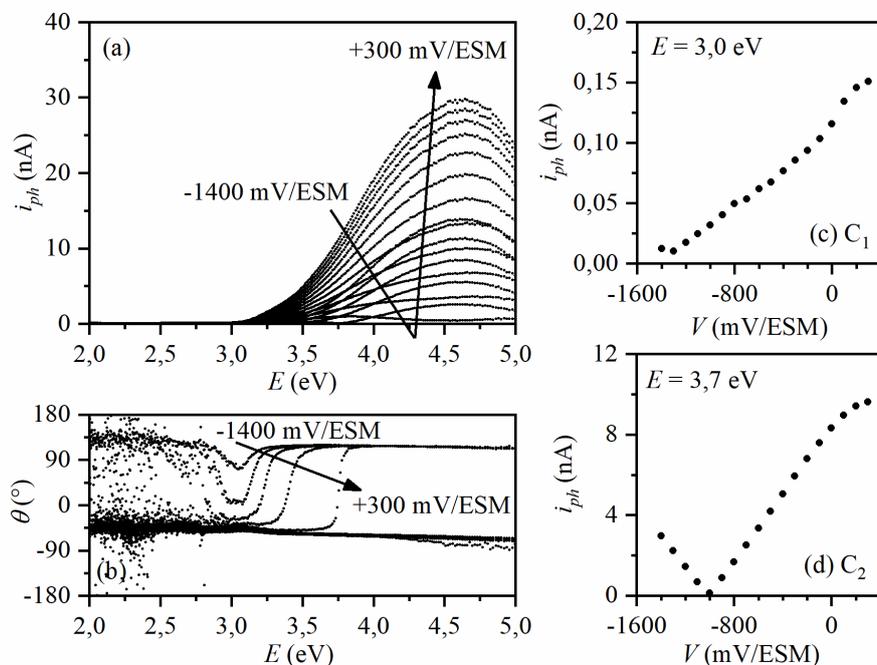


Figure IV.39. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 900 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $8 \times 10^{-7}$  atm) pendant 5 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré (c) à  $E = 3,2$  eV et (d) à  $E = 3,7$  eV.

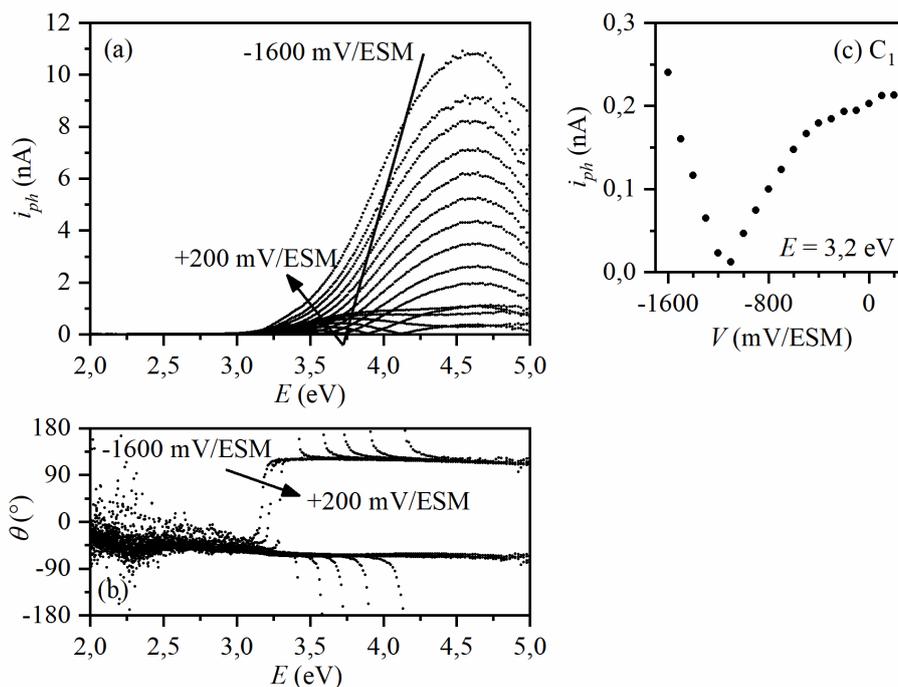


Figure IV.40. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 900 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $7 \times 10^{-6}$  atm et débit à 200 mL.min<sup>-1</sup>) pendant 5 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et (c)  $i_{ph}$  en fonction de  $V$ , enregistré à  $E = 3,2 \text{ eV}$ .

## 2.6. Combinaison des signaux de type $n$ et de type $p$

La photocaractéristique en potentiel en forme de « V » qui indique une contribution de type isolant peut également indiquer une combinaison d'une semiconduction de type  $n$  et de type  $p$  si le minimum du photocourant n'atteint pas zéro [43].

La Figure IV.41 et la Figure IV.42 montrent les résultats repris de la Figure IV.33 et de la Figure IV.40 en indiquant seulement les contributions  $C_2$  de type isolant. Les photocaractéristiques en potentiel obtenues à différentes énergies incidentes sont présentées en Figure IV.41.c et Figure IV.42.c (échelle linéaire en Figure IV.41.d logarithmique en Figure IV.42.d). Lorsque l'énergie incidente croît de 3,2 à 3,8 eV, la forme en « V » des signaux devient de plus en plus abrupte et nous pouvons observer une évolution du potentiel du minimum de photocourant de -900 à -700 mV/MSE dans la Figure IV.41 (resp. de -1300 à -600 mV/MSE dans la Figure IV.42).

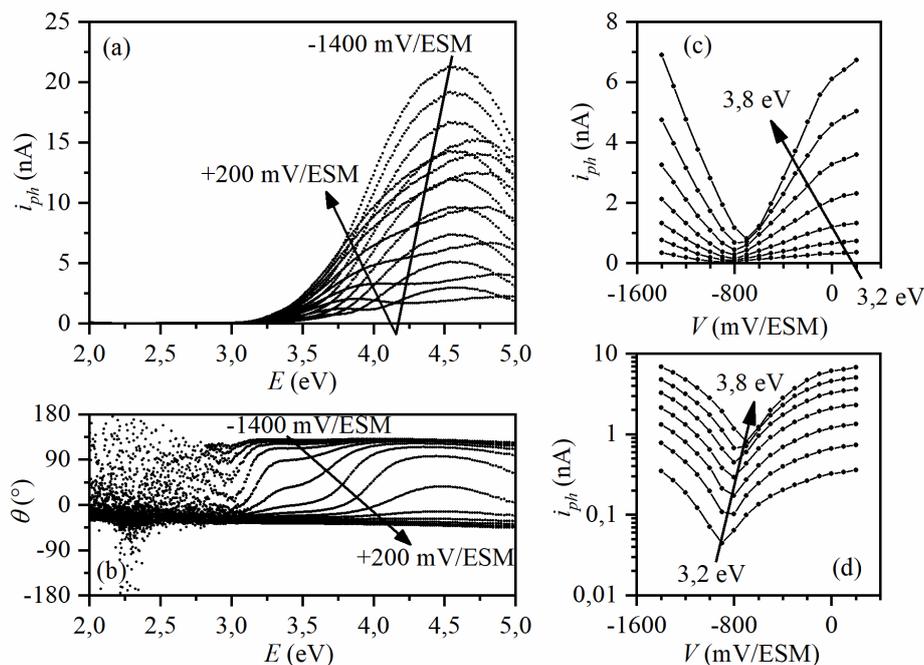


Figure IV.41. Caractérisation PEC de Cr pur poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 800 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $5 \times 10^{-6}$  atm) pendant 18 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$  (c) en échelle linéaire et (d) en échelle logarithmique.

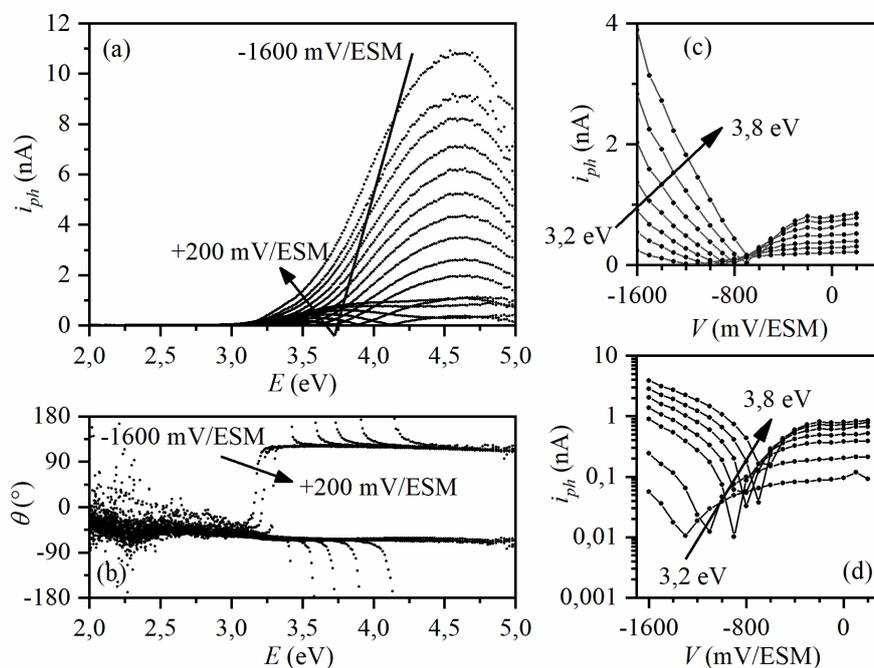


Figure IV.42. Caractérisation PEC de Ni-30Cr poli SiC 500 oxydé en thermobalance à 900 °C sous Ar ( $P_{O_2}$  nominale à  $7 \times 10^{-6}$  atm et débit à  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) pendant 5 h : (a) photocourant  $i_{ph}$  et (b) angle de déphasage  $\theta$  en fonction de l'énergie de la lumière incidente  $E$ , enregistré à plusieurs potentiels appliqués  $V$  et  $i_{ph}$  en fonction de  $V$  (c) en échelle linéaire et (d) en échelle logarithmique.

En supposant que la couche d'oxyde est constituée d'une partie interne de type  $n$  et d'une autre partie externe de type  $p$ , des zones de déplétion se forment dans les semi-conducteurs de part et d'autre de l'interface  $p-n$ . Par ailleurs, une autre zone de déplétion est susceptible de se former dans le semi-conducteur de type  $p$  au voisinage de l'électrolyte. Ce cas est discuté en Annexe H en appliquant la théorie de Gärtner et la théorie de la jonction  $p-n$ . La solution numérique obtenue permet de reproduire la forme en « V » sur la photocaractéristique en potentiel avec un potentiel minimum de photocourant évoluant positivement avec l'énergie de la lumière incidente. Ce résultat constitue un argument pour interpréter les courbes en forme de « V » non pas comme le résultat de la présence d'une contribution isolante mais davantage comme la combinaison de deux contributions, l'une de type  $n$  et l'autre de type  $p$ .

## 2.7. Résumé de l'étude sur la semiconduction

Le Tableau IV.4 résume les conditions d'oxydation effectuées dans cette thèse et les résultats PEC obtenus. Certains résultats sont présentés dans la Figure IV.43 en les comparant avec ceux de la littérature. Plusieurs résultats correspondent aux mêmes conditions d'oxydation (température et  $P_{O_2}$ ) et les résultats marqués en gras dans le Tableau IV.4 ne sont pas présentés dans la Figure IV.43 pour une question de simplification graphique :

- à 700 °C et à  $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{O_2}$ , l'analyse de l'échantillon oxydé en thermobalance est présentée dans la Figure IV.43 au lieu de celle obtenue en ampoule scellée car la couche d'oxyde formée en ampoule scellée présente une microstructure très différente (Chapitre III : 4.2) probablement en raison de la présence de vapeur d'eau [96] ;
- à 800 °C et à  $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{O_2}$ , l'analyse de l'échantillon de Ni-30Cr est présentée dans la Figure IV.43 au lieu de celle obtenue sur du chrome pur car cette thèse concerne plutôt l'alliage Ni-30Cr ;
- à 900 °C et à  $5 \times 10^{-6}$  (ou  $7 \times 10^{-6}$ ) atm  $P_{O_2}$ , l'analyse de l'échantillon oxydé aux temps longs est présentée dans la Figure IV.43 au lieu de celle obtenue au temps court pour éviter les résultats d'un éventuel état transitoire.

Tableau IV.4. Récapitulatif des conditions d'oxydation et des résultats PEC.  $T$  est la température.  $P_{O_2}$  est la pression partielle d'oxygène nominale.  $t$  est la durée d'oxydation. Les échantillons sont l'alliage Ni-30Cr sauf pour Cr-A qui est du Cr pur. Les échantillons sont polis à SiC 500 sauf NC5X qui est poli jusqu'à la pâte diamantée  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . L'oxydation en thermobalance est effectuée sous Ar avec un débit de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  par four par défaut sauf pour NC18X qui est oxydé sous un grand débit de  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Nom	Technique d'oxydation	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_{O_2}$ (atm)	$t$ (h)	PEC
NC9X	Thermobalance symétrique	500	$5 \times 10^{-6}$	100	$n$
NC16X	Thermobalance symétrique	500	$5 \times 10^{-6}$	1140	$n$
NC11X	Thermobalance symétrique	600	$5 \times 10^{-6}$	300	$n + \text{isolant}$
NC5X	Thermobalance symétrique	700	$5 \times 10^{-6}$	50	$n + \text{isolant}$
NC8X	Thermobalance symétrique	700	$5 \times 10^{-6}$	100	$n + \text{isolant}$
RP4	Ampoule scellée	700	$5 \times 10^{-6}$	100	$n + p$
RP5	Ampoule scellée	700	$6 \times 10^{-8}$	100	$n$
Cr-A	Thermobalance symétrique	800	$5 \times 10^{-6}$	18	<b>isolant ou <math>n + p</math></b>
NC12X	Thermobalance symétrique	800	$5 \times 10^{-6}$	100	$n + \text{isolant}$
RP7	Ampoule scellée	900	$1 \times 10^{-13}$	5	$n + \text{isolant}$
RP8	Ampoule scellée	900	$1 \times 10^{-14}$	5	$n + \text{isolant}$
NC10X	Thermobalance symétrique	900	$5 \times 10^{-6}$	100	$n + p$
NC17X	Thermobalance mono-four	900	$7 \times 10^{-5}$	5	$n + \text{isolant}$
NC18X	Thermobalance mono-four	900	$7 \times 10^{-6}$ (grand débit)	5	<b>isolant ou <math>n + p</math></b>
NC19X	Thermobalance mono-four	900	$8 \times 10^{-7}$	5	$n + \text{isolant}$

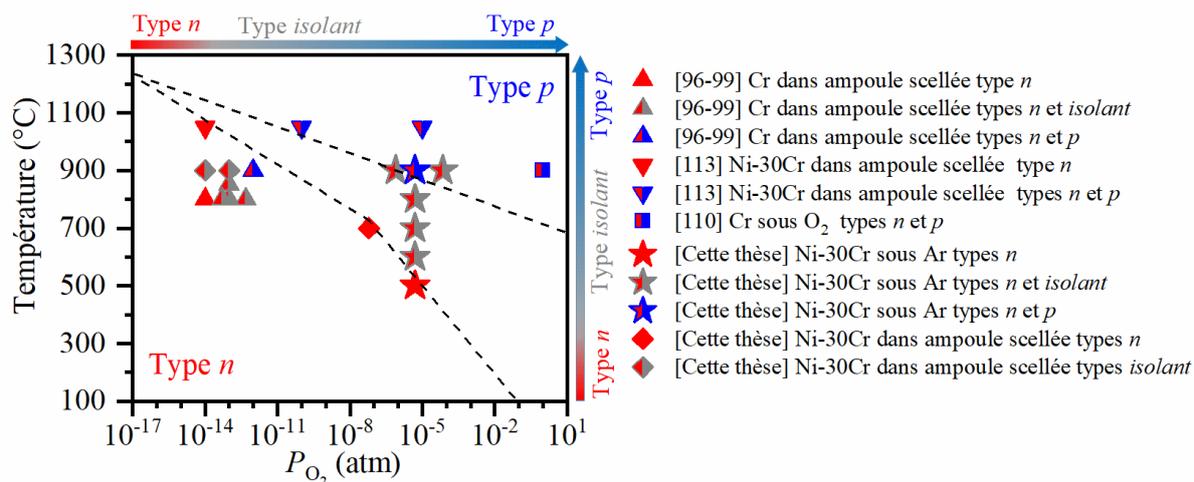


Figure IV.43. Résumé des résultats PEC de cette thèse et de la littérature [96–99,110,113]. Les semiconductions de type *n*, de type isolant et de type *p* sont marquées en rouge, en gris et en bleu, respectivement. Un symbole est rempli par plusieurs couleurs si plusieurs semiconductions sont détectées pour l'échantillon représenté par ce symbole. Les lignes pointillées séparent les trois domaines.

En général, la semiconduction de type *n* est favorisée à basse température et à faible  $P_{O_2}$ , alors que la semiconduction de type *p* est favorisée à haute température et à forte  $P_{O_2}$ . Les lignes pointillées sont dessinées pour séparer les domaines de semiconduction pour l'oxydation de l'alliage Ni-30Cr. Les résultats de Latu-Romain *et al.* [43,96–98] obtenus après oxydation de Cr pur ne sont pas cohérents avec les lignes pointillées probablement à cause d'un effet de la nature du substrat sur la couche d'oxyde. Malgré cela, la tendance est la même entre les résultats obtenus après oxydation de Cr pur, c'est-à-dire, la semiconduction de type *p* est favorisée à plus forte  $P_{O_2}$ .

Par contre, les semiconductions mesurées pour certains échantillons de Ni-30Cr ne sont pas cohérentes avec la tendance générale en fonction de la température et de la  $P_{O_2}$ . Les semiconductions de l'échantillon oxydé dans le domaine où le type *p* est supposé être favorable (900 °C et  $7 \times 10^{-5}$  atm  $P_{O_2}$ ) ne contiennent pas de type *p*. Deux échantillons oxydés à 900 °C et aux faibles  $P_{O_2}$  entre  $10^{-14}$  et  $10^{-13}$  atm dans le domaine de type *n* contiennent aussi les semiconductions de type isolant. Ces échantillons sont oxydés pendant une durée relativement courte (5 h) où l'oxydation est peut-être encore dans un régime transitoire.

L'existence des semiconductions de type isolant ou de type *p* mesurées en PEC est souvent accompagnée par une semiconduction de type *n*. Cela est dû au fait que la  $P_{O_2}$  à l'interface alliage/oxyde est proche de la  $P_{O_2}$  d'équilibre de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si la semiconduction à la  $P_{O_2}$  d'équilibre de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de type *n*, alors les semiconductions mesurées pour une couche d'oxyde de chromine contiennent systématiquement un type *n* [43,96–98]. La semiconduction de type *n* n'est pas observée directement sur la photocaractéristique en potentiel (Chapitre II : 3.2) pour deux échantillons (Cr pur oxydé à 800 °C et à  $5 \times 10^{-6}$  atm et Ni-30Cr oxydé à 900 °C et à  $7 \times 10^{-6}$  atm). Cependant, la dernière partie montre que les résultats obtenus pour ces deux échantillons peuvent être interprétés autrement : par la présence de semiconductions composées de type *n* et de type *p*. Cette interprétation est plus cohérente d'une part avec la division des domaines présentés dans la Figure IV.43 et d'autre part avec l'existence systématique de la semiconduction de type *n*.

### 3. Défauts ponctuels étudiés par DFT

Cette partie présente les résultats concernant les défauts ponctuels intrinsèques dans la chromine dont les concentrations sont calculées par un modèle thermodynamique [189,190] détaillé en Annexe I. Une fois les concentrations obtenues, le type du défaut prédominant et la semiconduction de la chromine peuvent être déterminés en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

D'après le modèle, les concentrations des défauts atomiques et des défauts électroniques s'expriment selon :

$$c_d = c_{d0} e^{-\frac{E_f}{k_B T}} \quad (\text{IV-1})$$

$$c_{e'} = \int_{E_{\text{CBM}}}^{+\infty} \rho_e f_{\text{FD}} dE \quad (\text{IV-2})$$

$$c_{h\cdot} = \int_{-\infty}^{E_{\text{VBM}}} \rho_e (1 - f_{\text{FD}}) dE \quad (\text{IV-3})$$

où  $c_d$  est la concentration d'un type de défaut en nombre par cellule primitive,  $c_{d0}$  la concentration maximale qui dépend de la structure et du type de défaut,  $E_f$  l'énergie de formation du défaut en eV,  $k_B$  la constante de Boltzmann en eV.K<sup>-1</sup>,  $T$  la température en K,  $c_{e'}$  et  $c_{h\cdot}$  les concentrations des électrons et des trous d'électron en nombre par cellule primitive,  $\rho_e$  la densité d'états électroniques en nombre par eV par cellule primitive,  $f_{\text{FD}}$  la distribution de Fermi-Dirac (adimensionnelle),  $E_{\text{CBM}}$  l'énergie minimale de la bande de conduction en eV et  $E_{\text{VBM}}$  l'énergie maximale de la bande de valence en eV.

Pour calculer ces concentrations, il est nécessaire de calculer les énergies de formation des défauts et la densité d'état électronique du matériau. Les énergies de formation des défauts à une température et une pression partielle d'oxygène données peuvent être déduites par les énergies de formation standards. En principe, les variations de la température et de la pression partielle d'oxygène à partir des conditions standards changent les potentiels chimiques des atomes. Le niveau de Fermi se déplace pour garantir à nouveau la neutralité de charge et les énergies de formation sont fixées avec le nouveau niveau de Fermi. Le modèle entier est détaillé en Annexe I. Les énergies de formation standards s'expriment :

$$E_f^0 = E_d - E_p + n_d \mu^0 + q E_F^0 \quad (\text{IV-4})$$

où  $E_f^0$  est l'énergie de formation standard d'un type de défaut en eV,  $E_d$  l'énergie de la cellule contenant ce défaut en eV,  $E_p$  l'énergie de la cellule parfaite en eV,  $n_d$  le nombre d'atome perdu (adimensionnel) qui dépend de la nature du défaut,  $\mu^0$  le potentiel chimique des atomes de référence en eV qui dépend de la nature du défaut,  $q$  le nombre de charge effective (adimensionnel) et  $E_F^0$  le niveau de Fermi de référence en eV qui est au milieu de la bande interdite.

En résumé, les énergies d'une cellule contenant le défaut et celles de la cellule parfaite sont nécessaires, ainsi que la structure électronique pour calculer les concentrations des défauts atomiques et des défauts électroniques. Ces calculs sont effectués avec la méthode DFT et les détails de calcul sont présentés dans le Chapitre II : 4. Le potentiel chimique des atomes de référence est calculé à partir de l'énergie de Cr métallique discutée dans la suite.

Les calculs dans la littérature [46,47,52,55,56,191,192] concernent souvent la chromine antiferromagnétique (AFM), et non la chromine paramagnétique (PM) qui est son état magnétique à partir de 318 K [45]. La différence d'état magnétique conduit à une différence des énergies de défaut [171] qui pourrait influencer les concentrations de défaut et ainsi la prédominance des défauts. Comme cette étude concerne une application à haute température, les énergies des défauts dans l'état PM sont importantes. Dans le reste de cette section, nous verrons les propriétés des défauts dans les deux états magnétiques pour comparer les résultats.

### 3.1. Défauts dans la chromine antiferromagnétique

La cellule primitive de la chromine est calculée en DFT+U avec une relaxation totale sur les positions des atomes et des paramètres de maille avec les paramètres d'interaction  $U = 4,0$  eV et  $J = 0,58$  eV. L'énergie par cellule primitive optimisée est -12146,58 eV (soit -6073,29 eV par unité de formule chimique). Le volume de la cellule primitive ( $101,4 \text{ \AA}^3$ ) est surestimé de 5 % par rapport à celui mesuré expérimentalement ( $96,6 \text{ \AA}^3$  [193]) comme dans les autres études en DFT+U [52,55]. Les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  en représentation hexagonale sont, quant à eux, surestimés de 2 %. La largeur de la bande interdite mesurée expérimentalement dépend de la technique employée. Les valeurs sont présentées dans le chapitre I (Tableau I.3) et une valeur de 3,3 eV [100] est choisie en tant que valeur de référence dans cette thèse. La largeur de la bande interdite issue des simulations (3,28 eV) est en bon accord avec cette valeur. De la même manière, le moment magnétique de Cr ( $2,73 \mu_B$ ) est en bon accord avec la valeur expérimentale de  $2,76 \mu_B$  [44].

Ces paramètres (paramètres de maille, largeur de la bande interdite et moment magnétique de Cr) calculés par la méthode DFT+U peuvent être ajustés en modifiant les paramètres d'interaction  $U$  et  $J$  [163], comme décrit dans le Chapitre II : 4. Par exemple, le calcul avec  $U = 3,5$  eV et  $J = 0,5$  eV conduit à un volume de la cellule primitive similaire ( $101,0 \text{ \AA}^3$ ) et à une largeur de la bande interdite plus petite (3,17 eV) avec le même moment magnétique pour le Cr. Étant donné que la structure électronique est essentielle pour calculer l'énergie de formation des défauts et la concentration des défauts, la bande interdite est beaucoup plus importante que les paramètres cristallographiques et les paramètres utilisés  $U$  (4 eV) et  $J$  (0,58 eV) sont considérés comme appropriés dans cette étude. La Figure IV.44 montre la DOS électronique de la chromine parfaite dans l'état AFM calculé avec  $U = 4$  eV et  $J = 0,58$  eV. Le niveau de Fermi de référence au milieu de la bande interdite est de 6,96 eV.

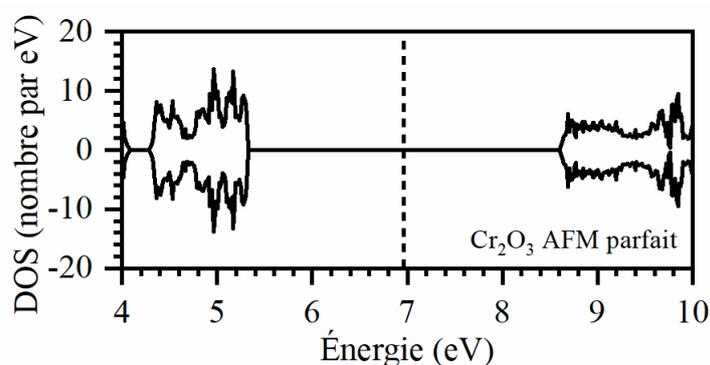


Figure IV.44. DOS par cellule primitive de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM parfait. La ligne pointillée marque le niveau de Fermi de référence.

Un atome peut être retiré ou ajouté dans la cellule parfaite pour créer une cellule contenant une lacune ou un interstitiel. Les voisins du défaut se relaxent jusqu'à une structure optimale mais

les atomes plus loin sont peu influencés par la présence du défaut. Dans une simulation en DFT, à cause des conditions aux limites périodiques, si la cellule simulée est trop petite, l'interaction entre le défaut simulé et les défauts images générés par la périodicité est trop grande et la cellule se déforme pour éliminer la contrainte. Cet effet de taille finie est moins important dans les calculs avec une supercellule de taille plus grande qu'une cellule primitive mais ces calculs demanderont plus de ressources de calcul. Avec les corrections de taille finie sur les énergies calculées (Annexe D), les calculs peuvent être effectués avec une supercellule de taille moins grande en éliminant aussi cet effet de taille finie. Dans cette étude, une supercellule  $2 \times 2 \times 2$  de la cellule primitive de chromine est choisie pour calculer les défauts avec les corrections de taille finie. Une supercellule plus large ( $3 \times 3 \times 3$ ) n'apporte que 0,08 eV de plus sur l'énergie de formation des lacunes de chrome chargées trois fois.

Les défauts ponctuels en volume sont supposés être isolés et les paramètres de maille doivent être ceux du cristal parfait simulé car les atomes loin du défaut ne doivent pas être influencés par les défauts isolés. En conséquence, les supercellules contenant les défauts sont optimisées en fixant les paramètres de maille. La contrainte générée par l'interaction élastique est corrigée par la méthode de Varvenne *et al.* [165]. L'interaction électrostatique pendant la simulation d'un défaut chargé est corrigée par l'énergie de Madelung calculée avec une formule spécifique aux matériaux anisotropes [167]. Pour chaque simulation, l'énergie électrostatique est définie de sorte que l'énergie de Hartree soit nulle. En conséquence, les potentiels électrostatiques des cellules ne sont pas identiques et un alignement de potentiel est effectué avec la méthode de Freysoldt *et al.* [61]. Les détails sur ces corrections sont fournis en Annexe D. Les énergies des supercellules avec des défauts et leurs corrections sont résumées dans le Tableau IV.5. Les corrections électrostatiques sont relativement importantes par rapport aux corrections élastiques.

Tableau IV.5. Charge effective ( $q$ ), énergie d'alignement ( $E_{\text{align}}$ ), énergie de correction élastique de taille finie ( $E_{\text{corr,elas}}$ ), énergie de correction électrostatique de taille finie ( $E_{\text{corr,elec}}$ ) et énergie corrigée ( $E_{\text{d}}$ ) pour un défaut dans la supercellule  $2 \times 2 \times 2$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM.

Défaut	$q$	$E_{\text{align}}$ (eV)	$E_{\text{corr,elas}}$ (eV)	$E_{\text{corr,elec}}$ (eV)	$E_{\text{d}}$ (eV)
$\text{V}_{\text{Cr}}'''$	-3	0,91	-0,27	1,56	-94770,14
$\text{V}_{\text{Cr}}''$	-2	0,61	-0,10	0,69	-94777,05
$\text{V}_{\text{Cr}}'$	-1	0,30	-0,01	0,17	-94783,68
$\text{V}_{\text{Cr}}^{\times}$	0	0,00	-0,01	0,00	-94790,05
$\text{V}_{\text{O}}^{\times}$	0	0,00	0,00	0,00	-96730,32
$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$	1	-0,04	-0,03	0,17	-96736,83
$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	2	-0,17	-0,09	0,69	-96742,90
$\text{O}_{\text{i}}''$	-2	0,08	-0,25	0,69	-97589,91
$\text{O}_{\text{i}}'$	-1	0,02	-0,10	0,17	-97597,78
$\text{O}_{\text{i}}^{\times}$	0	0,00	-0,02	0,00	-97605,01
$\text{Cr}_{\text{i}}^{\times}$	0	0,00	-0,15	0,00	-99543,16
$\text{Cr}_{\text{i}}^{\bullet}$	1	0,11	-0,06	0,17	-99551,29
$\text{Cr}_{\text{i}}^{\bullet\bullet}$	2	0,18	-0,05	0,69	-99559,21
$\text{Cr}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet}$	3	0,22	-0,12	1,56	-99566,89

L'énergie du chrome métallique a été calculée pour obtenir le potentiel chimique des atomes. La méthode DFT+U avec les mêmes paramètres d'interaction que pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est d'abord utilisée pour simuler Cr métallique. Les enthalpies standard de formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $\text{CrO}_2$  sont calculées pour comparaison avec les valeurs expérimentales afin de vérifier la validité de la simulation de Cr métallique par DFT+U. Le Tableau IV.6 résume ces enthalpies. Ici, l'enthalpie de formation standard est approchée par l'énergie de formation à 0 K. L'énergie de  $\text{CrO}_2$  est calculée avec la même méthode que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mais l'énergie de  $\text{O}_2$  triplet gazeux est calculée avec la méthode DFT. Les enthalpies calculées avec la méthode DFT+U pour Cr métallique et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (lignes « DFT+U » du Tableau IV.6) sont proches des valeurs expérimentales. Cependant, la méthode DFT+U n'est pas appropriée a priori à la simulation d'un matériau avec des états électroniques délocalisés comme le chrome métallique [194,195]. De plus, la surestimation (environ 20%) de l'énergie de liaison  $E_{\text{B}}$  du triplet  $\text{O}_2$  gazeux (ligne « DFT » du Tableau IV.6) indique que l'énergie de  $\text{O}_2$  calculée en DFT n'est pas correcte.

En revanche, dans le cas où le chrome métallique est calculé par la méthode DFT sans le terme U, les enthalpies de formation calculées (lignes « DFT » du Tableau IV.6) sont sous-estimées de 50 % par rapport aux valeurs expérimentales.

Dans cette thèse, avec les énergies calculées et les enthalpies de formation standard expérimentales, les énergies du chrome métallique et de l'oxygène gazeux sont ajustées par la formule de formation des oxydes  $\text{Cr}_x\text{O}_y$  (donc  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}_2$  ici) :

$$\frac{1}{y}E_{\text{DFT+U}}[\text{Cr}_x\text{O}_y] - \frac{1}{y}\Delta_f H^0[\text{Cr}_x\text{O}_y] = \frac{x}{y}E_{\text{fit}}[\text{Cr}] + \frac{1}{2}E_{\text{fit}}[\text{O}_2] \quad (\text{IV-5})$$

où  $E[i]$  est l'énergie en eV de la substance  $i$  et  $\Delta_f H^0[i]$  l'enthalpie de formation en eV de la substance  $i$ . Les indices « DFT+U » et « fit » signifient respectivement l'obtention de valeur par les calculs par la méthode DFT+U ou par ajustement.

L'énergie du métal Cr obtenue par ajustement est de -2375,83 eV par atome. L'énergie de liaison de l'oxygène calculée avec l'énergie ajustée de l'oxygène gazeux (lignes « Ajustement » du Tableau IV.6) est proche de la valeur expérimentale avec seulement une surestimation de 2%. L'énergie ajustée du chrome métallique est supérieure de 1,91 eV par atome à celle calculée avec la méthode DFT sans le terme U. Cette valeur est proche de celle obtenue par Jain *et al.* [196] (2,067 eV) en utilisant l'énergie d'oxygène corrigée fixe [197]. L'énergie ajustée du chrome métal est donc considérée comme appropriée et utilisée pour les calculs suivants.

Tableau IV.6. Énergie de liaison ( $E_B$ ) de O, et enthalpies standards de formation ( $\Delta_f H^0$ ) de  $\text{CrO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les énergies de  $\text{CrO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont calculées toujours par DFT+U. L'énergie de Cr est calculée soit par DFT soit par DFT+U.

	Méthode	Cette thèse	Valeur expérimentale [198]
$E_B[\text{O}_2]$ (eV)	DFT	-6.37	-5.18
	Ajustement	-5.26	
$\Delta_f H^0[\text{CrO}_2]$ (eV)	DFT	-3.19	-6.21
	DFT+U	-5.84	
$\Delta_f H^0[\text{Cr}_2\text{O}_3]$ (eV)	DFT	-6.35	-11.83
	DFT+U	-11.64	

La Figure IV.46 montre les énergies de formation standard des défauts de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM comparées aux résultats de la littérature. Les valeurs de la littérature sont dispersées, probablement parce que chaque auteur a utilisé différentes méthodes de correction de taille finie et différents potentiels chimiques atomiques de référence [46,49–52,55,56,191,192,199]. Cependant, certaines tendances sont évidentes. Les lacunes de chrome ont tendance à être plus énergétiquement favorables que les interstitiels d'oxygène, eux-mêmes plus favorables que les lacunes d'oxygène. Dans tous les cas, les interstitiels de chrome sont les défauts les moins stables dans les conditions standard. La plupart des valeurs calculées dans cette thèse et leur tendance en fonction de la charge sont cohérentes avec celles de la littérature.

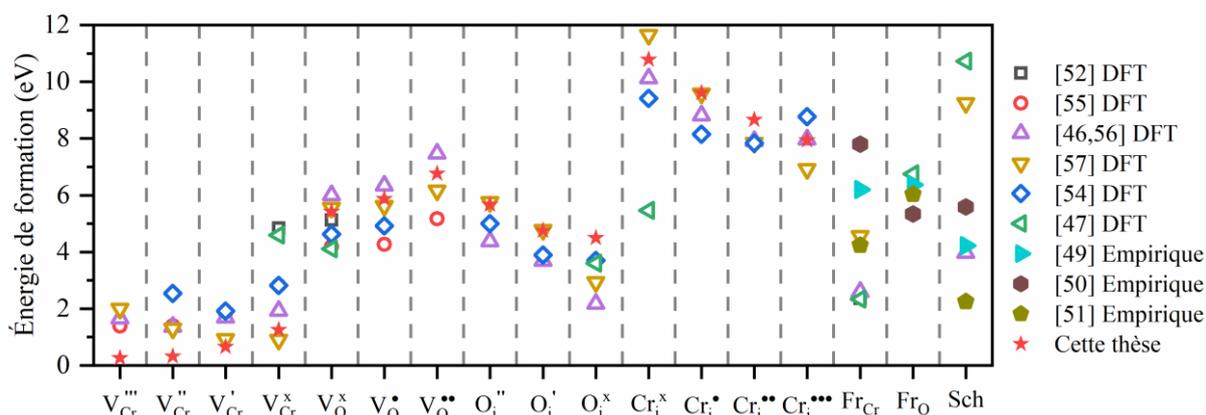


Figure IV.45. Énergie de formation standard de défaut ponctuel intrinsèque de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM comparée à celles de la littérature [46,49–52,55,56,191,192,199].

Une fois que les énergies de formation standard des défauts ont été obtenues, les énergies à une température et une pression partielle d'oxygène données peuvent être calculées. En principe, les variations de la température et de la pression partielle d'oxygène à partir des conditions standards changent les potentiels chimiques des atomes. Le niveau de Fermi se déplace pour garantir à nouveau la neutralité de charge et les énergies de formation sont fixées avec le nouveau niveau de Fermi. Le modèle entier est détaillé en Annexe I.

La Figure IV.46 montre les énergies de défaut à  $900\text{ °C}$  et à  $0,2\text{ atm } P_{\text{O}_2}$  en fonction du niveau de Fermi relatif à la valeur de référence. Le niveau de Fermi, qui neutralise le système intrinsèque avec des électrons et des trous d'électron, est représenté par une ligne pointillée verticale et sa position indique que les lacunes de Cr chargées sont dominantes pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  neutre.

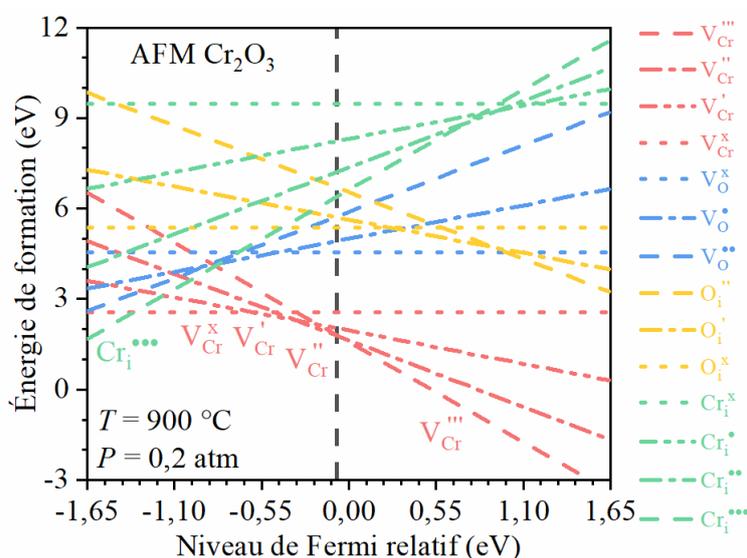


Figure IV.46. Énergies de formation de défaut dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM en fonction du niveau de Fermi à  $900\text{ °C}$  et  $0,2\text{ atm } P_{\text{O}_2}$ . Le niveau de Fermi est relatif au milieu de la bande interdite.

La ligne pointillée noire verticale indique la valeur du niveau de Fermi qui neutralise le système.

Pour étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène, la Figure IV.47 montre le diagramme de Brouwer de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM à  $900\text{ °C}$ . Les lacunes de chrome chargées sont

prédominantes lorsque la pression partielle d'oxygène est supérieure à  $10^{-12}$  atm, tandis que les lacunes d'oxygène neutres prédominent à la pression partielle d'oxygène inférieure à  $10^{-12}$  atm. Le semi-conducteur est de type isolant à la pression partielle d'oxygène inférieure à  $10^{-6}$  atm, dans lequel les électrons et les trous qui s'équilibrent sont prédominants par rapport aux défauts atomiques. Quand la pression partielle d'oxygène est supérieure à  $10^{-6}$  atm,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est de type  $p$ , avec les défauts dominés par les trous d'électrons.

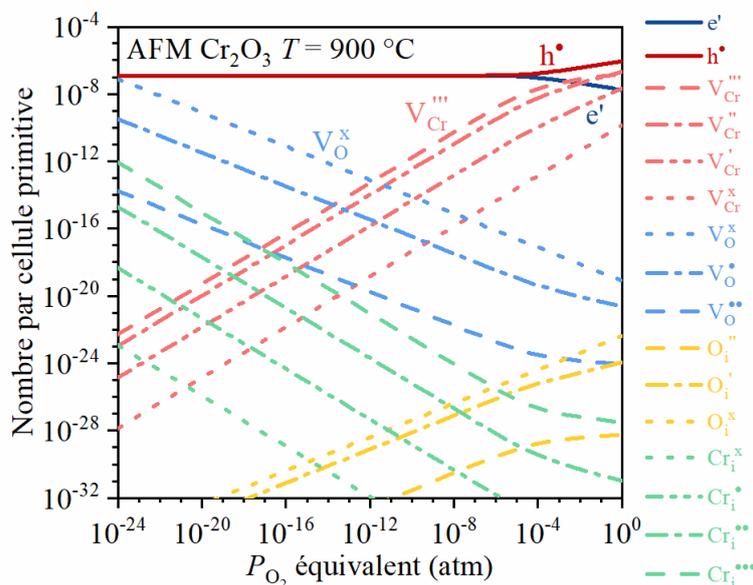


Figure IV.47. Diagramme de Brouwer de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Pour étudier l'influence de la température, la Figure IV.48 montre la semiconduction et le type de défaut prédominant, en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, obtenu à partir des diagrammes de Brouwer de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM. Une fois que la concentration des électrons (respectivement des trous d'électron) est 20 % plus élevée que celle des trous d'électrons (respectivement des électrons), le matériau est considéré de type  $n$  (respectivement de type  $p$ ). À la pression partielle d'oxygène d'environ  $10^{-10}$  atm, les lacunes de O (respectivement les lacunes de Cr) sont prédominantes dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM au-dessus de  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  (respectivement en dessous de  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ) et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de type isolant (respectivement de type  $p$ ) est favorable au-dessus de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (respectivement au-dessous de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ). Contrairement aux expériences [96], la chromine n'est jamais de type  $n$  entre  $400$  et  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  et cela est discuté par la suite.

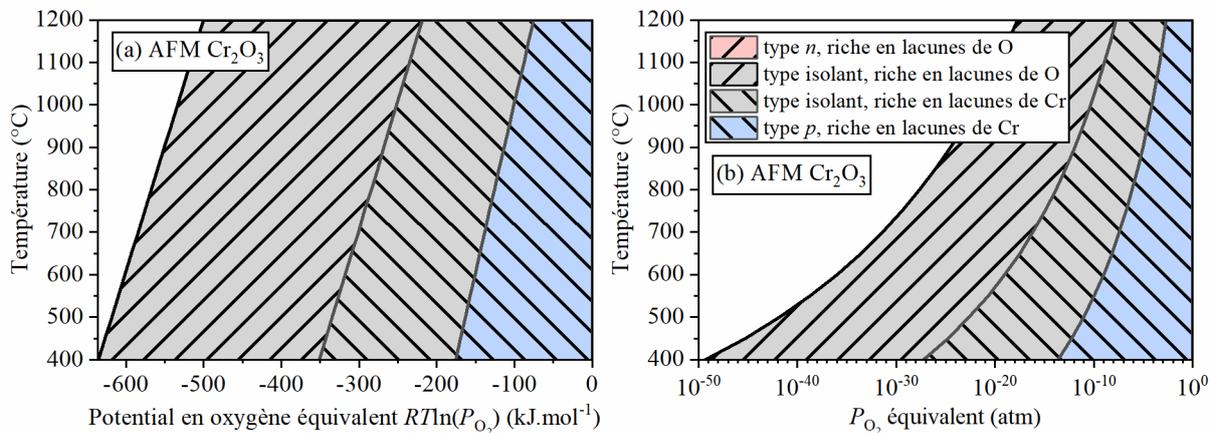


Figure IV.48. Semiconduction et type de défaut ponctuel prédominant dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM.

La Figure IV.49 montre la déviation à la stœchiométrie avec la formule  $\text{Cr}_{0.4-x}\text{O}_{0.6+x}$  calculée à partir des concentrations de défauts. D'après la Figure IV.48.a, à toutes les températures, le matériau manque de O à basse pression partielle d'oxygène mais manque de Cr à haute pression partielle d'oxygène. La valeur critique de la pression partielle d'oxygène à laquelle le matériau atteint la stœchiométrie augmente lorsque la température augmente et que la déviation par rapport à la stœchiométrie augmente également.

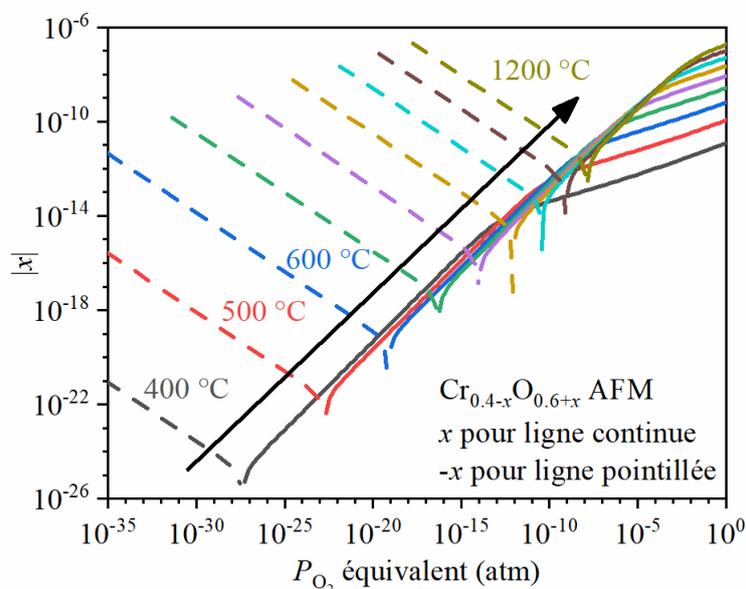


Figure IV.49. Déviation à la stœchiométrie ( $\text{Cr}_{0.4-x}\text{O}_{0.6+x}$ ) en fonction de  $P_{\text{O}_2}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM.

### 3.2. Défauts dans la chromine paramagnétique

La chromine à une température supérieure à la température de Néel devrait être paramagnétique [45]. Par contre, les résultats précédents sont tous obtenus avec les énergies de formation des défauts calculées dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM. Cette différence de phase magnétique peut avoir un effet sur les énergies de défauts [200] et les propriétés des défauts dans l'état PM doivent être calculées pour les applications à haute température.

La chromine non-magnétique (NM) est d'abord simulée comme une approximation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM en raison de la simplicité de son calcul en DFT sans problème de polarisation de spin. Cependant, le DOS de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  NM parfait après une relaxation totale, illustré dans la Figure IV.50, indique une structure électronique métallique avec les mêmes paramètres  $U$  et  $J$  que ceux des calculs de l'état AFM. Ce résultat irréaliste a également été obtenu par Dobin *et al.* [201]. En conséquence, l'état NM n'est pas approprié pour représenter l'état PM de la chromine.

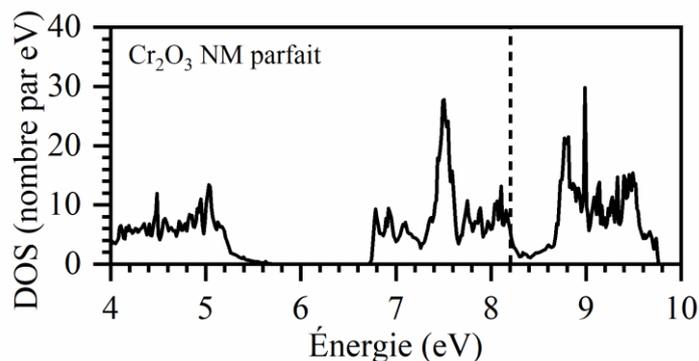


Figure IV.50. DOS électronique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  NM parfait. L'énergie de Fermi est marquée par la ligne pointillée.

Pour mieux simuler  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM, la méthode de structure spéciale quasi-aléatoire (SQS) [171] est appliquée avec la supercellule  $2 \times 2 \times 2$  de la cellule primitive rhomboédrique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Une structure utilisée est illustrée dans la Figure II.29 en exemple. En effet, dans un état PM, la distribution de spin est aléatoire et la corrélation entre les moments magnétiques des atomes s'annule. Dans une cellule, il existe des distributions spéciales de spin dont les corrélations magnétiques estimées deviennent nulles à partir d'une certaine distance [169]. Ces structures spéciales peuvent être utilisées pour simuler l'état PM. Dans cette thèse, quatre SQS indépendantes ont été générées pour évaluer la validité des résultats de différentes distributions spéciales de spin. Elles sont générées par un algorithme Monte Carlo dans le logiciel ATAT [172] avec les positions des atomes de la supercellule optimisée parfaite. Le Tableau IV.7 montre les positions des atomes et les distributions de spin des SQS. Les SQS sont ensuite relaxées en fixant les paramètres de maille. La Figure IV.51 montre les DOS électroniques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  parfait calculés avec différents SQS. Les structures de bande indiquent que toutes les structures sont des semi-conducteurs avec la même largeur de bande interdite. La densité d'état de spin haut et la densité d'état de spin bas sont globalement symétriques, avec seulement quelques petites différences à cause de l'irrégularité des configurations magnétiques. Ainsi, le moment magnétique global est bien nul.

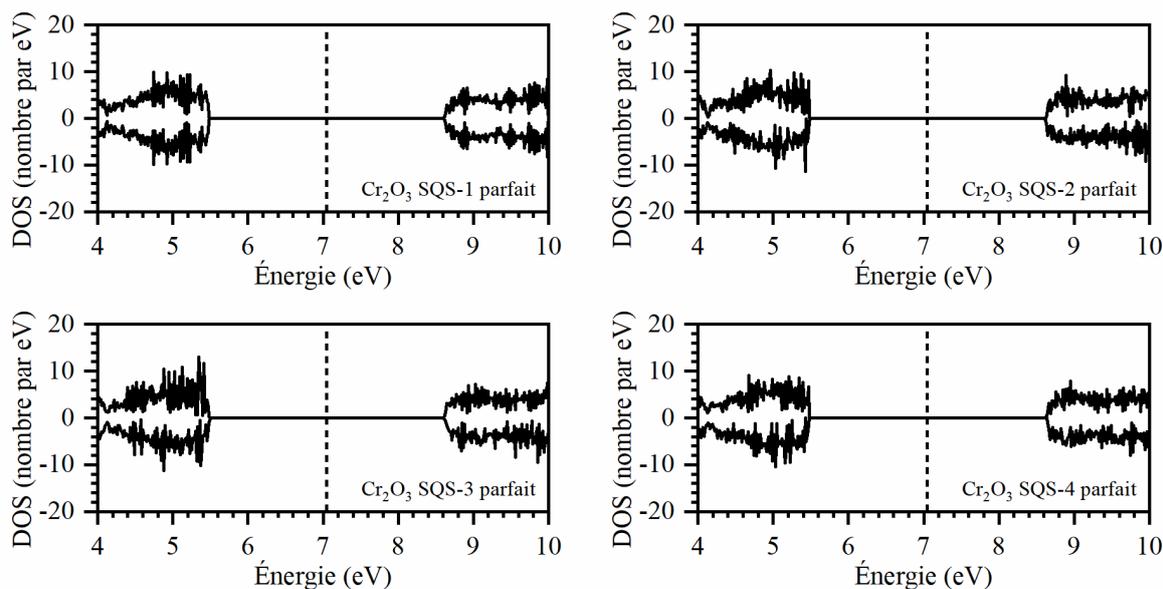


Figure IV.51. DOS électronique de SQS  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  parfait. L'énergie de Fermi est indiquée par la ligne pointillée.

La température de Néel peut être estimée grossièrement à partir des énergies en DFT, en considérant la conservation de l'énergie lors d'une transition de phase de l'état AFM à l'état PM. L'entropie magnétique peut être estimée en utilisant l'approximation de Stirling :

$$E_{\text{PM}} - T_{\text{N}} S_{\text{mag,PM}} = E_{\text{AFM}} - T_{\text{N}} S_{\text{mag,AFM}} \quad (\text{IV-6})$$

$$S_{\text{mag,PM}} = k_{\text{B}} \left[ \left( N_{\text{s}} - \frac{1}{2} \right) \ln(2) - \frac{1}{2} \ln(N_{\text{s}}) - \frac{1}{2} \ln(\pi) \right] \quad (\text{IV-7})$$

où  $S_{\text{mag}}$  est l'entropie magnétique en  $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T_{\text{N}}$  la température de Néel en K et  $N_{\text{s}}$  le nombre de spin de la supercellule (adimensionnel).

L'entropie magnétique de l'état AFM  $S_{\text{mag,AFM}}$  est nulle, puisque les spins sont ordonnés. En utilisant cette approximation, la température de Néel de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  calculée avec les énergies des supercellules SQS est de 496 K, assez proche de la valeur expérimentale (318 K), tandis que cette estimation utilisant l'énergie d'état NM donne une valeur de 49111 K, 100 fois plus élevée à la valeur expérimentale. L'approche des PM  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par SQS est donc considérée satisfaisante.

La méthode SQS a également été utilisée pour simuler le chrome métallique PM avec une supercellule  $3 \times 3 \times 3$  de la cellule unitaire cubique centrée de Cr (54 atomes de Cr). Les calculs sont effectués avec la méthode DFT+U en utilisant les mêmes paramètres  $U$  et  $J$  que pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Lors de l'optimisation géométrique, les supercellules se relaxent lentement jusqu'à ce que la force atomique maximale soit inférieure à  $0,01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ . La température de Néel obtenue pour le chrome métallique (6762 K) est largement surestimée par rapport à la valeur expérimentale de 311 K [202]. Cela peut être dû au fait que la méthode DFT+U n'est pas appropriée pour calculer les métaux ayant des états électroniques délocalisés [194,195]. Par contre, le calcul en DFT sans le terme U avec une configuration SQS de Cr métallique n'a pas abouti : la configuration des spins du SQS revient à la configuration AFM après l'itération auto-cohérente. En utilisant la valeur expérimentale de  $T_{\text{N}}$ , le changement d'énergie estimé pendant la transition des phases de AFM à PM devrait être mineur pour le chrome métallique (0,02 eV par atome), ce qui signifie que le potentiel chimique des atomes à l'état PM devrait être proche de celui à l'état AFM. Dans la suite, le potentiel chimique des atomes reste donc le même pour les états AFM et PM.

Les supercellules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM avec des défauts sont simulées aussi par la méthode de SQS pour calculer les énergies de formation des défauts. Les énergies d'un type de défaut dans différents sites de la supercellule sont calculées car ces sites ne sont plus équivalents comme dans le cas de AFM à cause de l'irrégularité de la distribution de spin. Ces sites calculés sont marqués en gras dans le Tableau IV.7. Les interstitiels de Cr et de O n'ont pas été étudiés ici sauf l'interstitiel de Cr chargé trois fois car en général les lacunes de Cr et de O sont beaucoup plus importantes que les interstitiels selon le diagramme de Brouwer de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM.

Tableau IV.7. Distribution de spin des structures AFM et SQS en coordonnées rhomboédriques réduites dans lesquelles la longueur est de  $10,895 \text{ \AA}$  et l'angle est de  $55,133^\circ$  pour les trois axes. Les signes positifs et négatifs du moment magnétique après relaxation représentent respectivement les directions de spin haut et bas orientées selon la direction [111] en coordonnées rhomboédriques.

N°	Atome	Position	Moment magnétique ( $\mu\text{B}$ )				
			AFM	SQS-1	SQS-2	SQS-3	SQS-4
1	<b>O</b>	<b>0,375 0,223 0,027</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,00</b>
2	O	0,027 0,375 0,223	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02
3	O	0,223 0,027 0,375	0,00	-0,02	0,00	0,01	-0,01

4	O	0,125	0,277	0,473	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
5	O	0,473	0,125	0,277	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
6	O	0,277	0,473	0,125	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
7	<b>Cr</b>	<b>0,076</b>	<b>0,076</b>	<b>0,076</b>	<b>2,73</b>	<b>2,74</b>	<b>-2,75</b>	<b>2,71</b>	<b>2,75</b>
8	Cr	0,174	0,174	0,174	-2,73	2,75	-2,74	-2,74	2,76
9	Cr	0,326	0,326	0,326	2,73	2,74	2,73	-2,73	-2,75
10	Cr	0,424	0,424	0,424	-2,73	2,74	-2,74	2,73	2,71
11	<b>O</b>	<b>0,875</b>	<b>0,223</b>	<b>0,027</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>
12	O	0,527	0,375	0,223	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00
13	O	0,723	0,027	0,375	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01
14	O	0,625	0,277	0,473	0,00	0,02	0,00	-0,01	0,00
15	O	0,973	0,125	0,277	0,00	-0,02	0,01	0,00	-0,02
16	O	0,777	0,473	0,125	0,00	0,02	-0,01	0,02	0,02
17	<b>Cr</b>	<b>0,576</b>	<b>0,076</b>	<b>0,076</b>	<b>2,73</b>	<b>-2,75</b>	<b>-2,74</b>	<b>-2,76</b>	<b>2,74</b>
18	Cr	0,674	0,174	0,174	-2,73	2,72	-2,75	2,73	-2,72
19	Cr	0,826	0,326	0,326	2,73	-2,73	-2,73	-2,72	-2,75
20	Cr	0,924	0,424	0,424	-2,73	2,72	-2,73	-2,76	-2,76
21	<b>O</b>	<b>0,375</b>	<b>0,723</b>	<b>0,027</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,01</b>
22	O	0,027	0,875	0,223	0,00	0,00	0,01	0,00	-0,02
23	O	0,223	0,527	0,375	0,00	-0,02	0,00	0,00	0,00
24	O	0,125	0,777	0,473	0,00	-0,02	0,00	-0,02	0,00
25	O	0,473	0,625	0,277	0,00	0,01	-0,01	0,01	0,01
26	O	0,277	0,973	0,125	0,00	-0,01	0,01	0,01	-0,02
27	<b>Cr</b>	<b>0,076</b>	<b>0,576</b>	<b>0,076</b>	<b>2,73</b>	<b>2,74</b>	<b>-2,77</b>	<b>2,73</b>	<b>-2,74</b>
28	Cr	0,174	0,674	0,174	-2,73	-2,73	-2,76	-2,72	-2,75
29	Cr	0,326	0,826	0,326	2,73	2,75	-2,72	-2,73	2,77
30	Cr	0,424	0,924	0,424	-2,73	2,75	2,73	-2,75	2,75
31	O	0,875	0,723	0,027	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
32	O	0,527	0,875	0,223	0,00	-0,01	0,00	0,02	-0,01
33	O	0,723	0,527	0,375	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02
34	O	0,625	0,777	0,473	0,00	0,00	-0,01	-0,01	0,01
35	O	0,973	0,625	0,277	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01
36	O	0,777	0,973	0,125	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
37	Cr	0,576	0,576	0,076	2,73	-2,75	2,74	-2,77	-2,75
38	Cr	0,674	0,674	0,174	-2,73	-2,76	2,74	-2,76	-2,74
39	Cr	0,826	0,826	0,326	2,73	-2,72	-2,75	-2,71	2,73
40	Cr	0,924	0,924	0,424	-2,73	2,74	2,71	2,74	2,74
41	<b>O</b>	<b>0,375</b>	<b>0,223</b>	<b>0,527</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
42	O	0,027	0,375	0,723	0,00	0,01	-0,02	0,01	0,00
43	O	0,223	0,027	0,875	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01
44	O	0,125	0,277	0,973	0,00	-0,02	0,01	0,00	-0,02
45	O	0,473	0,125	0,777	0,00	0,02	0,00	-0,01	0,00
46	O	0,277	0,473	0,625	0,00	-0,02	0,00	-0,02	0,00
47	<b>Cr</b>	<b>0,076</b>	<b>0,076</b>	<b>0,576</b>	<b>2,73</b>	<b>2,75</b>	<b>2,74</b>	<b>2,72</b>	<b>2,74</b>
48	Cr	0,174	0,174	0,674	-2,73	-2,72	2,74	-2,73	-2,73
49	Cr	0,326	0,326	0,826	2,73	2,73	2,72	2,76	2,74
50	Cr	0,424	0,424	0,924	-2,73	-2,72	-2,74	2,75	-2,73

51	O	0,875	0,223	0,527	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
52	O	0,527	0,375	0,723	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,00
53	O	0,723	0,027	0,875	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
54	O	0,625	0,277	0,973	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
55	O	0,973	0,125	0,777	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
56	O	0,777	0,473	0,625	0,00	0,00	-0,02	-0,01	0,02
57	Cr	0,576	0,076	0,576	2,73	-2,74	-2,72	2,75	2,74
58	Cr	0,674	0,174	0,674	-2,73	-2,75	2,74	2,76	-2,71
59	Cr	0,826	0,326	0,826	2,73	-2,74	2,74	-2,73	2,70
60	Cr	0,924	0,424	0,924	-2,73	-2,74	2,76	-2,75	-2,75
61	O	0,375	0,723	0,527	0,00	-0,01	0,00	0,01	-0,01
62	O	0,027	0,875	0,723	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
63	O	0,223	0,527	0,875	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,00
64	O	0,125	0,777	0,973	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01
65	O	0,473	0,625	0,777	0,00	0,00	-0,01	-0,02	0,02
66	O	0,277	0,973	0,625	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
67	Cr	0,076	0,576	0,576	2,73	2,75	2,75	2,73	-2,72
68	Cr	0,174	0,674	0,674	-2,73	2,76	-2,72	2,77	2,74
69	Cr	0,326	0,826	0,826	2,73	2,72	-2,74	2,75	2,73
70	Cr	0,424	0,924	0,924	-2,73	-2,74	2,74	-2,74	2,75
71	O	0,875	0,723	0,527	0,00	0,00	-0,01	0,00	-0,01
72	O	0,527	0,875	0,723	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02
73	O	0,723	0,527	0,875	0,00	0,02	-0,02	0,01	0,00
74	O	0,625	0,777	0,973	0,00	0,02	-0,02	0,02	0,01
75	O	0,973	0,625	0,777	0,00	-0,01	0,00	-0,01	0,00
76	O	0,777	0,973	0,625	0,00	0,01	0,00	-0,02	0,00
77	Cr	0,576	0,576	0,576	2,73	-2,74	2,74	2,74	-2,74
78	Cr	0,674	0,674	0,674	-2,73	2,73	2,75	2,74	-2,74
79	Cr	0,826	0,826	0,826	2,73	-2,75	2,75	-2,73	2,74
80	Cr	0,924	0,924	0,924	-2,73	-2,75	-2,74	2,73	-2,72

Le Tableau IV.8 résume les énergies standard de formation des défauts calculées avec différents SQS. Les énergies de correction élastiques du défaut avec différentes configurations de SQS sur différents sites sont presque les mêmes et leurs valeurs sont résumées dans le Tableau IV.8. Les énergies de correction électrostatique et les énergies d'alignement calculées dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AFM sont utilisées ici pour les calculs dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PM. Les énergies de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans défaut dans les 4 configurations SQS après relaxation sont presque les mêmes (-6073,24 eV). La valeur thermique moyenne à 700 °C au milieu de la bande interdite est de 7,05 eV et cette valeur est choisie comme niveau de Fermi de référence dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PM.

Tableau IV.8. Charge effective ( $q$ ), énergie de correction élastique ( $E_{\text{corr,elas}}$ ) et énergie standard de formation de défauts ( $E_f^0$ ) pour une supercellule  $2 \times 2 \times 2$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM.

	$q$	$E_{\text{corr,elas}}$ (eV)	SQS	$E_f^0$ (eV)			
$V_{\text{Cr}}'''$	-3	-0,30	1	-0,16	-0,12	-0,14	-0,12
			2	-0,13	-0,14	-0,19	-0,17
			3	-0,10	-0,11	-0,17	-0,12
			4	-0,13	-0,15	-0,19	-0,13
$V_{\text{Cr}}''$	-2	-0,12	1		-0,09	-0,00	-0,09
$V_{\text{Cr}}'$	-1	-0,02	1	0,55	0,29		0,29
$V_{\text{Cr}}^x$	0	-0,01	1	1,31	1,05	1,16	1,05
$V_{\text{O}}^x$	0	0,00	1	5,38	5,40	5,45	5,40
			2	5,42	5,41	5,44	5,36
$V_{\text{O}}^\bullet$	1	-0,02	1	5,92	5,94	5,84	5,94
			2	5,83	5,98	5,93	5,90
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	2	-0,08	1	6,98	6,93	6,97	6,93
			2		7,01	6,98	6,97
$\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$	3	-0,08	1	8,81	8,20	8,29	8,22

La Figure IV.52 montre la différence entre les énergies de formation de défauts dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM et dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM. Les lacunes chargées de O et les interstitiels de Cr chargés trois fois ont des énergies de formation standard plus élevées dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM, mais les énergies de lacunes de Cr sont plus faibles. En conséquence, les concentrations de lacunes de Cr devraient être plus élevées dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM que dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM, alors que l'inverse devrait être obtenu pour celles des lacunes de O. Le diagramme de Brouwer de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM est illustré sur la Figure IV.53.b pour comparer avec celui de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM (Figure IV.53.a).

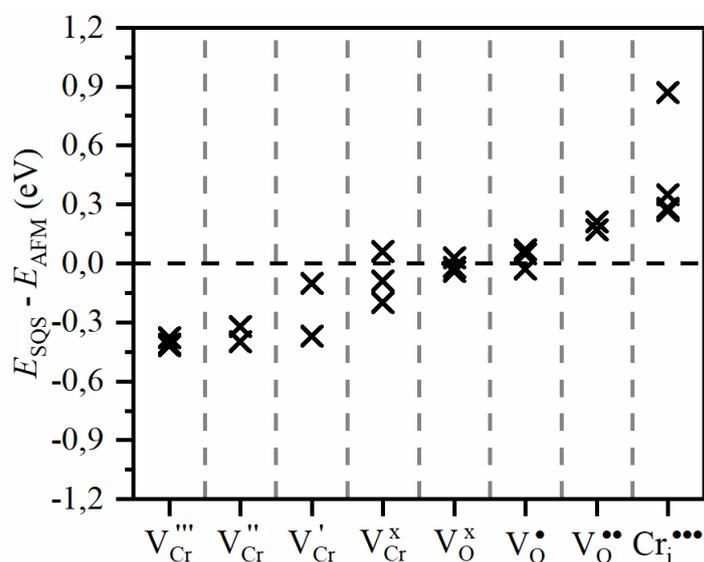


Figure IV.52. Différence de l'énergie de formation de défauts standard entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM. Des valeurs négatives (respectivement positives) indiquent que le défaut est plus (respectivement moins) favorable dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM que dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM.

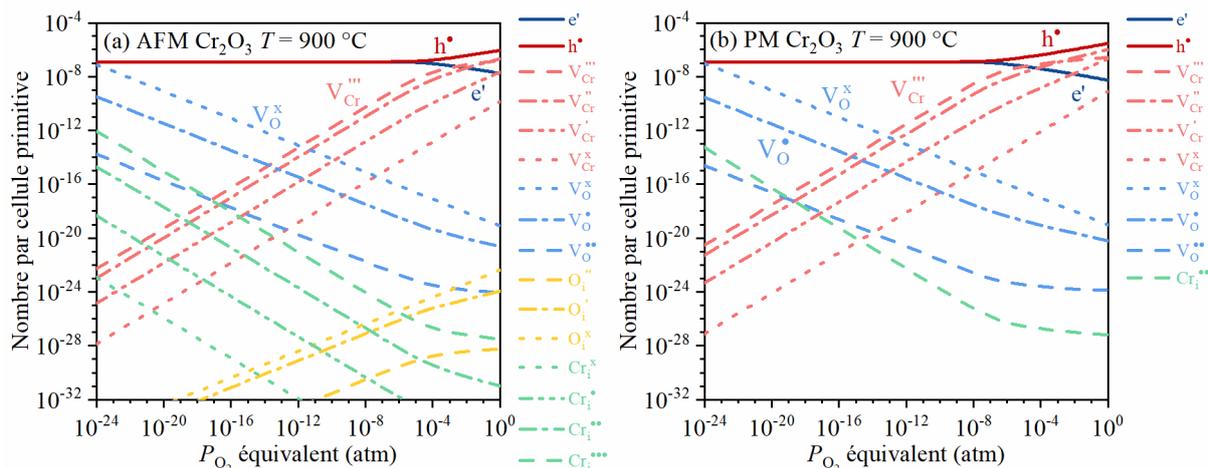


Figure IV.53. Diagramme de Brouwer de (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM et (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM à  $900\text{ °C}$ .

Les changements mineurs d'énergie n'affectent pas la tendance de la semiconduction, la nature du défaut ponctuel prédominant ou la déviation à la stœchiométrie. Cependant, les limites des domaines de type isolant et de type  $p$  à l'état PM sont décalées vers les températures plus élevée ou les pressions partielles d'oxygène plus basses par rapport à l'état AFM, comme le montre la Figure IV.54. Le même déplacement des limites entre les domaines riches en lacunes de O et riches en lacunes de Cr est aussi observé. Par exemple, à la pression partielle d'oxygène d'environ  $10^{-10}$  atm, la limite des domaines riches en lacunes de O et riches en lacunes de Cr est  $1050\text{ °C}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM mais  $1150\text{ °C}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM et la limite des domaines de type isolant et de type  $p$  est  $550\text{ °C}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM mais  $750\text{ °C}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM.

Quel que soit l'état magnétique, la chromine devrait être de type  $p$  et riche en lacunes de Cr à haute pression partielle d'oxygène. Ceci est cohérent avec la conclusion des études expérimentales de Latu-Romain *et al.* [96–99]. À  $900\text{ °C}$  et à  $10^{-6}$  atm  $P_{\text{O}_2}$ , la chromine est de type isolant selon les résultats calculés dans l'état AFM, alors que le matériau est de type  $p$  dans la configuration PM qui correspond davantage au résultat de PEC sur la couche d'oxyde de chromine formée à  $900\text{ °C}$  et à  $5 \times 10^{-6}$  atm  $P_{\text{O}_2}$  dans cette thèse (Chapitre IV : 2.1).

Néanmoins, ces études expérimentales ont mis en évidence la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de type  $n$ , qui n'est pas obtenu par calcul. De plus, selon la Figure IV.54, la chromine devrait être de type  $p$  à basse température mais de type isolant à haute température, ce qui est contraire à la tendance obtenue à partir des résultats de PEC (Chapitre IV : 2.1). La limite des domaines de type isolant et de type  $p$  à  $5 \times 10^{-6}$  atm est  $1100\text{ °C}$ , plus élevée que la valeur expérimentale entre  $800$  et  $900\text{ °C}$  obtenue par PEC. Ces désaccords pourraient provenir du fait que les calculs DFT sont effectués en considérant seulement les défauts intrinsèques en volume. Comme la chromine formée sous forme de couche d'oxyde est polycristalline, les joints de grains qui favoriseraient la formation et la diffusion des défauts [65,67] modifieraient peut-être la semiconduction. De plus, étant donné que la chromine formée sur l'alliage pendant l'oxydation pourrait être dopée par des composants de l'alliage, une tendance différente de la semiconduction en température pourrait s'expliquer par l'effet de l'élément dopant potentiel (H, Si, Ni, Fe, etc.).

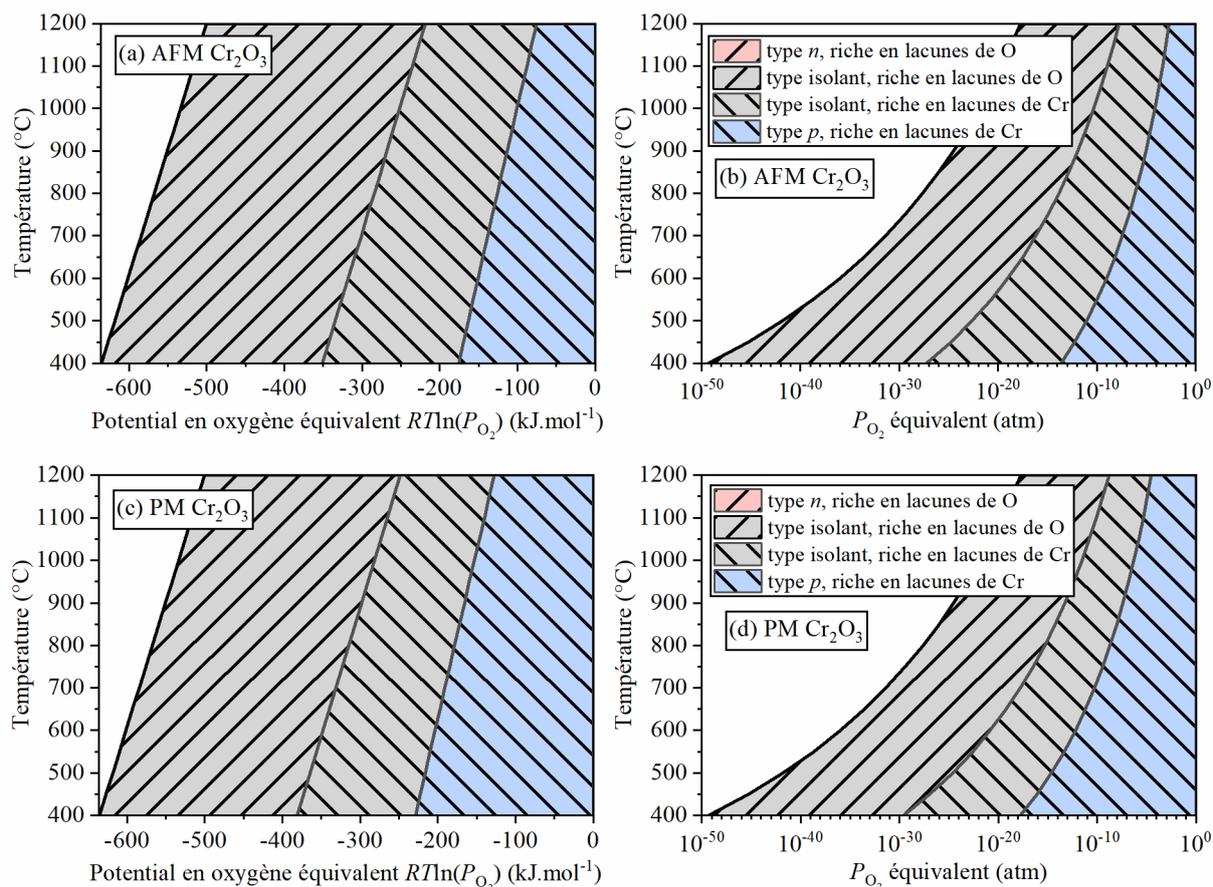


Figure IV.54. Semiconduction et type de défaut ponctuel prédominant (a-b) dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM et (c-d) dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM.

En comparant la Figure IV.55.a et la Figure IV.55.b, il est clair que les valeurs critiques de la pression partielle d'oxygène pour atteindre la stœchiométrie à l'état PM diminuent par rapport à l'état AFM. Mais la déviation à l'état PM devient plus élevée aux mêmes conditions par rapport à l'état AFM. Greskovich [118] a mesuré le manque en chrome de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 1100 °C et la déviation (valeur  $x$  dans la formule  $\text{Cr}_{0.4-x}\text{O}_{0.6+x}$ ) est de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  à une pression partielle d'oxygène de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$  atm, ce qui est supérieur à la déviation à la stœchiométrie calculée en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM (de  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$ ) dans les mêmes conditions. Cela pourrait être dû au fait que les entropies de formation des défauts ne tiennent pas compte de l'entropie de vibration du réseau. Elle pourrait être importante à haute température, car les énergies de formation de la lacune de chrome chargée peuvent être assez faibles pour être affectées.

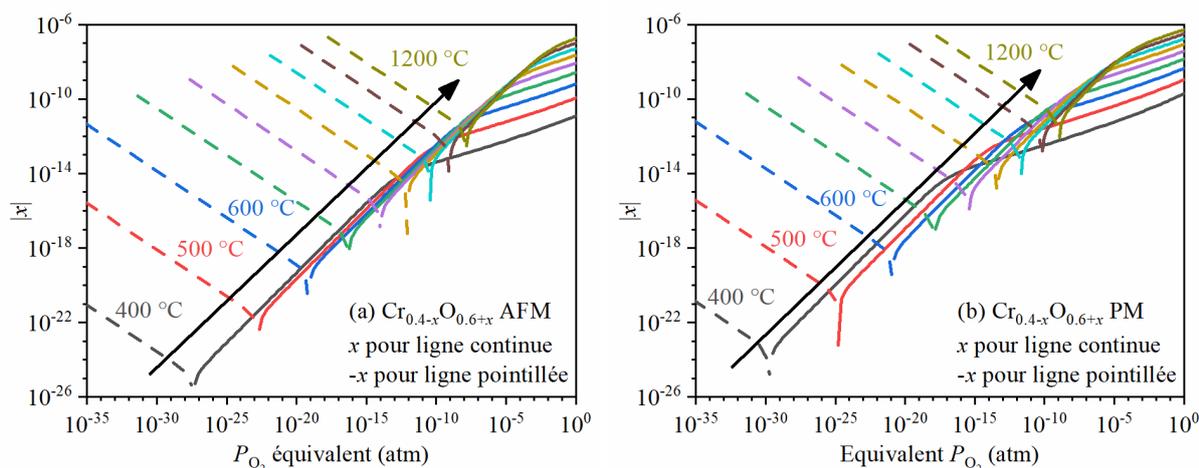


Figure IV.55. Déviation à la stœchiométrie ( $\text{Cr}_{0.4-x}\text{O}_{0.6+x}$ ) en fonction de  $P_{\text{O}_2}$  dans (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  AFM et (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  PM.

## 4. Résumé du chapitre et discussion générale

Les essais d'oxydation avec les traceurs isotopiques  $^{18}\text{O}$  et  $^{54}\text{Cr}$  caractérisés par SIMS et nanoSIMS, ont mis en évidence que la croissance des couches d'oxyde à 800 et 900 °C est limitée majoritairement par la diffusion de chrome aux joints de grains et minoritairement par la diffusion d'oxygène aux joints de grains via l'existence des îlots riches en  $^{18}\text{O}$ .

Selon les caractérisations des orientations des grains de chromine par MET-ASTAR, les grains texturés selon l'axe  $c$  à l'interface interne sont identifiés comme les grains formés en début d'oxydation, en montrant que la croissance de la chromine à 800 et 900 °C est majoritairement cationique, ce qui confirme en partie les conclusions des oxydations alternées. Le sens de croissance de la couche d'oxyde formée à 500 °C n'est pas identifiable par l'observation des marqueurs naturels puisque l'intégralité de la couche très fine, est texturée selon l'axe  $c$ .

À l'aide des caractérisations par la photoélectrochimie (PEC), une seule semiconduction de type  $n$  est détectée sur la chromine formée à 500 °C, des semiconductions de type  $n$  et de type isolant sont observées en même temps sur la chromine formée entre 600 et 800 °C et des semiconductions de type  $n$  et de type  $p$  sont observées à 900 °C.

D'après les calculs DFT, les lacunes d'oxygène sont prédominantes par rapport aux interstitiels de chrome à basse pression partielle d'oxygène et les lacunes de chrome sont prédominantes par rapport aux interstitiels d'oxygène à forte pression partielle d'oxygène.

Ces résultats sont discutés par la suite pour élaborer leurs liens avec les défauts responsables de la diffusion pendant l'oxydation. La discussion commence par l'oxydation à 900 °C car cela concerne la plupart des résultats précédents.

### 4.1. Défauts ponctuels aux joints de grains

Les résultats des essais de traceurs montrent que la diffusion à 900 °C s'effectue par les joints de grains. La notion de défaut ponctuel dans les joints de grains est sujette à discussion. Les joints de grains sont souvent considérés comme des sources ou des puits pour créer ou annihiler les défauts ponctuels [68] et le terme « défauts ponctuels dans les joints de grains » est mal

défini. Dans certaines études, par exemple dans les études de simulation atomistique [65–67], cette notion est largement utilisée.

Dans le cas idéal, un joint de grain entre deux grains est une interface (2D) définie par l'intersection des grains de différentes orientations où les plans atomiques coïncident (Chapitre I : 4.1.2). Une lacune ou un interstitiel à cette interface est équivalent à une lacune ou un interstitiel dans les deux grains voisins. De plus, une distorsion de la maille dans les grains à côté du joint de grains facilite souvent la formation et la diffusion des défauts dans cette zone distordue (3D). La Figure IV.56 montre un joint de grains de  $\alpha$ -Fe (repris du chapitre I) où les énergies de formation des lacunes de Fe à côté sont plus basses (couleur bleue) que celles des lacunes loin du joint (couleur rouge). Nous identifions l'interface et la zone distordue dans la Figure IV.56.

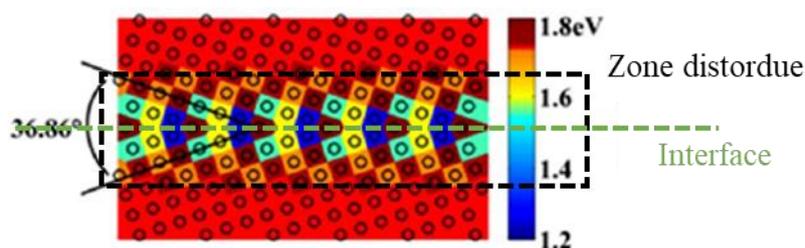


Figure IV.56. Énergies de formation des lacunes de Fe dans  $\alpha$ -Fe. Figure reprise de l'article de Chen *et al.* [66]. La zone dans le carré noir est considérée comme la zone de joint de grains dans cette thèse.

Dans la suite, nous considérerons que les défauts ponctuels aux joints de grains peuvent exister soit à l'interface, c'est-à-dire dans le joint de grain au sens strict, soit dans la zone distordue et nous supposons que la diffusion aux joints de grain s'effectue via ces défauts ponctuels comme la diffusion en volume qui a lieu via les défauts ponctuels en volume. Avec cette hypothèse, dans les essais de traceurs à 900 °C, les lacunes ou les interstitiels de chrome (respectivement d'oxygène) sont donc responsables de la croissance cationique (respectivement anionique) par diffusion dans la zone de joint de grain, appelée simplement les joints de grains.

## 4.2. Contribution des semi-conductions

Pour la chromine formée entre 600 et 900 °C, les semiconductions de type isolant et de type  $p$  sont accompagnées par la semiconduction de type  $n$ . Comme les défauts de charges positives (lacune d'oxygène et interstitiel de chrome) sont plus favorables à faible pression partielle d'oxygène d'après le diagramme de Brouwer (Figure I.28), nous pouvons suggérer que la chromine de type  $n$  se situe proche de l'interface interne où la pression partielle d'oxygène (par exemple,  $3 \times 10^{-25}$  atm à 900 °C pour l'équilibre thermodynamique Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est beaucoup plus faible que celle de l'environnement d'oxydation ( $5 \times 10^{-6}$  atm) et la chromine de type isolant ou de type  $p$  se situe proche de l'interface externe.

Pour la chromine formée à 900 °C, la couche d'oxyde peut être séparée en deux zones : une petite couche de grains texturés selon l'axe  $c$  de chromine (marqueurs naturels) proche de l'interface interne et l'autre partie qui croît à l'interface externe. Les types de semi-conductions peuvent donc se situer dans la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon quatre possibilités illustrées dans la Figure IV.57 :

- l'épaisseur de la zone de semi-conduction de type  $n$  est majoritaire et la semi-conduction de type  $p$  existe seulement à l'extrême surface (Figure IV.57.a) ;

- les épaisseurs des zones de semi-conductions de type  $n$  et de type  $p$  sont comparables (Figure IV.57.b). Les premiers grains formés (texturés) sont de type  $n$  et les grains formés après la première rangée de grains texturés sont constitués successivement (de type  $n$  puis de type  $p$ ) des deux contributions ;
- l'épaisseur de la zone de semi-conduction de type  $p$  est majoritaire (Figure IV.57.c). Les premiers grains formés (texturés) proches de l'interface interne sont de type  $n$  ;
- l'épaisseur de la zone de semi-conduction de type  $p$  est majoritaire. Les premiers grains formés proches de l'interface interne ont les deux semi-conductions (Figure IV.57.d).

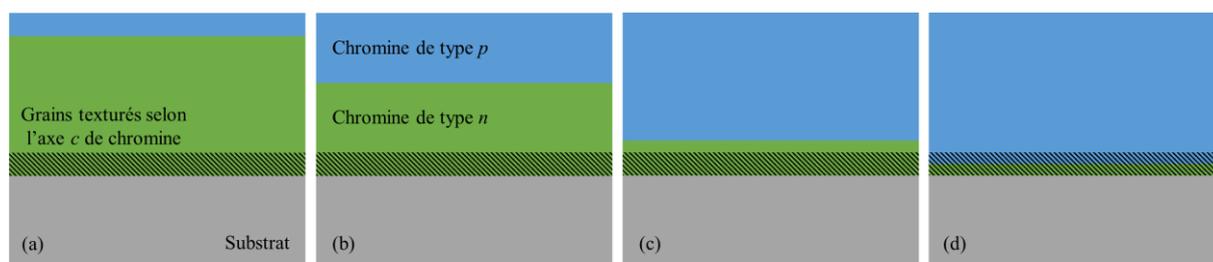


Figure IV.57. Contribution des semi-conductions à 900 °C : (a) type  $n$  majoritaire, (b) types  $n$  et  $p$  comparables, (c) type  $p$  majoritaire et les premiers grains formés de type  $n$  uniquement et (d) type  $p$  majoritaire et les premiers grains formés de types  $n$  et  $p$ . Les semi-conductions de type  $n$  et  $p$  sont marquées respectivement en vert et en bleu. Les grains texturés selon l'axe  $c$  de chromine sont représentés par bande hachurée.

### 4.3. Défauts responsables de la diffusion à 900 °C

Les sous-réseaux cationique et anionique au cœur du matériau et à côté d'un joint de grains subissent en même temps la distorsion. Les défauts favorables en volume ne sont pas forcément les défauts favorables aux joints de grains. Dans un premier temps, nous supposons que les énergies de formation des défauts cationiques et anioniques sont influencées de manière comparable dans la zone de distorsion autour du joint de grain et dans le volume. Ainsi, un défaut sera prédominant aux joints de grains s'il est prédominant en volume.

Vu que les vitesses de diffusion des défauts ne sont pas identiques, les défauts prédominants ne sont pas forcément les défauts responsables de la croissance de l'oxyde. Dans un premier temps, nous supposons que cela est le cas : les défauts prédominants dans la couche d'oxyde sont les défauts responsables de la diffusion qui limite la croissance de la couche d'oxyde.

Avec ces hypothèses, nous pouvons associer les semi-conductions de l'oxyde avec son sens de croissance. Dans le cas où la semi-conduction de type  $n$  est assez importante dans la couche d'oxyde (Figure IV.57.a et Figure IV.57.b), la croissance serait limitée au moins partiellement par les interstitiels de chrome.

Pour une croissance externe par la diffusion aux joints de grain et une semi-conduction de type  $p$  (Figure IV.57.c et Figure IV.57.d) à 900 °C, nous obtenons que les lacunes de chrome sont les défauts ponctuels qui limitent la croissance à 900 °C. Comme les résultats de DFT indiquent que les lacunes sont plus favorables que les interstitiels en volume, nous suggérons que la semi-conduction de type  $p$  est majoritaire à 900 °C.

#### 4.4. Défauts responsables aux plus basses températures

À 900 °C, les îlots riches en  $^{18}\text{O}$  sont observés à l'interface interne où se situent les grains texturés selon l'axe  $c$ . La Figure IV.58 montre une comparaison d'épaisseur des îlots riches en  $^{18}\text{O}$  et des grains texturés selon l'axe  $c$  de la chromine : les épaisseurs sont similaires et d'environ 200 nm. Deux possibilités se présentent :

- les grains texturés selon l'axe  $c$  sont les premiers grains formés qui continuent à grossir pendant l'oxydation au moins partiellement par diffusion anionique aux joints de grains. Les îlots riches en  $^{18}\text{O}$  correspondent à la partie croissante de ces grains ;
- de nouveaux grains croissent à l'interface interne par diffusion anionique avec la même texture que celle des premiers grains formés. Les îlots riches en  $^{18}\text{O}$  correspondent à ces nouveaux grains. L'ensemble des nouveaux grains et les premiers grains formés forment la couche de grains texturés selon l'axe  $c$ .

Vu que les îlots riches en  $^{18}\text{O}$  et les premiers grains formés sont tous à l'interface interne et qu'ils ont des épaisseurs proches, nous faisons une hypothèse forte : les grains texturés selon l'axe  $c$  sont tous les premiers grains formés qui grossissent principalement par la diffusion anionique aux joints de grains, entraînant la formation des îlots riches en  $^{18}\text{O}$  observés par nanoSIMS (première des deux possibilités précédentes).

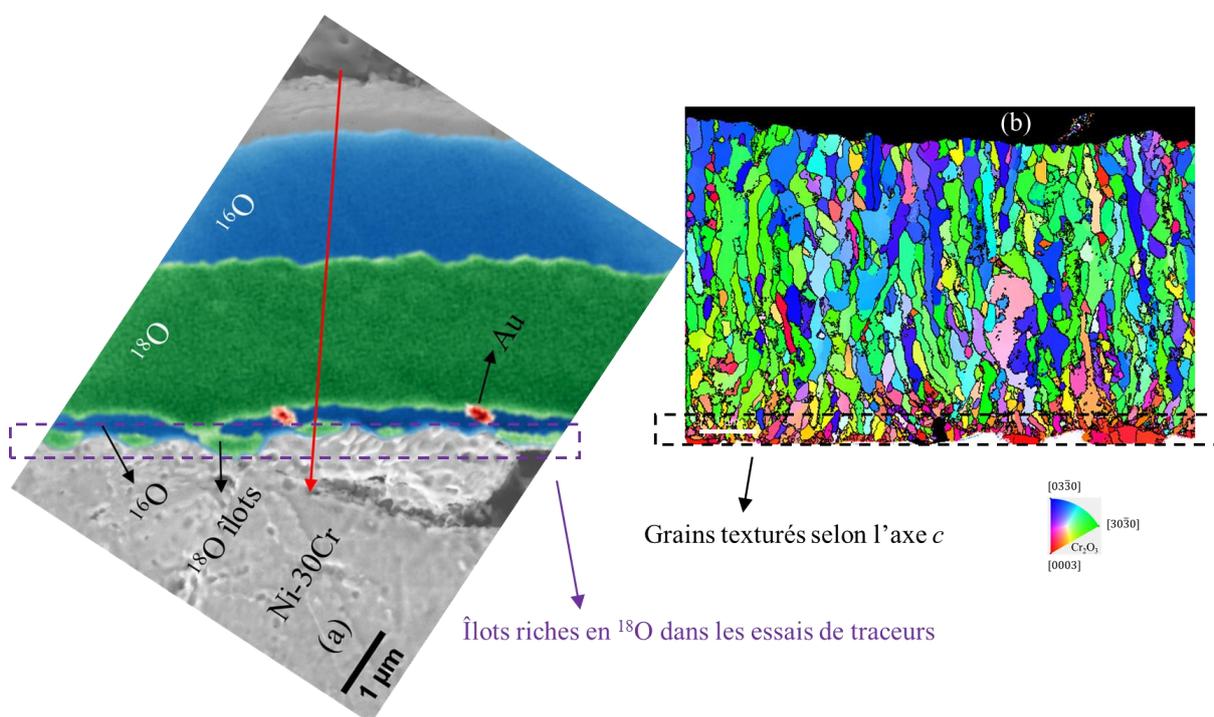


Figure IV.58. (a) îlots riches en  $^{18}\text{O}$  par nanoSIMS et (b) grains texturés selon l'axe  $c$  de chromine par MET-ASTAR pour l'oxydation de Ni-30Cr à 900 °C pendant 100 h. La partie blanche dans la cartographie MET-ASTAR est le substrat métallique.

À 500 °C, la couche d'oxyde est constituée par les grains texturés selon l'axe  $c$  de la chromine qui peut croître par diffusion cationique ou anionique. Nous ferons, en second lieu, une proposition discutable : ces grains croissent par le même mécanisme (croissance anionique) quelle que soit la température comprise entre 500 et 900 °C.

Selon cette hypothèse forte, la couche d'oxyde formée à 500 °C qui contient principalement les grains formés en début d'oxydation croît par diffusion anionique aux joints de grains. Or, la semiconduction de type  $n$  de la chromine formée à 500 °C implique que la croissance est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène ou des interstitiels de chrome qui portent des charges positives. En conséquence, la croissance de chromine à 500 °C est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène aux joints de grains. Cette suggestion est aussi cohérente avec les résultats de DFT qui indiquent que les lacunes sont plus favorables que les interstitiels en volume.

Pour conclure, nous considérerons que la croissance de la chromine est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène à 500 °C et par la diffusion des lacunes de chrome à 900 °C. La croissance entre 600 et 800 °C présente un régime mixte. Les hypothèses avancées pour ce scénario sont les suivantes :

- les défauts ponctuels dans les joints de grains sont bien définis et supposés appartenir à la zone distordue des joints de grains (Figure IV.56) ;
- les défauts qui prédominent en volume sont aussi prédominants aux joints de grains ;
- les défauts prédominants sont responsables de la croissance de la couche d'oxyde ;
- la semiconduction de type  $p$  est majoritaire à 900 °C par rapport celle de type  $n$  ;
- les premiers grains formés (texturés) croissent principalement par la diffusion anionique aux joints de grains à 500 °C.

Les expériences qui valideraient ou invalideraient ces propositions seront évoquées par la suite.

#### 4.5. Énergie d'activation des constantes paraboliques

À partir de la proposition précédente, la croissance de la chromine s'effectue par la diffusion des lacunes d'oxygène à 500 °C. À 900 °C, la diffusion est majoritairement par des lacunes de chrome à 900 °C. Cependant, une variation de l'énergie d'activation des constantes paraboliques de l'oxydation entre 500 et 900 °C n'est pas évidente, alors que la nature des défauts responsables de la croissance de la chromine évolue.

D'après la théorie de Wagner (Annexe A), si la croissance est limitée par la diffusion d'un type de défaut en volume, alors la constante parabolique est proportionnelle au gradient de concentration et à son coefficient de diffusion :

$$k_p \propto D_i |c_{i,ext} - c_{i,int}| \quad (IV-8)$$

où  $k_p$  est la constante parabolique en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_i$  le coefficient de diffusion des défauts prédominants en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $c_i$  la concentration des défauts prédominants en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Les indices « ext » et « int » signifient l'interface externe en contact avec le gaz et l'interface interne en contact avec l'alliage, respectivement.

Les lacunes d'oxygène et de chrome sont plus nombreuses respectivement aux interfaces interne et externe. Dans ces cas, les formules sont simplifiées :

$$\text{à } 900 \text{ °C :} \quad k_p \propto D_{V_{Cr}} c_{V_{Cr},ext} \quad (IV-9)$$

$$\text{à } 500 \text{ °C :} \quad k_p \propto D_{V_{O}} c_{V_{O},int} \quad (IV-10)$$



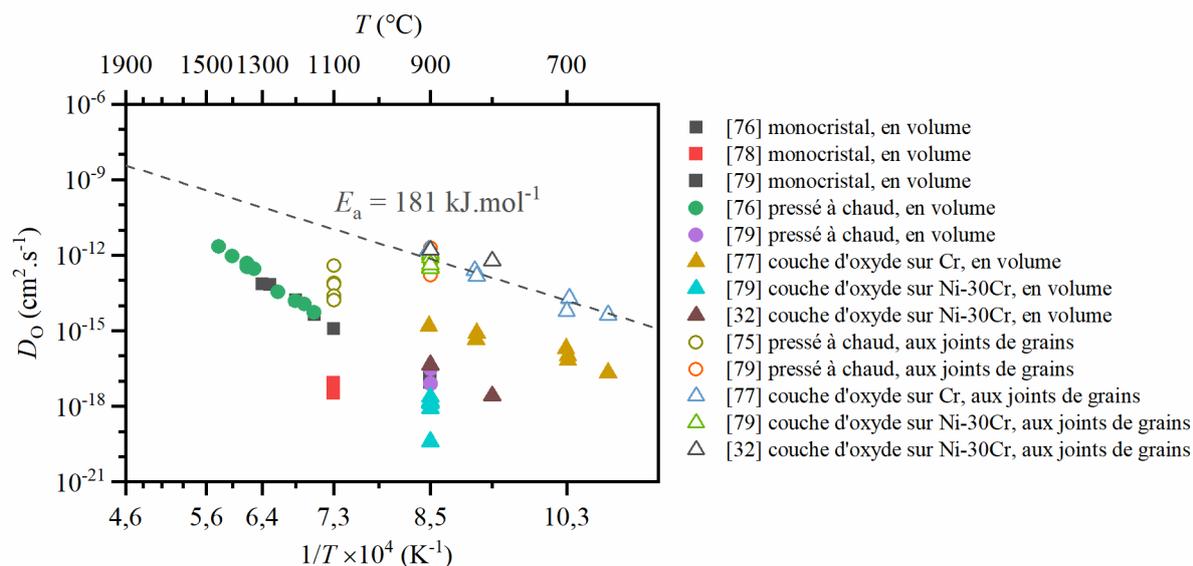


Figure IV.60. Coefficient de diffusion de O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [32,75–79]. Les symboles pleins et vides sont utilisés pour la diffusion en volume et aux joint de grains respectivement. Les carrés représentent des échantillons massifs monocristallins, les cercles des matériaux massifs polycristallins et les triangles des couches d'oxyde.

Les énergies de formation des défauts dans la chromine n'ont pas été mesurées expérimentalement. D'après nos calculs DFT, l'énergie de formation des lacunes d'oxygène neutres à l'interface  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $500^\circ\text{C}$  est égale à 1,75 eV, soit  $169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et l'énergie de formation des lacunes de chrome chargées trois fois à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{O}_2$  avec une pression partielle d'oxygène de  $5 \times 10^{-6} \text{ atm}$  à  $900^\circ\text{C}$  est égale à 1,85 eV, soit  $178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Par contre, les énergies de formation de ces défauts sont calculées dans la chromine massive et non pas dans les joints de grains.

Les énergies d'activation des coefficients de diffusion et les énergies de formation suggèrent que les énergies d'activation des constantes paraboliques à  $500^\circ\text{C}$  et à  $900^\circ\text{C}$  sont respectivement de 350 et  $401 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Leur différence est donc faible :  $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le faible écart entre ces énergies d'activation serait difficile à distinguer expérimentalement et donc la mise en évidence d'un changement de mécanisme (de la croissance par les lacunes d'oxygène à la croissance par les lacunes de chrome) à partir de la variation de l'énergie d'activation des constantes paraboliques n'est pas évidente. Pour mettre en valeur la difficulté à statuer à partir des données expérimentales, la Figure IV.61 montre que les énergies d'activation obtenues par ajustement sur les constantes paraboliques peuvent être interprétées en considérant deux tendances (deux mécanismes de diffusion) ou une seule tendance (un seul mécanisme de diffusion) :

- si deux jeux de données expérimentales sont considérés : entre  $500$  et  $700^\circ\text{C}$  et entre  $700$  et  $900^\circ\text{C}$ , les énergies d'activation sont égales respectivement à  $158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces énergies d'activations sont différentes de  $107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (ce qui est largement supérieur aux  $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculés) ;
- si un seul jeu de données expérimentales est considéré entre  $500$  et  $900^\circ\text{C}$ , l'énergie d'activation est égale à  $191 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Chapitre III : 2).

À partir des données de la Figure IV.61, les deux interprétations semblent acceptables. Par contre, les valeurs des énergies d'activation calculées par l'équation (IV-11) sont trop élevées ( $350$  et  $401 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) par rapport aux énergies trouvées dans la littérature (Chapitre I : 3.2.3) et

dans cette étude ( $191 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Pour étudier plus précisément l'énergie d'activation des constantes paraboliques en fonction des mécanismes de croissance, plus de données de coefficients de diffusion aux joints de grains dans la chromine, des données d'énergies de formation des défauts ponctuels aux joints de grains dans la chromine et plus de cinétiques d'oxydations aux températures inférieures à  $700 \text{ °C}$  sont nécessaires.

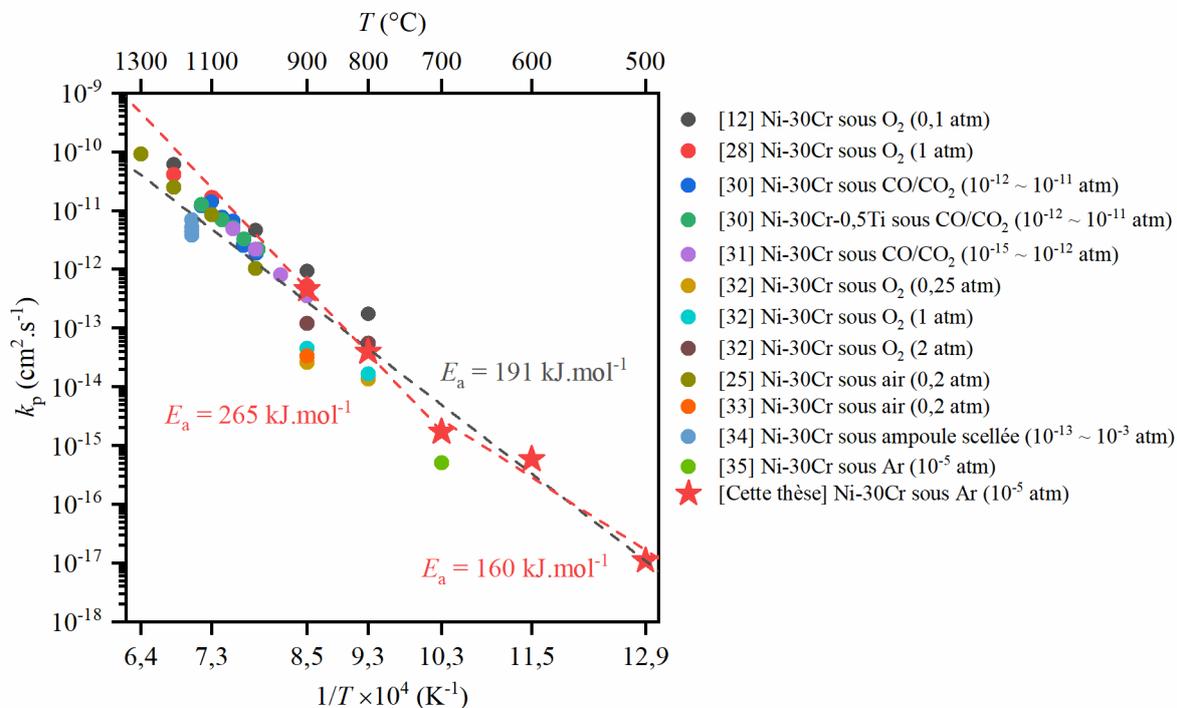


Figure IV.61. Constante parabolique de cette thèse et de la littérature [12,25,28,30–35]. En considérant deux tendances, les valeurs de cette thèse entre 500 et 700 °C et entre 700 et 900 °C sont ajustées séparément avec la loi d'Arrhenius (lignes pointillés rouges). La ligne pointillée noire représente l'ajustement en considérant une tendance entre 500 et 900 °C. Les valeurs entre parenthèses sont les pressions partielles d'oxygène.

## Conclusion et perspectives

Au vu de l'importance de comprendre l'oxydation des alliages chromino-formeurs à base de nickel à hautes températures, cette thèse a pour objectif de l'étudier autour de deux grands volets. L'un concerne la cinétique d'oxydation et l'évolution (microstructure et composition chimique) d'un alliage modèle de Ni-30Cr pendant l'oxydation et l'autre porte sur l'identification des défauts ponctuels, dans la chromine formée sur l'alliage, via des techniques expérimentales et numériques.

Pour atteindre ce but, l'alliage Ni-30Cr poli au papier SiC 500 est oxydé sous Ar sec impur ( $P_{O_2}$  de  $5 \times 10^{-6}$  atm) et forme une couche d'oxyde continue de chromine monophasique. La cinétique d'oxydation, qui a été peu mesurée dans la littérature à des températures inférieures à 800 °C, est étudiée dans cette thèse par ATG entre 500 et 900 °C. Les constantes paraboliques qui sont cohérentes avec les données de la littérature [12,18,25,28–35], semblent avoir une même énergie d'activation de 191 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Une forte diminution de la  $P_{O_2}$  au début de l'oxydation est observée sur le suivi de la  $P_{O_2}$ , par des sondes à oxygène, au cours des oxydations effectuées en thermobalance. Le temps nécessaire pour la remontée de la  $P_{O_2}$  augmente avec la température d'oxydation. Cette forte consommation d'oxygène est, d'après nos interprétations, principalement due à l'oxydation de l'échantillon dont la cinétique (et la consommation d'oxygène) augmente lorsque la température augmente.

La recristallisation et le grossissement des grains de l'alliage sont observés au MET, après oxydation, dans une zone proche de l'interface alliage/oxyde. En considérant la restauration et le grossissement des grains recristallisés, le régime de diffusion de Cr dans l'alliage n'est jamais de type A quelle que soit la durée d'oxydation entre 500 et 900 °C.

Les profils de déchromisation mesurés par MET-EDX à 800 et 900 °C ont une allure de type erf comme celle de la solution de Wagner [130]. Les profils de déchromisation aux plus basses températures sont plats, sous forme de plateaux consécutifs. La teneur en Cr du plateau proche de l'interface alliage/oxyde est plus basse que celle du plateau proche du cœur du matériau. D'après les simulations numériques, ceux-ci pourraient correspondre à l'existence d'une zone de diffusion ultrarapide (dont la diffusivité serait proche de celle aux joints de grains) proche de l'interface alliage/oxyde suivie d'une zone de diffusion lente (proche de la diffusion en volume) au cœur du matériau.

Les microstructures des oxydes formés sont observées au MET et par la technique MET-ASTAR. La couche d'oxyde formée après 1140 h à 500 °C contient principalement les grains équiaxes orientés selon l'axe  $c$  de la chromine dans la direction de croissance. Les couches d'oxyde formées aux plus hautes températures contiennent aussi des grains texturés selon l'axe  $c$  à l'interface alliage/oxyde et des grains colonnaires proches de l'interface oxyde/gaz selon les directions perpendiculaires à l'axe  $c$ . Les grains texturés selon l'axe  $c$  à l'interface interne sont formés en début d'oxydation (marqueurs naturels) d'après les études de la littérature [96–99], montrant ainsi que la croissance de la chromine à 800 et 900 °C est majoritairement cationique.

Des essais d'oxydation avec les traceurs isotopiques <sup>18</sup>O et <sup>54</sup>Cr caractérisés par SIMS et nanoSIMS, ont mis en évidence que la croissance des couches d'oxyde à 800 et 900 °C est limitée majoritairement par la diffusion de chrome aux joints de grains et minoritairement par la diffusion d'oxygène aux joints de grains via l'existence des îlots riches en <sup>18</sup>O.

À l'aide des caractérisations par PEC, une seule semiconduction de type  $n$  est détectée sur la chromine formée à 500 °C, des semiconductions de type  $n$  et de type isolant sont observées en

même temps sur la chromine formée entre 600 et 800 °C et des semiconductions de type *n* et de type *p* sont observées à 900 °C.

D'après des calculs DFT effectués pour la chromine pure, en volume, à des températures comprises entre 500 et 900°C, les lacunes d'oxygène sont prédominantes par rapport aux interstitiels de chrome à basse pression partielle d'oxygène et les lacunes de chrome sont prédominantes par rapport aux interstitiels d'oxygène à forte pression partielle d'oxygène.

Ces résultats concernant les défauts dans la couche d'oxyde sont discutés pour élaborer leurs liens avec les défauts responsables de la diffusion pendant l'oxydation. Pour conclure, nous considérerons que la croissance de la chromine est limitée par la diffusion des lacunes d'oxygène à 500 °C et par la diffusion des lacunes de chrome à 900 °C. La croissance entre 600 et 800 °C présente un régime mixte. Les hypothèses avancées pour ce scénario sont les suivantes :

1. les défauts ponctuels dans les joints de grains sont bien définis ;
2. les défauts qui prédominent en volume sont aussi prédominants aux joints de grains ;
3. les défauts prédominants sont responsables de la croissance de la couche d'oxyde ;
4. la semiconduction de type *p* est majoritaire à 900 °C par rapport celle de type *n* ;
5. les premiers grains formés (texturés) croissent principalement par la diffusion anionique aux joints de grains à 500 °C.

Pour vérifier certaines de ces hypothèses, nous proposons les perspectives suivantes :

1. les défauts ponctuels aux joints de grains peuvent être simulés par des calculs atomistiques (par exemple, avec les potentiels empiriques ou en DFT). La comparaison entre les défauts ponctuels prédominants en volume et aux joints de grains permettrait non seulement de vérifier si l'existence des joints de grains change la nature des défauts prédominants (hypothèse 2), mais aussi de mieux appliquer la théorie de Wagner adaptée aux joints de grains en estimant les constantes paraboliques à partir des concentrations des défauts et de leurs coefficients de diffusion ;
2. la diffusion des défauts ponctuels en volume et aux joints de grains peut être simulée par dynamique moléculaire avec des potentiels empiriques pour comparer l'énergie d'activation des constantes paraboliques expérimentales avec celles calculées à partir des énergies de formation des défauts dans les joints de grains (perspective 1) et des énergies d'activation de la diffusion des défauts aux joints de grains (perspective 2) ;
3. l'effet des impuretés (Ni, Fe et Si de l'alliage et H de l'environnement) sur un potentiel dopage de la chromine pourrait aussi être évalué dans le volume et dans les joints de grains par calculs atomistiques ;
4. la couche d'oxyde formée à 900 °C après 100 h d'oxydation présente des semi-conductions de type *n* et de type *p*. Dans le but d'identifier l'épaisseur de la couche de type *n* et celle de type *p*, la couche d'oxyde pourrait être abrasée d'une certaine épaisseur (par polissages successifs ou par érosion localisée via une SDL) puis caractérisée par PEC par exemple afin de déterminer son type de semi-conduction en fonction de la position dans la couche. Les semi-conductions de type *n* et de type *p* sont supposées, dans ce travail, être proches des interfaces interne et externe, respectivement. L'épaisseur abrasée nécessaire pour que le reste de la couche d'oxyde soit uniquement de type *n* correspondrait à l'épaisseur de la couche d'oxyde de type *p*. Dans le cas où cette épaisseur est proche de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde, nous pourrions

considérer que l'épaisseur de la couche de semiconduction de type  $p$  est majoritaire à 900 °C par rapport celle de type  $n$  (hypothèse 4) ;

5. le sens de croissance de la couche de chromine formée à 500°C pourrait être déterminé à partir d'essais de marqueurs inertes déposés après une pré-oxydation à 500 °C (hypothèse 5). L'objectif de la pré-oxydation est d'empêcher la diffusion des marqueurs dans le substrat métallique. Des essais de traceurs avec un échantillon poli miroir avant et après essai d'oxydations séquencées permettraient d'obtenir des profils de traceurs avec un effet de rugosité minimal, ce qui permettraient d'identifier le parcours de diffusion. Une oxydation plus longue que 1140 h à 500 °C permettrait de vérifier que les grains de chromine selon des orientations perpendiculaires à l'axe  $c$  croissent au-dessus des premiers grains formés, indiquant que le mécanisme de croissance évolue au cours de l'oxydation. Les sens de croissance pour des températures entre 600 et 700°C doivent aussi être déterminés en utilisant les techniques de marqueurs et de traceurs ;
6. afin de déterminer si la différence entre les expériences effectuées en ampoules scellées et en thermobalance, provient de la présence de vapeur d'eau dans les ampoules scellées, des expériences effectuées à une même  $P_{O_2}$ , en ampoules scellées et en thermobalance sous Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et sous le même mélange tampon que celui des ampoules scellées pourraient être réalisées.

## Annexe A : dépendance de la constante parabolique à la concentration de défauts

Wagner a développé une théorie [40] qui met en évidence la dépendance de la cinétique d'oxydation d'un alliage à la diffusion des défauts ponctuels dans la couche d'oxyde. Considérons la diffusion, en une dimension selon l'axe  $x$ , à travers d'une couche d'oxyde. Pour la diffusion de la substance  $i$ , la loi de la diffusion s'écrit en fonction du potentiel électrochimique :

$$J_i = -\frac{c_i D_i}{RT} \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \quad (\text{A.1})$$

où  $\eta_i$  est le potentiel électrochimique de la substance  $i$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le potentiel électrochimique peut s'exprimer en fonction du potentiel chimique et du potentiel électrique :

$$\eta_i = \mu_i + q_i F \psi \quad (\text{A.2})$$

où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de la substance  $i$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $q_i$  le nombre de charge de la substance  $i$  adimensionnel,  $F$  la constante de Faraday en  $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\psi$  le potentiel électrique en V.

Le potentiel chimique varie selon l'activité, qui est approximée par la concentration en supposant un mélange idéal :

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln \left( \frac{c_i}{c_{0,i}} \right) \quad (\text{A.3})$$

où les variables avec l'indice « 0 » signifient les variables de référence.

Dans la couche d'oxyde, en supposant une couche suffisamment épaisse pour que les effets de charges décrits précédemment soient négligeables, le courant électrique est nul :

$$0 = \sum_i q_i J_i \quad (\text{A.4})$$

En combinant les équations de (A.1) à (A.4), nous obtenons :

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\sum_j q_j D_j \frac{\partial c_j}{\partial x}}{\sum_j q_j^2 D_j c_j} \cdot q_i D_i c_i \quad (\text{A.5})$$

Considérons que les porteurs de charge prédominants sont un positif et un négatif. D'après la neutralité de charge dans la couche d'oxyde, nous avons :

$$0 = \sum_i q_i c_i \approx q_+ c_+ + q_- c_- \quad (\text{A.6})$$

où les variables avec les indices « + » et « - » représentent celles des porteurs de charge positif et négatif, respectivement.

Considérons dans les cas où un défaut atomique est responsable de la croissance de l'oxyde avec sa charge compensée par un défaut électronique prédominant. La partie avec les coefficients de diffusion dans l'équation (A.5) se simplifie car la mobilité des défauts électroniques est beaucoup plus élevée que celle des défauts atomiques (de même donc pour les coefficients de diffusion). Le flux du défaut atomique (A.7) à (A.8) s'écrit selon le signe de la charge du défaut :

$$\text{défaut de charge positive : } J_+ = - \left( 1 - \frac{q_+}{q_{e'}} \right) D_+ \frac{\partial c_+}{\partial x} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{défaut de charge négative : } J_- = - \left( 1 - \frac{q_-}{q_{h^*}} \right) D_- \frac{\partial c_-}{\partial x}. \quad (\text{A.8})$$

En régime diffusionnel, selon Wagner, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde correspond à la vitesse de diffusion à travers la couche d'oxyde :

$$\text{croissance externe : } \frac{k_p}{e} = \frac{de}{dt} = \frac{V_{m,Ox}}{2} J_{Cr} \quad (\text{A.9})$$

$$\text{croissance interne : } \frac{k_p}{e} = \frac{de}{dt} = \frac{V_{m,Ox}}{3} J_O \quad (\text{A.10})$$

où  $V_m$  est le volume molaire en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . L'indice « Ox » signifie l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La direction positive définie selon le sens de croissance (Figure A.1).

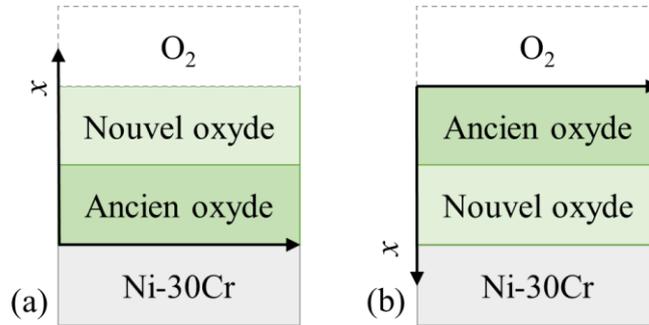


Figure A.1. Repères pour la croissance (a) externe et (b) interne.

Les équation (A.7) à (A.10) sont combinées selon le type du défaut responsable de la croissance. En supposant que le gradient de concentration du défaut est uniforme dans la couche d'oxyde, les équations suivantes sont obtenues :

$$\text{lacune de Cr : } k_p = \frac{V_{m,Ox}}{2} \left( 1 - \frac{q_i}{q_{h^*}} \right) D_i (c_{i,ext} - c_{i,int}) \quad (\text{A.11})$$

$$\text{interstitiel de Cr : } k_p = \frac{V_{m,Ox}}{2} \left( 1 - \frac{q_i}{q_{e'}} \right) D_i (c_{i,int} - c_{i,ext}) \quad (\text{A.12})$$

$$\text{lacune de O : } k_p = \frac{V_{m,Ox}}{3} \left(1 - \frac{q_i}{q_{e'}}\right) D_i (c_{i,int} - c_{i,ext}) \quad (\text{A.13})$$

$$\text{interstitiel de O : } k_p = \frac{V_{m,Ox}}{3} \left(1 - \frac{q_i}{q_{h\bullet}}\right) D_i (c_{i,ext} - c_{i,int}) . \quad (\text{A.14})$$

Ici, «  $i$  » représente le défaut responsable de la croissance. Les indices « ext » et « int » signifient l'interface externe en contact avec le gaz et l'interface interne en contact avec l'alliage, respectivement.

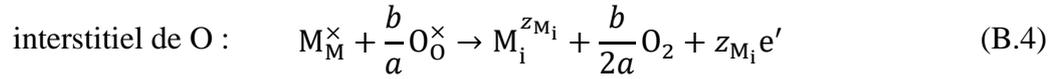
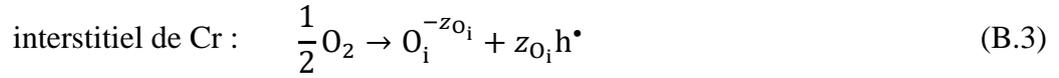
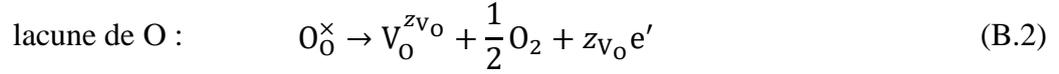
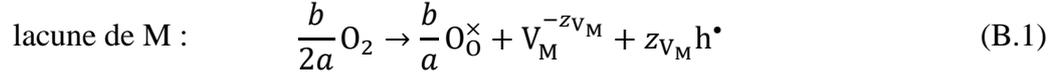
La constante parabolique est proportionnelle à la différence de concentration du défaut atomique prédominant entre l'interface oxyde/gaz et l'interface métal/oxyde :

$$\text{lacune de Cr ou interstitiel de O : } k_p \propto D_i (c_{i,ext} - c_{i,int}) \quad (\text{A.15})$$

$$\text{lacune de O ou interstitiel de Cr : } k_p \propto D_i (c_{i,int} - c_{i,ext}) . \quad (\text{A.16})$$

## Annexe B : équilibre thermodynamique des défauts ponctuels et diagramme de Brouwer

La théorie sur l'équilibre thermodynamique des défauts ponctuels en pression partielle d'oxygène est bien présentée dans la livre de Kofstad et Norby [107]. Les défauts ponctuels intrinsèques isolés dans l'oxyde  $M_aO_b$  sont considérés dans un premier temps pour appliquer cette théorie. Leurs formations sont écrites suivant :



où  $z_i$  est le degré d'oxydation de la substance  $i$  (adimensionnel). Les indices «  $V_M$  », «  $V_O$  », «  $O_i$  » et «  $M_i$  » signifient les lacunes de M, les lacunes de O, les interstitiels de O et les interstitiels de M, respectivement.

L'excitation d'un électron de valence crée un électron libre et un trou d'électron :



### 1. Lacunes

Le cas où les lacunes sont plus nombreuses que les interstitiels est traité comme exemple. La charge totale est équilibrée par les charges des défauts électroniques et des lacunes :

$$c_p + z_{VO} c_{VO} = c_n + z_{VM} c_{VM} \quad (\text{B.6})$$

où  $c_i$  est la concentration en  $\text{mol.cm}^{-3}$  de la substance  $i$ . Les indices « p » et « n » signifient les trous d'électron et les électrons, respectivement.

Les équations d'équilibres thermodynamiques suivantes sont écrites pour les réactions (B.1), (B.2) et (B.5) :

$$\exp\left(\frac{\Delta_f G_{VM}^0}{RT}\right) = K_{VM} = \frac{a_{O_0}^{\frac{b}{a}} a_{VM} a_p^{z_{VM}}}{a_{O_2}^{\frac{b}{2a}}} \quad (\text{B.7})$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_f G_{V_O}^0}{RT}\right) = K_{V_O} = \frac{a_{V_O} a_{O_2}^{\frac{1}{2}} a_n^{z_{V_O}}}{a_{O_O}} \quad (\text{B.8})$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_f G_{np}^0}{RT}\right) = K_{np} = a_n a_p \quad (\text{B.9})$$

où  $K_i$  est la constante d'équilibre de formation de la substance  $i$  (adimensionnel). L'indice «  $O_O$  » signifie l'atome d'oxygène dans le réseau d'oxygène de l'oxyde. L'indice «  $np$  » signifie la paire d'électron et de trou d'électron.

Avec l'hypothèse de mélange idéal, l'activité de l'oxygène peut être remplacée par sa pression partielle et les activités des substances dans l'oxyde peuvent être remplacées par leurs fractions de site dans leur sous réseau. Les concentrations des défauts atomiques sont considérées négligeables devant la concentration de sites de leur sous réseau et par conséquent, l'activité de  $a_{O_O}$  vaut approximativement 1.

Si les défauts électroniques sont prédominants, c'est-à-dire les concentrations des électrons et des trous d'électron sont plus élevées que celles des défauts atomiques, l'oxyde est un semi-conducteur proche de l'isolant. Avec (B.9), nous avons :

$$\frac{c_n}{c_{np0}} = \frac{c_p}{c_{np0}} = K_{np}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{c_{V_M}}{c_{M0}} = K_{np}^{-\frac{z_{V_M}}{2}} K_{V_M} \left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{\frac{b}{2a}} \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{c_{V_O}}{c_{O0}} = K_{V_O} K_{np}^{-\frac{z_{V_O}}{2}} \left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{B.12})$$

L'indice «  $np0$  » signifie les orbitales d'électron de valence et de conduction.

Si les charges cumulées des lacunes de O et des électrons sont plus élevées que celles des trous d'électrons et des lacunes de M, le semi-conducteur est de type  $n$  et nous avons :

$$c_n \approx z_{V_O} c_{V_O}. \quad (\text{B.13})$$

Les lacunes de O sont les défauts prédominants. En utilisant (B.13), nous avons :

$$\frac{c_n}{c_{np0}} = \left(\frac{z_{V_O} c_{O0}}{c_{np0}}\right)^{\frac{1}{z_{V_O}+1}} K_{V_O}^{\frac{1}{z_{V_O}+1}} \left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{-\frac{1}{2(z_{V_O}+1)}} \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{c_p}{c_{np0}} = \left(\frac{z_{V_O} c_{O0}}{c_{np0}}\right)^{-\frac{1}{z_{V_O}+1}} K_{V_O}^{-\frac{1}{z_{V_O}+1}} K_{np} \left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{\frac{1}{2(z_{V_O}+1)}} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{c_{V_O}}{c_{O_0}} = \left( \frac{z_{V_O} c_{O_0}}{c_{np0}} \right)^{-\frac{z_{V_O}}{z_{V_O}+1}} K_{V_O}^{\frac{1}{z_{V_O}+1}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{-\frac{1}{2(z_{V_O}+1)}} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{c_{V_M}}{c_{M_0}} = \left( \frac{z_{V_O} c_{O_0}}{c_{np0}} \right)^{\frac{z_{V_M}}{z_{V_O}+1}} K_{V_O}^{\frac{z_{V_M}}{z_{V_O}+1}} K_{np}^{-z_{V_M}} K_{V_M} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{b}{2a} - \frac{z_{V_M}}{2(z_{V_O}+1)}}. \quad (\text{B.17})$$

Si les charges cumulées des trous d'électron et des lacunes de M sont plus élevées que celles des électrons et des lacunes de O, le semi-conducteur est de type  $p$  et nous avons :

$$c_p \approx z_{V_M} c_{V_M}. \quad (\text{B.18})$$

Les lacunes de M deviennent les défauts prédominants. En utilisant (B.18), nous avons :

$$\frac{c_n}{c_{np0}} = \left( \frac{z_{V_M} c_{M_0}}{c_{np0}} \right)^{-\frac{1}{z_{V_M}+1}} K_{np} K_{V_M}^{-\frac{1}{z_{V_M}+1}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{-\frac{b}{2a(z_{V_M}+1)}} \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{c_p}{c_{np0}} = \left( \frac{z_{V_M} c_{M_0}}{c_{np0}} \right)^{\frac{1}{z_{V_M}+1}} K_{V_M}^{\frac{1}{z_{V_M}+1}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{b}{2a(z_{V_M}+1)}} \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{c_{V_O}}{c_{O_0}} = \left( \frac{z_{V_M} c_{M_0}}{c_{np0}} \right)^{\frac{z_{V_O}}{z_{V_M}+1}} K_{V_O} K_{np}^{-z_{V_O}} K_{V_M}^{\frac{z_{V_O}}{z_{V_M}+1}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{bz_{V_O}}{2a(z_{V_M}+1)} - \frac{1}{2}} \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{c_{V_M}}{c_{M_0}} = \left( \frac{z_{V_M} c_{M_0}}{c_{np0}} \right)^{-\frac{z_{V_M}}{z_{V_M}+1}} K_{V_M}^{\frac{1}{z_{V_M}+1}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{b}{2a(z_{V_M}+1)}}. \quad (\text{B.22})$$

## 2. Interstitiels

Dans le cas où l'oxyde n'est pas de type isolant et que l'interstitiel de métal (d'oxygène, respectivement) est prédominant, la charge de l'interstitiels prédominants est compensée par la charge des électrons (de trous d'électron, respectivement). D'après le même raisonnement, on obtient les équations (B.23) et (B.24) pour la prédominance de l'interstitiel de métal dans l'oxyde de type  $n$  et pour la prédominance de l'interstitiel d'oxygène dans l'oxyde de type  $p$ , respectivement :

$$\frac{c_{M_i}}{c_{M_0}} = \left( \frac{z_{M_i} c_{M_0}}{c_{np0}} \right)^{-\frac{z_{M_i}}{z_{M_i}+1}} K_{M_i}^{\frac{1}{z_{M_i}+1}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{-\frac{b}{2a(z_{M_i}+1)}} \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{c_{O_i}}{c_{O_0}} = \left( \frac{z_{O_i} c_{O_0}}{c_{np0}} \right)^{-\frac{z_{O_i}}{z_{O_i}+1}} K_{O_i}^{\frac{1}{z_{O_i}+1}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{1}{2(z_{O_i}+1)}}. \quad (\text{B.24})$$

Dans le cas de la chromine, les défauts totalement chargés sont considérés. Dans les cas où les lacunes de Cr, les interstitiels de Cr, les lacunes de O et les interstitiels de O sont prédominants, respectivement, les relations suivantes sont obtenues :

$$\text{lacune de Cr :} \quad \frac{c_{V_{Cr}}}{c_{M0}} \propto \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{3}{16}} \quad (\text{B.25})$$

$$\text{interstitiel de Cr :} \quad \frac{c_{Cr_i}}{c_{M0}} \propto \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{-\frac{3}{16}} \quad (\text{B.26})$$

$$\text{lacune de O :} \quad \frac{c_{V_O}}{c_{O0}} \propto \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{-\frac{1}{6}} \quad (\text{B.27})$$

$$\text{interstitiel de O :} \quad \frac{c_{O_i}}{c_{O0}} \propto \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (\text{B.28})$$

## Annexe C : théorie de Wagner pour la diffusion dans le substrat

Wagner [130] propose deux solutions analytiques pour calculer le profil de concentration en Ni lors de l'oxydation d'un alliage Ni-Pt menant à la formation d'une couche de NiO. Cette théorie peut être également utilisée pour étudier la déchromisation des alliages Ni-Cr lors de l'oxydation. Les deux solutions de Wagner [130] sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Dans le cas sans récession de l'interface métal/oxyde, l'oxydation consomme des atomes M dans l'alliage en créant une zone de déplétion de M. La diffusion entre cette zone et le cœur de l'alliage est donc un problème d'interdiffusion. L'équation du problème peut s'écrire :

$$\frac{\partial N_M}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 N_M}{\partial x^2} \quad (\text{C.1})$$

où  $N_M$  est la fraction molaire de l'élément M dans l'alliage (adimensionnel),  $t$  le temps de diffusion en s,  $\tilde{D}$  le coefficient d'interdiffusion de l'alliage en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $x$  la distance à l'interface alliage/oxyde en cm. La direction positive est vers le cœur du matériau.

En supposant que l'interface métal/oxyde est immobile pendant l'oxydation. Le profil de concentration de M est donné par la relation suivante :

$$N_M = N_{M,i} + (N_{M,c} - N_{M,i}) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}}\right) \quad (\text{C.2})$$

où  $N_{M,i}$  et  $N_{M,c}$  sont respectivement les fractions molaires de l'élément M à l'interface métal/oxyde et au cœur de l'alliage.

En régime pseudo-stationnaire, le flux à l'interface alliage/oxyde doit évaluer celui de diffusion de Cr dans l'oxyde supportant la croissance de la couche d'oxyde suivant une loi parabolique :

$$-\frac{\tilde{D}}{V_{m,AM}} \frac{\partial N_M}{\partial x} \Big|_{x=0} = J_{M,i} = -\frac{a}{V_{m,Ox}} \frac{de}{dt} = -\frac{a}{V_{m,Ox}} \sqrt{\frac{k_p}{2t}} \quad (\text{C.3})$$

où  $V_{m,AM}$  et  $V_{m,Ox}$  sont respectivement les volumes molaires de l'alliage et de l'oxyde en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $J_{M,i}$  le flux de l'élément M à l'interface alliage/oxyde en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $a$  le coefficient stœchiométrique de l'oxyde  $M_aO_b$  (adimensionnel),  $e$  l'épaisseur de la couche d'oxyde en cm et  $k_p$  la constante parabolique en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

En conséquence, la fraction molaire à l'interface alliage/oxyde en est déduite :

$$N_{M,i} = N_{M,c} - \frac{1}{r_{\text{PBR}}} \sqrt{\frac{\pi k_p}{2\tilde{D}}} \quad (\text{C.4})$$

$$r_{\text{PBR}} = \frac{V_{m,Ox}}{aV_{m,AM}} \quad (\text{C.5})$$

où  $r_{\text{PBR}}$  est le rapport de Pilling et Bedworth (adimensionnel).

Dans le cas d'une récession totale de l'interface métal/oxyde, le profil de concentration de M est calculé selon l'explication suivante. Le volume perdu par la récession correspond au volume des atomes M consommés par l'oxydation. Ce volume peut être déduit par le volume de la couche d'oxyde par la conservation du nombre d'atomes métalliques entre le volume perdu de l'alliage et la couche d'oxyde  $M_aO_b$  :

$$\Delta x_{\text{metal}} \frac{1}{V_{\text{m,AM}}} = e \frac{a}{V_{\text{m,Ox}}} \quad (\text{C.6})$$

où  $\Delta x_{\text{metal}}$  est la récession de l'alliage en cm.

Avec la loi parabolique, nous avons :

$$\frac{d\Delta x_{\text{metal}}}{dt} = \frac{k_c}{\Delta x_{\text{metal}}} \quad (\text{C.7})$$

$$k_c = \frac{k_p}{r_{\text{PBR}}^2} \quad (\text{C.8})$$

où  $k_c$  est la constante parabolique de récession en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La partie en surface d'épaisseur  $\Delta x_{\text{metal}}$  perdue par la récession contient les atomes A de l'alliage binaire. Ces atomes A diffusent vers le cœur de l'alliage. La Figure C.1 montre un schéma pour illustrer ce flux.

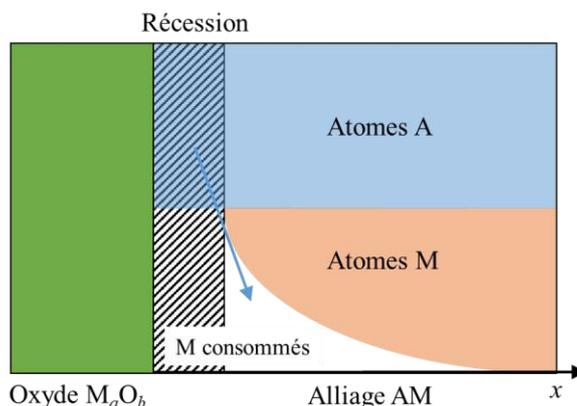


Figure C.1. Schéma représentatif d'une oxydation de l'alliage AM avec récession.

À la nouvelle interface alliage/oxyde après la récession, le flux des atomes A vers l'alliage est donc lié à la récession :

$$-\frac{\tilde{D}}{V_{\text{m,AM}}} \frac{\partial N_A}{\partial x} \Big|_{x=\Delta x_{\text{metal}}} = J_{A,i} = \frac{N_{A,i}}{V_{\text{m,AM}}} \frac{d\Delta x_{\text{metal}}}{dt} \quad (\text{C.9})$$

où  $N_A$  et  $N_{A,i}$  sont les fractions molaires de l'élément A dans l'alliage à l'abscisse  $x$  et à l'interface alliage/oxyde (adimensionnelle) et  $J_{A,i}$  le flux de l'élément A à l'interface alliage/oxyde en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il s'agit maintenant d'un problème de diffusion avec une interface mobile et la fraction molaire de M est le complément de la fraction molaire de l'élément A :

$$N_M = 1 - N_A . \quad (\text{C.10})$$

La solution trouvée par Wagner [130] est :

$$N_M = N_{M,i} + (N_{M,c} - N_{M,i}) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x + \Delta x_{\text{metal}}}{2\sqrt{\bar{D}}t}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\bar{D}}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\bar{D}}}\right)} \quad (\text{C.11})$$

$$N_{M,i} = \frac{N_{M,c} - F\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\bar{D}}}\right)}{1 - F\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\bar{D}}}\right)} \quad (\text{C.12})$$

où  $F$  est la fonction définie par l'équation suivante :

$$F(u) = \sqrt{\pi}u[1 - \operatorname{erf}(u)] \exp(u^2) . \quad (\text{C.13})$$

## Annexe D : correction de taille finie

Dans une simulation DFT, un atome peut être ajouté ou retiré dans la cellule parfaite pour créer une cellule contenant une lacune ou un interstitiel. Dans l'hypothèse de défauts isolés, les voisins du défaut se relaxent jusqu'à une structure optimale mais les atomes plus loin sont peu influencés par la présence du défaut. En conséquence, les paramètres de maille ne devraient pas changer à cause de la présence du défaut.

Cependant, à cause des conditions aux limites périodiques, si la cellule simulée est trop petite, l'interaction entre le défaut simulé et les défauts images générés par la périodicité est trop grande et la cellule se déforme pour optimiser à nouveau son énergie. Cet effet de taille finie est moins important dans les calculs avec une supercellule de taille plus grande qu'une cellule primitive mais ces calculs demanderont plus de ressources de calcul. Il est donc important d'utiliser les corrections des énergies pour pouvoir effectuer les calculs dans une supercellule de taille modérée ( $2 \times 2 \times 2$  de la cellule primitive de chromine dans cette étude).

### 1. Énergie élastique

Comme les défauts ponctuels en volume sont supposés d'être isolés et les paramètres de maille doivent être ceux du cristal parfait, les supercellules contenant les défauts sont optimisées en fixant les paramètres de maille. La Figure D.1 montre les optimisations des positions atomiques dans les deux cas.

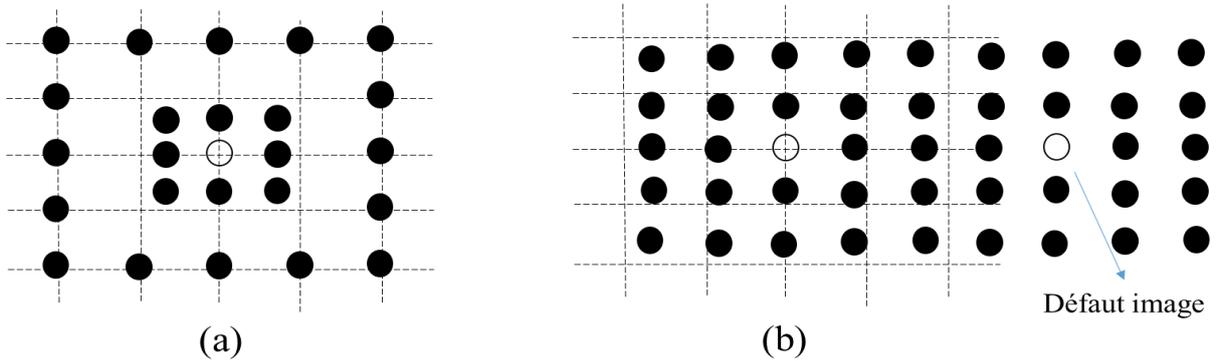


Figure D.1. Optimisation des positions atomiques (a) avec et (b) sans fixer les paramètres de maille.

D'après Varvenne *et al.* [165], les dipôles élastiques  $P_{ij}$  peuvent être estimés par les contraintes résiduelles de la supercellule  $\sigma_{ij}$  après l'optimisation des positions atomiques :

$$P_{ij} = -V\sigma_{ij} \quad (\text{D.1})$$

où  $V$  est le volume de la supercellule.

Les déformations causées par l'interaction entre le défaut simulé et les défauts images générés par la périodicité  $\varepsilon_{ij}^P$  sont calculées à l'aide de la fonction de Green [203,204] :

$$\varepsilon_{ij}^P = - \sum_{R \neq 0} G_{ik,jl}(R) P_{kl} \quad (\text{D.2})$$



### 3. Alignement du potentiel

Le potentiel électrostatique loin d'un défaut est censé d'être le même comme celui d'une supercellule parfaite. Par contre, à cause d'une convention dans le calcul DFT selon laquelle le moyen du potentiel électrostatique est zéro, le potentiel électrostatique loin d'un défaut peut être différente de celui d'une supercellule parfaite.

La méthode de Freysoldt *et al.* [61] a été appliquée dans cette étude pour aligner le potentiel électrostatique. Dans cette méthode, une charge modèle, par exemple une charge ponctuelle est utilisée pour représenter la charge du défaut. Le potentiel électrostatique généré par les charges images de la charge modèle peut être calculé théoriquement [62] :

$$V_{CP}(r) = \frac{1}{4\pi} \left[ \sum_R \frac{q}{\sqrt{|\varepsilon|}} \frac{\operatorname{erfc} \left[ \gamma \sqrt{(R-r)\varepsilon^{-1}(R-r)} \right]}{\sqrt{(R-r)\varepsilon^{-1}(R-r)}} - \frac{\pi q}{\Omega \gamma^2} + \sum_{G \neq 0} \frac{4\pi q}{\Omega} \frac{\exp\left(-\frac{G\varepsilon G}{4\gamma^2}\right)}{G\varepsilon G} \exp(iG \cdot r) - \frac{2\gamma q}{\sqrt{\pi|\varepsilon|}} \right] \quad (\text{D.8})$$

où  $r$  est une position arbitraire qui ne se superpose pas avec les positions des charges.

Le potentiel électrostatique calculé en DFT dans la zone loin des défauts devrait être le même que celui dans la supercellule parfaite, représenté par le potentiel calculé en théorique. En conséquence, dans la zone loin des défauts, l'écarte entre les potentiels calculés en DFT et en théorique est le potentiel à aligner  $V_{\text{align}}$  dû à la convention dans le calcul DFT selon laquelle le moyen du potentiel électrostatique est zéro. L'énergie d'alignement  $E_{\text{align}}$  est donc :

$$E_{\text{align}} = qV_{\text{align}}. \quad (\text{D.9})$$

Dans le cas de la chromine, les potentiels sont moyennés dans deux axes de la structure rhomboédrique pour être illustrés en une dimension. La Figure D.2 montre un exemple des potentiels pour le calcul d'un interstitiel de chrome chargé trois fois. Au milieu des défauts, le potentiel est relativement plat et son moyen de -0,073 V amène une correction de -0,22 eV pour l'énergie de formation du défaut.

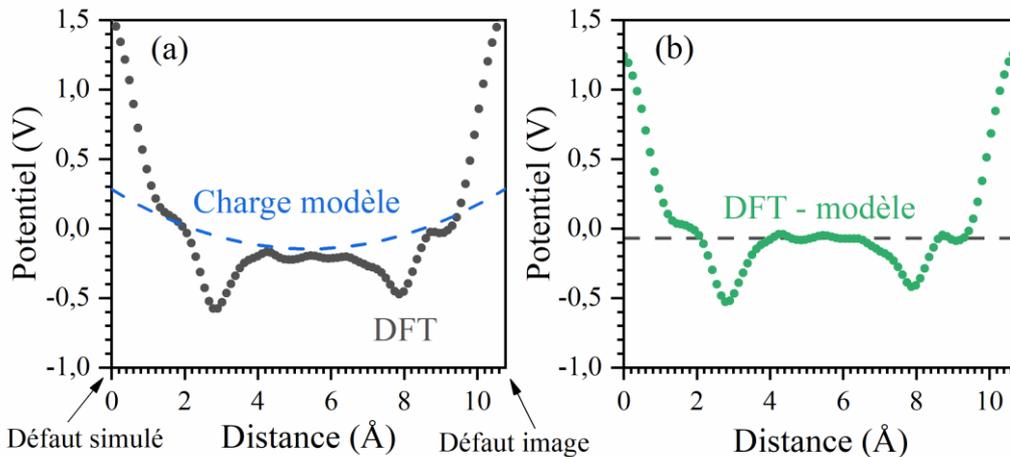


Figure D.2. Alignement du potentiel électrostatique d'un interstitiel de chrome dans la chromine  $2 \times 2 \times 2$ .

## Annexe E : variation de la pression partielle d'oxygène par consommation d'oxygène

Supposons que l'oxydation de l'échantillon ait lieu au milieu d'un tube sous un flux imposé de Ar contenant O<sub>2</sub> à l'entrée du tube. La Figure E.1 montre un schéma de cette situation. Par conservation de la matière, le problème de diffusion unidimensionnel s'écrit :

$$\frac{\partial n_{O_2}}{\partial t} + \frac{\partial J_{O_2}}{\partial x} = -\xi_{Ox} \quad (E.1)$$

où  $n_{O_2}$  est la quantité volumique de O<sub>2</sub> en mol.cm<sup>-3</sup>,  $t$  la durée d'oxydation en s,  $J_{O_2}$  le flux de O<sub>2</sub> en mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>,  $x$  l'abscisse à l'origine de l'entrée du tube vers la sortie du tube en cm et  $\xi_{Ox}$  le taux de consommation volumique de O<sub>2</sub> par oxydation (positif) en mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>.

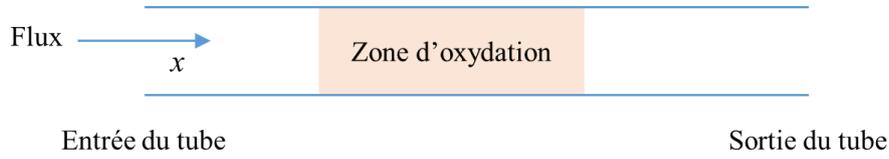


Figure E.1. Schéma du modèle de l'oxydation au milieu d'un tube sous un flux imposé.

En considérant que le gaz Ar contenant O<sub>2</sub> est un gaz parfait :

$$\frac{n_{O_2}}{n^0} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad (E.2)$$

où  $P_{O_2}$  est la pression partielle de O<sub>2</sub> en atm,  $n^0$  la quantité volumique totale des molécules gazeuses à la pression standard en mol.cm<sup>-3</sup> calculée par la loi des gaz parfaits et  $P^0$  la pression standard en atm.

La quantité de O<sub>2</sub> est moins élevée dans la zone d'oxydation. Le flux de O<sub>2</sub> à l'intérieur du tube viendra d'une part de la diffusion provoquée par le gradient de quantité volumique entre la zone d'oxydation et les zones en dehors de la zone d'oxydation, d'autre part de l'apport de Ar-O<sub>2</sub> injecté à température ambiante et chauffé instantanément à l'entrée du tube. L'équation du flux de O<sub>2</sub> s'écrit alors :

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \frac{\partial n_{O_2}}{\partial x} + \frac{1}{S_t} \frac{T}{T_a} Q n_{O_2} \quad (E.3)$$

où  $D_{O_2}$  est le coefficient de diffusion de O<sub>2</sub> en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dans le mélange Ar-O<sub>2</sub>,  $S_t$  la section de la chambre de réaction en cm<sup>2</sup>,  $T$  la température au lieu de réaction en K,  $T_a$  la température ambiante en K et  $Q$  le débit volumique du gaz Ar-O<sub>2</sub> en cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> qui est dans la direction  $x$ .

Le coefficient de diffusion de O<sub>2</sub> dans le mélange Ar-O<sub>2</sub> est supposé indépendant de la teneur en O<sub>2</sub> et calculé d'après l'équation de Marrero et Mason [206] :

$$P D_{O_2} = 9.77 \times 10^{-6} \times T^{1.736} \quad (E.4)$$

où  $P$  est la pression totale en atm.

L'échantillon est une plaque fine dont le bord long est parallèle à l'axe  $x$ . La section de l'échantillon est donc négligeable par rapport à la section du tube  $S_t$  dans la zone où est inséré l'échantillon :

$$S_t = \frac{\pi}{4} D_t^2 \quad (\text{E.5})$$

où  $D_t$  est le diamètre du tube cylindrique en cm.

La diffusion dans le plan perpendiculaire à l'axe  $x$  est considérée comme instantanée. Nous considérons que la couche d'oxyde croît uniformément sur toute la surface de l'échantillon. Nous avons alors :

$$S_{O_x} = 2(l_x l_y + l_x l_z + l_y l_z) \approx 2l_x l_y \quad (\text{E.6})$$

$$\xi_{O_x} = \frac{1}{S_t l_x} \cdot \frac{b \rho_{O_x} S_{O_x}}{2M_{O_x}} \cdot \frac{de}{dt} \quad (\text{E.7})$$

où  $S_{O_x}$  est la surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ ,  $l_x$  la longueur d'échantillon en cm,  $l_y$  la largeur d'échantillon en cm,  $l_z$  l'épaisseur d'échantillon en cm,  $b$  le coefficient stœchiométrique de l'oxyde  $M_a O_b$  (adimensionnel),  $\rho_{O_x}$  la densité de l'oxyde en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  $M_{O_x}$  la masse molaire de l'oxyde en  $\text{g.mol}^{-1}$  et  $e$  l'épaisseur d'oxyde en cm.

La croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique (Chapitre I : 3.2.2). Pour l'oxydation de Ni-30Cr, la constante parabolique obtenue dans cette étude est utilisée. Finalement, dans la zone d'oxydation, en considérant les relations (E.1), (E.2), (E.3) et (E.7), nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) = D_{O_2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) - \frac{T}{T_a} \frac{Q}{S_t} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) - \frac{b \rho_{O_x}}{2n^0 M_{O_x}} \cdot \frac{S_{O_x}}{S_t l_x} \frac{de}{dt} \quad (\text{E.8})$$

Hors de la zone d'oxydation, nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) = D_{O_2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) - \frac{T}{T_a} \frac{Q}{S_t} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \quad (\text{E.9})$$

## Annexe F : résolution numérique de l'équation de la diffusion

Un problème de diffusion unidimensionnel de la quantité adimensionnelle  $f$  (par exemple la concentration en fraction atomique) est considéré ici. Il se traduit par l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} (D_1 f) + g \quad (\text{F.1})$$

où  $t$  est le temps de diffusion en s,  $x$  l'abscisse en cm,  $D_1$  et  $D_2$  respectivement les coefficients en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $g$  le taux d'alimentation ou de consommation en  $\text{s}^{-1}$ .  $D_1$ ,  $D_2$  et  $g$  peuvent varier en fonction du temps et de l'espace.

Les conditions aux limites du problème sont :

$$f|_{t=t_0} = f_0 \quad (\text{F.2})$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=x_0} = h_0 \quad (\text{F.3})$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=x_n} = h_n \quad (\text{F.4})$$

où  $f_0$  est la distribution au temps initiale,  $t_0$  le temps initial,  $x_0$  et  $x_n$  les bords à l'axe  $x$ ,  $h_0$  et  $h_n$  les fonctions qui sont liées aux flux et qui peuvent varier en fonction du temps.

La méthode de Crank-Nicolson [186] est appliquée ici pour la discrétisation en temps :

$$\int_{t^k}^{t^{k+1}} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)^{i,k+\frac{1}{2}} dt = f^{i,k+1} - f^{i,k} \quad (\text{F.5})$$

$$\int_{t^k}^{t^{k+1}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]^{i,k+\frac{1}{2}} dt = \frac{\Delta t}{2} \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]^{i,k+1} + \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]^{i,k} \right\} \quad (\text{F.6})$$

où  $i$  et  $k$  sont les indices en temps et en distance respectivement (adimensionnel) et  $\Delta t$  le pas en temps en s.

La même méthode est employée pour les termes  $\left[ \frac{\partial}{\partial x} (D_1 f) \right]^{i,k+\frac{1}{2}}$  et  $g^{i,k+\frac{1}{2}}$ . L'équation (F.1) devient alors :

$$\begin{aligned} & f^{k+1} - \frac{\Delta t}{2} \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]^{k+1} + \left[ \frac{\partial}{\partial x} (D_1 f) \right]^{k+1} + g^{k+1} \right\} \\ & = f^k + \frac{\Delta t}{2} \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]^k + \left[ \frac{\partial}{\partial x} (D_1 f) \right]^k + g^k \right\} \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

en séparant les termes au pas  $k$  de ceux au pas  $k + 1$ .

La méthode de différentiation centrée est appliquée pour la discrétisation en distance :

$$\frac{1}{\Delta x} \int_{x^{i-\frac{1}{2}}}^{x^{i+\frac{1}{2}}} f^k dx = f^{i,k} \quad (\text{F.8})$$

$$\frac{1}{\Delta x} \int_{x^{i-\frac{1}{2}}}^{x^{i+\frac{1}{2}}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]^k dx = \frac{1}{\Delta x} \left[ \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right)^{i+\frac{1}{2},k} - \left( D_2 \frac{\partial f}{\partial x} \right)^{i-\frac{1}{2},k} \right] \quad (\text{F.9})$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)^{i+\frac{1}{2},k} = \frac{f^{i+1,k} - f^{i,k}}{\Delta x} \quad (\text{F.10})$$

$$f^{i+\frac{1}{2},k} = \frac{f^{i+1,k} + f^{i,k}}{2} \quad (\text{F.11})$$

où  $\Delta x$  est le pas de distance en cm. Les termes  $\left[ \frac{\partial}{\partial x} (D_1 f) \right]^k$  et  $g^k$  sont traités de manière similaire.

Pour éviter un problème de divergence qui pourraient venir de la discontinuité des coefficients, les coefficients au pas  $i + \frac{1}{2}$  sont définis par la moyenne harmonique :

$$D_2^{i+\frac{1}{2},k} = \frac{2}{\frac{1}{D_2^{i+1,k}} + \frac{1}{D_2^{i,k}}} \quad (\text{F.12})$$

Une expression équivalente est utilisée pour les termes  $D_1^{i+\frac{1}{2},k}$ . Nous définissons les facteurs adimensionnels :

$$d_{2R}^{i,k} = \frac{D_2^{i+\frac{1}{2},k} \Delta t}{2\Delta x^2} \quad (\text{F.13})$$

$$d_{2L}^{i,k} = \frac{D_2^{i-\frac{1}{2},k} \Delta t}{2\Delta x^2} \quad (\text{F.14})$$

$$d_{1R}^{i,k} = \frac{D_1^{i+\frac{1}{2},k} \Delta t}{4\Delta x} \quad (\text{F.15})$$

$$d_{1L}^{i,k} = \frac{D_1^{i-\frac{1}{2},k} \Delta t}{4\Delta x} \quad (\text{F.16})$$

$$b^{i,k} = \frac{\Delta t g^{i,k}}{2} \quad (\text{F.17})$$

Les termes à droite de l'équation (F.7) deviennent :

$$f^{i,k} + (d_{2R}^{i,k} + d_{1R}^{i,k})f^{i+1,k} + (-d_{2R}^{i,k} - d_{2L}^{i,k} + d_{1R}^{i,k} - d_{1L}^{i,k})f^{i,k} + (d_{2L}^{i,k} - d_{1L}^{i,k})f^{i-1,k} + b^{i,k} \quad (\text{F.18})$$

Nous définissons une matrice avec les éléments nuls sauf :

$$\begin{cases} A_k^{i,i+1} = d_{2R}^{i,k} + d_{1R}^{i,k} \\ A_k^{i,i} = -d_{2R}^{i,k} - d_{2L}^{i,k} + d_{1R}^{i,k} - d_{1L}^{i,k} \\ A_k^{i,i-1} = d_{2L}^{i,k} - d_{1L}^{i,k} \end{cases} \quad (\text{F.19})$$

et nous traitons les termes à gauche de l'équation (F.7) de la même manière et l'équation devient :

$$(E - A_{k+1})f^{k+1} + b^{k+1} = (E + A_k)f^k + b^k \quad (\text{F.20})$$

où  $E$  est la matrice identité. Ici,  $f^k$  signifie la  $k$ -ième colonne de la matrice  $f$ .

Pour les conditions limites, des schémas numériques décentrés en amont et en aval sont appliqués :

$$h_0^{k+1} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^{0,k+1} = \frac{-3f^{0,k+1} + 4f^{1,k+1} - f^{2,k+1}}{2\Delta x} \quad (\text{F.21})$$

$$h_n^{k+1} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^{n,k+1} = \frac{3f^{n,k+1} - 4f^{n-1,k+1} + f^{n-2,k+1}}{2\Delta x}. \quad (\text{F.22})$$

Les équations (F.20) à (F.22) forment un système d'équations linéaires qui peut être résolu par la méthode de l'élimination de Gauss-Jordan.

## Annexe G : modèle mélange-rugosité-information

La quantification d'un profil SIMS est décrite successivement par le modèle mélange-rugosité-information (MRI) qui est bien résumé dans l'article de Hofmann [188]. Une discussion sur l'application du modèle dans cette thèse est présentée ici.

Nous considérons la mesure SIMS d'un isotope dont la teneur est enrichie dans une zone profonde de l'échantillon. Le rapport entre l'intensité du signal et l'intensité totale qui est la somme des intensités de tous les isotopes, est proportionnel au produit de convolution de la distribution et de la résolution en profondeur :

$$N(x) = X(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(x)g(x' - x) dx' \quad (\text{G.1})$$

où  $N$  est l'abondance de l'isotope en fraction molaire estimée par le rapport des intensités,  $x$  la profondeur (abscisse en nm),  $X$  la fonction de distribution en profondeur (adimensionnel) et  $g$  la fonction de résolution en profondeur (adimensionnel).

Supposons que la fonction de distribution en profondeur soit une fonction porte centrée à l'origine :

$$X(x) = \text{rect}\left(\frac{x}{x_0}\right) \quad (\text{G.2})$$

où  $x$  est l'abscisse en nm et  $x_0$  la largeur d'escalier en nm.

La fonction de résolution en profondeur compte trois contributions : le mélange atomique, la profondeur d'information et la rugosité de la surface abrasée. Leurs fonctions s'expriment de la manière suivante :

$$g = g_w * g_\lambda * g_\sigma \quad (\text{G.3})$$

$$g_w(x) = \frac{1}{w} \exp\left(-\frac{x+w}{w}\right) u(x+w) \quad (\text{G.4})$$

$$g_\lambda(x) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{x}{\lambda}\right) u(-x) \quad (\text{G.5})$$

$$g_\sigma(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{G.6})$$

où  $g_w$  est la fonction du mélange atomique (adimensionnel) avec  $w$  sa longueur caractéristique en nm,  $u$  la fonction marche d'escalier (adimensionnel),  $g_\lambda$  la fonction de la profondeur d'information avec  $\lambda$  sa longueur caractéristique en nm,  $g_\sigma$  la fonction de la rugosité en surface avec  $\sigma$  sa longueur caractéristique en nm.

Des transformations de Fourier sont faites sur ces fonctions afin de calculer facilement la convolution, suivie d'une transformation inverse de Fourier après la convolution. La Figure G.1 montre les profils calculés pour une étude paramétrique.

Pendant la mesure SIMS, le faisceau d'ions de la source  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{O}^-$  pénètre dans la matrice du substrat et provoque un effet de mélange atomique. La longueur caractéristique de ce mélange peut être estimée par une simulation de bombardement des ions dans le logiciel SRIM. Dans

cette simulation, la chromine est bombardée par  $10^4$  ions de  $\text{Cs}^+$  de 15 keV d'énergie avec un angle incident de  $27^\circ$  comme dans la mesure SIMS. La plupart des ions s'arrêtent en profondeur longitudinale de 6,8 nm d'après l'analyse statistique. Quand les deux autres facteurs sont très petits ( $\lambda = \sigma = 1$  nm), le profil reste sous forme de fonction porte avec une profondeur de mélange atomique de 6,8 nm (Figure G.1.a).

Les intensités mesurées par SIMS viennent des atomes pulvérisés en extrême surface, donc la profondeur d'information est considérée extrêmement petite en SIMS. D'après la Figure G.1.b, quand la rugosité est très petite (1 nm), une profondeur d'information de l'ordre du nanomètre ne change pas beaucoup la forme de la fonction porte.

La rugosité de surface peut varier beaucoup selon les degrés de polissage initial et selon la rugosité induite par l'oxydation du substrat. D'après la Figure G.1.c, une rugosité de l'ordre de 50 nm change déjà beaucoup la forme de la fonction porte.

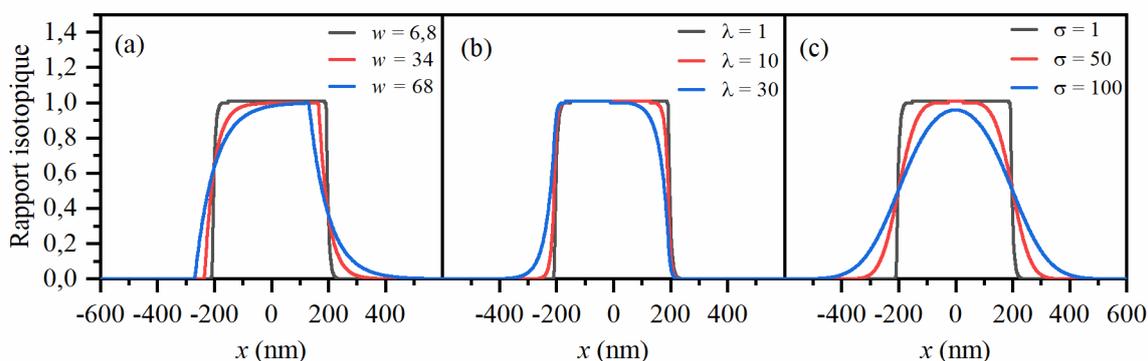


Figure G.1. Profil calculé par le modèle MRI pour l'étude paramétrique sur (a) la longueur caractéristique du mélange atomique ( $w$ ), (b) la profondeur d'information ( $\lambda$ ) et (c) la rugosité de surface ( $\sigma$ ). Les paramètres par défaut sont :  $w = 6,8$  nm,  $\lambda = 1$  nm et  $\sigma = 1$  nm.

Quand la longueur caractéristique du mélange atomique est de 6,8 nm et quand la profondeur d'information est très petite comme 1 nm, leurs fonctions se réduisent en une fonction de Dirac et la fonction de rugosité devient la fonction de résolution en profondeur après la convolution. L'équation (G.1) devient :

$$N = X * g_{\sigma} . \quad (\text{G.7})$$

Dans le cas où la distribution de l'isotope est une fonction marche d'escalier (Heaviside), l'équation (G.7) devient :

$$N(x) = \frac{N_+ + N_-}{2} + \frac{N_+ - N_-}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (\text{G.8})$$

où  $N_-$  et  $N_+$  sont les abondances en fraction molaire de l'isotope respectivement avant et après la marche d'escalier et  $x_0$  l'abscisse en nm de la marche d'escalier.

La diffusion en volume entre deux milieu semi-infinis se traduit par l'équation :

$$N(x) = \frac{N_+ + N_-}{2} + \frac{N_+ - N_-}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{G.9})$$

où  $D$  le coefficient de diffusion de l'isotope  $i$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

L'équation (G.8) est de forme similaire à l'équation (G.9). Le terme  $\sqrt{2D_i t}$  obtenu par ajustement des profils avec l'équation (G.9) correspond à la rugosité  $\sigma$  obtenue par ajustement avec l'équation (G.8). Le Tableau G.1 montre les paramètres ajustés par ces deux équations avec les profils nanoSIMS et SIMS obtenus par essais de traceurs  $^{18}\text{O}$  (Chapitre IV : 1.1). En considérant seulement un effet de rugosité (sans diffusion), l'ajustement des profils indique une rugosité de surface d'environ 100 nm pour l'oxydation à 800 °C et 200 nm pour l'oxydation à 900 °C. Les mesures de rugosité par profilomètre sont effectuées sur les échantillons oxydés à 800 et à 900 °C. Les rugosités arithmétiques (Ra) sont respectivement d'environ 250 et 400 nm pour les oxydations à 800 et 900 °C. Ces valeurs sont donc plus élevées que celles obtenues par l'ajustement des profils, ce qui met en évidence l'influence de la rugosité sur les profils. Les variations des profils SIMS à l'interface  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  sont moins abruptes que celles des profils nanoSIMS, probablement à cause de la rugosité et non de la diffusion de O.

Tableau G.1. Paramètres ajustés des profils SIMS du Ni-30Cr oxydé séquentiellement par  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$ .

Température (°C)	Technique d'oxydation	Durée de la 2 <sup>ème</sup> oxydation en $^{16}\text{O}$ (h)		$D_{\text{O,vol}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\sigma$ (nm)
800	Thermobalance	150	nanoSIMS	$1,1 \pm 0,3 \times 10^{-16}$	$109 \pm 14$
			SIMS	$9,2 \pm 0,7 \times 10^{-17}$	$100 \pm 4$
900	Thermobalance	75	nanoSIMS	$1,3 \pm 0,5 \times 10^{-16}$	$82 \pm 16$
			SIMS	$7,0 \pm 1,6 \times 10^{-16}$	$194 \pm 23$
900	Ampoule scellée	75	nanoSIMS	$2,5 \pm 1,1 \times 10^{-16}$	$115 \pm 26$
			SIMS	$6,4 \pm 1,3 \times 10^{-16}$	$186 \pm 20$

## Annexe H : photocourant des semi-conducteurs

Dans un semi-conducteur de type  $n$  ou de type  $p$ , la mise au contact avec l'électrolyte crée une région de charge d'espace (zone de déplétion) à l'interface où les porteurs de charge sont éliminés. La Figure H.1 montre un schéma qui illustre la structure.

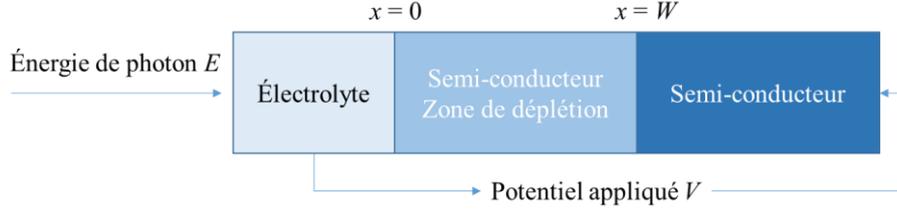


Figure H.1. Schéma d'un semi-conducteur pur de type  $n$  ou de type  $p$  dans le dispositif PEC.

Avec une lumière incidente, des paires électron-trou sont générées dans le semi-conducteur et le photocourant sera constitué du courant de dérive dans la région de charge d'espace et du courant de diffusion à l'interface entre la région de charge d'espace et le reste du semi-conducteur. D'après cette théorie [142], le photocourant  $I_{ph}$  en A s'écrit :

$$\text{pour le type } n : \quad I_{ph} = eS\phi_0 \left( 1 - \frac{e^{-aW}}{1 + aL_p} + \frac{D_p p_0}{L_p \phi_0} \right) \quad (\text{H.1})$$

$$\text{pour le type } p : \quad I_{ph} = -eS\phi_0 \left( 1 - \frac{e^{-aW}}{1 + aL_n} + \frac{D_n n_0}{L_n \phi_0} \right) \quad (\text{H.2})$$

où  $e$  est la charge élémentaire qui vaut  $1,6 \times 10^{-19}$  C,  $S$  la surface illuminée en  $\text{cm}^2$ ,  $\phi_0$  le flux de photon en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $a$  le coefficient d'absorption du semi-conducteur en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $W$  la profondeur de la région de charge d'espace en cm,  $L_p$  et  $L_n$  les longueurs de diffusion en cm respectivement des trous d'électron et des électrons,  $D_p$  et  $D_n$  les coefficients de diffusion en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement des trous d'électron et des électrons,  $p_0$  et  $n_0$  la concentration du porteur de charge mineur en  $\text{cm}^{-3}$  respectivement pour les semi-conducteurs de type  $n$  et de type  $p$ . Le signe négatif signifie que la direction du photocourant est opposée de la direction positive du dispositif.

Les derniers termes dans les parenthèses sont négligeables pour les semi-conducteurs ayant une large bande interdite [143]. Avec les hypothèses de  $aW \ll 1$ ,  $aL_p \ll 1$  et  $aL_n \ll 1$ , les équations deviennent :

$$\text{pour le type } n : \quad I_{ph} = eS\phi_0 aW \quad (\text{H.3})$$

$$\text{pour le type } p : \quad I_{ph} = -eS\phi_0 aW \quad (\text{H.4})$$

Le coefficient d'absorption dépend de l'énergie de la lumière incidente. Dans le cas de la transition indirecte d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction après l'absorption de photon, nous avons :

$$a = a_0 \frac{(E - E_g)^2}{E} \quad (\text{H.5})$$

où  $E$  est l'énergie du photon incident en eV,  $E_g$  la largeur de la bande interdite en eV et  $a_0$  un coefficient qui dépend du matériau en  $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

La profondeur de la région de charge d'espace dépend du potentiel appliqué :

$$\text{pour le type } n : W = W_0 \sqrt{V - V_{\text{bp},n}} \quad (\text{H.6})$$

$$\text{pour le type } p : W = W_0 \sqrt{V_{\text{bp},p} - V} \quad (\text{H.7})$$

où  $W_0$  est le coefficient en  $\text{cm} \cdot \text{V}^{-1}$  qui dépend du matériau,  $V_{\text{bp},n}$  (valeur négative) et  $V_{\text{bp},p}$  (valeur positive) les potentiels de bande plate en V respectivement pour les semi-conducteurs de type  $n$  et de type  $p$ .

La Figure H.2 montre les allures schématiques du photocourant en fonction du potentiel appliqué aux différentes énergies de photon d'après les équations (F.1) à (H.7). Par contre, cette théorie n'explique que les cas d'un semi-conducteur pur de type  $n$  ou de type  $p$ .

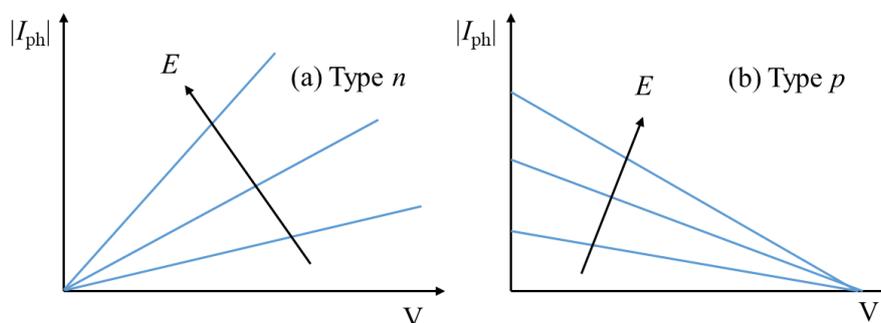


Figure H.2. Photocourant en fonction du potentiel appliqué avec aux différentes énergies de photon pour un semi-conducteur (a) de type  $n$  et (b) de type  $p$ .

Les concentrations des électrons et des trous d'électron s'égalisent dans un semi-conducteur de type isolant. Si le semiconducteur isolant peut être considéré à la fois de type  $n$  (riche en électrons) et de type  $p$  (riche en trous d'électron), le photocourant pourrait être combiné directement par les photocourants de type  $n$  et de type  $p$  en considérant les mêmes coefficients  $a_0$  et  $W_0$  dans le semi-conducteur de type isolant :

$$I_{\text{ph}} = eS\phi_0 \cdot a_0 \frac{(E - E_g)^2}{E} \cdot W_0 \left( \sqrt{V - V_{\text{bp},n}} - \sqrt{V_{\text{bp},p} - V} \right). \quad (\text{H.8})$$

La Figure H.4 montre les allures de l'équation (H.8). Le semiconducteur a un caractère de type  $n$  à partir d'un potentiel fixé ( $\frac{V_{\text{bp},n} + V_{\text{bp},p}}{2}$ ) et un caractère de type  $p$  si le potentiel appliqué est inférieur à ce potentiel fixé.

Dans le cas où le composant analysé par PEC est constitué des semi-conducteurs de type  $n$  et de type  $p$ , en supposant que le semi-conducteur en contact avec l'électrolyte est de type  $p$ , trois régions de charge d'espace seront créées dans le composant : une zone dans le semiconducteur de type  $p$  à l'interface en contact avec l'électrolyte, une zone dans le semiconducteur de type  $p$  et une zone dans le semiconducteur de type  $n$  à l'interface en contact avec l'autre semi-conducteur. La Figure H.3 montre un schéma qui illustre la structure.

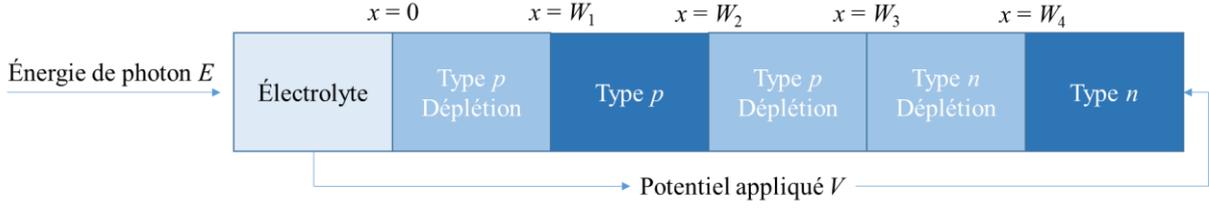


Figure H.3. Schéma d'un composant constitué des semi-conducteurs de type  $n$  et de type  $p$  dans le dispositif PEC. Le côté de type  $p$  est en contact avec l'électrolyte.

Cette structure peut se décomposer en deux parties : un semiconducteur de type  $p$  en contact avec l'électrolyte et une jonction p-n. L'équation (H.4) exprime le photocourant pour la première partie. Selon le même raisonnement de Gärtner [142], les courants de dérive dans les régions de charge d'espace de la jonction p-n s'écrivent suivant :

$$\text{dans le type } p : \quad I_{\text{dep},p} = eS\phi_0 e^{-a_p W_3} a_p (W_3 - W_2) \quad (\text{H.9})$$

$$\text{dans le type } n : \quad I_{\text{dep},n} = eS\phi_0 e^{-a_p W_3} a_n (W_4 - W_3) . \quad (\text{H.10})$$

Le photocourant total s'écrit suivant :

$$I_{\text{ph}} = -eS\phi_0 [a_p W_1 - e^{-a_p W_3} a_p (W_3 - W_2) - e^{-a_p W_3} a_n (W_4 - W_3)] . \quad (\text{H.11})$$

Le potentiel appliqué sur le composant est séparé en deux portions : une sur la jonction électrolyte-semiconducteur et l'autre sur la jonction p-n. La profondeur de la région de charge d'espace de la jonction électrolyte-semiconducteur ( $W_1$ ) est exprimée par l'équation (H.7). Pour la jonction p-n, les largeurs dans les semi-conducteurs de type  $p$  ( $W_3 - W_2$ ) et de type  $n$  ( $W_4 - W_3$ ) sont proportionnelles à la largeur totale des régions de charge d'espace ( $W_4 - W_2$ ) qui dépend du potentiel appliqué sur la jonction. D'après la théorie de jonction p-n [141], on a :

$$W_3 - W_2 = f_{W,p} W_{0,pn} \sqrt{f_{V,pn} V - V_{\text{bp},pn}} \quad (\text{H.12})$$

$$W_4 - W_3 = f_{W,n} W_{0,pn} \sqrt{f_{V,pn} V - V_{\text{bp},pn}} \quad (\text{H.13})$$

$$W_{0,pn} = \sqrt{W_{0,p}^2 + W_{0,n}^2} \quad (\text{H.14})$$

$$f_{W,p} = \frac{W_{0,n}^2}{W_{0,p}^2 + W_{0,n}^2} = 1 - f_{W,n} \quad (\text{H.15})$$

$$V_{\text{bp},pn} = -V_{\text{bp},p} + V_{\text{bp},n} \quad (\text{H.16})$$

où  $f_{W,p}$  et  $f_{W,n}$  sont les fractions de profondeur de la région de charge d'espace dans la jonction p-n pour les semi-conducteurs respectivement de type  $p$  et de type  $n$  (adimensionnelle),  $W_{0,pn}$  le coefficient pour la jonction p-n en  $\text{cm} \cdot \text{V}^{-1}$ ,  $f_{V,pn}$  la fraction de potentiel appliqué pour la jonction p-n (adimensionnelle) et  $V_{\text{bp},pn}$  (valeur négative) le potentiel de bande plate pour la jonction p-n en V.

L'équation (H.11) devient :

$$I_{ph} = -eS\phi_0 \left[ a_p W_{0,p} \sqrt{V_{bp,p} - (1 - f_{V,pn})V} - a_{pn} W_{0,pn} \sqrt{f_{V,pn}V - V_{bp,pn}} \right] \quad (H.17)$$

$$a_{pn} = e^{-a_p W_3} (a_p f_{W,p} + a_n f_{W,n}) \quad (H.18)$$

où  $a_{pn}$  est le coefficient d'absorption effectif pour la jonction p-n en  $\text{cm}^{-1}$ .

D'après cette équation, le potentiel avec lequel le photocourant s'annule varie en fonction des coefficients d'absorption et donc en fonction de l'énergie des photons incidents :

$$V = \frac{V_{bp,pn}}{f_{V,pn}} + \frac{1}{f_{V,pn}^2} \frac{f_{V,pn} V_{bp,p} - (1 - f_{V,pn}) V_{bp,pn}}{\left( \frac{a_{pn} W_{0,pn}}{a_p W_{0,p}} \right)^2 + \frac{1 - f_{V,pn}}{f_{V,pn}}} \quad (H.19)$$

Le ratio  $\frac{a_{pn}}{a_p}$  est équivalent à  $e^{-a_p W_3}$  qui diminue quand l'énergie du photon incident augmente :

$$\frac{a_{pn}}{a_p} = e^{-a_p W_3} \left[ f_{W,p} + \frac{a_{0,n}}{a_{0,p}} \left( \frac{E - E_{g,n}}{E - E_{g,p}} \right)^2 f_{W,n} \right] \sim e^{-a_p W_3} \quad (H.20)$$

Dans ce cas-là, le potentiel avec lequel le photocourant s'annule augmente quand l'énergie du photon incident augmente. Les allures de cette solution sont dessinées dans la Figure H.4.

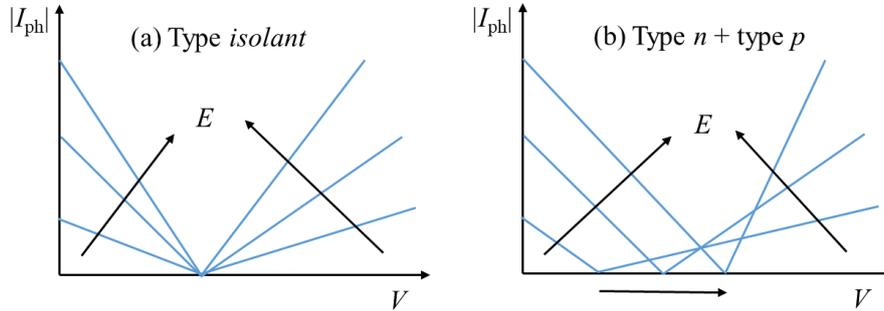
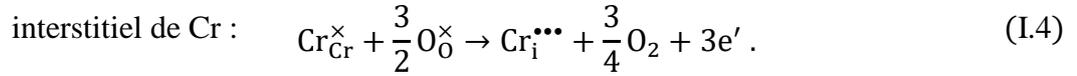
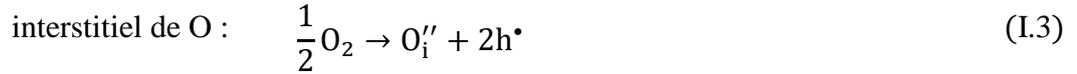
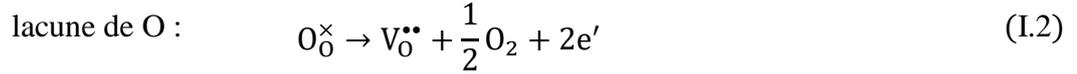
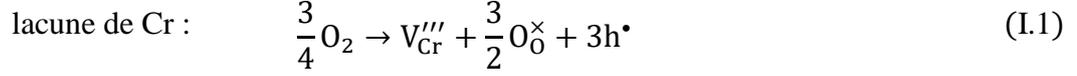


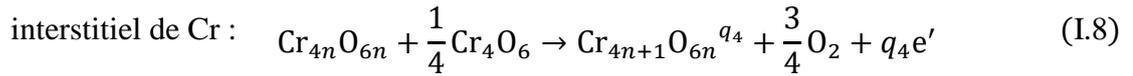
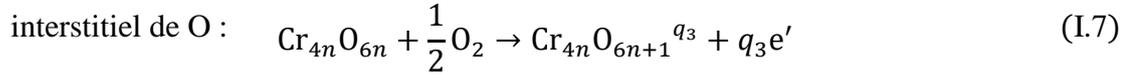
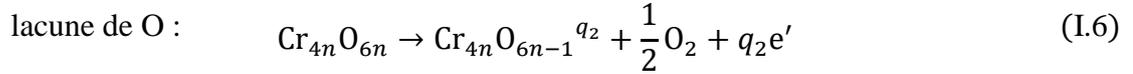
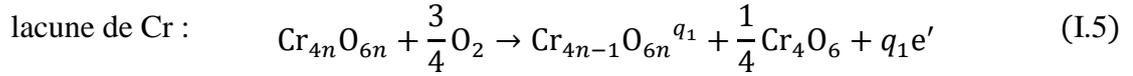
Figure H.4. Photocourant en fonction du potentiel appliqué avec aux différentes énergies de photon pour (a) un semi-conducteur pur de type isolant et (b) un composant des semi-conducteur de type  $n$  et de type  $p$ . Le côté de type  $p$  est en contact avec l'électrolyte.

## Annexe I : modèle thermodynamique des défauts ponctuels

Les formations des défauts ponctuels intrinsèques totalement chargés à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{O}_2$  s'expriment suivant avec la notation de Kröger-Vink :



La cellule primitive de la chromine a 10 atomes ( $\text{Cr}_4\text{O}_6$ ). Considérons les formations des défauts dans une supercellule  $\sqrt[3]{n} \times \sqrt[3]{n} \times \sqrt[3]{n}$  de la chromine ( $\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}$ ). La création de trou d'électron peut s'écrire sous la forme de la perte d'électron. Si tous les états de charge sont considérés, les formules peuvent s'écrire ainsi :



où  $q$  est le nombre de charge effective (adimensionnel).

Les enthalpies libres de ces formations s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \text{lacune de Cr : } \quad \Delta_f G_1 = & G[\text{Cr}_{4n-1}\text{O}_{6n}^{q_1}] - G[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] + \frac{1}{2}G[\text{Cr}_2\text{O}_3] \\ & - \frac{3}{4}G[\text{O}_2] + q_1E_F \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

$$\text{lacune de O : } \quad \Delta_f G_2 = G[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n-1}^{q_2}] - G[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] + \frac{1}{2}G[\text{O}_2] + q_2E_F \quad (\text{I.10})$$

$$\text{interstitiel de O : } \quad \Delta_f G_3 = G[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n+1}^{q_3}] - G[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] - \frac{1}{2}G[\text{O}_2] + q_3E_F \quad (\text{I.11})$$

$$\text{interstitiel de Cr : } \Delta_f G_4 = G[\text{Cr}_{4n+1}\text{O}_{6n}^{q_4}] - G[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] - \frac{1}{2}G[\text{Cr}_2\text{O}_3] + \frac{3}{4}G[\text{O}_2] + q_4 E_F \quad (\text{I.12})$$

où  $\Delta_f G$  est l'enthalpie libre de formation en eV,  $G$  l'enthalpie libre en eV de la cellule écrite entre crochets,  $E_F$  le niveau de Fermi de la chromine en eV, qui est aussi le potentiel électrochimique.

Étant donné que la comparaison des énergies des deux états solides ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et Cr) est plus précise que la comparaison d'un solide et d'un état gazeux ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{O}_2$ ) [58], l'enthalpie libre de l'oxygène gazeux dans les formules est remplacée par l'enthalpie libre du chrome métallique avec l'équation suivante :

$$\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = G[\text{Cr}_2\text{O}_3] - 2G[\text{Cr}] - \frac{3}{2}G[\text{O}_2] \quad (\text{I.13})$$

où  $\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  est l'enthalpie libre de formation de la chromine en eV.

L'énergie libre est souvent utilisée pour les systèmes à l'état solide au lieu de l'enthalpie libre car la contribution du changement de volume est souvent négligeable par rapport au changement de l'énergie interne. Pour la même raison, la contribution de l'entropie à la formation est souvent négligée. Dans ce cas-là, les formules des enthalpies libres de formation de défaut sont réduites en énergies de formation de défauts :

$$\text{lacune de Cr : } \Delta_f E_1 = E[\text{Cr}_{4n-1}\text{O}_{6n}^{q_1}] - E[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] + \frac{1}{2}\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + E[\text{Cr}] + q_1 E_F \quad (\text{I.14})$$

$$\text{lacune de O : } \Delta_f E_2 = E[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n-1}^{q_2}] - E[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] - \frac{1}{3}\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \frac{1}{3}E[\text{Cr}_2\text{O}_3] - \frac{2}{3}E[\text{Cr}] + q_2 E_F \quad (\text{I.15})$$

$$\text{interstitiel de O : } \Delta_f E_3 = E[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n+1}^{q_3}] - E[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] + \frac{1}{3}\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \frac{1}{3}E[\text{Cr}_2\text{O}_3] + \frac{2}{3}E[\text{Cr}] + q_3 E_F \quad (\text{I.16})$$

$$\text{interstitiel de Cr : } \Delta_f E_4 = E[\text{Cr}_{4n+1}\text{O}_{6n}^{q_4}] - E[\text{Cr}_{4n}\text{O}_{6n}] - \frac{1}{2}\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - E[\text{Cr}] + q_4 E_F \quad (\text{I.17})$$

où  $\Delta_f E$  est l'énergie de formation en eV et  $E$  l'énergie en eV de la cellule écrite entre crochets.

Les potentiels chimiques des atomes sont définis de la manière suivante :

$$\mu_{\text{Cr}} = \frac{1}{2}\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + E[\text{Cr}] \quad (\text{I.18})$$

$$\mu_{\text{O}} = -\frac{1}{3}\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + \frac{1}{3}E[\text{Cr}_2\text{O}_3] - \frac{2}{3}E[\text{Cr}]. \quad (\text{I.19})$$

Les énergies de formation des défauts ont une forme commune :

$$E_f = E_d - E_p + n_d \mu + q E_F \quad (\text{I.20})$$

où  $E_f$  est l'énergie de formation d'un défaut en eV,  $E_d$  l'énergie de la cellule contenant le défaut en eV,  $E_p$  l'énergie de la cellule parfaite en eV,  $\mu$  le potentiel chimique des atomes en eV qui dépend de la nature du défaut ( $\mu_{\text{Cr}}$  pour un défaut de Cr et  $\mu_{\text{O}}$  pour un défaut de O) et  $n_d$  le nombre d'atome perdu (adimensionnel) qui dépend de la nature du défaut (1 pour une lacune et -1 pour un interstitiel).

Le niveau de Fermi peut être divisé en un niveau de Fermi de référence ( $E_F^0$ ) et la valeur de la différence entre le niveau de Fermi réel et la valeur de référence ( $\Delta E_F$ ). Étant donné que le niveau de Fermi devrait être proche du milieu de la bande interdite à basse température, le milieu de la bande interdite peut être choisi comme niveau de Fermi de référence à 298K. Dans les conditions standard, le potentiel chimique des atomes et le niveau de Fermi sont réduits aux valeurs de références ( $\mu^0$  et  $E_F^0$ ), nous avons :

$$E_f = E_f^0 + n_d \Delta \mu + q \Delta E_F \quad (\text{I.21})$$

$$E_f^0 = E_d - E_p + n_d \mu^0 + q E_F^0 \quad (\text{I.22})$$

où  $E_f^0$  est l'énergie de formation standard du défaut en eV et  $\Delta \mu$  la différence entre le potentiel chimique des atomes à une température et une pression données et celui aux conditions standards en eV.

La différence entre les potentiels chimiques à une pression donnée et celui à la pression standard ( $\Delta \mu^P$ ) est négligeable pour un liquide ou un solide, mais elle peut être traitée en utilisant la loi des gaz parfaits pour les phases gazeuses. À la pression standard, la différence entre les potentiels chimiques des atomes à une température donnée et celui à la température standard pour chaque substance ( $\Delta \mu^T$ ) peut être calculée à partir des équations de Shomate avec des paramètres publiés [207]. L'énergie de formation de la chromine, qui sert au calcul des potentiels chimiques des atomes peut être calculée en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène :

$$\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + \Delta \mu_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})}^T - 2 \Delta \mu_{\text{Cr}(\text{s})}^T - \frac{3}{2} \Delta \mu_{\text{O}_2(\text{g})}^T - \frac{3}{2} \Delta \mu_{\text{O}_2(\text{g})}^P \quad (\text{I.23})$$

où  $\Delta_f G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0$  est l'énergie de formation de la chromine aux conditions standards en eV.

Avec l'équation (I.23), le terme  $\Delta \mu$  peut être obtenu. Le terme  $\Delta E_F$  peut être obtenu en supposant la neutralité de la charge totale. En effet, à l'équilibre, un système contenant des défauts a un niveau de Fermi qui garantit la neutralité de charge :

$$0 = Q_{\text{tot}} = \sum_i q_i c_{d,i} - c_{e'} + c_h \quad (\text{I.24})$$

où  $Q_{\text{tot}}$  est la quantité de charges totale du système contenant des défauts,  $c_d$  la concentration de défauts dans le système en nombre par cellule primitive,  $c_{e'}$  et  $c_h$  respectivement les

concentrations des électrons et des trous d'électron dans le système en nombre par cellule primitive.

La concentration des défauts est calculée par la loi d'Arrhenius avec l'énergie de formation :

$$c_d = c_{d0} e^{-\frac{E_f}{k_B T}} \quad (\text{I.25})$$

où  $c_{d0}$  est la concentration maximale de défauts. Les nombres les plus élevés possibles pour les lacunes de Cr et de O dans une cellule primitive sont respectivement 4 et 6. La chromine a une structure de corindon dans laquelle les atomes O forment un réseau hexagonal compact et les 2/3 des sites octaédriques de O sont occupés par des atomes de Cr. Les sites octaédriques inoccupés de la chromine sont considérés comme des sites interstitiels potentiels. Les concentrations maximales d'interstitiels de Cr et de O sont donc 2 par cellule primitive.

Les électrons et les trous d'électrons suivent la distribution de Fermi-Dirac ( $f_{FD}$ ) et leurs concentrations peuvent être calculées selon cette distribution :

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad (\text{I.26})$$

$$c_{e'} = \int_{E_{CBM}}^{+\infty} \rho_e(E) f_{FD}(E) dE \quad (\text{I.27})$$

$$c_{h\cdot} = \int_{-\infty}^{E_{VBM}} \rho_e(E) [1 - f_{FD}(E)] dE \quad (\text{I.28})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann en eV.K<sup>-1</sup>.  $\rho_e$  la densité d'état électronique en nombre par cellule primitive par eV en fonction de l'énergie,  $E_{CBM}$  l'énergie minimale de la bande de conduction en eV et  $E_{VBM}$  l'énergie maximale de la bande de valence en eV.

Afin de résoudre numériquement l'équation (I.24), la méthode de Newton est appliquée :

$$\Delta E_{F,\text{nouveau}} = \Delta E_{F,\text{ancien}} - \frac{Q_{\text{tot}}(\Delta E_{F,\text{ancien}})}{\frac{dQ_{\text{tot}}}{d\Delta E_F}(\Delta E_{F,\text{ancien}})} \quad (\text{I.29})$$

$$\frac{dQ_{\text{tot}}}{d\Delta E_F} = -\frac{1}{k_B T} \left[ \sum_i q_i c_i + \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_e f_{FD} (1 - f_{FD}) dE \right]. \quad (\text{I.30})$$

Quand l'itération du terme de l'équation (I.20) amène une différence inférieure à 10<sup>-5</sup> eV, la neutralité de charge est considérée comme étant obtenue.

## Références

- [1] G. Schmitt, Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control, World Corrosion Organization, 2009.
- [2] K.L. Murty, I. Charit, Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities, *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.044>.
- [3] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, *Acta Mater.* 61 (2013) 735–758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
- [4] M. Perrut, P. Caron, M. Thomas, A. Couret, High temperature materials for aerospace applications: Ni-based superalloys and  $\gamma$ -TiAl alloys, *Comptes Rendus Phys.* 19 (2018) 657–671. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.10.002>.
- [5] R. Darolia, Development of strong, oxidation and corrosion resistant nickel-based superalloys: critical review of challenges, progress and prospects, *Int. Mater. Rev.* 64 (2019) 355–380. <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1516713>.
- [6] F. Cattant, D. Crusset, D. Féron, Corrosion issues in nuclear industry today, *Mater. Today.* 11 (2008) 32–37. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70205-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70205-0).
- [7] P. Nash, The Cr–Ni (Chromium-Nickel) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 7 (1986) 466–476. <https://doi.org/10.1007/BF02867812>.
- [8] K.S. Chan, Y.-M. Pan, Y.-D. Lee, Computation of Ni-Cr phase diagram via a combined first-principles quantum mechanical and CALPHAD approach, *Metall. Mater. Trans. A.* 37 (2006) 2039–2050. <https://doi.org/10.1007/BF02586124>.
- [9] H. Davies, W.W. Smeltzer, Oxygen and Metal Activities of the Chromium-Nickel-Oxygen System Between 900° and 1100°C, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 543. <https://doi.org/10.1149/1.2401857>.
- [10] L. Bataillou, Modélisation de l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr, Université de Toulouse, 2019.
- [11] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A.L. Smith, M.H.A. Piro, T. Besmann, P.E.A. Turchi, J.C. Dumas, M.J. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, D. Costa, TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications, *Calphad.* 72 (2021) 102212. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102212>.
- [12] C.S. Giggins, F.S. Pettit, Oxidation of Ni-Cr alloys between 800° and 1200°C, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 245 (1969) 2495–2507.
- [13] Y. Xie, J. Zhang, D.J. Young, Temperature Effect on Oxidation Behavior of Ni-Cr Alloys in CO<sub>2</sub> Gas Atmosphere, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C285–C293. <https://doi.org/10.1149/2.1021706jes>.
- [14] Y. Xie, T.D. Nguyen, J. Zhang, D.J. Young, Corrosion behaviour of Ni-Cr alloys in wet CO<sub>2</sub> atmosphere at 700 and 800 °C, *Corros. Sci.* 146 (2019) 28–43. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.029>.
- [15] C. Jiang, Y. Xie, C. Kong, J. Zhang, D.J. Young, Corrosion behaviour of Ni-Cr alloys in mixed oxidising gases at 650 °C, *Corros. Sci.* 174 (2020) 108801. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108801>.

- [16] C. Wagner, Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen, *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 63 (1959) 772–782. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19590630713>.
- [17] D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 1st ed., Elsevier, Oxford, UK, 2008. <https://www.elsevier.com/books/high-temperature-oxidation-and-corrosion-of-metals/young/978-0-08-044587-8>.
- [18] T. Perez, L. Latu-Romain, R. Podor, J. Lautru, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, In Situ Oxide Growth Characterization of Mn-Containing Ni–25Cr (wt%) Model Alloys at 1050 °C, *Oxid. Met.* 89 (2018) 781–795. <https://doi.org/10.1007/s11085-017-9819-0>.
- [19] Y. Xie, T. Liang, J. Zhang, D.J. Young, Effects of Fe on oxidation of Ni-20Cr and Ni-30Cr alloys at 800 °C in dry CO<sub>2</sub> gas, *Corros. Sci.* 173 (2020) 108777. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108777>.
- [20] T. Gheno, C. Desgranges, L. Martinelli, On the role of surface deformation in the oxidation of NiCr alloys at 340–600 °C, *Corros. Sci.* 173 (2020) 108805. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108805>.
- [21] G.M. Ecer, G.H. Meier, Oxidation of high-chromium Ni-Cr alloys, *Oxid. Met.* 13 (1979) 119–158. <https://doi.org/10.1007/BF00611976>.
- [22] G.A. Hope, I.M. Ritchie, The oxidation of thin chromium films, *Thin Solid Films.* 34 (1976) 111–114. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90145-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90145-0).
- [23] D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves, *Oxid. Met.* 50 (1998) 477–493. <https://doi.org/10.1023/A:1018860909826>.
- [24] C.S. Tedmon, The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 766. <https://doi.org/10.1149/1.2424115>.
- [25] P. Berthod, Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy, *Oxid. Met.* 64 (2005) 235–252. <https://doi.org/10.1007/s11085-005-6562-8>.
- [26] C.S. Giggins, F.S. Pettit, The oxidation of TD NiC (Ni-20Cr-2 vol pct ThO<sub>2</sub>) between 900° and 1200°C, *Metall. Trans.* 2 (1971) 1071–1078. <https://doi.org/10.1007/BF02664238>.
- [27] G.M. Ecer, G.H. Meier, The effect of cerium on the oxidation of Ni-50Cr alloys, *Oxid. Met.* 13 (1979) 159–180. <https://doi.org/10.1007/BF00611977>.
- [28] P. Moulin, A.M. Huntz, P. Lacombe, Influence des phenomenes diffusionnels sur le mecanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr, *Acta Metall.* 28 (1980) 745–756. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90152-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90152-2).
- [29] H. Hindam, D.P. Whittle, Evidence for the Growth Mechanism of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Low Oxygen Potentials, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1519–1523. <https://doi.org/10.1149/1.2120023>.
- [30] T.A. Ramanarayanan, R. Petkovic-Luton, Investigations on the Growth Mechanisms of α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ni-Base Alloys with and without Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersions, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 89 (1985) 402–409. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890409>.

- [31] N. Patibandla, T.A. Ramanarayanan, F. Cosandey, Effect of Ion-Implanted Cerium on the Growth Rate of Chromia Scales on Ni-Cr Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2176–2184. <https://doi.org/10.1149/1.2085946>.
- [32] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Growth mechanism of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium, *Mater. Sci. Eng. A.* 212 (1996) 6–13. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10173-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10173-8).
- [33] M. Kemdehoundja, J.F. Dinhut, J.L. Grosseau-Poussard, M. Jeannin, High temperature oxidation of Ni<sub>70</sub>Cr<sub>30</sub> alloy: Determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by Raman spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. A.* 435–436 (2006) 666–671. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.083>.
- [34] E. Schmucker, C. Petitjean, L. Martinelli, P.-J. Panteix, S.B. Lagha, M. Vilasi, Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer, *Corros. Sci.* 111 (2016) 474–485. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.025>.
- [35] L. Bataillou, L. Martinelli, C. Desgranges, S. Bosonnet, K. Ginestar, F. Miserque, Y. Wouters, L. Latu-Romain, A. Pugliara, A. Proietti, D. Monceau, Growth Kinetics and Characterization of Chromia Scales Formed on Ni–30Cr Alloy in Impure Argon at 700 °C, *Oxid. Met.* 93 (2020) 329–353. <https://doi.org/10.1007/s11085-020-09958-7>.
- [36] T.A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D.P. Leta, The influence of yttrium on oxide scale growth and adherence, *Oxid. Met.* 29 (1988) 445–472. <https://doi.org/10.1007/BF00666845>.
- [37] J. Stringer, B.A. Wilcox, R.I. Jaffee, The high-temperature oxidation of nickel-20 wt. % chromium alloys containing dispersed oxide phases, *Oxid. Met.* 5 (1972) 11–47. <https://doi.org/10.1007/BF00614617>.
- [38] T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, C.M. Chun, R.A. Petkovic, Transport through chromia films, *Proc. 12th Int. Conf. Solid State Ion.* 136–137 (2000) 83–90. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00355-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00355-6).
- [39] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadackers, Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO<sub>2</sub> gases, 3rd Int. Conf. Spray Depos. Melt At. SDMA 2006 6th Int. Conf. Spray Form. ICSF VI. 477 (2008) 259–270. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.035>.
- [40] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche une approche cinétique, EDP Sciences, 2000.
- [41] A.V. Bakulin, A.M. Latyshev, S.E. Kulkova, Absorption and diffusion of oxygen in the Ti<sub>3</sub>Al alloy, *J. Exp. Theor. Phys.* 125 (2017) 138–147. <https://doi.org/10.1134/S1063776117070019>.
- [42] L. Luo, M. Su, P. Yan, L. Zou, D.K. Schreiber, D.R. Baer, Z. Zhu, G. Zhou, Y. Wang, S.M. Bruemmer, Z. Xu, C. Wang, Atomic origins of water-vapour-promoted alloy oxidation, *Nat. Mater.* 17 (2018) 514–518. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0078-5>.
- [43] Y. Parsa, Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [44] L.M. Corliss, J.M. Hastings, R. Nathans, G. Shirane, Magnetic Structure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1099–1100. <https://doi.org/10.1063/1.1714118>.

- [45] J. Volger, Anomalous Specific Heat of Chromium Oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) at the Antiferromagnetic Curie Temperature, *Nature*. 170 (1952) 1027–1027. <https://doi.org/10.1038/1701027a0>.
- [46] B. Medasani, M.L. Sushko, K.M. Rosso, D.K. Schreiber, S.M. Bruemmer, First-Principles Investigation of Native Interstitial Diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 12984–12993. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04383>.
- [47] J.J. Carey, M. Legesse, M. Nolan, Low Valence Cation Doping of Bulk  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : Charge Compensation and Oxygen Vacancy Formation, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 19160–19174. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05575>.
- [48] V. Brázdová, D.R. Bowler, *Atomistic Computer Simulations: A Practical Guide*, 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [49] C.R.A. Catlow, J. Corish, J. Hennessy, W.C. Mackrodt, Atomistic Simulation of Defect Structures and Ion Transport in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 42–49. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05758.x>.
- [50] K.J.W. Atkinson, R.W. Grimes, M.R. Levy, Z.L. Coull, T. English, Accommodation of impurities in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 3059–3070. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00101-8).
- [51] J. Sun, T. Stirner, A. Matthews, Calculation of native defect energies in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  using a modified Matsui potential, *Proc. 33rd Int. Conf. Metall. Coat. Thin Films*. 201 (2006) 4201–4204. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.063>.
- [52] F. Lebreau, M.M. Islam, B. Diawara, P. Marcus, Structural, Magnetic, Electronic, Defect, and Diffusion Properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : A DFT+U Study, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 18133–18145. <https://doi.org/10.1021/jp5039943>.
- [53] B. Malki, O. Le Bacq, A. Pasturel, B. Baroux, *Ab Initio* Study of Water Related Defects in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and the Consequences for the Stability of Passive Films of Stainless Steels, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) C486–C493. <https://doi.org/10.1149/2.0701410jes>.
- [54] A.B. Kehoe, E. Arca, D.O. Scanlon, I.V. Shvets, G.W. Watson, Assessing the potential of Mg-doped  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  as a novel p-type transparent conducting oxide, *J. Phys. Condens. Matter*. 28 (2016) 125501.
- [55] C. Gray, Y. Lei, G. Wang, Charged vacancy diffusion in chromium oxide crystal: DFT and DFT+U predictions, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 215101. <https://doi.org/10.1063/1.4970882>.
- [56] B. Medasani, M.L. Sushko, K.M. Rosso, D.K. Schreiber, S.M. Bruemmer, Vacancies and Vacancy-Mediated Self Diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : A First-Principles Study, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 1817–1831. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00071>.
- [57] B. Medasani, M.L. Sushko, K.M. Rosso, D.K. Schreiber, S.M. Bruemmer, Temperature Dependence of Self-diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  from First Principles, *ArXiv Prepr. ArXiv190404625*. (2019).
- [58] D.S. Sholl, J.A. Steckel, *Density Functional Theory*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470447710>.
- [59] M. Leslie, N.J. Gillan, The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method, *J. Phys. C Solid State Phys.* 18 (1985) 973–982. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/5/005>.

- [60] G. Makov, M.C. Payne, Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 4014–4022. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014>.
- [61] C. Freysoldt, J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Fully *Ab Initio* Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 16402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.016402>.
- [62] Y. Kumagai, F. Oba, Electrostatics-based finite-size corrections for first-principles point defect calculations, *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 195205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.195205>.
- [63] A. Walsh, Correcting the corrections for charged defects in crystals, *Npj Comput. Mater.* 7 (2021) 72. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00546-0>.
- [64] J. Wei, B. Feng, R. Ishikawa, T. Yokoi, K. Matsunaga, N. Shibata, Y. Ikuhara, Direct imaging of atomistic grain boundary migration, *Nat. Mater.* (2021). <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00879-z>.
- [65] A. Suzuki, Y. Mishin, Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3155–3161. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2678-0>.
- [66] D. Chen, J. Wang, T. Chen, L. Shao, Defect annihilation at grain boundaries in alpha-Fe, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1450. <https://doi.org/10.1038/srep01450>.
- [67] S. Starikov, M. Mrovec, R. Drautz, Study of grain boundary self-diffusion in iron with different atomistic models, *Acta Mater.* 188 (2020) 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.027>.
- [68] G.S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science*, Springer, New York, NY, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3438-6>.
- [69] P. Heitjans, J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. <https://doi.org/10.1007/3-540-30970-5>.
- [70] W.C. Hagel, A.U. Seybolt, Cation Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 1146. <https://doi.org/10.1149/1.2427973>.
- [71] L.C. Walters, R.E. Grace, Self Diffusion of <sup>51</sup>Cr in Single Crystals of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2331–2332. <https://doi.org/10.1063/1.1714484>.
- [72] K. Hoshino, N.L. Peterson, Cation Self-Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) c202–c203. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10572.x>.
- [73] J.-H. Park, W.E. King, S.J. Rothman, Cation Tracer Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.09 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 880–885. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04910.x>.
- [74] A.C.S. Sabioni, B. Lesage, A.M. Huntz, J.C. Pivin, C. Monty, Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I. Chromium diffusion in single crystals, *Philos. Mag. A.* 66 (1992) 333–350. <https://doi.org/10.1080/01418619208201560>.
- [75] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Millot, C. Monty, Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals, *Philos. Mag. A.* 66 (1992) 361–374. <https://doi.org/10.1080/01418619208201562>.
- [76] W.C. Hagel, Anion Diffusion in α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 70–75. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb11802.x>.

- [77] M.J. Graham, J.I. Eldrige, D.F. Mitchell, R.J. Hussey, Anion Transport in Growing Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales, *Mater. Sci. Forum.* 43 (1989) 207–242. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.43.207>.
- [78] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Millot, C. Monty, Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II. Oxygen diffusion in single crystals, *Philos. Mag. A.* 66 (1992) 351–360. <https://doi.org/10.1080/01418619208201561>.
- [79] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Diffusion of <sup>18</sup>O in massive Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales at 900°C and its relation to the oxidation kinetics of chromia forming alloys, *Oxid. Met.* 43 (1995) 581–596. <https://doi.org/10.1007/BF01046900>.
- [80] J. Vaari, Molecular dynamics simulations of vacancy diffusion in chromium(III) oxide, hematite, magnetite and chromite, *Solid State Ion.* 270 (2015) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.027>.
- [81] P. Cao, D. Wells, M.P. Short, Anisotropic ion diffusion in α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an atomistic simulation study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 13658–13663. <https://doi.org/10.1039/C7CP00838D>.
- [82] J. Wang, D. Shin, S. Shin, Comprehensive evaluation and parametric sensitivity of interatomic potential models for diffusion kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in molecular dynamics, *AIP Adv.* 9 (2019) 15123. <https://doi.org/10.1063/1.5078639>.
- [83] R.W. Grimes, D.J. Binks, A.B. Lidiard, The extent of zinc oxide solution in zinc chromate spinel, *Philos. Mag. A.* 72 (1995) 651–668. <https://doi.org/10.1080/01418619508243791>.
- [84] L.G. Harrison, Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides, *Trans Faraday Soc.* 57 (1961) 1191–1199. <https://doi.org/10.1039/TF9615701191>.
- [85] H. Falk-Windisch, P. Malmberg, M. Sattari, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, Determination of the oxide scale growth mechanism using <sup>18</sup>O-tracer experiments in combination with Transmission Electron Microscopy and nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry, *Mater. Charact.* 136 (2018) 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.12.001>.
- [86] K.P.R. Reddy, J.L. Smialek, A.R. Cooper, <sup>18</sup>O Tracer studies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale formation on NiCrAl alloys, *Oxid. Met.* 17 (1982) 429–449. <https://doi.org/10.1007/BF00742122>.
- [87] S.N. Basu, J.W. Halloran, Tracer isotope distribution in growing oxide scales, *Oxid. Met.* 27 (1987) 143–155. <https://doi.org/10.1007/BF00667055>.
- [88] J. Jedlinski, G. Borchardt, On the oxidation mechanism of alumina formers, *Oxid. Met.* 36 (1991) 317–337. <https://doi.org/10.1007/BF00662968>.
- [89] C. Poulain, A. Seyeux, S. Voyshnis, P. Marcus, Volatilization and Transport Mechanisms During Cr Oxidation at 300 °C Studied In Situ by ToF-SIMS, *Oxid. Met.* 88 (2017) 423–433. <https://doi.org/10.1007/s11085-017-9756-y>.
- [90] A.M. Huntz, S.C. Tsai, J. Balmain, K. Messaoudi, B. Lesage, C. Dolin, Atomic Transport in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales: Growth Mechanism and Effect of Yttrium, *Mater. Sci. Forum.* 251–254 (1997) 313–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.251-254.313>.
- [91] K.P. Lillerud, P. Kofstad, On High Temperature Oxidation of Chromium: I. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800°-1100°C, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2397–2410. <https://doi.org/10.1149/1.2129478>.

- [92] F. Czerwinski, On the use of the micromarker technique for studying the growth mechanism of thin oxide films, *Acta Mater.* 48 (2000) 721–733. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00396-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00396-1).
- [93] G. Hultquist, E. Hörnlund, Q. Dong, Platinum-induced oxidation of chromium in O<sub>2</sub> at 800 °C, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2697–2703. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00117-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00117-3).
- [94] Q. Dong, G. Hultquist, G.I. Sproule, M.J. Graham, Platinum-catalyzed high temperature oxidation of metals, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3348–3360. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.010>.
- [95] L. Latu-Romain, T. Roy, T. Perez, Y. Parsa, L. Aranda, R. Podor, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, Should Gold Marker or TEM-ASTAR Characterization Be Used to Determine Oxide Growth Direction?, *Oxid. Met.* 96 (2021) 201–211. <https://doi.org/10.1007/s11085-021-10042-x>.
- [96] L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, M. Ollivier, A. Galerie, Y. Wouters, Duplex *n*- and *p*-Type Chromia Grown on Pure Chromium: A Photoelectrochemical and Microscopic Study, *Oxid. Met.* 86 (2016) 497–509. <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9648-6>.
- [97] L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, A. Galerie, Y. Wouters, Towards the growth of stoichiometric chromia on pure chromium by the control of temperature and oxygen partial pressure, *Corros. Sci.* 126 (2017) 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.005>.
- [98] L. Latu-Romain, Y. Parsa, M. Ollivier, S. Mathieu, M. Vilasi, G. Renou, F. Robaut, Y. Wouters, About the control of semiconducting properties of chromia: investigation using photoelectrochemistry and orientation mapping in a TEM, *Mater. High Temp.* 35 (2018) 159–167. <https://doi.org/10.1080/09603409.2017.1389113>.
- [99] Y. Parsa, L. Latu-Romain, Y. Wouters, S. Mathieu, T. Perez, M. Vilasi, Effect of oxygen partial pressure on the semiconducting properties of thermally grown chromia on pure chromium, *Corros. Sci.* 141 (2018) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.038>.
- [100] J.A. Crawford, R.W. Vest, Electrical Conductivity of Single-Crystal Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2413–2418. <https://doi.org/10.1063/1.1702871>.
- [101] C.-S. Cheng, H. Gomi, H. Sakata, Electrical and Optical Properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Prepared by Chemical Vapour Deposition, *Phys. Status Solidi A.* 155 (1996) 417–425. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.2211550215>.
- [102] S. Henry, J. Mougín, Y. Wouters, J.-P. Petit, A. Galerie, Characterization of Chromia Scales Grown on Pure Chromium in Different Oxidizing Atmospheres, *Mater. High Temp.* 17 (2000) 231–234. <https://doi.org/10.1179/mht.2000.17.2.008>.
- [103] T. Ivanova, M. Surtchev, K. Gesheva, Characterization of CVD Chromium Oxide Thin Films, *Phys. Status Solidi A.* 184 (2001) 507–513. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200104\)184:2<507::AID-PSSA507>3.0.CO;2-O](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-396X(200104)184:2<507::AID-PSSA507>3.0.CO;2-O).
- [104] M. Tabbal, S. Kahwaji, T.C. Christidis, B. Nsouli, K. Zahraman, Pulsed laser deposition of nanostructured dichromium trioxide thin films, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1976–1984. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.08.010>.

- [105] M. Julkarnain, J. Hossain, K. Sharif, K. Khan, Temperature effect on the electrical properties of chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) thin films, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 13 (2011) 485–490.
- [106] J. Singh, V. Verma, R. Kumar, R. Kumar, Structural, optical and electrical characterization of epitaxial  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin film deposited by PLD, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 106406. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3543>.
- [107] P. Kofstad, T. Norby, *Defect and transport in crystalline solids*, (2007).
- [108] E.W.A. Young, J.H. Gerretsen, J.H.W. de Wit, The Oxygen Partial Pressure Dependence of the Defect Structure of Chromium(III)Oxide, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2257–2260. <https://doi.org/10.1149/1.2100862>.
- [109] M. Razeghi, *Fundamentals of Solid State Engineering*, 2nd ed., Springer, Boston, MA, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92168-6>.
- [110] Y. Wouters, A. Galerie, J.P. Petit, Photoelectrochemical Characterisation of Chromia Scales Thermally Grown on Various Metal Substrates, *Mater. Sci. Forum.* 595–598 (2008) 1181–1188. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.1181>.
- [111] A. Galerie, J.P. Petit, Y. Wouters, J. Mougin, A. Srisrual, P.Y. Hou, Water Vapour Effects on the Oxidation of Chromia-Forming Alloys, *Mater. Sci. Forum.* 696 (2011) 200–205. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.696.200>.
- [112] J.-P. Petit, R. Boichot, A. Loucif, A. Srisrual, Y. Wouters, Photoelectrochemistry of Oxidation Layers: A Novel Approach to Analyze Photocurrent Energy Spectra, *Oxid. Met.* 79 (2013) 349–359. <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9352-0>.
- [113] L. Latu-Romain, S. Mathieu, M. Vilasi, G. Renou, S. Coindeau, A. Galerie, Y. Wouters, The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy, *Oxid. Met.* 88 (2016) 481–493. <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9670-8>.
- [114] S. Guillou, C. Cabet, C. Desgranges, L. Marchetti, Y. Wouters, Influence of Hydrogen and Water Vapour on the Kinetics of Chromium Oxide Growth at High Temperature, *Oxid. Met.* 76 (2011) 193–214. <https://doi.org/10.1007/s11085-011-9246-6>.
- [115] Y. Madi, L. Latu-Romain, S. Mathieu, V. Parry, J.-P. Petit, M. Vilasi, Y. Wouters, Semiconducting properties of thermal scales grown on a chromia-forming alloy under controlled oxygen partial pressures, *Corros. Sci.* 87 (2014) 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.029>.
- [116] L. Latu-Romain, Y. Madi, S. Mathieu, F. Robaut, J.-P. Petit, Y. Wouters, Advanced STEM/EDX investigation on an oxide scale thermally grown on a high-chromium iron–nickel alloy under very low oxygen partial pressure, *Corros. Sci.* 101 (2015) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.021>.
- [117] X. Ledoux, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, P. Del-Gallo, M. Wagner, Oxide Growth Characterization During Short-Time Oxidation of a Commercially Available Chromia-Forming Alloy (HR-120) in Air at 1,050 °C, *Oxid. Met.* 80 (2013) 25–35. <https://doi.org/10.1007/s11085-013-9367-1>.
- [118] C. Greskovich, Deviation from Stoichiometry in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at High Oxygen Partial Pressures, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) C-111-C-112. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19712.x>.
- [119] K. Monma, H. Suto, H. Oikawa, Diffusion of Ni<sup>63</sup> and Cr<sup>51</sup> in Nickel-Chromium Alloys (On the Relation between High-Temperature Creep and Diffusion in Nickel Base Solid

- Solutions. I), J. Jpn. Inst. Met. 28 (1964) 188–192. [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.28.4\\_188](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.28.4_188).
- [120] T. Gheno, F. Jomard, C. Desgranges, L. Martinelli, Tracer diffusion of Cr in Ni and Ni-22Cr studied by SIMS, *Materialia*. 3 (2018) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.08.004>.
- [121] J. Čermák, Grain boundary self-diffusion of <sup>51</sup>Cr and <sup>59</sup>Fe in austenitic Ni-Fe-Cr alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 148 (1991) 279–287. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90830-G](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90830-G).
- [122] P. Moulin, A. Huntz, P. Lacombe, Influence du carbone sur la diffusion du chrome et du nickel en volume et dans les joints de grains de l’alliage Ni-Cr 80/20, *Acta Metall.* 27 (1979) 1431–1443. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90165-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90165-2).
- [123] T.-F. Chen, Y. Iijima, K. Hirano, K. Yamauchi, Diffusion of chromium in Nickel-Base Ni-Cr-Fe Alloys, *J. Nucl. Mater.* 169 (1989) 285–290. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90546-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90546-1).
- [124] T.-F. Chen, G.P. Tiwari, Y. Iijima, K. Yamauchi, Volume and Grain Boundary Diffusion of Chromium in Ni-Base Ni-Cr-Fe Alloys, *Mater. Trans.* 44 (2003) 40–46. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.40>.
- [125] S. Rajeshwari K., S. Sankaran, K.C. Hari Kumar, H. Rösner, M. Peterlechner, V.A. Esin, S. Divinski, G. Wilde, Grain boundary diffusion and grain boundary structures of a Ni-Cr-Fe alloy: Evidences for grain boundary phase transitions, *Acta Mater.* 195 (2020) 501–518. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.051>.
- [126] T. Gheno, F. Jomard, C. Desgranges, L. Martinelli, Grain boundary diffusion of chromium in polycrystalline nickel studied by SIMS, *Materialia*. 6 (2019) 100283. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100283>.
- [127] B. Million, J. Růžicková, J. Vřešťál, Diffusion in Fe-Ni-Cr alloys with an F.C.C. lattice, *Mater. Sci. Eng.* 72 (1985) 85–100. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90069-2).
- [128] D. Pruthi, M. Anand, R. Agarwala, Diffusion of chromium in Inconel-600, *J. Nucl. Mater.* 64 (1977) 206–210. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(77\)90026-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(77)90026-5).
- [129] J. Růžicková, B. Million, Self-diffusion of the components in the F.C.C. phase of binary solid solutions of the Fe-Ni-Cr system, *Mater. Sci. Eng.* 50 (1981) 59–64. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(81\)90086-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(81)90086-0).
- [130] C. Wagner, Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 369. <https://doi.org/10.1149/1.2779605>.
- [131] E. Schmucker, C. Petitjean, L. Martinelli, P.-J. Panteix, B. Lagha, M. Vilasi, Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys, *Corros. Sci.* 111 (2016) 467–473. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.024>.
- [132] L. Karmazin, Lattice parameter studies of structure changes of Ni-Cr alloys in the region of Ni<sub>2</sub>Cr, *Mater. Sci. Eng.* 54 (1982) 247–256. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(82\)90119-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(82)90119-7).
- [133] D. Monceau, D. Poquillon, Continuous Thermogravimetry Under Cyclic Conditions, *Oxid. Met.* 61 (2004) 143–163. <https://doi.org/10.1023/B:OXID.0000016281.25965.93>.
- [134] F.N. Rhines, A metallographic study of internal oxidation in the alpha solid solutions of copper, *Trans. Metall. Soc. AIME*. 137 (1940) 246–286.

- [135] E. Schmucker, Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires, Université de Lorraine, 2016.
- [136] A. Atkinson, M.L. O'Dwyer, R.I. Taylor,  $^{55}\text{Fe}$  diffusion in magnetite crystals at 500° C and its relevance to oxidation of iron, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2371–2379. <https://doi.org/10.1007/BF00541841>.
- [137] J.H. Lienhard IV, J.H. Lienhard V, *A Heat Transfert Textbook*, 5th ed., Phlogiston Press, Cambridge, MA, 2019. <http://ahtt.mit.edu>.
- [138] E.F. Rauch, M. Véron, Automated crystal orientation and phase mapping in TEM, *Mater. Charact.* 98 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.010>.
- [139] A. Valery, Microtexture characterization by Automated Crystal Orientation Mapping in TEM for the development of advanced technologies in microelectronics To cite this version : HAL Id : tel-01688218 Caractérisation de microtextures par la technique ACOM-TEM dans le , (2017).
- [140] G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J.L. Rouvière, E.F. Rauch, J.F. Martin, J.F. Colin, F. Bertin, C. Cayron, Confirmation of the Domino-Cascade Model by LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> Precession Electron Diffraction, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4515–4524. <https://doi.org/10.1021/cm201783z>.
- [141] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [142] W.W. Gärtner, Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors, *Phys. Rev.* 116 (1959) 84–87. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.84>.
- [143] M.A. Butler, Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 1914–1920. <https://doi.org/10.1063/1.323948>.
- [144] F.A. Stevie, *Secondary Ion Mass Spectrometry: Applications for Depth Profiling and Surface Characterization*, Momentum Press, New York, NY, 2016.
- [145] Brochure CAMECA IMS 7f, (n.d.).
- [146] CAMECA Web Page, CAMECA. (n.d.). <https://www.cameca.com/>.
- [147] J. Nguejio Nguimatsia, Processus diffusionnels à l'origine de l'évolution de la composition d'un alliage au cours de l'oxydation sélective en pointe de fissures intergranulaires. Application à la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP, Theses, Université Paris sciences et lettres, 2016. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01668572>.
- [148] S.M. Daiser, C. Scholze, J.L. Maul, The checkerboard technique: An essential progress in SIMS data acquisition and evaluation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 35 (1988) 544–549. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90328-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90328-X).
- [149] M. Verdier-Paoletti, Etude des conditions physique et chimique de l'altération hydrothermale dans les astéroïdes carbonés de type C, Theses, Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS ; Centre de recherches pétrographiques et géochimiques (Vandoeuvre-lès-Nancy, Meurthe-et-Moselle), 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01948886>.

- [150] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [151] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [152] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J.-B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D.R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M.A.L. Marques, A. Martin, C. Martins, H.P.C. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouillon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G.-M. Rignanese, A.H. Romero, M.M. Schmitt, M. Torrent, M.J. van Setten, B. Van Troeye, M.J. Verstraete, G. Zérah, J.W. Zwanziger, The ABINIT project: Impact, environment and recent developments, *Comput. Phys. Commun.* 248 (2020) 107042. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107042>.
- [153] A.H. Romero, D.C. Allan, B. Amadon, G. Antonius, T. Applencourt, L. Baguet, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, F. Bruneval, G. Brunin, D. Caliste, M. Côté, J. Denier, C. Dreyer, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D.R. Hamann, G. Hautier, F. Jollet, G. Jomard, A. Martin, H.P.C. Miranda, F. Naccarato, G. Petretto, N.A. Pike, V. Planes, S. Prokhorenko, T. Rangel, F. Ricci, G.-M. Rignanese, M. Royo, M. Stengel, M. Torrent, M.J. van Setten, B. Van Troeye, M.J. Verstraete, J. Wiktor, J.W. Zwanziger, X. Gonze, ABINIT: Overview and focus on selected capabilities, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 124102. <https://doi.org/10.1063/1.5144261>.
- [154] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045–1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [155] J. Nocedal, S.J. Wright, *Numerical Optimization*, 2nd ed., Springer, New York, NY, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-40065-5>.
- [156] J. Laflamme Janssen, Y. Gillet, S. Poncé, A. Martin, M. Torrent, X. Gonze, Precise effective masses from density functional perturbation theory, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 205147. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205147>.
- [157] F. Jollet, M. Torrent, N. Holzwarth, Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1246–1254. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.12.023>.
- [158] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, X. Gonze, Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure, *Comput. Mater. Sci.* 42 (2008) 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.07.020>.
- [159] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [160] The Materials Project, (n.d.). <https://materialsproject.org/>.
- [161] P. Hofmann, *Solid State Physics: An Introduction*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015.

- [162] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) R5467–R5470. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>.
- [163] B. Amadon, F. Jollet, M. Torrent, gamma and beta cerium: LDA+U calculations of ground-state parameters, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 155104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155104>.
- [164] S. Shi, A.L. Wysocki, K.D. Belashchenko, Magnetism of chromia from first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 104404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104404>.
- [165] C. Varvenne, F. Bruneval, M.-C. Marinica, E. Clouet, Point defect modeling in materials: Coupling *ab initio* and elasticity approaches, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 134102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134102>.
- [166] H.L. Alberts, J.C.A. Boeyens, The elastic constants and distance dependence of the magnetic interactions of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Magn. Magn. Mater.* 2 (1976) 327–333. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(76\)90044-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(76)90044-5).
- [167] R. Rurali, X. Cartoixà, Theory of Defects in One-Dimensional Systems: Application to Al-Catalyzed Si Nanowires, *Nano Lett.* 9 (2009) 975–979. <https://doi.org/10.1021/nl802847p>.
- [168] P.H. Fang, W.S. Brower, Dielectric Constant of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals, *Phys. Rev.* 129 (1963) 1561–1561. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.1561>.
- [169] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, Special quasirandom structures, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353–356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.353>.
- [170] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, A. Zunger, Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 9622–9649. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9622>.
- [171] A.V. Ponomareva, Y.N. Gornostyrev, I.A. Abrikosov, *Ab initio* calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic FCC Fe, *Phys. Rev. B.* 90 (2014) 14439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.014439>.
- [172] A. van de Walle, Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit, *Tools Comput. Thermodyn.* 33 (2009) 266–278. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.12.005>.
- [173] D. Caplan, A. Harvey, M. Cohen, Oxidation of chromium at 890°–1200°C, *Corros. Sci.* 3 (1963) 161–175. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(63\)80086-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(63)80086-4).
- [174] D. Mortimer, M.L. Post, The oxidation of Cr and an Fe-50% Cr alloy, *Corros. Sci.* 8 (1968) 499–512. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(68\)80005-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(68)80005-8).
- [175] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, A Preliminary Study of the Oxidation and Vapor Pressure of Chromium, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 402–406. <https://doi.org/10.1149/1.2779609>.
- [176] K. Taneichi, T. Narushima, Y. Iguchi, C. Ouchi, Oxidation or Nitridation Behavior of Pure Chromium and Chromium Alloys Containing 10 mass%Ni or Fe in Atmospheric Heating, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2540–2546. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.2540>.

- [177] O. Badr, S.D. Probert, Carbon-monoxide concentration in the Earth's atmosphere, *Appl. Energy*. 49 (1994) 99–143. [https://doi.org/10.1016/0306-2619\(94\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0306-2619(94)90035-3).
- [178] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, UK, 2004.
- [179] V. Randle, D. Horton, Grain growth phenomena in nickel, *Scr. Metall. Mater.* 31 (1994) 891–895. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90498-7](https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90498-7).
- [180] M. Iordache, S. Whang, Z. Jiao, Z. Wang, Grain growth kinetics in nanostructured nickel, *Nanostructured Mater.* 11 (1999) 1343–1349. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(00\)00427-X](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(00)00427-X).
- [181] L.Z. Zhou, J.T. Guo, Grain growth and kinetics for nanocrystalline NiAl, *Scr. Mater.* 40 (1998) 139–144. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00409-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00409-6).
- [182] G. Stechauner, E. Kozeschnik, Assessment of substitutional self-diffusion along short-circuit paths in Al, Fe and Ni, *Calphad.* 47 (2014) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.06.008>.
- [183] J. Sommer, C. Herzig, Direct determination of grain-boundary and dislocation self-diffusion coefficients in silver from experiments in type-C kinetics, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 2758–2766. <https://doi.org/10.1063/1.352328>.
- [184] S.P. Murarka, M.S. Anand, R.P. Agarwala, Diffusion of Chromium in Nickel, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1339–1341. <https://doi.org/10.1063/1.1713615>.
- [185] A.D. Le Claire, The analysis of grain boundary diffusion measurements, *Br. J. Appl. Phys.* 14 (1963) 351–356. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/14/6/317>.
- [186] J.H. Mathews, K.D. Fink, *Numeric Method Using Matlab*, 4th ed., Pearson prentice hall, Upper Saddle River, NJ, 2004.
- [187] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron microscopy and analysis*, 3rd ed., Taylor & Francis, London, 2001.
- [188] S. Hofmann, From depth resolution to depth resolution function: refinement of the concept for delta layers, single layers and multilayers, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 825–834. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199909\)27:9<825::AID-SIA638>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199909)27:9<825::AID-SIA638>3.0.CO;2-D).
- [189] M.W. Finnis, A.Y. Lozovoi, A. Alavi, The oxidation of NiAl: What can we learn from *ab initio* calculations?, *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 (2005) 167–207. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.101503.091652>.
- [190] S.T. Murphy, M.W.D. Cooper, R.W. Grimes, Point defects and non-stoichiometry in thoria, *Solid State Ion.* 267 (2014) 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.017>.
- [191] B.K. Medasani, M.L. Sushko, K.M. Rosso, D.K. Schreiber, S.M. Bruemmer, Temperature Dependence of Self-Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from First Principles, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 22139–22150. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03218>.
- [192] A.B. Kehoe, E. Arca, D.O. Scanlon, I.V. Shvets, G.W. Watson, Assessing the potential of Mg-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a novel *p*-type transparent conducting oxide, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 125501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/12/125501>.
- [193] E.E. Newnham, Y.M. De Haan, Refinement of the  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures, *Z. Für Krist.* 117 (1962) 235–237. <https://doi.org/10.1524/zkri.1962.117.16.235>.

- [194] S. Lany, Semiconductor thermochemistry in density functional calculations, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 245207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.245207>.
- [195] V. Stevanović, S. Lany, X. Zhang, A. Zunger, Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation: Fitted elemental-phase reference energies, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 115104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115104>.
- [196] A. Jain, G. Hautier, S.P. Ong, C.J. Moore, C.C. Fischer, K.A. Persson, G. Ceder, Formation enthalpies by mixing GGA and GGA+U calculations, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 45115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045115>.
- [197] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 195107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>.
- [198] J.R. Rumble, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 102nd ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2021. <https://hbcpc.chemnetbase.com/faces/contents/ContentsSearch.xhtml>.
- [199] J.J. Carey, M. Nolan, Influence of trivalent doping on point and Frenkel defect formation in bulk chromium (III) oxide, *Solid State Ion.* 307 (2017) 51–64. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.016>.
- [200] C.E. Cava, L.S. Roman, C. Persson, Effects of native defects on the structural and magnetic properties of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 45136. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045136>.
- [201] A.Y. Dobin, W. Duan, R.M. Wentzcovitch, Magnetostructural effects and phase transition in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under pressure, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 11997–12000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11997>.
- [202] E. Fawcett, Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 209–283. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.209>.
- [203] D.M. Barnett, The precise evaluation of derivatives of the anisotropic elastic Green's functions, *Phys. Status Solidi B.* 49 (1972) 741–748. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220490238>.
- [204] W. Cai, V.V. Bulatov, J. Chang, J. Li, S. Yip, Periodic image effects in dislocation modelling, *Philos. Mag.* 83 (2003) 539–567. <https://doi.org/10.1080/0141861021000051109>.
- [205] H.-P. Komsa, T.T. Rantala, A. Pasquarello, Finite-size supercell correction schemes for charged defect calculations, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 45112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.045112>.
- [206] T.R. Marrero, E.A. Mason, Gaseous Diffusion Coefficients, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1 (1972) 3–118. <https://doi.org/10.1063/1.3253094>.
- [207] P.J. Linstrom, W.G. Mallard, eds., *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2022. <https://doi.org/10.18434/T4D303>.