



HAL
open science

Oxydation à haute température d'alliages modèles Ni-25Cr, Influence des éléments mineurs Mn et Si sur les mécanismes de croissance des oxydes protecteurs

Thomas Perez

► **To cite this version:**

Thomas Perez. Oxydation à haute température d'alliages modèles Ni-25Cr, Influence des éléments mineurs Mn et Si sur les mécanismes de croissance des oxydes protecteurs. Matériaux. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0234 . tel-02553558

HAL Id: tel-02553558

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02553558>

Submitted on 24 Apr 2020

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



INSTITUT
JEAN LAMOUR

Collegium Sciences et Technologies
Ecole doctorale : C2MP

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : « Chimie des Matériaux »

Oxydation à haute température d'alliages modèles Ni-25Cr, Influence des éléments mineurs Mn et Si sur les mécanismes de croissance des oxydes protecteurs.

par **Thomas PEREZ**

Soutenue publiquement le 10 décembre 2019 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

Daniel MONCEAU

Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT

Laure MARTINELLI

Ingénieur de recherche HDR, CEA Saclay

Examineurs :

Laurence LATU-ROMAIN

Maitre de Conférences HDR, Université Grenoble Alpes

Jérôme FAVERGEON

Professeur, Université de Technologie de Compiègne

Dominique DALOZ

Professeur, Université de Lorraine

Directeurs de thèse :

Stéphane MATHIEU

Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse

Michel VILASI

Professeur, Université de Lorraine, Co-Directeur de thèse

Invité :

Yves WOUTERS

Professeur, Université Grenoble Alpes

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy et plus précisément dans le département 2 Chimie et Physique des solides et des Surfaces (CP2S) dans l'équipe 206 Surfaces et Interfaces : Réactivité Chimique des Matériaux. Je souhaite remercier tous les personnes ayant participé de près ou de loin à ces travaux.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse, Stéphane MATHIEU et Michel VILASI, pour avoir attisé ma curiosité dans le domaine de la corrosion haute température et pour tous ce qu'ils m'ont appris au cours de ces trois années. Ils m'ont transmis une rigueur scientifique et je les remercie pour ça. Leur grande disponibilité malgré des emplois du temps particulièrement chargés, les nombreuses conversations scientifiques et leur bonne humeur ont fait de cette thèse une aventure particulièrement épanouissante.

Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail. Je remercie Daniel MONCEAU et Laure MARTINELLI, les rapporteurs de ce manuscrit pour leur regard critique et l'intérêt porté sur ce travail. Je tiens à remercier Dominique DALOZ pour avoir présidé mon jury de soutenance et pour les précieux conseils qu'il m'a donnés. Je souhaite également remercier les examinateurs de ce travail Laurence LATU-ROMAIN et Jérôme FAVERGEON. Je remercie également Yves WOUTERS l'invité de ce jury pour toutes les questions particulièrement pertinentes qu'il a pu me poser lors de la soutenance mais également durant cette thèse.

Un grand merci aux Grenoblois, Laurence LATU-ROMAIN, Yves WOUTERS, Yohan PARSA et Thibault ROY du SIMAP pour l'accueil chaleureux, leur temps ainsi que leur bonne humeur lors de mes venues à Grenoble et pour la collaboration ayant permis de réaliser des mesures photoélectrochimiques.

Je remercie également Gilles RENOU du SIMAP de Grenoble pour les belles cartographies ASTAR qui ont pu être réalisées sur mes échantillons.

Je tiens également à remercier Renaud PODOR et Joseph LAUTRU de l'ICSM de Marcoule pour la réalisation des essais d'oxydation in-situ dans un MEB environnemental.

Merci à Sylvie MIGOT pour l'extraction des différentes lames minces étudiées dans ces travaux qui parfois s'avérait plus que complexe. Un grand merci à Jaafar GHANBAJA pour toutes les observations et analyses MET réalisées à l'IJL de ces travaux.

Je tiens à remercier Ghouti MEDJAHDI pour l'aide apportée pour la réalisation et l'analyse des DRX et sa bonne humeur.

Je souhaite remercier la cellule technique de l'équipe 206, Lionel ARANDA, Thierry SCHWEITZER, David BONINA et Pierre-Jean PANTEIX pour tous les précieux conseils et leur aide qui m'a été particulièrement utile et plus particulièrement Lionel pour ces nombreux

coups de main avec les thermobalances. Je remercie également tous les membres de l'équipe 206.

Un grand merci à Lionel, Jean, Mickaël, Romain, Vincent pour ces parties endiablées de Badminton les temps de midi.

à mes deux compères de bureau Vincent et Mickaël et à tous les doctorants, post doctorants et stagiaire qui sont passé dans l'équipe, Anas, Mostapha, Éric, Najat, Simon, Raphaël, Victor Romain, Florian, Mélissa, Mohammad et tant d'autres.

Un grand merci Hélène, à ma famille et mes proches qui mon soutenu dans les moments difficiles. Merci à vous tous !

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	5
I.1. Les réactions d'oxydation à haute température.....	6
I.1.1. Aspect thermodynamique	6
I.1.2. Les mécanismes d'oxydation	9
a. L'adsorption	9
b. Germination de l'oxyde.....	10
c. La diffusion dans la couche d'oxyde	10
I.1.3. Aspects cinétiques.....	13
I.1.4. Aspects mécaniques	14
a. Contraintes de croissance	15
b. Contraintes thermo-mécaniques	18
c. L'oxydation cyclique.....	19
I.2. Propriétés de la chromine.....	20
I.2.1. Etude de la semi-conductivité de la chromine	21
I.2.2. Sens de croissance des couches de chromine.....	23
a. Expériences avec marqueurs inertes	23
b. Marquage isotopique	24
c. Marqueurs in-situ.....	26
I.2.3. Détermination de la nature des défauts ponctuels majoritaires dans Cr ₂ O ₃	28
a. Par le sens de croissance et le type de semi-conductivité.....	28
b. Par l'évolution des propriétés physiques de Cr ₂ O ₃ en fonction de la pression partielle d'oxygène.....	29
I.2.4. Tracés des diagrammes de Brouwer	30
I.2.5. La diffusion dans la chromine.....	31
I.3. Les alliages base nickel chromino-formeurs.....	33
I.1.1. Les cinétiques d'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs.....	35
I.3.1. La diffusion dans l'alliage	37
I.4. Les éléments mineurs ayant un effet sur l'oxydation des alliages à base nickel chromino-formeurs.....	40
I.4.1. L'aluminium	40
I.4.2. Les éléments réactifs.....	42
I.4.3. Le titane	44

I.4.4. Le manganèse.....	46
I.4.5. Le silicium	47
Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales	66
II.1. Synthèse et caractérisation des alliages modèles.....	66
II.1.1. Synthèses des alliages.....	66
a. Fusion par induction	66
b. Les échantillons sous forme de pastilles	68
c. Echantillons sous forme de plaquette	70
d. Considérations thermodynamiques	72
II.2. Méthodes de caractérisation de la résistance à l'oxydation.....	75
II.2.1. Analyse thermogravimétrique	75
a. Prise en compte des oxydes volatils	76
b. Thermogravimétrie en présence de vapeur d'eau.....	76
c. Influence de l'état de surface des échantillons	77
d. Vérification de la reproductibilité	78
II.2.2. Essais d'oxydation de courte durée (5 min)	78
II.2.3. Oxydation cyclique.....	79
II.2.4. Oxydation en ampoule scellée	81
II.2.5. Marquage à l'or	82
II.2.6. Oxydation en four tubulaire.....	82
II.3. Techniques de caractérisation.....	83
II.3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	83
II.3.2. Caractérisation MEB et microanalyse	84
a. Préparation métallographique.....	84
b. Microsonde de Castaing	85
c. JEOL JSM-6010La	85
d. Phillips XL30 S-FEG	85
e. Zeiss GeminiSEM 500 FEG	86
f. Observation de l'oxydation <i>in-situ</i>	86
g. Analyses d'images.....	87
II.3.3. Caractérisation MET.....	87
a. ACCEL ARM Cold FEG 200F	88
b. ASTAR.....	89
II.3.4. Mesures par photoélectrochimie.....	90
a. Principe de la méthode	90

b. Mode opératoire	92
c. Traitement des résultats	93
Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn (avec x = 0; 0,5; 1 et 1,5%) : Essais d'oxydation <i>in-situ</i> en MEB environnemental	98
III.1. Prévisions thermodynamiques.....	98
III.2. Observations <i>in-situ</i>	100
III.2.1. Evolution de la morphologie de la surface en fonction du temps	101
III.2.2. Morphologie de la surface en fonction de la teneur en manganèse après une heure d'oxydation à 1050 °C.....	102
III.3. Caractérisation post-oxydation des échantillons oxydés sous 200 Pa d'oxygène.....	103
III.3.1. Observations globales.....	106
III.3.2. Analyses de composition à travers la couche d'oxyde.....	110
III.3.3. Analyse structurale des couches de spinelle	114
III.4. Discussion	117
III.4.1. Influence des conditions d'oxydation particulières imposées en MEB environnemental	117
III.4.2. Nature des oxydes formés aux premiers instants	119
III.4.3. Microstructure des couches formées en présence de manganèse.....	121
III.4.4. Composition des couches de spinelle	123
III.5. Conclusions	125
Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique).....	131
IV.1. Influence du manganèse sur l'oxydation d'un alliage Ni-25Cr à 1050 °C	131
IV.1.1. Caractérisations des oxydes après 100 h d'oxydation en thermobalance	131
a. Observations des surfaces post-oxydation.....	131
b. Identification des oxydes présents.....	132
c. Observations en coupe.....	133
d. Microstructure de la couche d'oxydes.....	135
IV.1.2. Analyses thermogravimétriques.....	137
a. Sous air sec	137
b. Oxydation sous air humide (7,3% de vapeur d'eau)	139
IV.1.3. Comportement en oxydation cyclique des alliages Ni-25Cr-xMn.....	141
IV.1.4. Exploitation des données thermogravimétriques	142
a. Détermination des k_p locaux	142
b. Détermination des constantes cinétiques sous air sec	143

c. Traitement des données obtenues sous air humide.....	146
d. Estimation des épaisseurs maximales des couches d'oxydes.....	147
IV.1.5. Discussion sur l'effet de la vapeur d'eau sur la volatilisation des oxydes formés sur les alliages Ni-25Cr-xMn (avec x compris entre 0 et 1,5% massique)	148
IV.1.6. Conclusion partielle	150
IV.2. Evolution du substrat métallique lors de l'oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn.....	151
IV.2.1. Profils de déchromisation.....	152
IV.2.2. Profils de concentration en manganèse	154
IV.2.3. Détermination des coefficients d'interdiffusion	155
IV.3. Influence du silicium sur le comportement en oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xSi (avec x compris entre 0,5 et 2% massique)	158
IV.3.1. Caractérisation des oxydes formés après 100 h d'oxydation.....	159
a. Nature des oxydes en présence	159
b. Observations en coupe	159
IV.3.2. Analyses thermogravimétriques.....	162
IV.3.3. Comportement en oxydation cyclique des alliages Ni-25Cr-xSi.....	164
IV.3.4. Exploitation des données thermogravimétriques	164
a. Détermination des k_p locaux	164
b. Détermination des constantes paraboliques k_p	165
IV.4. Etude de l'évolution microstructurale et compositionnelle du substrat métallique lors de l'oxydation des alliages contenant du silicium.....	166
IV.4.1. Profils de déchromisation.....	168
IV.4.2. Profil de concentration en silicium	169
IV.4.3. Détermination des coefficients d'interdiffusion dans l'alliage	170
IV.5. Influence combinée du manganèse et du silicium sur la résistance à l'oxydation des alliages Ni-25Cr	170
IV.5.1. Caractérisation des oxydes après 100 h d'oxydation	171
IV.5.2. Analyses thermogravimétriques.....	173
IV.5.3. Comportement en oxydation cyclique	174
IV.5.4. Exploitation des données thermogravimétriques	175
a. Détermination des k_p locaux	175
b. Détermination des constantes paraboliques d'oxydation	176
IV.6. Evolution des substrats métalliques des alliages contenant à la fois du manganèse et du silicium.....	177
IV.6.1. Profils de concentration à travers la section des échantillons Ni-Cr-Mn-Si	178
IV.6.2. Détermination des coefficients de diffusion dans l'alliage.....	181

IV.7. Discussion	182
IV.7.1. Effet des éléments mineurs sur les cinétiques d'oxydation	182
a. Effet du manganèse	184
b. Effet du silicium	186
IV.7.2. La diffusion des éléments dans les alliages modèles étudiés	189
IV.7.3. Comparaison de la résistance à l'oxydation	191
IV.8. Conclusions	192
Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.....	198
V.1. Nature de la semi-conductivité des couches d'oxydes formées à la surface des alliages Ni-25Cr-xMn-ySi	198
V.1.1. Caractérisation des alliages avant essais par diffraction X	198
V.1.2. Caractérisation photoélectrochimique de l'alliage Ni-25Cr	199
V.1.3. Caractérisation photoélectrochimique des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium	203
V.1.4. Caractérisation photoélectrochimique des alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse	206
V.1.5. Caractérisation photoélectrochimique du spinelle au manganèse	208
V.1.6. Les alliages contenant du manganèse et du silicium	211
V.2. Sens de croissance des couches d'oxydes	213
V.2.1. Résultats des essais de marquage à l'or	213
V.2.2. Marquage « interne »	216
V.3. Discussion	217
V.3.1. Sens de croissanc	217
I.1.1. Mesures photoélectrochimiques	220
V.3.2. Dopage des couches d'oxydes	221
V.3.3. Mécanismes d'oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn-ySi	224
a. Mécanisme d'oxydation du chrome pur	224
b. Mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr	224
c. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xSi	226
d. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xMn	227
d. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-0,5Mn-xSi	230
Conclusion générale et perspectives	235
Annexe 1 : Tableau récapitulatif des différents paramètres utilisés pour déterminer les coefficients de diffusion des espèces Cr, O, Mn et Ni dans Cr₂O₃ issus de la littérature.	239

Annexe 2 : Compilation de différentes valeurs de constante parabolique k_p issues de la littérature.....	241
Annexe 3 : Certificats d'analyse des matières premières.....	245
Annexe 4 : Diagrammes de phases réduits	250
Annexe 5 : Macro utilisée pour calculer l'activité de l'alliage modèle Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si grâce à la base de données TCNI8 du logiciel Thermocalc.....	252
Annexe 6 : Clichés haute résolution HAADF et ABF réalisés sur l'oxyde de chrome dans deux directions différentes.....	253
Annexe 7 : Script python utilise pour déterminer les k_p locaux des analyses thermogravimétriques réalisées	257
Annexe 8 : Nitruration des alliages Ni-25Cr-2Si et Ni-25Cr-0,5Mn-2Si....	259
Annexe 9 : Résultats photoélectrochimiques obtenus sur les alliages Ni-25Cr-1Si et Ni-25Cr-2Si oxydés 5 min sous air.	261
Annexe 10 : Résultats photoélectrochimiques obtenus sur les alliages Ni-25Cr-1Mn et Ni-25Cr-1,5Mn oxydés 5 min sous air.....	263

Introduction

Les alliages réfractaires à base de nickel sont parmi les plus utilisés à haute température en atmosphère oxydante lorsque des matériaux métalliques résistants en conditions sévères, qu'elles soient mécaniques ou liées à l'environnement, sont nécessaires. Selon leur composition, ces alliages sont généralement capables de développer des couches d'alumine ou de chromine qui les protègent de l'environnement oxydant sur le domaine de température de 700 à 1150 °C.

La tenue en service de ces alliages est un enjeu majeur tant du point de vue industriel, pour limiter les coûts et assurer la sécurité des installations, que dans le cadre d'une volonté de développement durable. Les secteurs de l'énergie et de la production de gaz réducteurs sont particulièrement sensibles à cette problématique d'amélioration de la durabilité des matériaux métalliques.

Force est de constater que la composition des nuances industrielles à base de nickel est aujourd'hui particulièrement complexe. On compte souvent jusqu'à une dizaine d'éléments d'addition à la base du matériau, ajoutés pour améliorer les propriétés qu'elles soient mécaniques ou chimiques. Même si des relations entre composition, microstructure et cinétique sont établies, l'évaluation du comportement en oxydation d'une nuance industrielle par le biais de l'expérience demeure systématique car le rôle des différentes additions et leur synergie éventuelle sont mal compris.

Aussi cette thèse a pour ambition d'affiner la compréhension des relations existant entre la composition, la microstructure et la réactivité chimique des matériaux métalliques en milieu oxydant et de contribuer ainsi à affiner le « design d'alliage » [1]. Ce travail s'est plus particulièrement focalisé sur l'effet des éléments manganèse et silicium très souvent présents dans les alliages chromino-formeurs à base de nickel en quantités mineures ($\approx 1\%$ massique).

Pour cela, ce travail propose d'élaborer différentes nuances d'alliages Ni-25Cr contenant des ajouts de 0,5 à 2% de manganèse ou de silicium simplifiés par rapport à ceux proposés aujourd'hui par l'industrie, d'en évaluer les vitesses d'oxydation, de les caractériser sur la

Introduction générale

base des techniques actuellement disponibles (EBSD, SEM-FIB, MET-HR) de façon à évaluer les mécanismes de croissance des couches d'oxyde et le rôle des éléments manganèse et silicium sur la tenue à l'oxydation de ces alliages.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres dont le contenu est brièvement présenté ci-après :

Le chapitre I, à caractère bibliographique, présente les notions thermodynamiques et cinétiques nécessaires à la compréhension des phénomènes d'oxydation à haute température. Une partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés de la chromine et aux méthodes utilisées pour identifier les défauts ponctuels à l'origine de leur croissance. La dernière partie développe le comportement des alliages à base de nickel chromino-formeurs et l'effet de quelques éléments mineurs.

Le chapitre II vise d'une part à présenter les alliages (composition, microstructure) qui ont été élaborés au laboratoire pour mener ce travail et les conditions d'oxydation choisies. Les principales techniques de caractérisation employées (MET-HR, photoélectrochimie) y sont également développées.

Le comportement aux temps courts des nuances synthétisées a été caractérisé *in-situ* au sein d'un microscope électronique à balayage à pression variable avec l'aide de R. Podor et de J. Lautre de l'ICSN de Marcoule. Les résultats de ces essais sont reportés au chapitre III.

Le chapitre IV est dédié à l'évaluation de l'influence des éléments Mn, Si, et de leur présence simultanée, sur les vitesses d'oxydation des alliages Ni-25Cr à 1050 °C et sur leur comportement en oxydation cyclique. La caractérisation des couches d'oxyde et des évolutions de composition dans les alliages après oxydation est également présentée, puis discutée au regard des données de la littérature.

Enfin le chapitre V présente les résultats des essais photoélectrochimiques, menés au laboratoire SIMAP avec l'aide de Y. Parsa, L. Latu-Romain et Y. Wouters, et de marquage des interfaces réalisés en vue de déterminer les mécanismes diffusionnels responsables de la croissance des couches d'oxyde à la surface des alliages Ni-25Cr à 1050 °C sous air.

Références :

[1] Desgranges, C. et Monceau, D. Oxydation sélective et interne - protection par design d'alliages, présentation CorroHT 2018.

Chapitre I : Etude bibliographique	5
I.1. Les réactions d'oxydation à haute température.....	6
I.1.1. Aspect thermodynamique	6
I.1.2. Les mécanismes d'oxydation	9
a. L'adsorption	9
b. Germination de l'oxyde.....	10
c. La diffusion dans la couche d'oxyde.....	10
I.1.3. Aspects cinétiques.....	13
I.1.4. Aspects mécaniques	14
a. Contraintes de croissance	15
b. Contraintes thermo-mécaniques	18
c. L'oxydation cyclique.....	19
I.2. Propriétés de la chromine.....	20
I.2.1. Etude de la semi-conductivité de la chromine	21
I.2.2. Sens de croissance des couches de chromine.....	23
a. Expériences avec marqueurs inertes.....	23
b. Marquage isotopique	24
c. Marqueurs in-situ.....	26
I.2.3. Détermination de la nature des défauts ponctuels majoritaires dans Cr ₂ O ₃	28
a. Par le sens de croissance et le type de semi-conductivité.....	28
b. Par l'évolution des propriétés physiques de Cr ₂ O ₃ en fonction de la pression partielle d'oxygène	29
I.2.4. Tracer des diagrammes de Brouwer.....	30
I.2.5. La diffusion dans la chromine.....	31
I.3. Les alliages base nickel chromino-formeurs.....	33
I.3.1. Les cinétiques d'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs.....	35
I.3.1. La diffusion dans l'alliage	37
I.4. Les éléments mineurs ayant un effet sur l'oxydation des alliages à base nickel chromino-formeurs.....	40
I.4.1. L'aluminium	40
I.4.2. Les éléments réactifs	42
I.4.3. Le titane	44
I.4.4. Le manganèse.....	46
I.4.5. Le silicium	47

Chapitre I : Etude bibliographique

La protection des matériaux métalliques vis-à-vis des agressions de l'environnement repose principalement sur l'édification d'une couche d'oxyde permettant de séparer l'alliage métallique du milieu agressif. Ainsi pour qu'un oxyde soit réputé protecteur à haute température, il doit être thermodynamiquement stable dans les conditions où il est employé, c'est-à-dire ne pas évoluer suite à une réaction chimique avec toute autre espèce présente.

En outre les propriétés suivantes sont également indispensables :

- ❖ L'oxyde doit former une couche compacte capable d'isoler le métal de l'atmosphère oxydante.
- ❖ La couche d'oxyde doit rester adhérente au substrat et ne pas se fissurer. En condition isotherme, cette caractéristique est étroitement liée au rapport de Pilling et Bedworth [1] définissant le rapport entre le volume molaire de l'oxyde et le volume du nombre de moles d'atomes métalliques de cet oxyde. En condition cyclique, les différences de coefficients de dilatation entre métal et oxyde seront particulièrement importantes.
- ❖ L'oxyde doit posséder un très faible écart à la stœchiométrie, c'est-à-dire une faible quantité de défauts ponctuels, de sorte que sa cinétique de croissance soit faible,
- ❖ La couche formée doit contenir le moins possible de défauts (macles, dislocations, joints de grains...) pouvant intervenir comme courts-circuits de diffusion et accélérer la vitesse de croissance de l'oxyde.

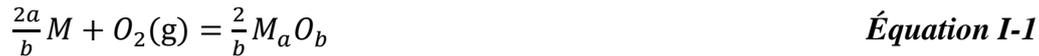
Dans ce contexte, la chromine Cr_2O_3 , l'alumine Al_2O_3 et la silice SiO_2 se démarquent particulièrement et sont à l'origine de la protection de la très grande majorité des matériaux métalliques à haute température. Les alliages métalliques correspondants sont alors dits « chromino-formeurs », « alumino-formeurs » et « silico-formeurs » respectivement.

Dans ce chapitre nous rappellerons d'une part les principes fondamentaux régissant les réactions d'oxydation, dont nous nous servirons tout au long de ce travail, et d'autre part l'état de l'art des travaux concernant l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs et les effets des éléments d'addition mineurs. De nombreux travaux ont été réalisés au cours du siècle dernier sur ces problématiques, la plupart en lien avec le développement d'applications industrielles et cette bibliographie ne saurait être exhaustive.

I.1. Les réactions d'oxydation à haute température

I.1.1. Aspect thermodynamique

Les réactions d'oxydation relèvent d'équilibres hétérogènes entre une ou plusieurs phases solides et une phase gazeuse contenant du dioxygène. La réaction d'oxydation d'un métal M avec une molécule de dioxygène peut être décrite selon l'Équation I-1.



A cet équilibre d'oxydo-réduction est associée la variation $\Delta_r G_T$ d'enthalpie libre de Gibbs (J/mol) à la température T.

$$\Delta_r G_T = \frac{2a}{b}\mu_{M_aO_b} - \left(\frac{2a}{b}\mu_{M_a} + \mu_{O_2}\right) \quad \text{Équation I-2}$$

où μ_i est relatif au potentiel chimique de l'espèce i .

$$\text{avec : } \mu_{i(T,p)} = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln a_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \quad \text{Équation I-3}$$

avec $\mu_{i(T)}^0$ le potentiel chimique de i sous la pression $P^\circ = 1$ atm. Il en découle que le potentiel chimique $\mu_{i(T,p)}$ de l'espèce i gazeuse dépend de sa pression partielle sous 1 atm.

$$\text{Il vient : } \Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} \times \frac{P_{O_2}}{P_T}} \quad \text{Équation I-4}$$

Avec $\Delta_r G_T^0$ l'enthalpie libre standard de la réaction (J/mol), R la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T la température en Kelvin, $a_{M_aO_b}$, a_M , $\frac{P_{O_2}}{P_T}$ respectivement l'activité de l'oxyde, du métal et du dioxygène.

A l'équilibre thermodynamique, défini par $\Delta_r G_T = 0$, la pression de dioxygène en équilibre entre un métal et son oxyde évolue en fonction de T de la manière suivante :

$$P_{O_2} = \frac{(a_{M_aO_b})^{2/b}}{(a_M)^{2a/b}} e^{\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}} \quad \text{Équation I-5}$$

L'évolution de l'enthalpie libre de formation de plusieurs oxydes, calculée pour une mole de dioxygène est donnée à la Figure I-1 a). En utilisant l'Équation I-5, et en considérant les métaux et les oxydes comme des corps purs dont l'activité est unitaire, la pression partielle d'équilibre des couples métal/oxyde peut être tracée en fonction de la température (Figure I-1 b).

Chapitre I : Etude bibliographique

La stabilité relative de différents couples métal/oxyde peut y être comparée. Plus l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation est située dans la partie basse de ce diagramme, plus ce métal sera réducteur et réciproquement plus l'oxyde correspondant sera stable dans ces conditions de température et de pression.

D'un point de vue thermodynamique, aucun des métaux présentés dans ces exemples n'est stable dans les conditions atmosphériques courantes (sous 0,2 atm O₂) et ces derniers vont inévitablement réagir avec O₂ pour former leur oxyde.

A titre indicatif nous citerons quelques valeurs de pression partielle d'équilibre de système métal-oxyde à l'étude dans ce travail à la température de 1050 °C : Ni/NiO de 2,1.10⁻¹⁰ atm ; Cr/Cr₂O₃ de 1,3.10⁻²¹ atm ; Mn/MnO de 2.10⁻²³ atm et Si/SiO₂ de 2,4.10⁻²⁷ atm.

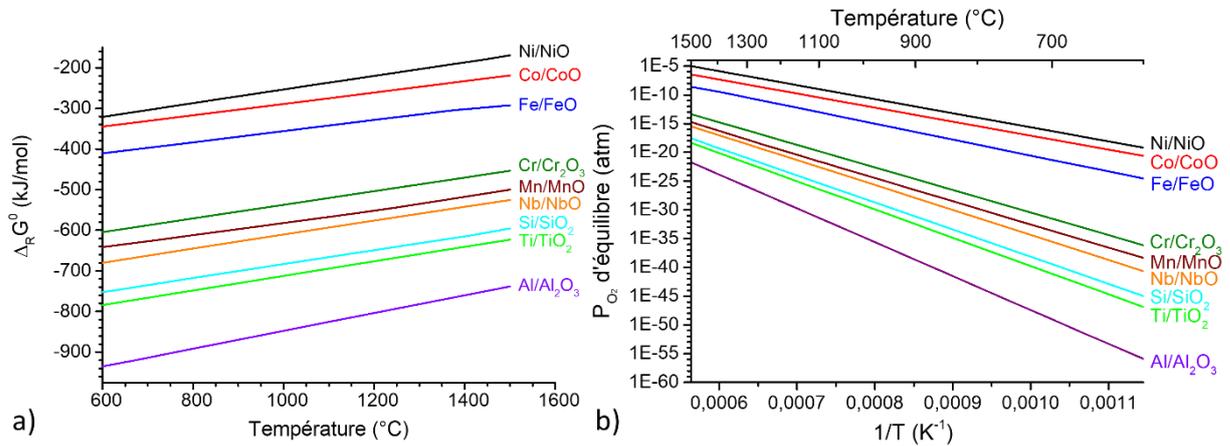
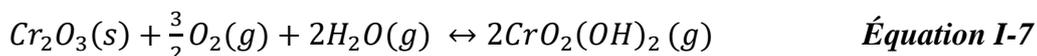


Figure I-1 : a) Evolution en fonction de la température de l'enthalpie libre standard de formation des oxydes pour différents couples métal/oxyde et b) Evolution en fonction de l'inverse de la température de la pression partielle d'équilibre pour différents couples métal/oxyde en fonction de la température. Données obtenues à partir de la base de données SGPS du logiciel Factsage [2].

Il est également important de discuter des propriétés thermodynamiques des oxydes qui sont rencontrés dans le cadre de ce travail. La thermodynamique prévoit en effet la mise en place d'équilibres entre la chromine et les espèces volatiles CrO₃ sous air sec et CrO₂(OH)₂ [3,4,5] sous air humide aux températures de l'étude (Équation I-6 et Équation I-7).



Chapitre I : Etude bibliographique

La présence de vapeur d'eau accentue le phénomène de volatilisation suite à la formation d'oxy-hydroxydes de chrome, thermodynamiquement plus stables que CrO_3 . Le phénomène de volatilisation de la chromine apparaît alors dès $600\text{ }^\circ\text{C}$ [6,7]. Les enthalpies libres de ces deux réactions ont été évaluées par différents auteurs [3,4,5,8]. Opila a répertorié l'ensemble des valeurs d'enthalpie libre disponibles pour ces réactions, comme celles présentes dans la base de données du logiciel Factsage et a discuté de leur fiabilité [5].

Bien que systématiquement positives aux températures d'intérêt (entre 500 et $1100\text{ }^\circ\text{C}$), les valeurs d'enthalpie libre de ces deux réactions sont faibles en valeur absolue de sorte que la pression partielle en CrO_3 ou $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ à l'équilibre est relativement élevée (Figure I-2). L'emploi des données du logiciel Factsage [2] pour CrO_3 et d'une optimisation récente pour $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ [9] permet de tracer la Figure I-2 où est présentée graphiquement l'évolution des pressions partielles pour ces espèces en équilibre avec la chromine en fonction de la température pour une pression partielle en dioxygène de $0,2\text{ atm}$ et une pression partielle en vapeur d'eau de $0,073\text{ atm}$ ($7,3\%$ d'humidité absolue).

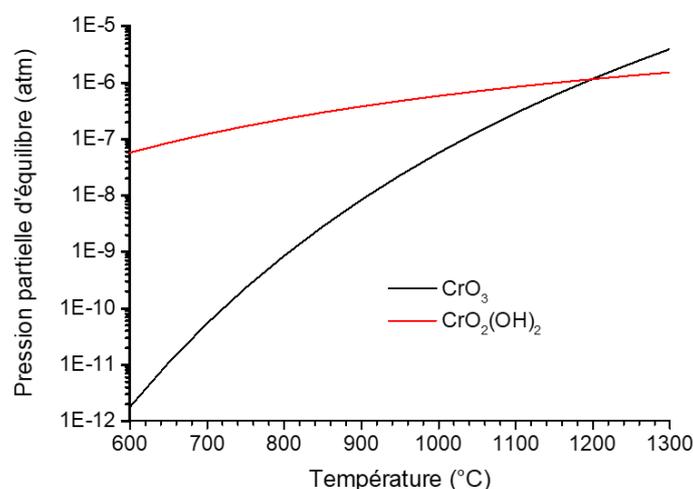


Figure I-2 : Pression partielle de CrO_3 et $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ à l'équilibre avec Cr_2O_3 en fonction de la température pour une pression partielle de dioxygène de $0,2\text{ atm}$ et une pression partielle de vapeur d'eau de $0,0738\text{ atm}$ (Données obtenues à partir du logiciel Factsage [2]).

Aussi, ces réactions deviennent significatives sous air sec à partir de 1000 à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ et à partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ sous air humide en système ouvert où l'atmosphère est sans cesse renouvelée.

La volatilisation est par ailleurs favorisée par une forte pression partielle de dioxygène mais pourra être négligée dans les atmosphères appauvries en ce dernier.

I.1.2. Les mécanismes d'oxydation

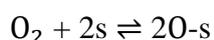
Si l'approche thermodynamique permet de déterminer les oxydes susceptibles de se former ainsi que les équilibres mis en jeu lors de l'oxydation d'un matériau métallique, cette approche ne permet pas de déterminer la qualité de la protection apportée au substrat métallique par la couche d'oxyde ni la vitesse à laquelle s'établit cette protection. Une succession d'étapes, dont certaines se révèlent cinétiquement limitantes, conduit à l'édification des couches protectrices. Elles sont brièvement rappelées ci-dessous.

a. L'adsorption

L'adsorption est la première étape de l'oxydation. En fonction de l'intensité de l'interaction entre l'espèce gazeuse (l'oxydant) et la surface du matériau, il est possible de différencier deux types d'interactions : la physisorption et la chimisorption [10].

La physisorption fait intervenir des forces de Van der Waals associées à des énergies de liaisons inférieures à 20 kJ.mol^{-1} , cette adsorption est dite non-dissociative. C'est un processus réversible ayant lieu à basse température et qui dépend peu de la nature chimique du substrat. Ce type d'interaction autorise la formation de plusieurs couches adsorbées.

La chimisorption est une réaction chimique entre l'espèce adsorbée et la surface. Avec une énergie de liaison en général supérieure à 40 kJ.mol^{-1} , la chimisorption est souvent dissociative. Dans ce cas, l'espèce adsorbée est chimiquement liée avec la surface. Cette interaction étant exothermique, elle est réversible à haute température, mais pas à basse température. Contrairement à la physisorption, ce processus dépend de la nature chimique du substrat. Une fois la molécule oxydante adsorbée, celle-ci est disponible pour réagir avec le substrat. Ainsi la chimisorption sur un site s (Équation I-8) constitue la première étape nécessaire aux réactions d'oxydation.



Équation I-8

b. Germination de l'oxyde

Les molécules chimisorbées réagissent avec le substrat pour former les premiers germes d'oxydes sur la surface. S'en suit une croissance latérale des germes pour former une couche continue d'oxyde. Ce phénomène est bien illustré dans le cas du cuivre se recouvrant de Cu_2O . Gronlund et Oudar [11] ont réalisé l'oxydation du cuivre sous basse pression d'oxygène (entre 0,33 Pa et 2 Pa) dans un microscope optique équipé de résistances chauffantes permettant l'observation *in-situ* de la surface de l'échantillon [12]. Les observations sont illustrées par un diagramme pression-temps (Figure I-3) où trois domaines sont identifiés. Aux temps courts et pour de basses pressions d'oxygène, le domaine est dit d'incubation et correspond à une surface qui reste totalement brillante sans trace d'oxyde. En augmentant le temps et la pression d'oxygène, le domaine de germination apparaît. Des germes d'oxyde sont observables et croissent latéralement dans le temps. Finalement en augmentant encore la pression et le temps, la croissance latérale des germes d'oxydes conduit à l'établissement d'une couche d'oxyde continue.

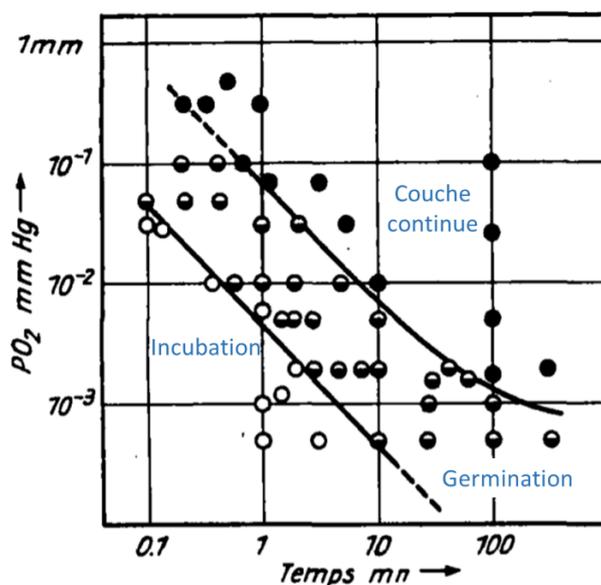


Figure I-3 : Diagramme pression-temps représentant la période de germination de l'oxyde de cuivre à 550 °C [11].

c. La diffusion dans la couche d'oxyde

Une fois la couche d'oxyde formée, l'étape suivante consiste en la diffusion des espèces en phase solide à travers la couche d'oxyde. La diffusion constitue dans la grande majorité des cas l'étape limitante du processus d'oxydation à haute température, notamment lorsqu'un

Chapitre I : Etude bibliographique

oxyde protecteur se développe à la surface de la pièce métallique. C'est la lenteur de ce processus qui assurera leur protection vis-à-vis de l'environnement à haute température. La diffusion s'opère alors à travers le réseau cristallin de l'oxyde par l'intermédiaire des défauts 1D (défauts ponctuels), 2D (dislocations, joints de grains) et 3D (pores, phases).

Dans les structures cristallisées, les espèces mobiles sont principalement les défauts ponctuels. La Figure I-4 présente les différents types de défauts ponctuels intrinsèquement présents dans un oxyde de type MO. Les défauts ponctuels possibles sont les lacunes métalliques, les lacunes d'oxygène, les atomes de métal interstitiels et les atomes d'oxygène interstitiels.

Pour définir, ces défauts, la notation de Kröger et Vink [13] est communément utilisée. Cette notation est brièvement rappelée ici. Une lacune d'oxygène sera notée $V_O^{\bullet\bullet}$, ce défaut est chargé deux fois positivement (représenté par deux points), en effet un atome d'oxygène du réseau est chargé deux fois négativement O^{2-} donc si ce site est inoccupé, il sera de manière relative chargé positivement suite à la perte des électrons de l'oxygène. Le même raisonnement est appliqué pour les autres défauts ce qui conduit aux notations suivantes : une lacune métallique s'écrit V_M'' , un atome métallique en site interstitiel $M_i^{\bullet\bullet}$ et un atome d'oxygène en site interstitiel O_i'' .

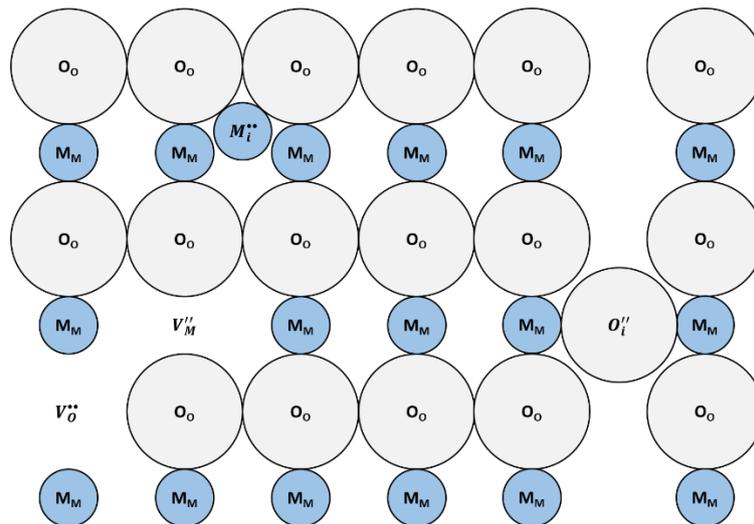


Figure I-4 : Défauts ponctuels présents dans un oxyde de type MO.

Chapitre I : Etude bibliographique

Pour respecter l'électroneutralité du système, ces défauts sont nécessairement présents par paire. L'association d'une lacune métallique et d'une lacune d'oxygène est appelée paire de défauts de Schottky (Figure I-5 a). Lorsqu'un atome passe d'un site « normal » à un site interstitiel, il y a formation d'une lacune, l'association de ces deux défauts (lacune et atome interstitiel) est appelée défaut de Frenkel. La Figure I-5 b) représente un défaut de Frenkel cationique (une lacune métallique et un atome métallique interstitiel).

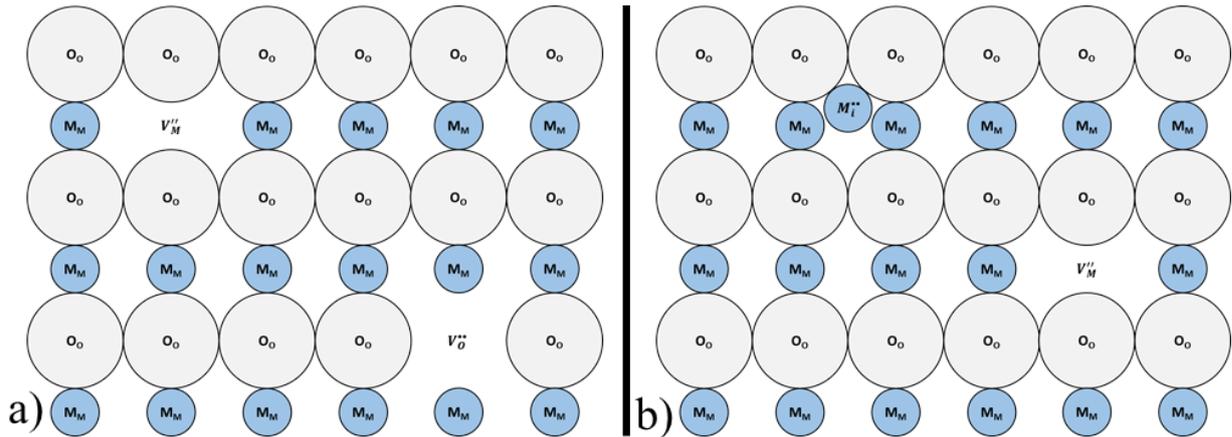


Figure I-5 : a) Paire de défauts de Schottky et b) Paire de défaut de Frenkel cationique dans un oxyde de stœchiométrie MO

L'écart à la stœchiométrie δ (fraction molaire en défauts sur les sous-réseaux cationique et anionique) qu'accepte l'oxyde considéré traduit la concentration en défaut. La vitesse de croissance de la couche d'oxyde est alors dépendante d'une part de la concentration volumique (C_j) en défauts dans l'oxyde et d'autre part de leur mobilité (U_x) comme le reflètent les équations décrivant le flux de matière sous l'effet d'un gradient électrochimique

$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x}\right)$ [14] :

$$J_j = -\frac{C_j D_j}{RT} \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x} \quad \text{Équation I-9}$$

avec D_j le coefficient de diffusion de l'espèce j de charge z tel que :

$$D_j = U_j \frac{RT}{zF} \quad \text{Équation I-10}$$

I.1.3. Aspects cinétiques

Le moteur de ces phénomènes de transport repose ainsi sur les gradients de potentiels chimiques ou électrochimiques qui s'établissent entre l'interface métal-oxyde et l'interface oxyde-environnement. Le potentiel chimique de l'oxygène étant directement lié à la pression partielle en dioxygène selon l'Équation I-11, il est courant de parler du gradient de P_{O_2} pour exprimer le gradient de potentiel chimique à l'origine de la croissance des oxydes.

$$\mu_O = \mu_O^0 + RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{référence}} \right) \quad \text{Équation I-11}$$

Avec μ_O , le potentiel chimique de l'oxygène, μ_O^0 le potentiel chimique de l'oxygène à l'état pur à l'état de référence (souvent choisi à 1 atm), R la constante des gaz parfaits, T la température, $P_{référence}$ la pression de référence (1 atm) et P_{O_2} la pression partielle de dioxygène.

Dans la situation décrite ci-dessus, où la diffusion des défauts ponctuels est à l'origine de la croissance des couches d'oxyde, la vitesse d'oxydation d'une pièce suit une loi dite « parabolique ». En effet la distance à parcourir s'accroissant avec le temps, la vitesse d'oxydation décroît à mesure de l'épaississement de la couche d'oxyde telle que :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{pe}}{2x} \quad \text{Équation I-12}$$

avec x l'épaisseur de la couche d'oxyde et k_{pe} la constante parabolique exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Si la prise de masse, plus commode à suivre expérimentalement de manière continue que la variation d'épaisseur de l'oxyde, est choisie pour décrire l'avancement de la réaction, la constante parabolique sera notée k_p et aura pour unité des $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est d'usage d'utiliser ces valeurs de constantes paraboliques k_p pour comparer la vitesse de croissance des oxydes protecteurs à la surface des alliages métalliques. Hindam et Whittle ont parmi les premiers rassemblés les données expérimentales permettant de construire la Figure I-6 où sont représentés les domaines où se situent les constantes paraboliques mesurées pour les alliages chromino-, alumino- [15] et silico-formeurs [16].

La Figure I-6 montre que la constante parabolique associée à la silice présente les constantes les plus faibles. Au regard de ces résultats, il serait logique de vouloir utiliser uniquement des matériaux dits silico-formeurs mais l'addition de silicium, comme d'aluminium n'est pas toujours compatible avec les propriétés mécaniques exigées ou la ductilité nécessaire à la mise en forme des matériaux. On remarquera dès lors l'étendue du domaine où se situent les constantes paraboliques répertoriées pour les alliages chromino-formeurs. En effet, selon la température, ces constantes peuvent différer de 2 à 3 ordres de grandeur. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons principalement à la chromine.

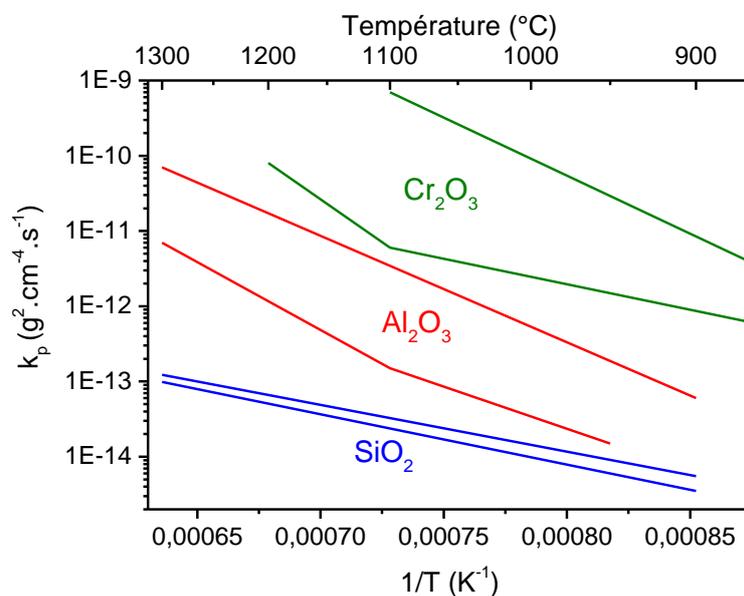


Figure I-6 : Domaines des constantes paraboliques k_p des différents oxydes protecteurs en fonction de l'inverse de la température d'après Hindam et Whittle [15] et Deal et Grove [16].

I.1.4. Aspects mécaniques

La compatibilité des propriétés mécaniques entre alliage et couche protectrice n'est que dans de rares cas favorable. Il s'ensuit le développement de contraintes dans l'alliage et dans l'oxyde lors de la croissance et lors des cyclages thermiques imposés aux pièces ; ce qui peut générer des fissures et/ou un écaillage de la couche et considérablement diminuer la durée de vie des pièces.

Chapitre I : Etude bibliographique

Pour estimer ces contraintes, les données du Tableau I-1, où le module d'Young, le coefficient de Poisson ainsi que le coefficient de dilatation thermique de différents métaux et oxydes à température ambiante sont reportés, seront utilisées.

Tableau I-1 : Modules d'Young, coefficients de Poisson et coefficients de dilatation thermique de différents métaux et oxydes à T_{amb} .

Composés	Module d'Young E (GPa)	Coefficient de Poisson ν	Coefficient de dilatation thermique $\alpha \times 10^6$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Al ₂ O ₃ [17]	419	0,24	8,1
Cr ₂ O ₃ [17]	283	0,29	8,5
NiO [17]	191	0,31	17,1
SiO ₂ (amorphe) [17]	85,6	0,07	0,54
Haynes 230 [18]	209	0,33	16,1
Ni [17]	210	0,31	18,6
Si [19]	165	0,42	6,2
Cr [20]	160	0,21	6,5
Al [21]	75,2	0,345	23,5

a. Contraintes de croissance

La transformation du métal en oxyde s'accompagne d'un changement de volume molaire qui peut entraîner la formation de contraintes dans la couche d'oxyde. Ce changement de volume est illustré par le rapport de Pilling et Bedworth [1] (Équation I-13).

$$\text{Rapport Pilling-Bedworth} = \frac{V_{Ox}}{y \times V_M} \quad \text{Équation I-13}$$

Avec V_{Ox} et V_M respectivement le volume molaire de l'oxyde et du métal et y le nombre d'atome métallique dans l'unité formulaire de l'oxyde M_yO_z . Le Tableau I-2 présente différentes valeurs de rapport de Pilling et Bedworth.

Tableau I-2 : Rapport de Pilling et Bedworth de différent couple métal/oxyde

Rapport Pilling-Bedworth [1]					
Al/Al ₂ O ₃	Cr/Cr ₂ O ₃	Mn/MnO	Ni/NiO	Si/SiO ₂ cristobalite	Si/SiO ₂ amorphe
1,28	2	1,83	1,25	2,13	2,27

Lorsque ce rapport est inférieur à 1, la couche d'oxyde prend moins de place que le métal, il en résulte des contraintes de traction dans la couche d'oxyde et/ou un recouvrement partiel de la surface du métal et donc un oxyde qui n'est pas protecteur. Et inversement, lorsque le rapport de Pilling et Bedworth est supérieur à 1, l'oxyde prend plus de place que le métal ce qui provoque des contraintes de compression pouvant entraîner la fissuration voire la desquamation de la couche d'oxyde. Pour une couverture maximale de la couche d'oxyde et des contraintes de compression peu élevées, le rapport optimal se situe entre 1 et 1,5.

L'Équation I-14 permet d'estimer les contraintes de compression résultant de la croissance interne d'une couche d'oxyde.

$$\sigma_{croissance} = \frac{-E_{Ox}}{1-\nu_{Ox}} \times \left(\left(\frac{\nu_{Ox}}{y \times V_m} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad \text{Équation I-14}$$

avec E_{Ox} et ν_{Ox} , respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson.

La Figure I-7 présente les contraintes de croissance dues à la formation à l'interface interne de l'oxyde sur son métal, calculées à l'aide de l'Équation I-14 et des données du Tableau I-1.

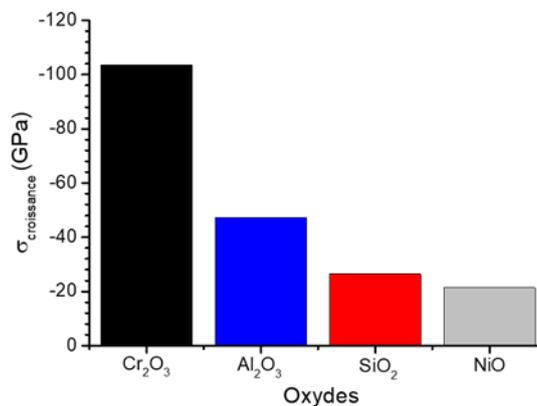


Figure I-7 : Contraintes de croissance calculées à partir de l'Équation I-14 pour différents oxydes.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce calcul met en évidence une intensité de contraintes très importante quel que soit l'oxyde développé à la surface du métal correspondant ; elle apparaît particulièrement élevée dans le cas du système Cr/Cr₂O₃.

Goedjen *et al.* [22] ont déterminé expérimentalement les contraintes de croissance liées à la formation de chromine sur un substrat de chrome pur par mesure des microdéformations par diffraction des rayons X. Pour une température de 940 °C sous O₂, les contraintes de compression sont évaluées à -0,353 GPa. Mougin *et al.* [23] ont obtenu des contraintes de compression de -2,6 GPa pour le même système à 750 °C sous 150 mbar de dioxygène par spectroscopie Raman. Le Tableau I-3 regroupe quelques valeurs de contraintes de croissance extraites de la littérature sur les systèmes Cr/Cr₂O₃ ou Ni-30Cr/Cr₂O₃.

Tableau I-3 : Contraintes de croissance mesurées expérimentalement dans la chromine.

Référence	Système	Conditions	Technique de mesure	Contrainte (GPa)
Goedjen <i>et al.</i> [22]	Cr/Cr ₂ O ₃	940 °C ; O ₂	DRX	-0,35
Zhu <i>et al.</i> [24]	Ni-30Cr/Cr ₂ O ₃	1000 °C		-0,48 à -1,70
Mougin <i>et al.</i> [23]	Cr/Cr ₂ O ₃	750 °C ; 150mbar O ₂	Raman	-2,6
Birnie <i>et al.</i> [25]	Cr/Cr ₂ O ₃	800 °C ; O ₂		-1,68
Kemdehoundja <i>et al.</i> [26]	Ni-30Cr/Cr ₂ O ₃	900 °C ; Air		-2,9

Ces valeurs sont très faibles en comparaison aux valeurs estimées avec l'Équation I-14, ce qui montre la limitation de cette relation. En effet l'hypothèse à l'origine de cette équation repose sur une croissance à l'interface interne du système métal-oxyde, ce qui n'est pas valable dans tous les cas de figures comme nous le verrons par la suite.

D'autres modèles existent, notamment celui de Srolovitz et Ramanarayanan [27], qui suppose une croissance de l'oxyde externe mais aussi partiellement interne au niveau des joints de

grains. Cette croissance interne aux joints de grains conduit à la formation de contraintes de compression pouvant être exprimées à l'aide de l'Équation I-15.

$$\sigma_{Ox} = \frac{4G_{Ox} \times d_i}{2\delta \times (1-\nu_{Ox})} \quad [27] \quad \text{Équation I-15}$$

Avec G_{Ox} le module de cisaillement de l'oxyde, d_i l'épaisseur d'oxyde se formant aux joints de grains, δ la taille de grains de la couche d'oxyde et ν_{Ox} le coefficient de Poisson de l'oxyde.

En considérant une couche de chromine d'une dizaine de micromètres dont la taille de grains est de l'ordre du micromètre, que la croissance interne de l'oxyde via les joints de grains soit de l'ordre de 0,1% de la croissance totale (en épaisseur), le calcul de la contrainte de compression à partir de cette équation conduit à une valeur de l'ordre de 3 GPa qui corrobore assez bien les mesures expérimentales.

b. Contraintes thermo-mécaniques

Les pièces métalliques utilisées à haute température sont fréquemment sollicitées en cyclage thermique. Lors de ces cyclages des contraintes élevées peuvent être générées dans les couches d'oxyde, dans le métal et à l'interface métal-oxyde suite à des différences importantes de coefficient de dilatation. Ces contraintes peuvent conduire à la desquamation de la couche d'oxyde.

L'Équation I-16 permet de déterminer les contraintes formées suite au refroidissement :

$$\sigma_{Thermique} = \frac{-E_{Ox} \times \Delta T \times (\alpha_M - \alpha_{Ox})}{[(E_{Ox}/E_M)(X_{Ox}/X_M)](1-\nu_M) + (1-\nu_{Ox})} \quad \text{Équation I-16}$$

Avec E_{Ox} et E_M , respectivement les modules d'Young de l'oxyde et du métal, α_{Ox} et α_M , respectivement les coefficients de dilatation thermiques de l'oxyde et du métal, X_{Ox} et X_M , respectivement les épaisseurs de l'oxyde et du métal et ν_{Ox} et ν_M , respectivement le coefficient de Poisson de l'oxyde et du métal.

La Figure I-8 représente les contraintes thermiques formées lors du refroidissement de différents oxydes sur un même substrat métalliques (Haynes 230) calculées grâce à l'Équation I-16 et aux données du Tableau I-1.

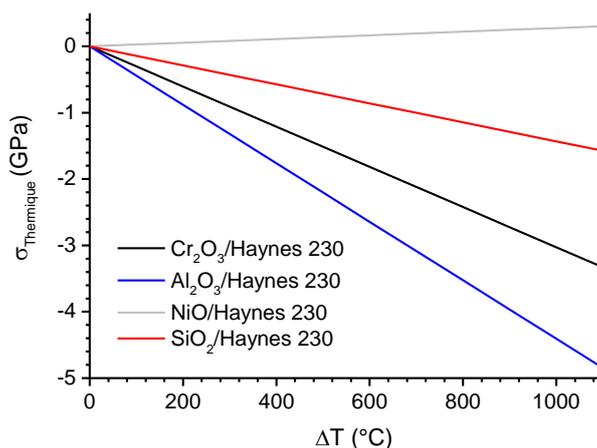


Figure I-8 : Représentation des contraintes en fonction de la différence de température pour un système Haynes 230/oxyde d'épaisseur 1 µm porté à la température de 1200 °C.

Comme l'oxyde de nickel possède un coefficient de dilatation plus élevé que celui de l'alliage, la couche d'oxyde développera des contraintes de traction tandis que pour tous les autres oxydes, les contraintes de refroidissement sont des contraintes de compression. Pour la chromine, l'ordre de grandeur des contraintes thermo-mécaniques est du même ordre de grandeur que les contraintes de croissance.

c. L'oxydation cyclique

Afin d'évaluer l'importance des contraintes de croissance et des contraintes thermo-mécaniques sur la résistance à l'oxydation d'un alliage, il est intéressant d'évaluer son comportement lors de cycles thermiques entre la température ambiante et la température de l'essai. Les tests d'homologation des aubes de turbines aéronautiques sont d'ailleurs généralement cycliques (validation pour 1000 cycles d'une heure à 1100 °C, 10 min à T_{amb}).

Poquillon et Monceau [28] ont proposé de classer les alliages dans une représentation $p-k_p$ où p traduit la probabilité d'écaillage (obtenue par analyse d'image de la surface de l'échantillon entre deux cycles ou en ajustant un modèle sur les courbes de prise de masse en fonction du nombre de cycles). En traçant le terme p représentant la probabilité d'écaillage de la couche d'oxyde en fonction du terme k_p représentatif de la vitesse d'oxydation en condition isotherme, il est possible de tracer une carte de performance (Figure I-9).

Dans ce type de représentation, les alliages placés proches du coin supérieur droit sont les alliages résistant le mieux au phénomène d'oxydation en conditions isotherme et cyclique.

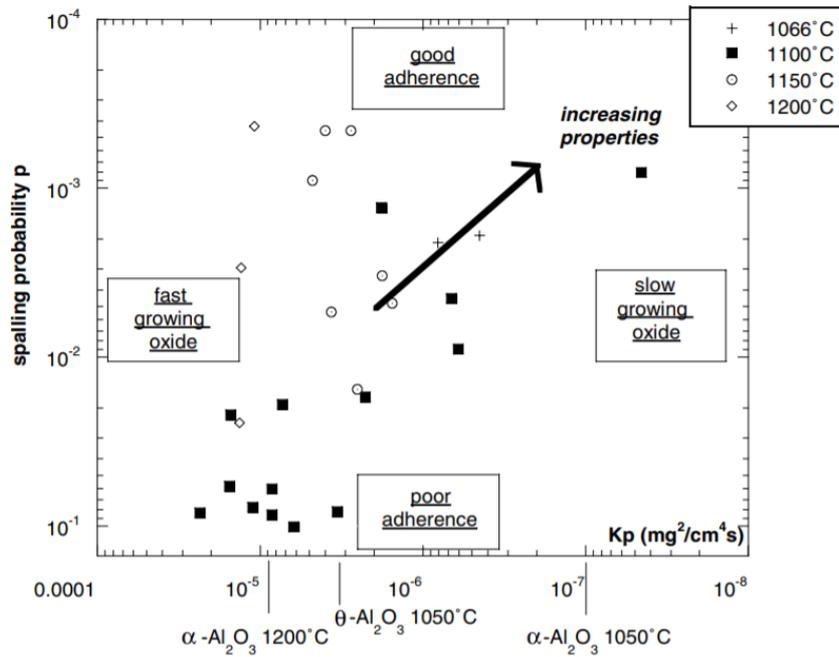


Figure I-9 : Représentation $p-k_p$ de différents alliages alumino-formeurs [28].

I.2. Propriétés de la chromine

La chromine Cr_2O_3 cristallise, comme l'alumine, dans une structure de type corindon (structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}ch$ [29]).

La littérature rapporte que cet oxyde semi-conducteur admet un écart à la stœchiométrie δ de $4 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-5}$ à 1100°C pour l'oxyde $\text{Cr}_{2-\delta}\text{O}_3$ déficitaire en chrome sous des pressions en dioxygène situées entre 10^{-4} et 10^{-1} atm [30]. Matsui et Naito mentionnent un écart à la stœchiométrie de $\text{Cr}_2\text{O}_{3-\delta}$ déficitaire en oxygène pouvant aller jusqu'à $5 \cdot 10^{-3}$ sous des pressions en oxygène de l'ordre de 10^{-14} atm entre 900 et 1045°C [31]. Aussi, dans l'oxyde de chrome Cr_2O_3 sans impureté, les défauts ponctuels intrinsèques sont les lacunes d'oxygène $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, les lacunes métalliques $V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}$, les atomes de chrome interstitiels $\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ et les atomes d'oxygène interstitiels $O_i^{\bullet\bullet}$.

I.2.1. Etude de la semi-conductivité de la chromine

Cr_2O_3 est un oxyde semi-conducteur possédant une bande interdite comprise entre 2,8 et 3,5 eV [32,33,34,35] qui dépend de la méthode de synthèse et des techniques utilisées pour déterminer cette bande interdite.

De nombreuses études ont en effet cherché à déterminer le type de semi-conductivité de la chromine car la connaissance de la semi-conductivité peut permettre de mieux caractériser les défauts majoritaires à l'origine de la croissance de la chromine. Le type de semi-conductivité peut être déterminée par le biais de mesures de la conductivité électrique [36,37,38,39], du coefficient Seebeck [40,41] ou encore selon la variation de la constante parabolique d'oxydation en fonction la pression partielle de dioxygène [94].

Les études rapportent que la chromine [36,38] est un semi-conducteur intrinsèque au-dessus d'environ 1000 °C et de type p pour des températures inférieures à 1000 °C [39,42]. Toutefois ces auteurs font part de la difficulté à déterminer ces propriétés car des impuretés (défauts extrinsèques) peuvent potentiellement doper le matériau. Su et Simkovich [43] rapportent que la chromine est de type n à basse P_{O_2} et de type p à forte P_{O_2} . Ce serait un semi-conducteur intrinsèque entre 10^{-15} et 10^{-3} atm. Nagai *et al.* [37] confirment partiellement ces observations par le biais de mesures de conductivité électrique mettant en évidence une chromine de type p à des P_{O_2} comprises entre 10^{-2} et 1 atm. Young *et al.* [41], qui ont mesuré le coefficient Seebeck *in-situ* de pastille de chromine de différentes compacités pour déterminer le type de semi-conductivité de la chromine, constatent les mêmes caractéristiques. Ils montrent qu'une pastille de chromine synthétisée sous air est de type p tandis que sous faible P_{O_2} (mélange CO/ CO_2 ou $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$), la chromine est de type n. Ces auteurs se sont posés la question de la réversibilité du type de semi-conductivité. Une pastille de chromine de type n (synthétisée sous faible P_{O_2}) peut-elle facilement devenir de type p avec un recuit sous air ? Il s'avère que ce changement de type de semi-conductivité est possible mais peut prendre du temps. En effet sur des pastilles peu compactes, il faut 136 h à 967 °C et 3 h à 1067 °C. Par contre pour des pastilles avec une compacité supérieure à 95%, la transition n'a pas lieu même pour des températures de recuit de 1600 °C. La mise à l'équilibre du type de semi-conductivité sur une couche d'oxyde compacte apparaît donc lente sur des matériaux massifs.

Chapitre I : Etude bibliographique

De récentes études [34,44,45,46,47,48,49,50,51,52] ont utilisé la photoélectrochimie (PEC) pour déterminer les propriétés semi-conductrices de la chromine. Latu-Romain [46] reporte que l'oxydation du chrome pur à 900 °C sous 10^{-12} atm de dioxygène conduit à la formation d'une couche de chromine n et p. Après polissage de cette couche, la contribution p de la chromine diminue en intensité montrant ainsi la stratification de la couche d'oxyde, n proche de l'interface oxyde/métal et p dans la partie supérieure de la couche d'oxyde. L'intervalle de pression définissant la chromine semi-conducteur intrinsèque a encore pu être réduit [47] récemment. En effet, l'utilisation d'un tampon Ni/NiO pour oxyder du chrome pur à différentes températures (800, 850, 900 °C) a permis de balayer une gamme de pression de dioxygène plus faible et très ciblée (10^{-14} , 10^{-13} , 10^{-12} atm). Formée sous 10^{-14} atm de dioxygène, la chromine est de type n uniquement. Elle est de type n et p à 10^{-12} atm et de type n et isolante à une pression partielle de dioxygène de 10^{-13} atm. Dans ce cas-là, la pression partielle d'oxydation n'est pas la seule variable, la température variant aussi. Parsa [50] s'affranchit de cela en faisant uniquement varier la P_{O_2} grâce à l'utilisation de plusieurs tampons composés d'alliages Cu-Ni de différentes compositions ($Ni_{0,07}Cu_{0,93}$; $Ni_{0,18}Cu_{0,82}$; $Ni_{0,27}Cu_{0,73}$) et d'oxyde de nickel NiO à 800 °C. Trois pressions partielles de dioxygène ont été testées, $5 \cdot 10^{-13}$, 10^{-13} et $5 \cdot 10^{-14}$ atm, conduisant pour les trois pressions à une chromine de type n et isolante.

La Figure I-10 résume ces observations sur le type de semi-conductivité de la chromine.

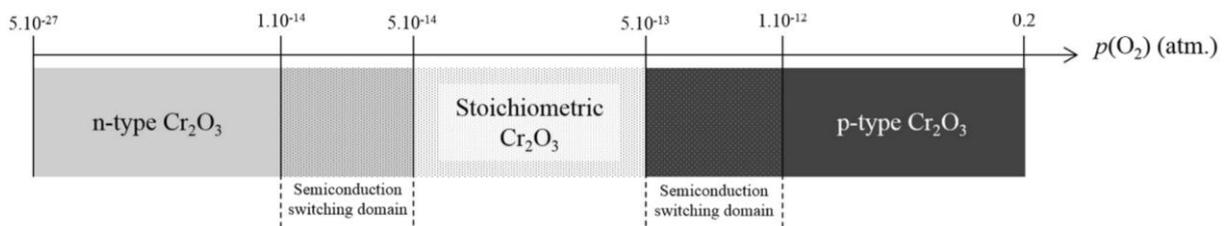


Figure I-10 : Représentation du type de semi-conductivité de la chromine en fonction de la pression partielle de dioxygène [50].

Latu-Romain *et al.*[48] a également démontré que ces résultats étaient tout à fait cohérents avec ceux obtenus pour un alliage Ni-30Cr oxydé à 1050 °C à différentes P_{O_2} (10^{-14} , 10^{-10} et 10^{-5} atm). Le changement de type de semi-conductivité a été observé entre 10^{-14} et 10^{-10} atm

avec une chromine qui est de type n lorsqu'elle croît sous 10^{-14} atm d'oxygène, et de types n et p sous 10^{-10} atm.

I.2.2. Sens de croissance des couches de chromine

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour déterminer le sens de croissance des couches d'oxyde sur du chrome pur ou des alliages chromino-formeurs. Nous évoquerons les expériences menées avec des « marqueurs inertes », des radioisotopes et les déterminations faites sur la base de marqueurs intrinsèques.

a. Expériences avec marqueurs inertes

Généralement ces marqueurs sont des métaux nobles non oxydables dans les conditions de l'essai. La technique consiste à déposer une fine couche de marqueurs, généralement par pulvérisation cathodique sur l'alliage nu ou préoxydé, puis à oxyder l'échantillon dans les conditions voulues. L'emplacement des marqueurs est ensuite observé *a posteriori* de l'étape d'oxydation. Une observation des marqueurs à l'interface métal/oxyde est caractéristique d'une croissance externe tandis que leur présence à l'interface oxyde/gaz signe une croissance interne.

Un dépôt de platine a été utilisé par Ecer et Meier [96] pour mettre en évidence la croissance cationique d'un alliage Ni-Cr oxydé entre 800 et 1100 °C. Les marqueurs de platine étaient à l'issue de la caractérisation, situés au niveau de l'interface métal/oxyde. Giggins et Pettit [53] confirment les résultats de ces travaux pour un alliage Ni-30Cr oxydé 20 h à 1200 °C sous 0,1 atm de dioxygène. Du fait de la diffusion rapide du platine dans le substrat à ces températures, une étape de légère préoxydation à basse température peut sembler préférable. Aussi Schmucker *et al.* [94] ont réalisé des marquages à l'or et des oxydations sur un alliage Ni-30Cr légèrement préoxydé à 700 °C à l'air avant d'effectuer le dépôt PVD. Après une exposition à 1150 °C pendant 9 h sous différentes pressions partielles de dioxygène entre 6.10^{-3} et 3.10^{-13} atm, les particules d'or sont trouvées systématiquement proches de l'interface métal/oxyde, à environ 1-2 μm de celle-ci, traduisant une croissance principalement cationique mais aussi une faible contribution anionique. Des essais dans les mêmes conditions sur des temps plus courts d'oxydation (10 min) [54] montrent que les particules d'or sont retrouvées à l'interface oxyde/gaz. Ces auteurs supposent donc que dans les premiers

moments de l'oxydation, la croissance est majoritairement anionique puis devient majoritairement cationique pour des temps d'oxydation plus longs.

L'utilisation de marqueurs inertes pour déterminer le sens de croissance pose néanmoins question car d'une part l'inertie des métaux utilisés pose parfois question eu égard à leurs propriétés catalytiques bien connues mais aussi parce que le déplacement de ces marqueurs lors de la croissance de la couche d'oxyde a déjà été observé lors d'observations *in situ* de l'oxydation d'un alliage Ni-30Cr.

b. Marquage isotopique

Cette technique consiste à réaliser une expérience d'oxydation en deux étapes successives sous O^{16} puis O^{18} , ou inversement, pour visualiser où se localisent ces radio-isotopes après oxydation. La caractérisation est généralement menée *a posteriori* par SIMS. Ledoux *et al.* [55] ont déterminé le sens de croissance de la chromine sur des alliages HR120 et HR230 à base de nickel et contenant 22 et 25% (et 0,5 à 0,7% de manganèse) à 1000 °C sous dioxygène pur par marquage isotopique. Le test a consisté à oxyder les échantillons 4 h sous O^{16} puis 2 h sous O^{18} . L'observation de profils continus en O^{18} de l'interface externe à l'interface interne a conduit les auteurs à la conclusion d'une croissance interne de la couche d'oxyde pour ces deux alliages.

Sur un alliage modèle Ni-25Cr et sur un alliage ODS industriel MA754 (Ni-20Cr-0,5Y₂O₃), Beske *et al.* [56] ont mis en évidence une croissance mixte (anionique et cationique) de la chromine et signalent toutefois qu'elle est majoritairement anionique dans le cas de l'alliage ODS. Ces essais ont été réalisés à 1000 °C. Le marquage isotopique consistait en une oxydation de 3 h sous air enrichi en O^{18} suivie d'une étape d'oxydation sous air (O^{16}). Pour les deux alliages, un enrichissement en O^{16} aux deux interfaces, interne et externe, est observée traduisant cette croissance mixte.

Le sens de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage modèle Ni-25Cr a aussi été étudié pour des expositions sous forte P_{O_2} (Ar-20% O₂) et sous faible P_{O_2} (Ar-4% H₂-2% H₂O) à 1000 °C. En effet, Zurek *et al* [57] ont réalisé des essais de 30 min sans radio-isotope (Ar-20% O₂¹⁶ ou Ar-4% H₂-2% H₂O¹⁶) suivie de 2 h d'oxydation avec des radio-isotopes (Ar-20% O₂¹⁸ ou Ar-4% H₂-2% H₂O¹⁸). Sous forte P_{O_2} (Ar-20% O₂), le profil de répartition

O^{16}/O^{18} met en évidence une croissance externe tandis que sous faible P_{O_2} (Ar-4% H₂-2% H₂O), la répartition montre une croissance interne. La pression partielle d'oxygène semble donc, d'après ces résultats, avoir un impact sur le sens de croissance de la chromine.

Le développement des techniques de caractérisation telles que le nano-SIMS permet aujourd'hui de préciser la localisation des radio-isotopes dans la couche d'oxyde [58] et renforce les conclusions qui peuvent être émises par l'utilisation de ces techniques. Si l'on considère la Figure I-11 montrant un profil SIMS réalisé à travers la couche d'oxyde d'un échantillon ayant subi un marquage isotopique à l'oxygène 18 (48 h sous Ar-20% O¹⁸ puis 120 h sous Ar-20% O¹⁶), un profil continu en O¹⁶ de l'interface externe à l'interface interne est observé, laissant à nouveau penser à la diffusion de proche en proche de O¹⁶ et à une croissance interne.

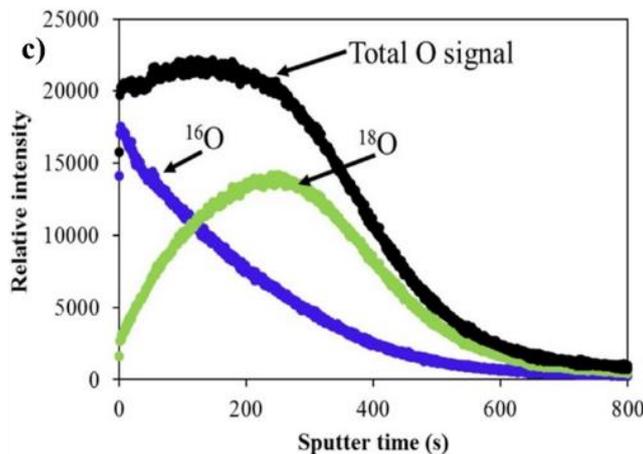


Figure I-11 : Profil SIMS depuis la surface d'un échantillon Fe-Cr oxydé à 850 °C pendant 168 h sous Ar-20% O¹⁸ puis 332 h sous Ar-20% O¹⁶ [58].

La Figure I-12 présente une cartographie nano-SIMS de la section d'un échantillon Fe-Cr oxydé 168 h d'oxydation sous Ar-20% O¹⁸ puis 332 h sous Ar-20% O¹⁶. Les auteurs mettent d'une part clairement en évidence la diffusion de O¹⁶ au niveau des joints de grains de l'oxyde et une localisation de O¹⁶ dans la partie externe de la couche d'oxyde. Le profil de concentration, évalué par SIMS (Figure I-11) qui semble continu de l'interface externe à interne ne l'est pas du tout en réalité (Figure I-13 b). Une discontinuité nette apparaît en effet entre la répartition en O¹⁶ et O¹⁸ de sorte que l'on peut conclure définitivement à une croissance externe. L'échelle d'analyse par nano-SIMS étant plus précise, la mesure

s'affranchit des effets liés à la rugosité de surface ainsi qu'à la forme des cratères issus de l'analyse SIMS classique.

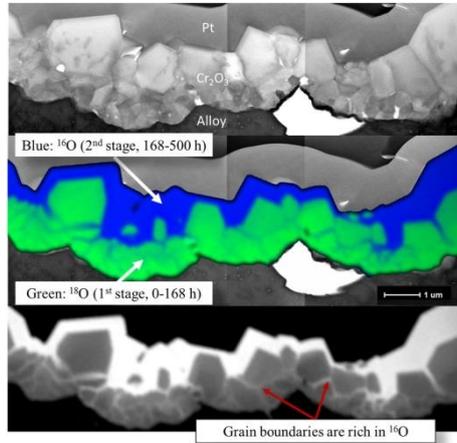


Figure I-12 : Cartographie nano SIMS d'un marquage isotopique à l' O^{18} avec une première étape de 168h sous $Ar-20\% O^{18}$ puis une seconde étape de 332 h sous $Ar-20\%O^{16}$ à 850 °C [58].

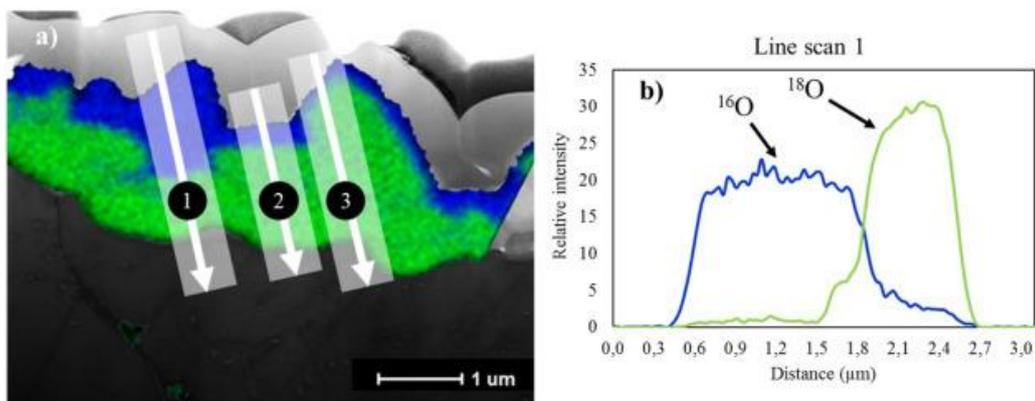


Figure I-13 : a) Cartographie nano SIMS et b) profil nano SIMS selon la ligne 1 d'un marquage isotopique à l' O^{18} de 48h sous $Ar-20\% O^{18}$ suivi d'une seconde étape de 120 h sous $Ar-20\% O^{16}$ à 850 °C pour un alliage Fe-Cr [58].

c. Marqueurs in-situ

Latu-romain *et al* [47] ont mis en évidence par cartographie ASTAR que les premiers grains de chromine poussant sur du chrome pur sont orientés selon l'axe c de la chromine. Il est possible d'observer, sur la Figure I-14 une interface plane entre les grains de chromine

orientés selon l'axe c qui représente l'interface initiale. L'orientation des grains d'oxyde déjà formés n'évoluant pas lors de l'oxydation, la présence d'une zone où les grains de Cr_2O_3 sont très majoritairement orientés selon l'axe c peut indiquer l'interface initiale et donc le sens de croissance qui dans leur cas (chrome pur à 900 °C) est principalement externe avec une contribution interne minoritaire.



Figure I-14 : Cartographie ASTAR d'un échantillon de chrome pur oxydé à 900 °C pendant 3 min sous une pression partielle de dioxygène de 10^{-12} atm b) zoom sur la cartographie ASTAR avec les grains indexés comme étant de la chromine en plus clair [47].

Hänsel et al. [86] mettent particulièrement bien en évidence cette première couche de chromine orientée selon l'axe c grâce à des analyses EBSD (Figure I-15) sur un échantillon de Ni-25Cr oxydé à 1000 °C sous Ar + 7% H_2O . Cette première couche d'oxyde est représentée par le liseré de grains de couleur rouge qui traduit ici une orientation selon l'axe c de la chromine. Dans ce cas, la présence de cette couche orientée selon l'axe c montre que la croissance de la couche d'oxyde se fait majoritairement de manière externe.

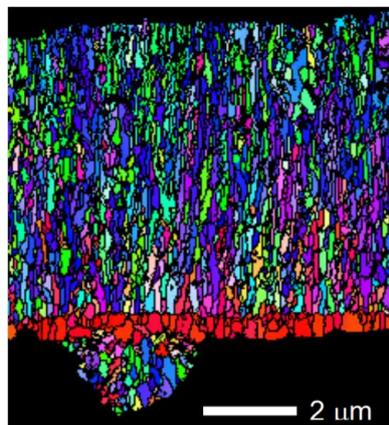


Figure I-15 : Cartographie EBSD d'un échantillon de Ni-25Cr oxydé à 1000 °C sous Ar + 7% H_2O pendant 24 h [86].

I.2.3. Détermination de la nature des défauts ponctuels majoritaires dans Cr_2O_3

a. Par le sens de croissance et le type de semi-conductivité

La nature du défaut ponctuel majoritaire à l'origine de la croissance de la couche d'oxyde peut être définie une fois le sens de croissance et le type de semi-conductivité connus. La Figure I-16 montre en effet que chaque type de défaut ponctuel est caractérisé par un sens de croissance et un type de semi-conductivité. Par exemple une croissance externe induit la diffusion de défaut cationique ($V_{\text{Cr}}^{\text{III}}$ ou Cr_i^{III}). Aussi, si la chromine possède une semi-conductivité de type n, le défaut majoritaire ne peut être que les atomes de chrome interstitiel Cr_i^{III} .

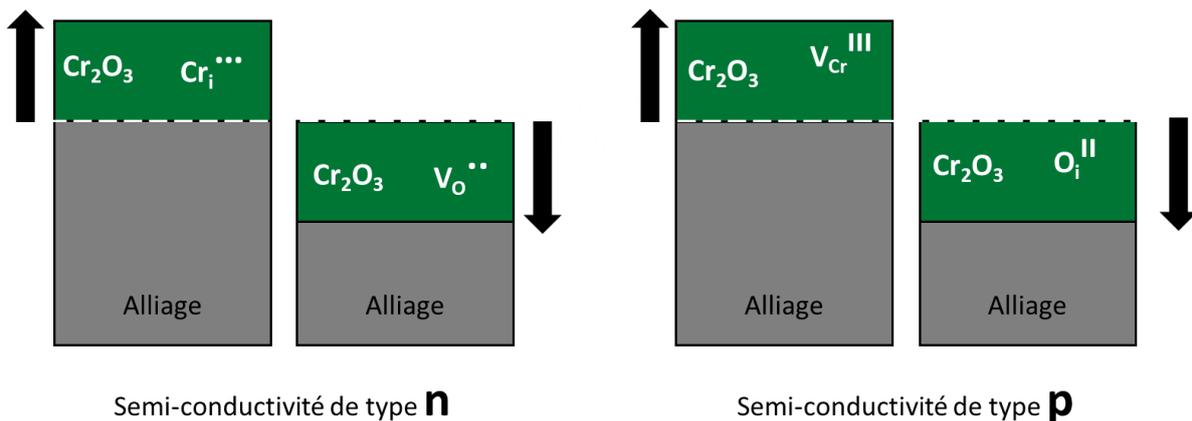


Figure I-16 : Association des défauts ponctuels de la chromine avec le sens de croissance de l'oxyde (flèche noire) et avec le type de semi-conductivité.

Latu-romain *et al.* [47] ont déterminé le sens de croissance de la chromine à l'aide de cartographies d'orientation (ASTAR) et sa semi-conductivité (PEC) en fonction de la P_{O_2} sous laquelle la chromine se développe par photoélectrochimie. En dessous de 10^{-14} atm, la chromine est un semi-conducteur systématiquement de type n. Les défauts majoritaires seraient selon les principes énoncés ci-dessus les lacunes d'oxygène pour la partie de la couche qui croît à l'interface métal/oxyde et les atomes de chrome interstitiels pour la partie de la couche qui croît à l'interface oxyde/gaz. Par contre lorsque la P_{O_2} est supérieure à 10^{-12} atm, la chromine est à la fois de type n et p, les défauts majoritaires sont donc les lacunes

d'oxygène $V_O^{\bullet\bullet}$ dans la partie interne de la couche d'oxyde et les lacunes de chrome $V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}$ dans la partie externe. Ces conclusions ont été validées par Parsa et al.[59] qui mesurent dans ce dernier cas la diminution de la contribution p une fois un polissage mécanique de la surface effectué.

b. Par l'évolution des propriétés physiques de Cr_2O_3 en fonction de la pression partielle d'oxygène

Certaines propriétés physiques de la chromine tels que sa conductivité électrique, son coefficient Seebeck, le coefficient de diffusion des espèces au travers de celle-ci sont impactées par la concentration et la nature des défauts ponctuels dans la chromine. Comme une évolution de la P_{O_2} entraîne une évolution de la nature et de la concentration des défauts, la mesure des propriétés physiques de la chromine en fonction de la P_{O_2} peut aussi permettre d'identifier la nature des défauts ponctuels de la chromine.

Le Tableau I-4 montre les défauts ponctuels présents dans la chromine avec leur équation de formation qui permet de déterminer l'expression de leur concentration en fonction de la pression partielle de dioxygène, la concentration en défaut électronique, n (pour les électrons) et p (pour les trous).

Tableau I-4 : Réactions de formation des défauts ponctuels et expressions de leur concentration dans la chromine.

Défauts ponctuels	Equation de formation	Concentration du défaut
$Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$	$Cr_2O_3 = Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e' + \frac{3}{4}O_{2(g)}$	$[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] = \frac{K_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}}}{n^3 \times P_{O_2}^{3/4}}$
$V_O^{\bullet\bullet}$	$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{V_O^{\bullet\bullet}}}{n^2 \times P_{O_2}^{1/2}}$
$V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}$	$\frac{3}{4}O_{2(g)} = V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet} + \frac{3}{4}O_O^x + 3h^\bullet$	$[V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}] = \frac{K_{V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}} \times P_{O_2}^{3/4}}{p^3}$
$O_i^{\bullet\bullet}$	$\frac{1}{2}O_{2(g)} = O_i^{\bullet\bullet} + 2h^\bullet$	$[O_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{O_i^{\bullet\bullet}} \times P_{O_2}^{1/2}}{p^2}$

Hindam et Whittle [60,88] mettent en évidence dans les années 80, à partir de mesures de constantes paraboliques de l'oxydation d'un alliage chromino-formeur en fonction de la pression partielle de dioxygène (mettant en œuvre des mélanges CO/CO₂) à 1000 °C, que le défaut majoritaire à l'origine de la croissance de la chromine est l'atome de chrome interstitiel $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$. En effet, ils n'observent pas de variation de la constante parabolique d'oxydation en fonction de la pression partielle de dioxygène; ce qui est caractéristique du défaut ponctuel $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$. Kofstad et Lillerud [61] observent le même comportement pour l'oxydation de chrome pur entre 1000 et 1100 °C. Ces résultats seront confirmés par Young *et al.* [40] sur la base de mesures de coefficient Seebeck. Ces auteurs montrent que pour de faibles pressions en dioxygène, le défaut majoritaire serait l'atome de chrome interstitiel. Schmucker *et al.* [94] en 2016 observent l'absence de variation de la constante parabolique lors de l'oxydation d'un alliage Ni-30Cr sous différentes P_{O₂} grâce à des tampons rédox métal/oxyde (méthode dite du Rhines pack), confirmant ainsi que les atomes de chrome interstitiels sont les défauts majoritaires.

Hoshino [63] quant à lui montre que le coefficient de diffusion du chrome dans la chromine à 1570 °C varie avec la pression d'oxygène à la puissance 0,16, une valeur proche de $\frac{3}{16}$, caractéristique de la diffusion de lacunes de chrome triplement chargées $V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}$.

I.2.4. Tracés des diagrammes de Brouwer

La concentration en défauts dans la chromine dépend donc de la pression partielle en dioxygène. Aussi les diagrammes de Brouwer (Figure I-17 et Figure I-18) qui représentent la concentration des défauts ponctuels en fonction de la pression partielle de dioxygène, permettent de rendre compte du changement de la nature et de la concentration des défauts ponctuels à travers une couche d'oxyde présentant un gradient de pression partielle en oxygène entre l'interface métal-oxyde et l'interface oxyde-air.

Le diagramme de Brouwer présenté à la Figure I-17 prend en compte une paire de défauts de type Frenkel, cationiques et anioniques. Les défauts ponctuels mis en évidence par Latur-Romain *et al* [47] et Parsa *et al.* [50] ($V_{Cr}^{\bullet\bullet\bullet}$ et $V_O^{\bullet\bullet}$) correspondent à une paire de Schottky. Le diagramme de Brouwer permettant de mettre en évidence l'évolution de la concentration de ces défauts en fonction de la pression partielle de dioxygène est donné à la Figure I-18.

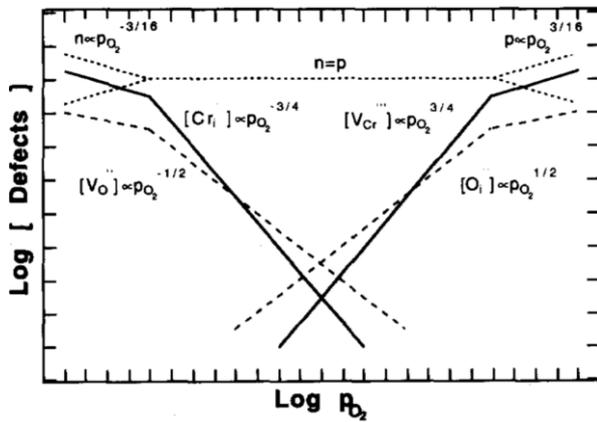


Figure I-17 : Diagramme de Brouwer de la chromine [38] tracé en supposant un équilibre de Frenkel (traits pleins cationique, traits pointillés anionique).

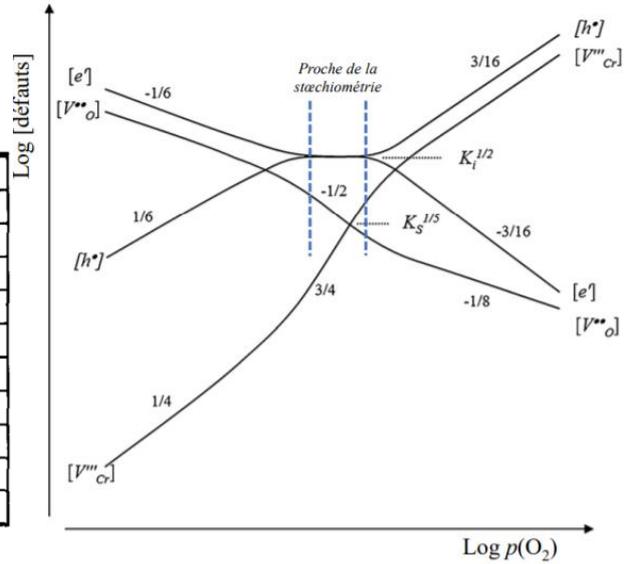


Figure I-18 : Diagramme de Brouwer de la chromine [59] tracé en supposant un équilibre de défaut de type Schottky.

I.2.5. La diffusion dans la chromine

La détermination expérimentale des coefficients de diffusion des espèces dans la chromine se révèle particulièrement difficile comme le reflète les nombreuses études qui traitent de ce sujet. La chromine étant un oxyde très réfractaire ($T_f = 2435 \text{ °C}$ [62]), la contribution des défauts 2D, voire 3D, à la diffusion peut devenir prédominante à basse température.

Aussi selon la température, la diffusion par les courts-circuits tels que les joints de grains de l'oxyde peuvent contribuer à l'édification d'une couche d'oxyde. Le coefficient de diffusion apparent D_{app} (Équation I-17) traduit ainsi la somme des contributions de diffusion aux joints de grains et au cœur du cristal (dans le réseau) [63].

$$D_{app} = \alpha \times \frac{3\delta}{\Phi} \times D_{JdG} + \left(1 - \frac{3\delta}{\Phi}\right) \times D_{réseau} \quad \text{Équation I-17}$$

Avec $D_{réseau}$ le coefficient de diffusion en volume, D_{JdG} le coefficient de diffusion dans les joints de grains, δ l'épaisseur du joint de grains, Φ le diamètre des grains et α un facteur de ségrégation.

Chapitre I : Etude bibliographique

L'Annexe 1 rassemble les paramètres utilisés par différents auteurs pour déterminer les coefficients de diffusion (dans le réseau, aux joints de grains ou apparent) du chrome, de l'oxygène mais également du manganèse et du nickel dans la chromine.

Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi déterminées sont rassemblées dans la Figure I-19 où on peut se rendre compte de la disparité des résultats obtenus. Huit à dix ordres de grandeurs séparent le coefficient de diffusion du chrome dans le réseau et le coefficient de diffusion apparent obtenu sur des matériaux poly-cristallins. Cette grande disparité tient de la grande difficulté à mener ces mesures, généralement réalisées par de marquage isotopique (^{54}Cr).

Hoshino *et al* [63] ont étudié la diffusion en volume du chrome dans des monocristaux de chromine à 1490 °C et 1570 °C dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c. Ils ont pu observer d'une part que la diffusion du chrome est plus rapide selon l'axe c et d'autre part que le rapport entre ces coefficients ($\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = 1,7$) est indépendant de la température et de la pression partielle de dioxygène. Cette indépendance du coefficient de diffusion du chrome avec la pression partielle d'oxygène a été confirmée plus tard à 1300 °C par les travaux de Sabioni *et al.* [63] où la pression de dioxygène était fixée à l'aide de mélanges CO/CO₂ entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-13}$ atm. Le même constat a été fait concernant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la chromine ; celui-ci, à 1100 °C et entre 0,2 et $1,6 \cdot 10^{-16}$ atm, ne dépendrait pas de la P_{O_2} [63].

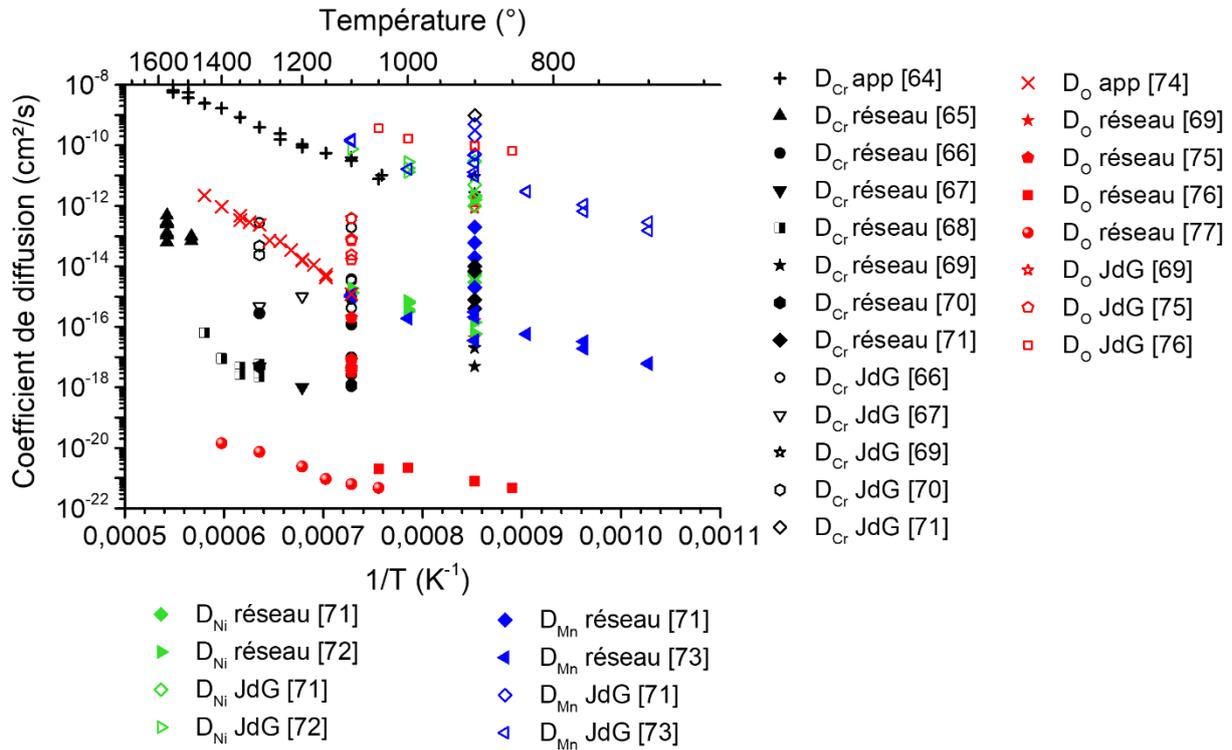


Figure I-19 : Coefficients de diffusion du chrome, de l'oxygène, du manganèse et du nickel dans la chromine issus de la littérature en fonction de l'inverse de la température.

I.3. Les alliages base nickel chromino-formeurs

Les alliages à base de nickel développent à leur surface une couche externe de Cr₂O₃ à partir d'une quantité définie de chrome dans l'alliage. Cette teneur dépend de la diffusivité de l'oxygène et du chrome dans l'alliage et donc de la température. Wagner [77] a déterminé analytiquement la fraction atomique théorique (Équation I-18) nécessaire pour former une couche externe de chromine protectrice.

$$N_{Cr}^i \geq \left[g_{BO_v} \times \frac{\pi}{2v} \times N_O^{(s)} \times \frac{V_M}{V_{BO_v}} \times \frac{D_O}{D_B} \right]^{1/2} \quad [77] \quad \text{Équation I-18}$$

avec N_{Cr}^i le titre molaire en chrome à l'interface métal-oxyde, g_{BO_v} la fraction volumique minimum d'oxyde permettant la formation d'une couche continue, $N_O^{(s)}$ la limite de solubilité de l'oxygène dans la matrice métallique, V_M et V_{BO_v} respectivement le volume molaire du métal et de l'oxyde, D_O le coefficient de diffusion de l'oxygène et D_B le coefficient de diffusion du métal B.

Chapitre I : Etude bibliographique

Si la quantité de chrome est inférieure à cette valeur, la chromine se forme de manière interne et ne conduit pas à la formation d'une couche protectrice. Les oxydes à croissance rapide pourront ainsi se développer. L'estimation de cette concentration à 1050 °C est possible grâce aux données présentes dans la littérature [78] sur la solubilité de l'oxygène (Équation I-20) ainsi que son coefficient de diffusion dans le nickel pur (Équation I-19) ; on suppose l'impact du chrome sur la solubilité et le coefficient de diffusion de l'oxygène est négligeable, et grâce à une estimation de g_{BO_v} de 0,3, valeur généralement admise.

$$D_o = 4,9 \cdot 10^{-2} \times e^{\left(\frac{-168000}{R \times T}\right)} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [78] \quad \text{Équation I-19}$$

$$C_o = 8,3 \times e^{\left(\frac{-55000}{R \times T}\right)} \% \text{at.} \quad [78] \quad \text{Équation I-20}$$

Avec une valeur de coefficient de diffusion du chrome à 1050 °C dans l'alliage estimé plus tard dans ce chapitre à partir des données de la littérature, cette concentration critique en chrome est de 19,7% atomique, soit 17,9% massique.

Expérimentalement, Essuman *et al.* [79] ont étudié l'oxydation d'alliages modèles Ni-10Cr et Ni-20Cr. La Figure I-20 présente les vues en coupe des oxydes formés sur ces alliages après 72 h à 1000 °C sous Ar-20% O₂. Une couche épaisse d'oxyde de nickel NiO est présente sur l'alliage à 10% alors qu'avec 20% massique de chrome, la majeure partie de la couche externe correspond à l'oxyde de chrome. La couche d'oxydes contient localement de l'oxyde de nickel et du spinelle NiCr₂O₄ mais en moindre proportion que l'alliage à 10%Cr. Ces observations montrent que la transition oxyde protecteur/oxydation interne du chrome se trouve bien autour de 20% massique pour ces alliages à base de nickel à 1000 °C.

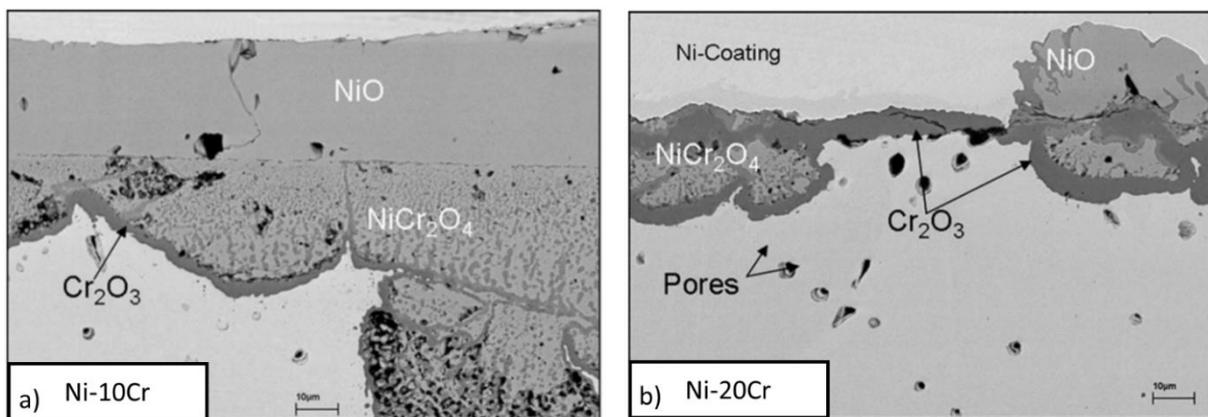


Figure I-20 : a) Vue en coupe d'un Ni-10Cr oxydé sous Ar-20% O₂ pendant 72 h, b) vue en coupe d'un Ni-20Cr oxydé sous Ar-20% O₂ pendant 72 h [79].

Les constantes paraboliques d'oxydation pour différents alliages binaires Ni-Cr sont rassemblées dans l'Annexe 2 où sont également précisées les conditions des essais.

L'évolution de k_p à 1000 °C en fonction de la teneur en chrome de l'alliage a été tracée à partir de ces données (Figure I-21). Avec une faible teneur en chrome (inférieure à 20% massique), les alliages ne sont pas totalement chromino-formeurs (constante parabolique élevée). Des oxydes de nickel peu protecteurs sont également présents. Une valeur minimale de k_p d'environ $3.10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ est observée pour des concentrations en chrome entre 20 et 30% massique. Les constantes paraboliques des alliages base nickel augmentent au-delà de 30% pour se stabiliser vers $5.10^{-11} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$, une valeur qui est seulement deux fois plus faible que celle caractéristique de la croissance de l'oxyde de nickel.

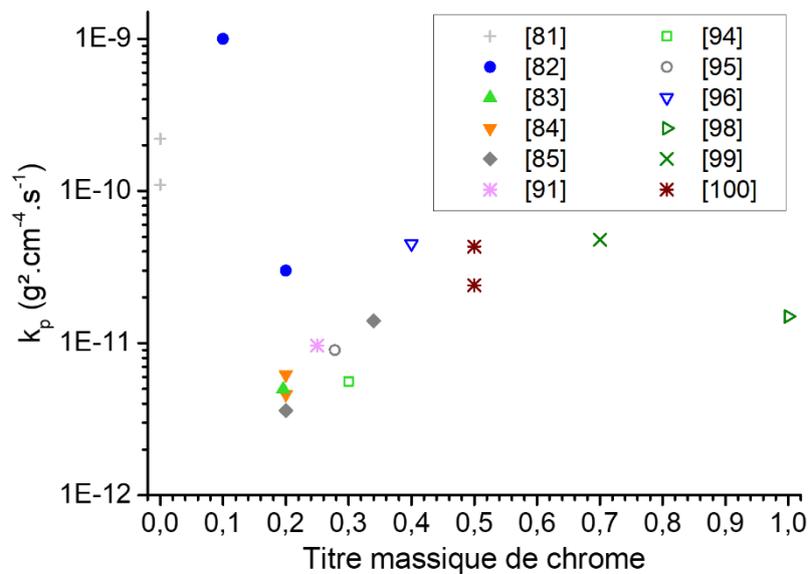


Figure I-21 : Constantes paraboliques à 1000 °C sous une P_{O_2} de 0,2 à 1 atm en fonction du titre massique de chrome dans l'alliage.

I.1.1. Les cinétiques d'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs

Le tracé des valeurs de constante parabolique (Figure I-22), en fonction de l'inverse de la température montre la grande disparité des valeurs de constantes paraboliques et ce même pour des alliages parfois peu alliés. Les valeurs de k_p les plus élevées entourées en bleu

résultent de l'oxydation d'alliages ne contenant pas assez de chrome pour être chromino-formeur. Les constantes paraboliques des alliages chromino-formeurs s'étendent quant à eux sur 3 ordres de grandeurs.

Cette dispersion s'explique par la variation de nombreux paramètres entre les différentes études (atmosphère, composition et microstructure de l'alliage, présence d'élément mineur, formation d'autre couche d'oxydes, préparation de surface, méthode de détermination de k_p ...).

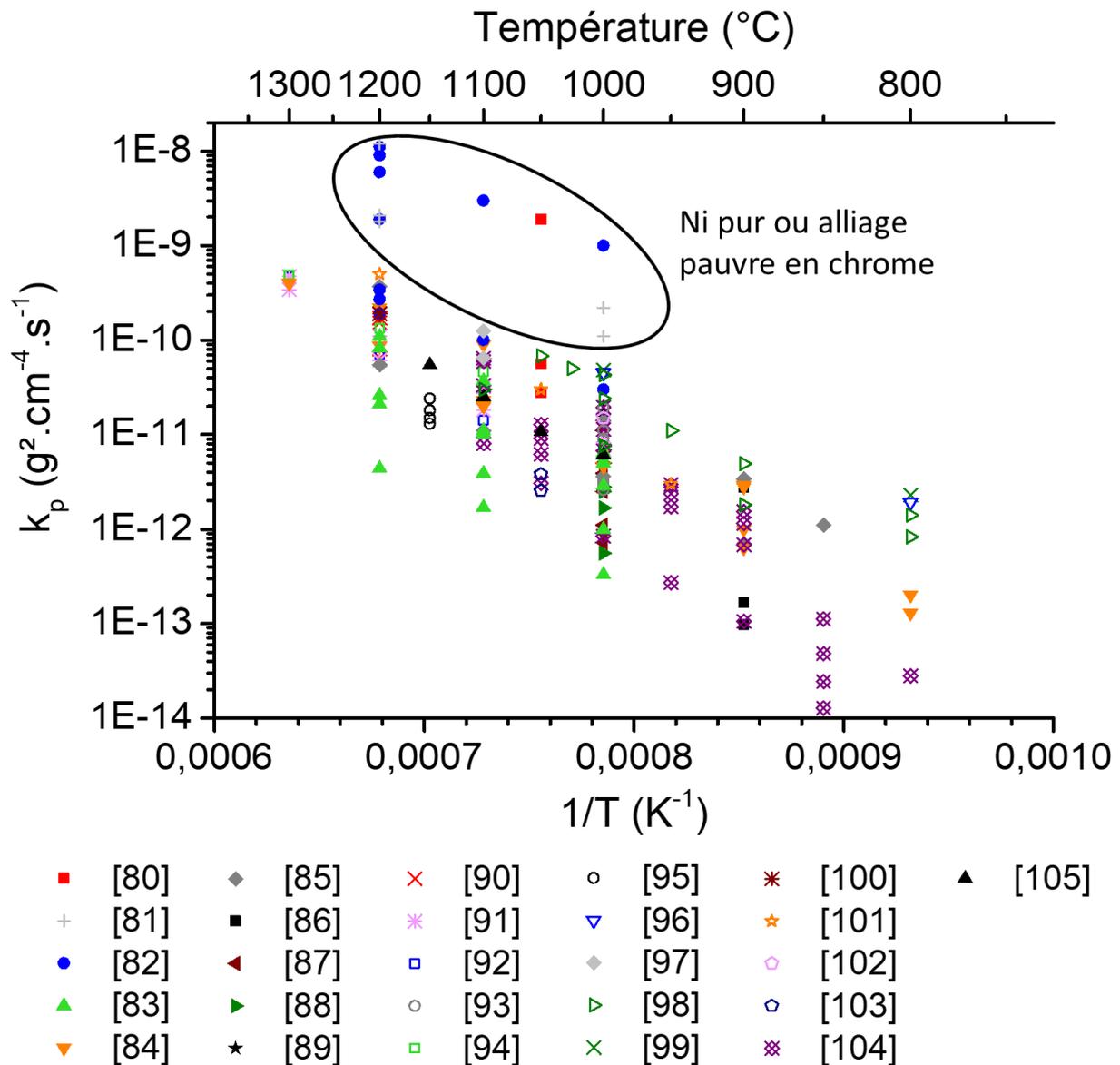


Figure I-22 : Constantes paraboliques issues de la littérature en fonction de l'inverse de la température.

Comme l'ont montré Hansel [86] et Simon [87] à 1000 °C et sous différentes atmosphères, la géométrie de l'échantillon et plus particulièrement son épaisseur a un impact sur la valeur de k_p : plus l'épaisseur est faible et plus la constante parabolique est élevée. Un autre paramètre peut modifier la vitesse d'oxydation, la taille de grain de l'alliage. En effet, Moulin *et al.* [83], mentionnent l'effet de la taille de grain de l'alliage sur sa vitesse d'oxydation. Ils étudient l'oxydation d'un alliage Ni-20Cr à des températures comprises entre 800 et 1300 °C sous dioxygène pur avec deux tailles de grains : des « petits » grains de 30 μm et des « gros » grains de 800 μm . Pour des températures inférieures à 1100 °C, la constante parabolique est plus faible pour les gros grains que pour les petits grains. A des températures supérieures, les deux alliages s'oxydent à la même vitesse et la taille des grains du métal n'a plus d'effet.

Peu d'études essaient de déterminer la dépendance de la constante parabolique avec la pression partielle de dioxygène. Schmucker *et al.* [94] a mesuré les vitesses d'oxydation d'un alliage Ni-30Cr à 1150 °C avec différents tampons métal/oxyde dans des ampoules de silice scellées, ce qui correspond à des pressions d'oxygène comprises entre $2,8 \cdot 10^{-13}$ et 0,0059 atm. Il n'observe pas de variation de k_p en fonction de la pression de dioxygène dans cette gamme de pressions partielles, corroborant ainsi l'indépendance observée entre le coefficient de diffusion du chrome dans la chromine et la pression partielle en oxygène.

I.3.1. La diffusion dans l'alliage

Pour maintenir les vitesses d'oxydation indiquées ci-dessus sur des temps longs, il est nécessaire que le flux de diffusion du chrome dans l'alliage soit suffisant pour apporter la quantité nécessaire de chrome à la croissance de la couche.

Wagner le premier met en vis-à-vis ces deux quantités pour obtenir l'Équation I-21 [77,105]. Il suppose ici une diffusion en milieu semi-infini sans récession de l'interface.

$$N_{Cr}^0 - N_{Cr}^i \geq \sqrt{\frac{\pi \times k_p}{\tilde{D}_{Cr}}} \times \frac{V_{\text{métal}}}{3M_o} \quad [77] \quad \text{Équation I-21}$$

avec N_{Cr}^0 et N_{Cr}^i respectivement le titre molaire de chrome à cœur et à l'interface métal-oxyde, k_p la constante parabolique en $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, \tilde{D}_{Cr} le coefficient d'interdiffusion du chrome dans l'alliage et $V_{\text{métal}}$ le volume molaire du métal.

Chapitre I : Etude bibliographique

La littérature rapporte de nombreux modèles analytiques, basés sur des hypothèses différentes, rendant compte de la diffusion du chrome dans les alliages chromino-formeurs [77,105,106,107]. Evans [107] considère par exemple la diffusion dans un échantillon d'épaisseur fixe (milieu fini) sans récession de l'interface au cours de l'oxydation et en tenant compte de l'appauvrissement en chrome au cœur de l'alliage.

Quel que soit le modèle utilisé, il nécessite une donnée d'entrée importante : le coefficient d'interdiffusion. Aussi, la Figure I-23 représente différentes valeurs de coefficient d'interdiffusion NiCr dans des alliages à base nickel en fonction de l'inverse de la température.

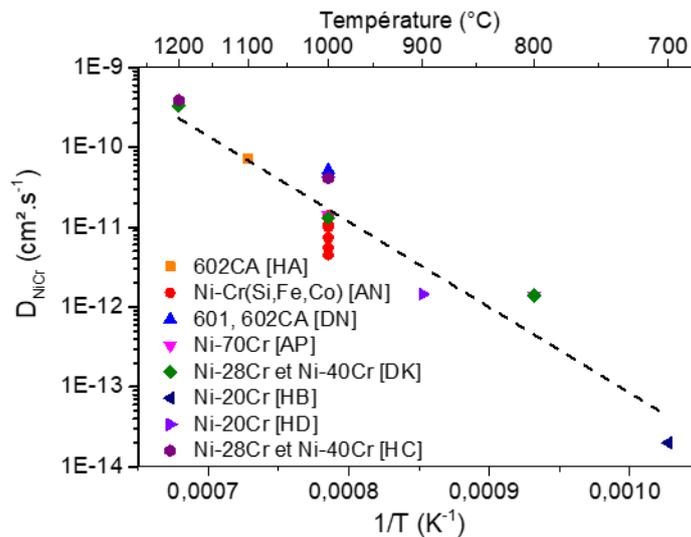


Figure I-23 : Coefficients d'interdiffusion d'alliages base nickel issus de la littérature en fonction de l'inverse de la température.

La régression linéaire de cette représentation permet d'estimer le coefficient d'interdiffusion en fonction de la température avec l'Équation I-22 :

$$\tilde{D}_{NiCr} (cm^2 \cdot s^{-1}) = 4,27 \cdot 10^{-3} \times e^{\frac{-205}{R \times T}} \quad \text{Équation I-22}$$

En utilisant cette relation pour déterminer le coefficient de diffusion et en supposant une récession complète de l'interface métal/oxyde comme défini par l'Équation I-23, la concentration à l'interface (Tableau I-5) permettant de maintenir un flux de chrome suffisant pour assurer la croissance de la chromine dans un alliage Ni-25Cr peut être calculée à l'aide de l'Équation I-24 [105].

$$k_c = \left(2 \frac{V_{\text{m\u00e9tal}}}{V_{\text{oxyde}}}\right)^2 \times k_p \times \left(\frac{M_{Cr_2O_3}}{3M_O \times \rho_{Cr_2O_3}}\right)^2 \quad [105] \quad \text{\textit{Equation I-23}}$$

avec $V_{\text{m\u00e9tal}}$ et V_{oxyde} les volumes molaires du m\u00e9tal et de l'oxyde et $\rho_{Cr_2O_3}$ la densit\u00e9 de la chromine.

$$N_{Cr}^0 - N_{Cr}^i \geq \sqrt{\frac{\pi \times k_c}{4\tilde{D}_{Cr}}} \times (1 - N_{Cr}^i) \times \exp\left(\frac{k_c}{4\tilde{D}_{Cr}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_c}{4\tilde{D}_{Cr}}}\right) \quad [105] \quad \text{\textit{Equation I-24}}$$

Pour ce calcul, une valeur de constante parabolique moyenne \u00e9gale \u00e0 $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ \u00e0 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (d\u00e9termin\u00e9e sur la base des valeurs report\u00e9es dans l'Annexe 2) a \u00e9t\u00e9 utilis\u00e9e ainsi qu'une valeur \u00e9gale \u00e0 $3,45 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient d'interdiffusion du chrome \u00e0 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (\u00c9quation I-22).

Au regard de ces r\u00e9sultats, la teneur en chrome \u00e0 l'interface m\u00e9tal-oxyde ne doit pas diminuer, selon les cas, en dessous de 7 \u00e0 11% massique de chrome dans un alliage Ni-25Cr. Dans le cas contraire, les oxydes \u00e0 croissance rapide pourront se former.

Tableau I-5 : Concentration \u00e0 l'interface m\u00e9tal/oxyde telle que le flux de chrome dans l'alliage soit suffisant pour assurer la croissance de la chromine, avec et sans r\u00e9cession d'interface

R\u00e9cession d'interface	Crit\u00e8re pour maintenir l'apport en chrome Equation I-21 et Equation I-24	N_{Cr}^i (% at.)	Y_{Cr}^i (% mas.)
Sans	$N_{Cr}^0 - N_{Cr}^i \geq \sqrt{\frac{\pi \times k_p}{\tilde{D}_{Cr}}} \times \frac{V_{\text{m\u00e9tal}}}{3M_O}$	7,8	7,0
Avec	$N_{Cr}^0 - N_{Cr}^i \geq \sqrt{\frac{\pi \times k_c}{4\tilde{D}_{Cr}}} \times (1 - N_{Cr}^i) \times \exp\left(\frac{k_c}{4\tilde{D}_{Cr}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_c}{4\tilde{D}_{Cr}}}\right)$	12,1	10,9

Pour r\u00e9soudre des probl\u00e8mes plus complexe, par exemple tenant compte de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration dans le substrat m\u00e9tallique, des mod\u00e8les num\u00e9riques sont propos\u00e9s [108,109,110,111,112,113,114]. Par exemple le mod\u00e8le EQUINOX [113,114] prenant en compte la formation de lacunes, a permis de montrer que la formation de pores dans un alliage binaire Ni-30Cr est principalement due \u00e0 l'effet Kirkendall [113].

I.4. Les éléments mineurs ayant un effet sur l'oxydation des alliages à base nickel chromino-formeurs

Certains éléments en quantité mineure peuvent avoir un impact important sur le comportement en oxydation des alliages à base de nickel chromino-formeurs à haute température. Ces éléments sont plus réducteurs que le chrome : Al, Mn, Si, Ti, Hf, Zr et les métaux de terres rares.

I.4.1. L'aluminium

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , peut se présenter sous plusieurs formes allotropiques ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($R\text{-}3\text{ch}$), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($C12/m1$), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P4_12_12$) selon les conditions sous lesquelles cet oxyde se forme. Lors de l'oxydation à haute température d'alliages base nickel chromino-formeurs contenant de l'aluminium, ce sont les variétés $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [115,116,117] et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [117] qui sont les plus souvent observées. L'aluminium étant un métal très réducteur, sa présence dans un alliage base nickel conduit à la formation de Al_2O_3 soit de manière interne (oxydation interne) ou en couche externe protectrice. Un ajout de 4% massique d'aluminium à un alliage Ni-25Cr suffit à former une couche externe d'alumine [118]. Wallwork *et al.* [119] ont évalué expérimentalement les limites de composition entre alliages alumino et chromino-formeurs pour les alliages base nickel. La Figure I-24 représente les différentes compositions d'alliage qui délimitent le domaine des chromino-formeurs (domaine II), le domaine très étendu des alumino-formeurs (domaine III) ainsi que le domaine où l'oxyde de nickel NiO prédomine (domaine I).

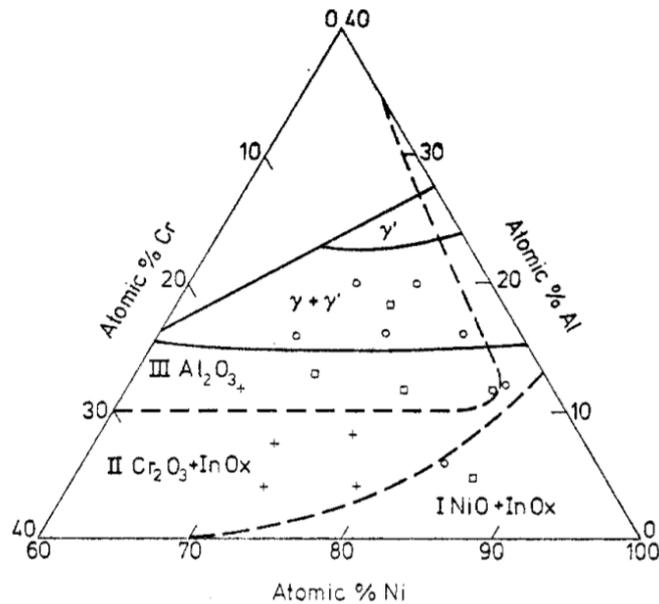


Figure I-24 : Diagramme représentant les domaines de formation des oxydes en fonction de la composition de l'alliage [119] à 1000 °C. Le domaine I correspond à NiO, le domaine II à Cr₂O₃ et le domaine III à Al₂O₃, In Ox signifie oxyde interne.

Pour déterminer la limite entre la formation d'une couche d'alumine externe et une oxydation interne, Schiek *et al* [116] en étudiant l'alliage 602CA utilisent l'Équation I-18 pour illustrer la compétition entre la diffusion d'aluminium pour former l'alumine externe et la diffusion de l'oxygène dans l'alliage pour former des oxydes internes. La valeur calculée à partir de cette équation conduit à une concentration en aluminium critique aux alentours de 7% atomique, cette valeur diminuant avec l'augmentation de la température.

Cette étude se focalisant sur l'effet des éléments mineurs sur le comportement en oxydation d'alliages chromino-formeurs. L'effet de l'aluminium sera présenté pour de faibles concentrations en aluminium (suffisamment faible pour ne pas être alumino-formeur) dans des alliages Ni-Cr.

Hou et Stringer [120] ont étudié l'effet de l'ajout d'un pourcent massique d'aluminium à un alliage modèle Ni-25Cr. Il conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage à 1000 et 1100 °C sous dioxygène pur. Même constatation pour Yun *et al.* [122] sur des alliages Ni-22Cr-14W-2Mo contenant de 0,3 à 0,6% d'aluminium à 1150 °C. Nguyen *et al.* [121] observent le même comportement pour des oxydations à 750 °C sous Ar + 20% CO₂, à savoir

une diminution des prises de masse d'alliages modèles Ni-20Cr et Ni-30Cr lorsqu'un ajout de 1,5% d'aluminium est réalisé. Dans cette dernière étude, l'alumine forme des îlots proches de l'interface métal/oxyde comme le montre la Figure I-25 b). L'alumine peut aussi, à ces concentrations, être observée sous forme de précipités au sein de la matrice métallique comme l'observent Schiek *et al.* [116] (Figure I-25 a)) sur l'alliage 602 CA (Ni-24Cr-10Fe-2,4Al).

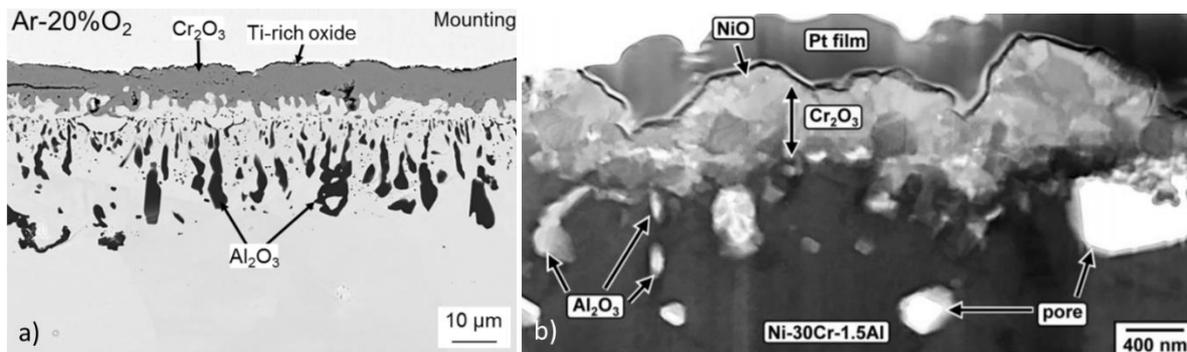


Figure I-25 : a) alliage 602 CA oxydé 72 h à 1100 °C sous Ar + 20% O₂ [116], b) Cliché MET d'un alliage Ni-30Cr-1,5Al oxydé sous Ar +20% CO₂ à 750 °C pendant 500 h [121].

L'ajout d'aluminium peut aussi avoir un effet sur la desquamation des couches formées. Les essais d'oxydation cyclique réalisés par Yun *et al.* [122] ont mis en évidence une diminution de la probabilité de desquamation déterminée grâce au modèle $p-k_p$ [28] sur des alliages modèles Ni-22Cr-14W-2Mo contenant 0; 0,3 et 0,6% massique d'aluminium. Cette diminution de la probabilité de desquamation peut être due à un effet d'ancrage de la couche d'oxyde grâce soit aux îlots d'alumine formés, soit à une modification de la surface de contact entre oxyde et alliage suite à l'augmentation de la rugosité de l'interface.

I.4.2. Les éléments réactifs

De nombreuses études mettent en évidence le rôle d'éléments mineurs ayant un effet positif sur les constantes d'oxydation comme La [82], Y [82,85], Ce [85,97]. Cet effet d'élément réactif est observé pour des concentrations très faibles. Song *et al* [127] rapportent l'effet de l'addition de lanthane à hauteur de 0,026 ; 0,048 et 0,087% massique à un alliage Ni-22Cr-14W-2Mo à 1000 et 1100 °C sous air sur les vitesses d'oxydation. Ces teneurs suffisent à diminuer les prises de masse des échantillons par un facteur proche de deux pour un même temps d'oxydation. Hou et stringer [120] ont étudié l'impact de l'ajout de 0,2% d'yttrium sur

l'oxydation d'un alliage modèle Ni-25Cr sous 1 atm de dioxygène à 1000 et 1100 °C. L'ajout d'yttrium diminue la vitesse d'oxydation de cet alliage aux deux températures étudiées. Li *et al* [128,129] ont implanté du cérium dans un alliage modèle Ni-20Cr et dans un alliage Ni-22Cr-9W-9Mo. Ils ont observé pour les deux alliages implantés une baisse des vitesses d'oxydation due à la présence du cérium pour des oxydations sous air à 1000 °C.

L'yttrium [120,130,123,124,125], le zirconium [132], le lanthane [126,127], le cérium [128,129], le néodyme [131], l'ytterbium [131], l'hafnium [115], le thorium [53,132]... sont considérés comme des éléments réactifs. Ils permettent en faible concentration (< 0,5%), de réduire de manière significative les vitesses d'oxydation et contribuent à l'adhérence des couches. De manière générale, ces éléments s'oxydent et ségrègent aux joints de grains de la chromine (Figure I-26), ce qui a pour effet de diminuer sa vitesse de croissance [130,131,132]. La Figure I-26 montre par exemple la ségrégation de l'yttrium et du titane aux joints de grains d'une chromine formée sur un alliage MA754 oxydé 20 h sous H₂-H₂O à 900 °C. Le titane comme d'autres éléments (Ta, Ca, Nb) [131] peut aussi ségréger aux joints de grains mais aucun effet bénéfique sur les vitesses d'oxydation n'est observé pour ces éléments.

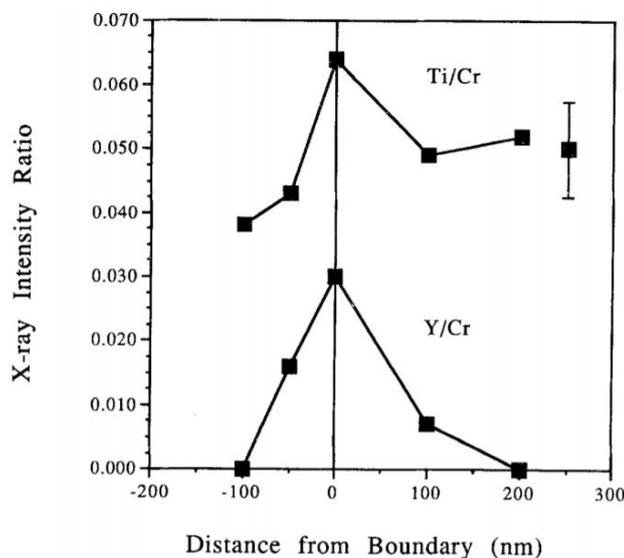


Figure I-26 : Analyse EDS de la ségrégation d'éléments aux joints de grains d'une chromine formée sur un alliage MA754 oxydé 20 h sous H₂-H₂O à 900 °C [130].

La ségrégation de ces éléments aux joints de grains de la chromine conduit à une diminution de la diffusion au travers de la couche d'oxyde ralentissant ainsi les cinétiques de formation

de ces couches d'oxyde. Par exemple pour l'yttrium, les travaux de Tsai [63] ont mis en évidence que son ajout dans la couche d'oxyde augmente à 900 °C le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le réseau et diminue le coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains. Y diminue parallèlement les coefficients de diffusion du chrome dans le réseau et aux joints de grains. Au-delà de cet effet sur la vitesse de formation de la chromine, les éléments réactifs peuvent aussi agir sur les mécanismes d'oxydation. Il est reporté en effet dans la littérature [53, 131,124] qu'en présence de ces éléments, la chromine possède majoritairement une croissance anionique.

I.4.3. Le titane

La présence de titane dans un alliage chromino-formeur base nickel conduit en générale à la formation de TiO_2 [89,133,134,135,136]. En faible proportion (0,13% massique), il forme des îlots à l'interface oxyde/gaz [133] qui tendent vers une couche continue pour des teneurs plus élevées (généralement supérieures à 0,5% massique) [89,104,133,135,136] comme le montre la Figure I-27. Grübmeier *et al.* [137] se sont intéressés à la limite de solubilité du titane dans la chromine et ils ont mis en évidence que 18% molaire des atomes de chrome dans la chromine peuvent être remplacés par des atomes de titane. Ce n'est toutefois pas la réalité expérimentale observée. Buscail *et al.* [104] ont étudié le comportement en oxydation de l'alliage base nickel Inconel 601, contenant du titane, entre 1000 et 1150 °C. Ils rapportent la présence de titane à l'interface oxyde/gaz ainsi que dans la couche de chromine par analyse EDS avec des teneurs comprises entre 0,5 et 1% massique.

Il est parfois possible de localiser TiO_2 à l'interface métal/oxyde [138] ou en oxydation interne dans la matrice métallique [133,136]. La formation d'oxydes mixtes de chrome et de titane, les phases d'Andersson [139] de type $Cr_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$ avec n valant 4 [140], 6, 7, 8, 9 [104] peuvent parfois être observées. Celles-ci sont la plupart du temps détectées par diffraction des rayons X ce qui complique leur localisation précise.

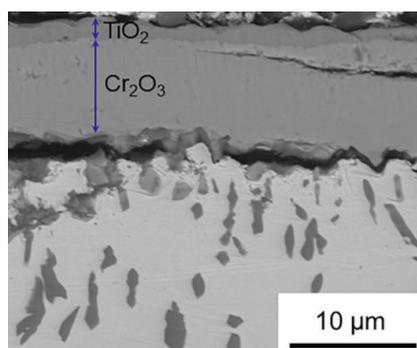


Figure I-27 : Haynes 282 (%Ti massique = 2,1) oxydé à 1000 °C sous une pression partielle de dioxygène de $7,1 \cdot 10^{-15}$ bar pendant 96 h [133]

Nagai et Okabayashi [135] ont étudié l'effet de l'ajout de titane sur l'oxydation d'un alliage modèle Ni-20Cr entre 1000 °C et 1200 °C sous air. Dans cette étude, sept alliages avec des teneurs en Ti allant de 0,1 % à 3% massique ont été étudiés. Ces auteurs observent que l'addition de titane conduit globalement à une augmentation des vitesses d'oxydation. Plus la quantité de titane est importante et plus la vitesse d'oxydation est élevée (Figure I-28). Néanmoins, une addition entre 0,1 et 0,5% massique conduit à une légère augmentation des prises de masse tandis que les ajouts supérieurs à 0,5% massique entraînent une augmentation marquée des vitesses d'oxydation.

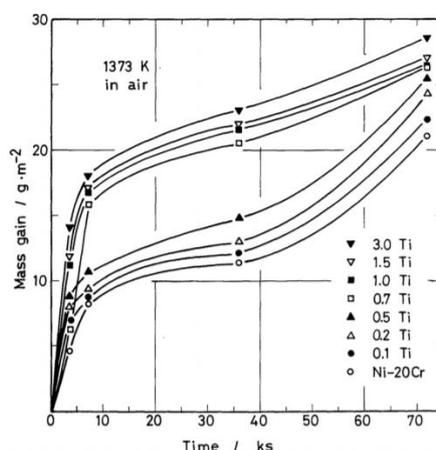


Figure I-28 : Prise de masse en fonction du temps d'alliage Ni-20Cr contenant de 0 à 3% massique de titane à 1100 °C sous air [135].

Pour expliquer cette augmentation de la vitesse d'oxydation en présence de titane, de nombreux auteurs [104,136] supposent un dopage de la chromine par les ions Ti^{4+} . Holt et Kofstad ont étudié le dopage de pastilles de chromine par du titane. La présence du titane en site chrome dans la chromine conduit à une augmentation de la quantité de lacunes de chrome

selon l'Équation I-25 qui peut expliquer l'augmentation de la vitesse d'oxydation en présence de titane.



I.4.4. Le manganèse

La présence de manganèse dans un alliage chromino-formeur permet la formation d'un spinelle contenant à la fois du manganèse et du chrome pour des teneurs très faibles (0,3% massique) [141].

La composition de ce spinelle s'avère relativement variable au regard des études de la littérature puisque de nombreux auteurs [57,142,143,144,145] reportent la composition MnCr_2O_4 , voire $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ [44,146]. Nguyen *et al.* [147] proposent que la composition du spinelle puisse varier de MnCr_2O_4 à Mn_3O_4 . Dans la présente étude, le spinelle sera donc appelé $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$.

Une des premières publications rapportant l'impact de l'ajout de manganèse sur un alliage Ni-Cr modèle est celle de Douglass et Armijo [142]. Dans leur cas, l'ajout de 1% massique de manganèse à un alliage modèle Ni-20Cr améliore la résistance à l'oxydation de ce dernier sous air entre 900 et 1200 °C. Pour des additions de manganèse de 1% massique, la couche d'oxydes est classiquement composée de Cr_2O_3 à l'interface métal/oxyde et d'un spinelle MnCr_2O_4 . Ces auteurs rapportent aussi, pour une concentration en manganèse de 3% massique, la formation d'une couche triplex (Figure I-29) formée d'un spinelle à l'interface oxyde/gaz, d'une couche de chromine épaisse et d'une seconde couche de spinelle à l'interface métal/oxyde.

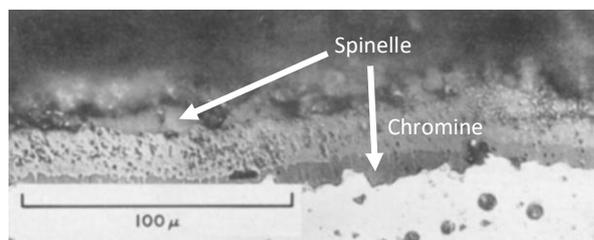


Figure I-29 : Micrographie MEB représentant un alliage Ni-20Cr contenant 3% massique de manganèse oxydé 3 semaines à 1200 °C (trois couches d'oxydes) [142]

Chapitre I : Etude bibliographique

Pour ce qui est des vitesses d'oxydation, Lowell [148] comme Douglass et Armijo observent que la présence de 3% massique de manganèse dans un alliage Ni-20Cr conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation de celui-ci pour des températures d'oxydation de 1100 et 1200 °C sous air. Plus récemment, l'effet du manganèse a été évalué sur un alliage modèle Ni-25Cr à 1000 °C par Zurek et al. [57]. Ils reportent que l'ajout de 0,5 % massique de manganèse conduit à une accélération de l'oxydation sous forte pression partielle de dioxygène alors que l'effet inverse est observé sous faible pression partielle de dioxygène. Ils remarquent aussi une augmentation de la desquamation au refroidissement lorsque les alliages modèles contiennent du manganèse. Dans cette dernière étude le spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ n'est observé qu'à l'interface oxyde/gaz.

La présence du spinelle à l'interface externe est généralement expliquée par la diffusion rapide du manganèse dans la chromine comme l'a montré Lobnig [63] en mesurant les coefficients de diffusion du fer, du nickel, du chrome et du manganèse dans le réseau et aux joints de grains de la chromine à 900 °C sous une atmosphère composée d'un mélange H_2/H_2O ($\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 8,3 \cdot 10^{-5}$) dans une ampoule de quartz scellée. Il met en évidence que le coefficient du manganèse est nettement supérieur au coefficient de diffusion du nickel, du fer et du chrome dont les coefficients de diffusion sont relativement similaires.

En résumé, lorsque du manganèse est présent dans les alliages industriels, une couche de spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ se forme à l'interface oxyde/gaz [57,142,143,145,147,149,150].

Lorsque le manganèse est ajouté en plus grande proportion (2 à 3%), un spinelle peut se former également à l'interface métal/oxyde. De nombreuses publications font état d'une augmentation de la desquamation [57,142,145,149] due à l'addition de manganèse. Pour ce qui est de l'effet de l'ajout de manganèse sur les vitesses d'oxydation, certaines études mettent en avant une diminution des vitesses d'oxydation lorsque l'alliage contient du manganèse [142,148] tandis que d'autres [57,151] montrent un effet néfaste du manganèse.

I.4.5. Le silicium

Lorsque du silicium est présent dans un alliage base nickel chromino-formeur, l'oxyde de silicium SiO_2 peut se former à l'interface métal/oxyde [92,121,152,153,154]. SiO_2 possède

comme l'alumine de nombreuses variétés allotropiques comme par exemple : le quartz ($P12_1/c1$), la tridymite ($P6_3/mmc$), la cristobalite ($Fd-3m$) ... et peut aussi exister sous forme amorphe.

Généralement, l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur contenant du silicium conduit à la formation de silice amorphe [121,154] ou de cristobalite [142,148]. De plus, cette silice peut apparaître sous différentes formes, elle peut former une couche discontinue constituée d'îlots comme sur la Figure I-30 a) ou elle peut simplement former une fine couche continue comme sur la Figure I-30 b).

Ackermann *et al.* [153] mettent en évidence que sur l'alliage 603 (Ni-22Cr-3Mo-1,4Si) les deux formes (îlots et couches) peuvent être observées. Après 50 h et 500 h d'oxydation dans un bruleur à 950 °C, la silice forme une fine couche presque continue tandis qu'à 1000 °C, la silice se présente sous forme d'îlots.

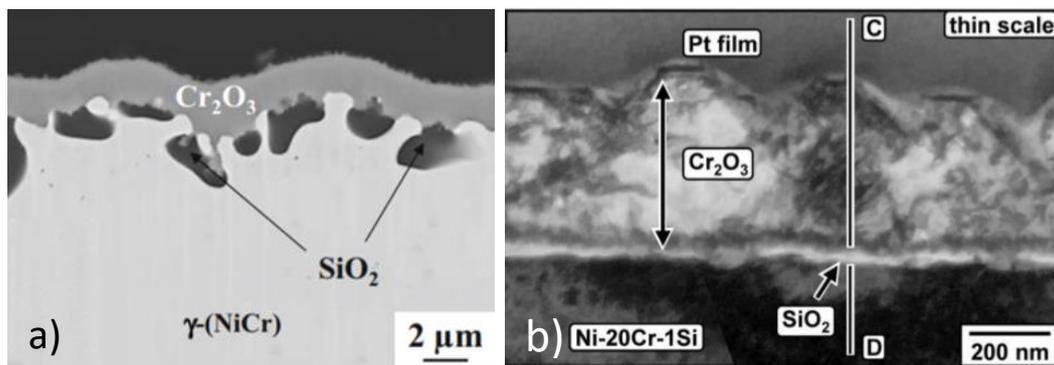


Figure I-30 : a) Alliage 696 (1,5% massique de Si) oxydé sous air pendant 48 h à 950 °C [152], b) cliché MET d'un alliage Ni-20Cr-1Si-0,5Mn oxydé 500 h à 700 °C sous Ar + 20% CO_2 [121]

Cette silice se forme dès les premiers instants comme le montre Ahmad *et al.* [154]. Ils mettent en évidence la formation de silice amorphe après 1 minute d'oxydation à 950 °C sous air sur un alliage Ni-20Cr-1,3Si-0,5 Mn. Les observations MET réalisées montrent que cette couche n'est pas continue aux temps étudiés (de 1 à 30 min).

Chapitre I : Etude bibliographique

Pour ce qui est de l'effet du silicium sur les vitesses d'oxydation, Douglass et Armijo [142] ainsi que Lowell [148] observent que l'ajout de 3% de silicium sur un Ni-20Cr conduit à une diminution des vitesses d'oxydation pour des températures comprises entre 900 et 1200 °C sous air. Ils observent tous les deux la formation de cristobalite par diffraction des rayons X. Li et Gleeson [92] confirme que l'ajout de 2,7% massique de silicium dans différents alliages base nickel (Ni-28Cr) diminue la constante parabolique k_p comme le montre la Figure I-31.

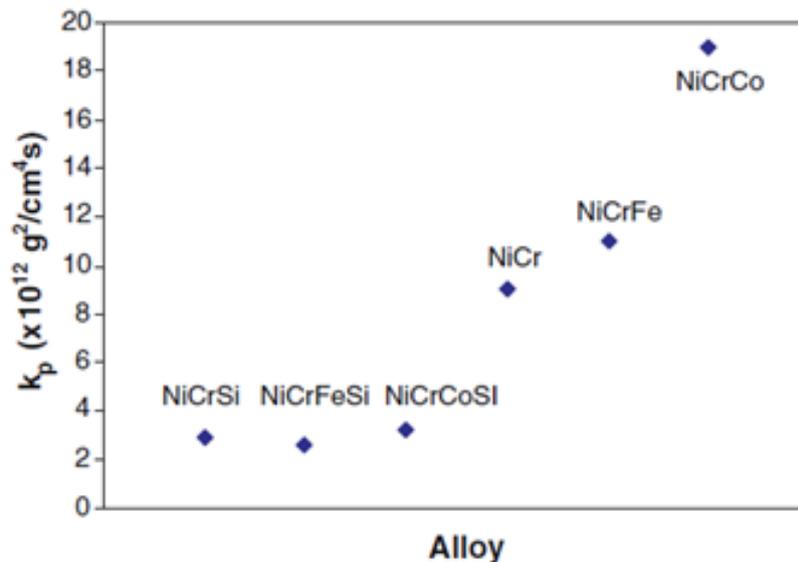


Figure I-31 : Constantes paraboliques k_p des différents alliages oxydés à 1000 °C sous air par Li et Gleeson [92]

Dans des atmosphères où les pressions partielles de dioxygène sont plus faibles, l'ajout de silicium semble aussi être bénéfique pour la résistance à l'oxydation de l'alliage. En effet, Nguyen *et al* [121] en oxydant deux séries d'alliages modèles Ni-20Cr et Ni-30Cr contenant de 0 à 1% massique de silicium sous Ar + 20% CO₂ à 750 °C montrent que l'ajout de silicium conduit à la formation d'une couche de silice amorphe et à la diminution des vitesses d'oxydation.

Pour ce qui est du comportement des alliages contenant du silicium en oxydation cyclique, Lowell [148] montre que les alliages contenant 3% de silicium résistent beaucoup mieux en oxydation cyclique que ceux ne contenant pas de silicium, ce qui est confirmé par Yun *et al* [122] à 1150 °C sous air ainsi que par Li et Gleeson [92] à 1000 °C sous air.

Un autre point intéressant mis en évidence par Li et Gleeson [92] tient dans la faculté du silicium à ralentir voire à empêcher la formation des oxydes de nickel, de fer ou de cobalt qui sont moins protecteurs que la chromine. Ainsi, la présence de silicium accroît la sélectivité au cours de l'oxydation.

Sur les alliages à base de nickel, il est également reporté dans la littérature [92,155], que l'ajout de silicium augmente le coefficient de diffusion du chrome, ce qui pourrait expliquer cette sélectivité accrue pour la formation de chromine.

Mikkelsen [156] propose deux hypothèses pour expliquer la diminution de la vitesse d'oxydation. La première étant que les îlots de silice amorphe présents à l'interface métal/oxyde peuvent servir de barrière de diffusion au chrome et ralentissent ainsi l'oxydation de celui-ci. Ils avancent aussi un possible dopage de la chromine par du Si^{4+} venant substituer une partie des atomes de chrome dans la chromine et venant ainsi diminuer la quantité de $\text{Cr}_i^{\bullet\bullet}$. Comme SiO_2 est l'oxyde ayant les constantes paraboliques les plus faibles (Figure I-31), c'est l'hypothèse de la silice servant de barrière de diffusion (en ralentissant physiquement la mobilité du chrome) qui est généralement retenue [92,121].

Bilan de l'étude bibliographique

L'oxydation à haute température des alliages chromino-formeurs à base de nickel est un domaine qui a été très étudié par le passé et qui l'est encore aujourd'hui que ce soit à travers l'élaboration et l'oxydation d'alliages modèles ou la caractérisation du comportement de nuances industrielles. L'intérêt porté à ces alliages repose sur la multiplicité des applications potentielles et des environnements que ces alliages peuvent supporter. Par exemple, la résistivité de la couche d'oxyde est un critère qui conduit à choisir les matériaux chromino-formeurs comme interconnecteurs des piles à combustibles à oxydes solides (SOFC). Ces derniers doivent en effet développer des couches d'oxydes stables en température et peu résistives. Pour les applications au contact du verre ou des sels fondus, c'est la faible solubilité de la chromine devant celle de l'alumine ou de la silice qui les rend particulièrement attractifs.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les effets de la pression partielle en oxygène, de la nature de l'atmosphère (H_2O , CO_2 , CO), des éléments mineurs (Al, Ti, Mn, Si, RE), sur les cinétiques d'oxydation et les mécanismes de formation des couches ont déjà été étudiés. Néanmoins force est de constater que malgré les efforts réalisés pour mieux comprendre les phénomènes physiques à l'origine des comportements observés, les résultats des différents auteurs ne font pas toujours consensus. La difficulté à traiter les données expérimentales, et notamment celles permettant de définir le sens de croissance des oxydes, est sans doute à l'origine de ces difficultés comme nous avons pu le voir à travers cette recherche bibliographique.

Pour ce qui est du mécanisme d'oxydation de l'alliage le plus simple Ni-25Cr, la littérature récente montre que la croissance de la chromine est majoritairement externe avec une légère contribution interne. Les porteurs majoritaires lors d'une oxydation sous air semblent donc être des lacunes de chrome pour la partie externe et des lacunes d'oxygène pour la partie interne. Néanmoins le défaut chrome interstitiel reste le défaut majoritaire le plus largement évoqué dans la littérature pour expliquer la croissance des couches de chromine.

Concernant l'effet des éléments mineurs, le constat est relativement similaire. Leur influence est discutée dans différents articles mais les conclusions divergent souvent. L'effet du manganèse sur les vitesses d'oxydation est observé tantôt positif, tantôt négatif quelle que soit la teneur dans l'alliage. Il suffit de très peu (0,3% massique) de manganèse dans les alliages base nickel pour observer la formation de spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ à l'interface oxyde-air et cet élément est ajouté aux alliages commerciaux à hauteur de 0,5 à 1,5%. La formation d'un spinelle à l'interface oxyde/gaz peut présenter un intérêt majeur dans certaines applications. En effet, la présence de spinelle peut considérablement limiter la formation des espèces volatiles CrO_3 et de $Cr_2(OH)_2$. Holcomb [143] a montré par le biais du calcul de la vitesse de volatilisation maximale et sur la base de données thermodynamiques que la présence de $MnCr_2O_4$ permet de diminuer la vitesse de formation de Cr^{VI} d'un facteur 18 à 1000 °C sous air. De fait le rôle du manganèse est encore à ce jour très étudié pour les applications où l'oxydation de la chromine doit être limitée.

Si l'effet du manganèse sur les vitesses d'oxydation fait encore débat, son rôle dans les mécanismes de formation des couches protectrices est encore moins perceptible à la lecture de la littérature consultée pour réaliser cette bibliographie. Aussi, mieux comprendre l'effet du

Chapitre I : Etude bibliographique

manganèse et son rôle sur le mécanisme d'oxydation des alliages modèles Ni-25Cr fait partie des objectifs de cette thèse.

Concernant le silicium, et quelle que soit la forme cristalline de la silice (amorphe ou variété cristobalite) et sa position (couche continue ou îlots de silice), cet élément tend à réduire les cinétiques d'oxydation. Il est rapporté, eu égard à son faible coefficient de dilatation devant celui du substrat austénitique de nickel-chrome, que le développement d'une couche de silice peut nuire à la résistance en oxydation cyclique mais c'est l'inverse qui est obtenu expérimentalement. Nous nous proposons ici de mieux caractériser cet effet, ainsi que l'influence du silicium sur le mécanisme de croissance de la chromine.

Références :

- [1] Bedworth, R., Pilling, N. (1923). The oxidation of metals at high temperatures, *Journal of the Institute of Metals* 1, 529–535.
- [2] Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I. H., Kang, Y. B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P. and Van Ende, M-A. FactSage Thermochemical Software and Databases - 2010 - 2016, *Calphad*, vol. 54, pp 35-53, 2016 <www.factsage.com>
- [3] Ebbinghaus, B.B. (1993). Thermodynamics of gas phase chromium species: The chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes. *Combustion and Flame* 93, 119–137.
- [4] Opila, E.J., Myers, D.L., Jacobson, N.S., Nielsen, I.M.B., Johnson, D.F., Olminky, J.K., and Allendorf, M.D. (2007). Theoretical and Experimental Investigation of the Thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$. *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 1971–1980.
- [5] Opila, E.J. (2016). Thermodynamics and kinetics of gaseous metal hydroxide formation from oxides relevant to power and propulsion applications. *Calphad* 55, 32–40.
- [6] Asteman, H., Svensson, J.-E., and Johansson, L.-G. (2002). Oxidation of 310 steel in $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mixtures at 600 °C: the effect of water-vapour-enhanced chromium evaporation. *Corrosion Science* 44, 2635–2649.
- [7] Kim, Y.-W. and Belton, G. R. The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part I. The Species CrO_3 and $\text{CrO}_2(\text{OH})$. *METALLURGICAL TRANSACTIONS* 6, 1811-1816.
- [8] Stanislawski, M., Wessel, E., Hilpert, K., Markus, T. and Singheiser, L. (2007). Chromium vaporization from high-temperature alloys: I. Chromia-forming steels and the influence of outer oxide layers, *Journal of The Electrochemical Society* 154, A295-A306.
- [9] <http://www.chem.msu.su/Zn/Cr/print-CrO2%28OH%292.html>
- [10] CEFRACOR Commission Haute Température, Corrosion et protection des matériaux à haute température. Tome 2, Presses Des Mines, 2018.
- [11] Bénard, J., Gronlund, F., Oudar, J., Duret, M. (1959) Observations récentes sur le processus d'oxydation du cuivre par germination. *Zeitschrift für Elektrochemie* 63, 799-804
- [12] [https://www.canal-tv/video/cerimes/oxydation superficielle du cuivre germination et croissance de l oxyde sous basse pression d oxygene.13476](https://www.canal-tv/video/cerimes/oxydation%20superficielle%20du%20cuivre%20germination%20et%20croissance%20de%20l%20oxyde%20sous%20basse%20pression%20d%20oxygene.13476)
- [13] Kröger, F.A., and Vink, H.J. (1956). Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In *Solid State Physics*, F. Seitz, and D. Turnbull, eds. (Academic Press), pp. 307–435.
- [14] Galerie A., Fouletier J., Sarrazin P., Les mécanisme de la corrosion sèche - Une approche cinétique, EDP Scienc, 2012.
- [15] Hindam, H., and Whittle, D.P. (1982). Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. *Oxidation of Metals* 18, 245–284.

- [16] Deal, B.E., and Grove, A.S. (1965). General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics* 36, 3770–3778.
- [17] Robertson, J., and Manning, M.I. (1990). Limits to adherence of oxide scales. *Materials Science and Technology* 6, 81–92.
- [18] <https://www.haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/230-brochure.pdf>
- [19] Dolbow, J., Gosz, M. (1996). Effect of out-of-plane properties of a polyimide film on the stress fields in microelectronic structures. *Mechanics of Materials* 23, 311–321.
- [20] <http://www.goodfellow.com/F/Chrome.html>
- [21] <http://www.goodfellow.com/F/Aluminium.html>
- [22] Goedjen J.G., Stout J.H., Guob Q., Shores D.A. (1994). Evaluation of stresses in Ni/NiO and Cr/Cr₂O₃ during high temperature oxidation by in situ X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering: A* 177, 115–124.
- [23] Mougin, J., Rosman, N., Lucazeau, G., and Galerie, A. (2001). In situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination. *Journal of Raman Spectroscopy* 32, 739–744.
- [24] Zhu, D., Stout, J.H., and Shores, D.A. (1997). Determination of Stress Gradients in a Thermally Grown Oxide Layer Using X-Ray Diffraction. *MSF* 251–254, 333–340.
- [25] Birnie, J., Craggs, C., Gardiner, D.J., and Graves, P.R. (1992). Ex situ and in situ determination of stress distributions in chromium oxide films by raman microscopy. *Corrosion Science* 33, 1–12.
- [26] Kemdehoundja, M., Dinhut, J.F., Grosseau-Poussard, J.L., and Jeannin, M. (2006). High temperature oxidation of Ni₇₀Cr₃₀ alloy: Determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by Raman spectroscopy. *Materials Science and Engineering: A* 435–436, 666–671.
- [27] Srolovitz, D.J., and Ramanarayanan, T.A. (1984). An elastic analysis of growth stresses during oxidation. *Oxidation of Metals* 22, 133–146.
- [28] Poquillon, D., and Monceau, D. (2003). Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data. *Oxidation of Metals* 59, 409–431.
- [29] Villars, P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data : Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2008/9
- [30] Greskovich, C. (1984). Deviation from Stoichiometry in Cr₂O₃ at High Oxygen Partial Pressures. *Journal of the American Ceramic Society* 67, C-111-C-112.
- [31] Matsui, T., and Naito, K. (1985). Existence of hypostoichiometric chromium sesquioxide at low oxygen partial pressures. *Journal of Nuclear Materials* 136, 78–82.
- [32] Shaukat, S., Khaleeq-ur-Rahman, M., Ilyas, U., Naseem, S., Dildar, I.M., Latif, A., and Rawat, R.S. (2018). Tailoring of optical band gap and electrical conductivity in a-axis oriented Ni doped Chromium Oxide thin films. *Ceramics International* 44, 11187–11195.

- [33] Wang, Z.C., Miao, J., Yang, M., Zhao, R.H., Wu, Y., Xu, X.G., and Jiang, Y. (2017). Ultra-high photocurrent response in a chromia oxide thin film under visible light illumination. *Journal of Alloys and Compounds* 723, 311–316.
- [34] Wouters, Y., Galerie, A., and Petit, J.P. (2008). Photoelectrochemical Characterisation of Chromia Scales Thermally Grown on Various Metal Substrates. *Materials Science Forum* 595–598, 1181–1188.
- [35] Portier, J., Campet, G., Kwon, C.W., Etourneau, J., and Subramanian, M.A. (2001). Relationships between optical band gap and thermodynamic properties of binary oxides. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 1091–1094.
- [36] Park, J.-H., and Natesan, K. (1990). Electronic transport in thermally grown Cr₂O₃. *Oxid Met* 33, 31–54.
- [37] Nagai, H., Fujikawa, T., and Shoji, K. (1983). Electrical Conductivity of Cr₂O₃ Doped with La₂O₃, Y₂O₃ and Nio. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 24, 581–588.
- [38] Holt, A., and Kofstad, P. (1994). Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃. I. High temperatures (>~1000°C). *Solid State Ionics* 69, 127–136.
- [39] Holt, A., and Kofstad, P. (1994). Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃. II. Reduced temperatures (<~1000°C). *Solid State Ionics* 69, 137–143.
- [40] Young, E.W.A., and Stiphout, P.C.M. (1985). n-Type Behavior of Chromium (111) Oxide. *Journal of The Electrochemical Society* 4, 884-886.
- [41] Young, E.W.A., and Gerretsen, J.H. (1987). The Oxygen Partial Pressure Dependence of the Defect Structure of Chromium(III) Oxide. *Journal of The Electrochemical Society* 9, 2257-2260.
- [42] Matsui, T., and Naito, K. (1985). Existence of hypostoichiometric chromium sesquioxide at low oxygen partial pressures. *Journal of Nuclear Materials* 136, 78–82.
- [43] Su, M.-Y., and Simkovich, G. (1989). POINT DEFECT STRUCTURE OF CHROMIUM (III) OXIDE. NATO ASI Series book series (ASIC, volume 276), 93-113.
- [44] Guillou, S., Cabet, C., Desgranges, C., Marchetti, L., and Wouters, Y. (2011). Influence of Hydrogen and Water Vapour on the Kinetics of Chromium Oxide Growth at High Temperature. *Oxidation of Metals* 76, 193–214.
- [45] Madi, Y., Latu-Romain, L., Mathieu, S., Parry, V., Petit, J.-P., Vilasi, M., and Wouters, Y. (2014). Semiconducting properties of thermal scales grown on a chromia-forming alloy under controlled oxygen partial pressures. *Corrosion Science* 87, 218–223.
- [46] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., Ollivier, M., Galerie, A., and Wouters, Y. (2016). Duplex n- and p-Type Chromia Grown on Pure Chromium: A Photoelectrochemical and Microscopic Study. *Oxidation of Metals* 86, 497–509.
- [47] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., Galerie, A., and Wouters, Y. (2017). Towards the growth of stoichiometric chromia on pure chromium by the control of temperature and oxygen partial pressure. *Corrosion Science* 126, 238–246.
- [48] Latu-Romain, L., Mathieu, S., Vilasi, M., Renou, G., Coindeau, S., Galerie, A., and Wouters, Y. (2017). The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy. *Oxidation of Metals* 88, 481–493.

- [49] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Ollivier, M., Mathieu, S., Vilasi, M., Renou, G., Robaut, F., and Wouters, Y. (2017). About the control of semiconducting properties of chromia: investigation using photoelectrochemistry and orientation mapping in a TEM. *Materials at High Temperatures* *0*, 1–9.
- [50] Parsa, Y., Latu-Romain, L., Wouters, Y., Mathieu, S., Perez, T., and Vilasi, M. (2018). Effect of oxygen partial pressure on the semiconducting properties of thermally grown chromia on pure chromium. *Corrosion Science* *141*, 46–52.
- [51] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., and Wouters, Y. (2018). Chromia Scale Thermally Grown on Pure Chromium Under Controlled p(O₂) Atmosphere: I. Spallation Investigation Using Photoelectrochemical Techniques at a Mesoscale. *Oxidation of Metals* *90*, 255–266.
- [52] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., and Wouters, Y. (2018). Chromia Scale Thermally Grown on Pure Chromium Under Controlled p(O₂) Atmosphere: II—Spallation Investigation Using Photoelectrochemical Techniques at a Microscale. *Oxidation of Metals* *90*, 267–277.
- [53] Giggins, C.S., and Pettit, F.S. (1971). The oxidation of TD NiC (Ni-20Cr-2 vol pct ThO₂) between 900° and 1200°C. *MT* *2*, 1071–1078.
- [54] Schmucker E., Thèse, Université de Lorraine (2016).
- [55] Ledoux, X., Mathieu, S., Vilasi, M., Wouters, Y., Del-Gallo, P., and Wagner, M. (2013). Oxide Growth Characterization During Short-Time Oxidation of a Commercially Available Chromia-Forming Alloy (HR-120) in Air at 1,050 °C. *Oxidation of Metals* *80*, 25–35.
- [56] Beske, H., Quadackers, W.J., Holzbrecher, H., Schuster, H., and Nickel, H. (1990). SIMS investigations on the growth mechanisms of protective chromia and alumina surface scales. *Mikrochim Acta* *101*, 109–119.
- [57] Zurek, J., Young, D.J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H.J., Niewolak, L., and Quadackers, W.J. (2008). Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases. *Materials Science and Engineering: A* *477*, 259–270.
- [58] Falk-Windisch, H., Malmberg, P., Sattari, M., Svensson, J.-E., and Froitzheim, J. (2018). Determination of the oxide scale growth mechanism using 18 O-tracer experiments in combination with Transmission Electron Microscopy and nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry. *Materials Characterization* *136*, 128–133.
- [59] Parsa Y., Thèse, Université Grenoble-Alpes (2018)
- [60] Hindam, H., and Whittle, D.P. (1982). Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. *Oxidation of Metals* *18*, 245–284.
- [61] Kofstad, P., Lillerud, K.P. (1980). On high temperature oxidation of chromium II. Properties of Cr₂O₃ and the oxidation mechanism of chromium. *Journal of The Electrochemical Society* *127*, 2410–2419.
- [62] O'Neil, M.J., *An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, The Merck Index, 2013.
- [63] Hagel, W.C., Seybolt, A.U. (1961) Cation Diffusion in Cr₂O₃. *Journal of The Electrochemical Society* *12*, 1146-1152.

- [64] Hoshino, K., and Peterson, N.L. (1983). Cation Self-Diffusion in Cr_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society* 66, 202–203.
- [65] Atkinson A., Taylor R.I. (1985). Diffusion of ^{51}Cr tracer in Cr_2O_3 and the growth of Cr_2O_3 films, dans G. Simkovich, V.S. Stubican (Eds.), *Transport in Non-Stoichiometric Compounds*, Springer, 93–113.
- [66] Sabioni, A.C.S., Lesage, B., Huntz, A.M., Besson, J., Dolin, C., and Monty, C. (1990). Cr GRAIN BOUNDARY DIFFUSION IN Cr_2O_3 . *Le Journal de Physique Colloques* 51, 611-616.
- [67] Sabioni, A.C.S., Lesage, B., Huntz, A.M., Pivin, J.C., and Monty, C. (1992). Self-diffusion in Cr_2O_3 I. Chromium diffusion in single crystals. *Philosophical Magazine A* 66, 333–350.
- [68] Tsai, S.C., Huntz, A.M., and Philibert, J. (1997). Diffusion of ^{54}Cr and ^{18}O in Cr_2O_3 Scales and Growth Mechanism. *Defect and Diffusion Forum* 143–147, 1195–1200.
- [69] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Millot, F., and Monty, C. (1992). Self-diffusion in Cr_2O_3 III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals. *Philosophical Magazine A* 66, 361–374.
- [70] Lobnig, R.E., Schmidt, H.P., Hennesen, K., and Grabke, H.J. (1992). Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys. *Oxidation of Metals* 37, 81–93.
- [71] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Souza, J.N.V., Martins, M.D., and Jomard, F. (2008). Diffusion of nickel in single- and polycrystalline Cr_2O_3 . *Philosophical Magazine* 88, 391–405.
- [72] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Borges, L.C., and Jomard, F. (2007). First study of manganese diffusion in Cr_2O_3 polycrystals and thin films by SIMS. *Philosophical Magazine* 87, 1921–1937.
- [73] Hagel, W.C. (1965). Anion Diffusion in $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society* 48, 70–75.
- [74] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Millot, F., and Monty, C. (1992). Self-diffusion in Cr_2O_3 II. Oxygen diffusion in single crystals. *Philosophical Magazine A* 66, 351–360.
- [75] Sockel, H.G., Saal, B., and Heilmaier, M. (1988). Determination of the grain boundary diffusion coefficient of oxygen in Cr_2O_3 . *Surface and Interface Analysis* 12, 531–533.
- [76] Schwanke D., Thesis, University of Erlangen-Nurnberg (1986).
- [77] Wagner, C. (1959). Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen, *Z. Electrochem.* 63, 772–782.
- [78] Park J.-W., Altstetter C.J., (1987) The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel *Metallurgical and Materials Transactions A* 18, 43-50.
- [79] Essuman, E., Meier, G.H., Zurek, J., Hänsel, M., Norby, T., Singheiser, L., and Quadackers, W.J. (2008). Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low- $p\text{O}_2$ gases. *Corrosion Science* 50, 1753–1760.
- [80] Peraldi, R., Monceau, D., Jean, S., and Pieraggi, B. (2003). High temperature oxidation of high purity nickel: oxide scale morphology and growth kinetics. *Materials at High Temperatures* 20, 649–655.

- [81] Giggins C.S., Pettit F.S. (1969). Oxidation of Ni–Cr alloys between 800 and 1200°C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245, 2495–2507.
- [82] Michels, H.T. (1976). The effect of dispersed reactive metal oxides on the oxidation resistance of nickel-20 Wt pct chromium alloys. *Metallurgical Transactions A* 7, 379–388.
- [83] Moulin, P., Huntz, A.M., and Lacombe, P. (1980). Influence des phenomenes diffusionnels sur le mecanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr. *Acta Metallurgica* 28, 745–756.
- [84] Abderrazik, G.B., Moulin, G., and Huntz, A.M. (1990). Relation between impurities and oxide-scale growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. I. Influence of C, Mn, and Si. *Oxidation of Metals* 33, 191–235.
- [85] Hussey, R.J., and Graham, M.J. (1996). The influence of reactive-element coatings on the high-temperature oxidation of pure-Cr and high-Cr-content alloys. *Oxidation of Metals* 45, 349–374.
- [86] Hänsel, M., Shemet, V., Turan, E., Kijatkin, I., Simon, D., Gorr, B., and Christ, H.-J. (2015). Scaling Kinetics and Scale Microstructure of Chromia Scales Formed on Ni-25%Cr Model Alloy during Oxidation in H₂O-Containing High and Low pO₂ Test Gas at 1000 C. *ECS Transactions* 66, 1-21.
- [87] Simon, D., Gorr, B., and Christ, H.J. (2017). Effect of Atmosphere and Sample Thickness on Kinetics, Microstructure, and Compressive Stresses of Chromia Scale Grown on Ni-25Cr. *Oxidation of Metals* 87, 417-429.
- [88] Hindam, H., Whittle, D.P. (1983). Evidence for the Growth Mechanism of Cr₂O₃ at Low Oxygen Potentials. *Journal of The Electrochemical Society* 130, 1519-1522
- [89] Berthod, P., Allègre, F., and Kretz, E. (2016). Influence of Titanium on the High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization of Ternary Ni-Cr-C Alloys. *Oxidation of Metals* 86, 581-595.
- [90] Berthod, P., Aranda, L., Mathieu, S., and Vilasi, M. (2013). Influence of Water Vapour on the Rate of Oxidation of a Ni–25wt.%Cr Alloy at High Temperature. *Oxidation of Metals* 79, 517–527.
- [91] Aranda, L., Schweitzer, T., Mouton, L., Mathieu, S., Rouer, O., Villeger, P., Berthod, P., and Conrath, E. (2015). Kinetic and metallographic study of oxidation at high temperature of cast Ni 25Cr alloy in water vapour rich air. *Materials at High Temperatures* 32, 530-538.
- [92] Li, B., and Gleeson, B. (2006). Effects of Silicon on the Oxidation Behavior of Ni-Base Chromia-Forming Alloys. *Oxidation of Metals* 65, 101–122.
- [93] Berthod, P. (2005). Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy. *Oxidation of Metals* 64, 235–252.
- [94] Schmucker, E., Petitjean, C., Martinelli, L., Panteix, P.-J., Ben Lagha, S., and Vilasi, M. (2016). Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. *Corrosion Science* 111, 474–485.
- [95] Hodgkiess T., Thesis, University of Manchester (1967).

- [96] Ecer, G.M., and Meier, G.H. (1979). Oxidation of high-chromium Ni-Cr alloys. *Oxidation of Metals 13*, 119–158.
- [97] Ecer, G.M., and Meier, G.H. (1979). The effect of cerium on the oxidation of Ni-50Cr alloys. *Oxidation of Metals 13*, 159–180.
- [98] Hodgkiess, T., Wood, G.C., Whittle, D.P., and Bastow, B.D. (1980). The oxidation of Ni-70 wt.%Cr in oxygen between 1073 and 1473°K. *Oxidation of Metals 14*, 263–277.
- [99] Paidassi, J., Cadiou, L., and Berry, L. (1968). Reaction of Chromium with Oxygen at High Temperatures. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C 266*, 413-416.
- [100] Dorcheh, A.S., Schütze, M., and Galetz, M.C. (2018). Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air. *Corrosion Science 130*, 261–269.
- [101] Jacob, Y.P., Haanappel, V.A.C., Stroosnijder, M.F., Buscail, H., Fielitz, P., and Borchardt, G. (2002). The effect of gas composition on the isothermal oxidation behaviour of PM chromium. *Corrosion Science 44*, 2027–2039.
- [102] Ledoux X., Thèse, Université de Lorraine (2012).
- [103] England, D.M. (1999). Oxidation Kinetics of Some Nickel-Based Superalloy Foils and Electronic Resistance of the Oxide Scale Formed in Air Part I. *Journal of The Electrochemical Society 146*, 3196.
- [104] Buscail, H., Perrier, S., and Josse, C. (2011). Oxidation mechanism of the Inconel 601 alloy at high temperatures. *Materials and Corrosion 62*, 416–422.
- [105] Wagner, C. (1952). Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys, *Journal of The Electrochemical Society 99* 369–380.
- [106] Bastow, B.D., Whittle, D.P., and Wood, G.C. (1978). Alloy depletion profiles resulting from the preferential removal of the less noble metal during alloy oxidation. *Oxidation of Metals 12*, 413–438.
- [107] Evans, H.E., Donaldson, A.T., and Gilmour, T.C. (1999). Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel. *Oxidation of Metals 52*, 379–402.
- [108] Whittle, D.P., and Wood, G.C. (1967). Compositional changes in alloys during linear oxidation. *Scripta Metallurgica 1*, 61–64.
- [109] Hodgkiess, T., Wood, G.C., Whittle, D.P., and Bastow, B.D. (1978). Compositional changes in the underlying alloy produced by the oxidation of Ni-Cr alloys. *Oxidation of Metals 12*, 439–449.
- [110] Nijdam, T.J., and Sloof, W.G. (2008). Modelling of composition and phase changes in multiphase alloys due to growth of an oxide layer. *Acta Materialia 56*, 4972–4983.
- [111] Hallström, S., Halvarsson, M., Höglund, L., Jonsson, T., and Ågren, J. (2013). High temperature oxidation of chromium: Kinetic modeling and microstructural investigation. *Solid State Ionics 240*, 41–50.
- [112] Pillai, R., Ackermann, H., and Lucka, K. (2013). Predicting the depletion of chromium in two high temperature Ni alloys. *Corrosion Science 69*, 181–190.

- [113] Desgranges, C., Lequien, F., Aublant, E., Nastar, M., and Monceau, D. (2013). Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni–Cr Alloys. *Oxidation of Metals* 79, 93–105.
- [114] Bataillou, L., Desgranges, C., Martinelli, L., and Monceau, D. (2018). Modelling of the effect of grain boundary diffusion on the oxidation of Ni–Cr alloys at high temperature. *Corrosion Science* 136, 148–160.
- [115] Yancheshmeh, D.A., Esmailian, M., and Shirvani, K. (2018). Microstructural and oxidation behavior of Ni Cr Al super alloy containing hafnium at high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 5365–5373.
- [116] Schiek, M., Niewolak, L., Nowak, W., Meier, G.H., Vaßen, R., and Quadackers, W.J. (2015). Scale Formation of Alloy 602 CA During Isothermal Oxidation at 800–1100 °C in Different Types of Water Vapor Containing Atmospheres. *Oxidation of Metals* 84, 661–694.
- [117] Ansari, M., Shoja-Razavi, R., Barekat, M., and Man, H.C. (2017). High-temperature oxidation behavior of laser-aided additively manufactured NiCrAlY coating. *Corrosion Science* 118, 168–177.
- [118] Asteman, H., Hartnagel, W., and Jakobi, D. (2013). The Influence of Al Content on the High Temperature Oxidation Properties of State-of-the-Art Cast Ni-base Alloys. *Oxidation of Metals* 80, 3–12.
- [119] Wallwork, G.R., and Hed, A.Z. (1971). Some limiting factors in the use of alloys at high temperatures. *Oxidation of Metals* 3, 171–184.
- [120] Hou, P.Y., and Stringer, J. (1990). The effect of aluminum as an alloying addition or as an implant on the high-temperature oxidation of Ni-25Cr. *Oxidation of Metals* 34, 299–321.
- [121] Nguyen, T.D., Zhang, J., and Young, D.J. (2018). Effects of Si, Al and Ti on corrosion of Ni-20Cr and Ni-30Cr alloys in Ar-20CO₂ at 700°C. *Corrosion Science* 130, 161–176.
- [122] Yun, D.W., Seo, S.M., Jeong, H.W., and Yoo, Y.S. (2014). The effects of the minor alloying elements Al, Si and Mn on the cyclic oxidation of Ni–Cr–W–Mo alloys. *Corrosion Science* 83, 176–188.
- [123] Rakotovo, F., Panicaud, B., Grosseau-Poussard, J.L., Tao, Z., Geandier, G., Renault, P.O., Girault, P., Goudeau, P., Blanc, N., Boudet, N., et al. (2018). In situ Synchrotron X-Ray diffraction study of high-temperature stress relaxation in chromia scales containing the reactive element yttrium. *Acta Materialia* 159, 276–285.
- [124] Cotell, C.M., and Graham, M.J. (1990). The Influence of Grain-Boundary Segregation of Y in Cr₂O₃ on the Oxidation of Cr Metal. II. Effects of Temperature and Dopant Concentration. *Oxidation of Metals* 34, 201–216.
- [125] Vilasi, M., Steinmetz, J., Steinmetz, P. (1989). Effect of yttrium on the behavior of a γ - γ' -type alloy during oxidation and corrosion at 850° and 1100°, *Materials Science and Engineering*, A120, 161.
- [126] Jian, W., Liang, Y., Rui, H., Tiebang, Z., and Jinshan, L. (2014). Effect of Lanthanum on Oxidation Behavior of Ni-20Cr- 18W-1Mo Alloys at 1373 K for 100 h in Air. *Rare Metal Materials and Engineering* 43, 2060–2063.
- [127] Song, X., Wang, L., Liu, Y., and Ma, H. (2011). Effects of temperature and rare earth content on oxidation resistance of Ni-based superalloy. *Progress in Natural Science: Materials International* 21, 227–235.

- [128] Li, M., Qian, Y., Li, Y., and Zhou, Y. (2004). Beneficial Effects of Ce Implantation into Preformed Cr₂O₃ Scales on the Subsequent Oxidation of Ni–20Cr Alloy. *Oxidation of Metals* 61, 529–544.
- [129] Li, M., Qian, Y., and Zhou, Y. (2008). Oxidation of pre-oxidized GH128 alloy implanted with Ce⁺ at 1 000 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18, 493–498.
- [130] Pint, B.A. (1996). Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect. *Oxidation of Metals* 45, 1–37.
- [131] Chevalier, S. (2014). What did we learn on the reactive element effect in chromia scale since Pfeil's patent?: What did we learn on the reactive element effect. *Materials and Corrosion* 65, 109–115.
- [132] Kofstad P., *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science, London/New York (1988).
- [133] Guillou S., Thèse, Université de Bourgogne (2011).
- [134] Pérez-González, F.A., Ramírez-Ramírez, J.H., Terock, M., Garza-Montes-de-Oca, N.F., Glatzel, U., and Colás, R. (2016). High-temperature oxidation of a nickel base superalloy at different oxygen partial pressures. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 51, 513–521.
- [135] Nagai, H., and Okabayashi, M. (1981). Deleterious Effect of Ti Addition on the Oxidation Resistance of Ni–20Cr Alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 22, 691–698.
- [136] Cruchley, S., Evans, H.E., Taylor, M.P., Hardy, M.C., and Stekovic, S. (2013). Chromia layer growth on a Ni-based superalloy: Sub-parabolic kinetics and the role of titanium. *Corrosion Science* 75, 58–66.
- [137] García-Rosales, C., Schulze, H.A., Naoumidis, A., and Nickel, H. (1993). Influence of Oxygen Partial Pressure on the Quasi-Ternary System Cr–Mn–Ti Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* 76, 2869–2878.
- [138] Grübmeier, H.B., Naoumidis, A., and Schulze, H.A. (1986). Titanium distribution in multilayer oxide scales on oxidized INCOLOY 800H. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4, 2565–2570.
- [139] Berezhnoi A.S., and Gul'ko N.V. (1968). Phase diagrams of the systems Cr₂O₃-TiO₂ and Cr₂O₃-ZrO₂, *Dopovidi Akademii Nauk Ukraïns koï RSR Ser B*, 250-253.
- [140] McBride, S.P., and Brydson, R. (2004). Analytical transmission electron microscopy and surface spectroscopy of ceramics: The microstructural evolution in titanium-doped chromia polycrystals as a function of sintering conditions. *Journal of Materials Science* 39, 6723–6734.
- [141] Al-Hatab, Kh.A., Al-Bukhaiti, M.A., and Krupp, U. (2014). Cyclic oxidation kinetics and oxide scale morphologies developed on alloy 617. *Applied Surface Science* 318, 275–279.
- [142] Douglass, D.L., and Armijo, J.S. (1969). The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr. *Oxidation of Metals* 2, 207–231.
- [143] Holcomb, G.R., and Alman, D.E. (2006). The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni–Cr alloys. *Scripta Materialia* 54, 1821–1825.

- [144] Liu, L., Wu, S., Dong, Y., and Lü, S. (2016). Effects of alloyed Mn on oxidation behaviour of a Co–Ni–Cr–Fe alloy between 1050 and 1250°C. *Corrosion Science* *104*, 236–247.
- [145] Stott, F.H., Wei, F.I., and Enahoro, C.A. (1989). The influence of manganese on the High-temperature oxidation of iron-chromium alloys. *Materials and Corrosion* *40*, 198–205.
- [146] England, D.M., and Virkar, A.V. (2001). Oxidation Kinetics of Some Nickel-Based Superalloy Foils in Humidified Hydrogen and Electronic Resistance of the Oxide Scale Formed Part II. *Journal of The Electrochemical Society* *148*, A330.
- [147] Nguyen, T.D., Zhang, J., and Young, D.J. (2016). Effect of Mn on oxide formation by Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet CO₂ gases at 650 °C. *Corrosion Science* *112*, 110–127.
- [148] Lowell, C.E. (1973). Cyclic and isothermal oxidation behavior on some Ni-Cr alloys. *Oxidation of Metals* *7*, 95–115.
- [149] Hussain, N., Shahid, K.A., Khan, I.H., and Rahman, S. (1995). Oxidation of high-temperature alloys (superalloys) at elevated temperatures in air. II. *Oxidation of Metals* *43*, 363–378.
- [150] Hänsel, M., Garcia-Fresnillo, L., Tobing, S.L., Breuer, U., and Shemet, V. (2010). Hydrogen Uptake and Hydrogen Profiles in Chromia Scales Formed on Ni₂₅Cr(Mn) in Low pO₂ Test Gases at 1000°C. *Advances in Science and Technology* *72*, 59–64.
- [151] Stott, F.H., Wei, F.I., and Enahoro, C.A. (1989). The influence of manganese on the High-temperature oxidation of iron-chromium alloys. *Materials and Corrosion* *40*, 198–205.
- [152] Mathieu, S., Aranda, L., Portebois, L., Mathieu, S., and Vilasi, M. (2018). On the Pre-oxidation Treatments of Four Commercial Ni-Based Superalloys in Air and in Ar–H₂O at 950 °C. *Oxidation of Metals* *90*, 43–63.
- [153] Ackermann, H., Teneva-Kosseva, G., Lucka, K., Köhne, H., Richter, S., and Mayer, J. (2010). Oxidation behaviour of Ni–Cr based alloy containing Si during high temperature application in an oil burner. *Corrosion Engineering, Science and Technology* *45*, 468–474.
- [154] Ahmad, B., and Fox, P. (1999). STEM Analysis of the Transient Oxidation of a Ni-20Cr Alloy at High Temperature. *Oxidation of Metals* *52*, 113–138.
- [155] Garimella, N., Sohn, Y., and Brady, M.P. (2006). Interdiffusion in δ (Face-Centered Cubic) Ni-Cr-X (X = Al, Si, Ge, or Pd) Alloys at 900 °C. *JPED* *27*, 665–670.
- [156] Mikkelsen, L., Linderoth, S., and Bilde-Sørensen, J.B. (2004). The Effect of Silicon Addition on the High Temperature Oxidation of a Fe-Cr Alloy. *Materials Science Forum* *461–464*, 117–122.

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales	66
II.1. Synthèse et caractérisation des alliages modèles.....	66
II.1.1. Synthèses des alliages.....	66
a. Fusion par induction	66
b. Les échantillons sous forme de pastilles	68
c. Echantillons sous forme de plaquette	70
d. Considérations thermodynamiques	72
II.2. Méthodes de caractérisation de la résistance à l'oxydation.....	75
II.2.1. Analyse thermogravimétrique	75
a. Prise en compte des oxydes volatils	76
b. Thermogravimétrie en présence de vapeur d'eau.....	76
c. Influence de l'état de surface des échantillons	77
d. Vérification de la reproductibilité	78
II.2.2. Essais d'oxydation de courte durée (5 min)	78
II.2.3. Oxydation cyclique.....	79
II.2.4. Oxydation en ampoule scellée	81
II.2.5. Marquage à l'or	82
II.2.6. Oxydation en four tubulaire.....	82
II.3. Techniques de caractérisation.....	83
II.3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	83
II.3.2. Caractérisation MEB et microanalyse	84
a. Préparation métallographique.....	84
b. Microsonde de Castaing	85
c. JEOL JSM-6010La	85
d. Phillips XL30 S-FEG	85
e. Zeiss GeminiSEM 500 FEG	86
f. Observation de l'oxydation <i>in-situ</i>	86
g. Analyses d'images.....	87
II.3.3. Caractérisation MET.....	87
a. ACCEL ARM Cold FEG 200F	88
b. ASTAR.....	89
II.3.4. Mesures par photoélectrochimie.....	90
a. Principe de la méthode	90
b. Mode opératoire	92
c. Traitement des résultats	93

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

Dix alliages modèles à base de nickel ont été synthétisés pour cette étude. La nuance servant de référence à ce travail contient 25% massique de chrome (Ni-25Cr) ; cette concentration est proche de la teneur optimale en termes de résistance à l'oxydation pour les alliages à base de nickel qui est comprise entre 20 et 25% massique (chapitre I). Pour déterminer l'influence du manganèse sur le comportement en oxydation à haute température, de 0,5 à 1,5% massique de manganèse ont été ajoutés à l'alliage de référence. Une seconde série contenant de 0,5 à 2% massique de silicium a également été synthétisée pour observer l'effet de l'ajout de silicium à l'alliage Ni-25Cr.

Enfin pour évaluer un possible effet de synergie entre ces deux ajouts, trois alliages ont été préparés contenant 0,5% massique de manganèse puis de 0,5 à 2% massique de silicium, ces teneurs visant à encadrer les quantités généralement introduites dans des alliages industrielles [1,2,3]. Les alliages synthétisés sont répertoriés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Récapitulatif des différents alliages modèles synthétisés.

Mn \ Si	0%	0,5%	1%	2%
0%	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Si	Ni-25Cr-1Si	Ni-25Cr-2Si
0,5%	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si	Ni-25Cr-0,5Mn-1Si	Ni-25Cr-0,5Mn-2Si
1%	Ni-25Cr-1Mn	/	/	/
1,5%	Ni-25Cr-1,5Mn	/	/	/

La méthode d'élaboration des alliages modèles et leurs caractéristiques microstructurales sont présentées dans ce chapitre où figurent également l'ensemble des méthodes et paramètres expérimentaux utilisés.

II.1. Synthèse et caractérisation des alliages modèles

II.1.1. Synthèses des alliages

a. Fusion par induction

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

Les éléments Ni, Cr, Si, Mn avec des puretés supérieures à 99,9% ont été utilisés comme matière première pour les différents alliages modèles. Le nickel utilisé est sous forme de bille ou de cylindre (Alfar Aesar) tandis que les autres éléments Cr, Mn, Si se présentent sous forme de morceaux de quelques mm³ (Alfar Aesar). Les certificats d'analyses des matières premières utilisées sont répertoriés en Annexe 3.

La fusion des différentes nuances est réalisée à l'aide d'un four à induction à haute fréquence (SELES) de 50 kW (Figure II-1). Les éléments purs sont pesés pour produire des lingots de 70 g.

La charge est placée dans la sole froide en cuivre (refroidie à l'eau) du four à induction. La première étape de la fusion consiste à chauffer légèrement la charge sous vide pour dégazer les éléments. Ensuite une contre pression d'argon (alpha1) de 600 mbar est introduite pour éviter la volatilisation des éléments (Mn, Cr) lors de la fusion. La puissance du four à induction est peu à peu augmentée pour assurer un chauffage progressif de la charge jusqu'à fusion, ensuite un palier de puissance est appliqué pour homogénéiser la charge en température. Ces étapes sont réalisées 3 fois pour obtenir une bonne homogénéité compositionnelle.

A l'issue de la troisième fusion, soit la charge liquide est refroidie dans la sole froide du four à induction pour former un lingot plus ou moins sphérique, soit la charge liquide est coulée dans une lingotière en cuivre refroidie pour élaborer un barreau cylindrique (1 cm de diamètre pour une longueur de 10 cm).

La mise en forme (sphérique ou cylindrique) conditionnera la forme des échantillons obtenus : des pastilles de 1 cm de diamètre pour une épaisseur de 2 mm sont obtenues à partir des barreaux et des plaquettes (11 mm × 12 mm × 2 mm) sont obtenues à partir des lingots sphériques.



Figure II-1 : Boulet dans le four à induction haute fréquence.

b. Les échantillons sous forme de pastilles

Les lingots cylindriques obtenus sont découpés en série sous forme de pastille grâce à une microtrocuseuse pour s'assurer de l'épaisseur et de la planéité de chaque pastille. Ensuite toutes les pastilles d'un lingot sont encapsulées dans une ampoule de silice scellée sous 250 mbar d'argon pour obtenir environ 1 atm à 1000 °C. Cette ampoule est ensuite placée dans un four pour un recuit à 1000 °C de 12 h visant à améliorer l'homogénéité en terme de composition et éliminer les contraintes thermiques et mécaniques potentiellement introduites lors de la coulée ou lors des opérations de découpe.

Après traitement thermique, plusieurs pastilles de chaque nuance sont analysées pour vérifier leur composition et pour déterminer la taille de grains (Figure II-2). Le Tableau II-2 compile les résultats des analyses EDS¹ et des mesures de taille de grains.

Les échantillons possèdent des compositions très proches des compositions formulées. La taille de grains de l'alliage est déterminée grâce au logiciel de traitement d'image FIJI [4] en assimilant les grains de la nuance à des sphères de même surface. La taille de grains des nuances reste du même ordre de grandeur pour l'ensemble de ces nuances, à savoir entre 80 et 200 μm de diamètre.

¹ Des analyses par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) avec standards ont également été menées au démarrage du travail ; les résultats se sont révélés concordants avec ceux des résultats obtenus par analyse EDS de sorte que la vérification des compositions des échantillons a été réalisée pour les élaborations postérieures par EDS.

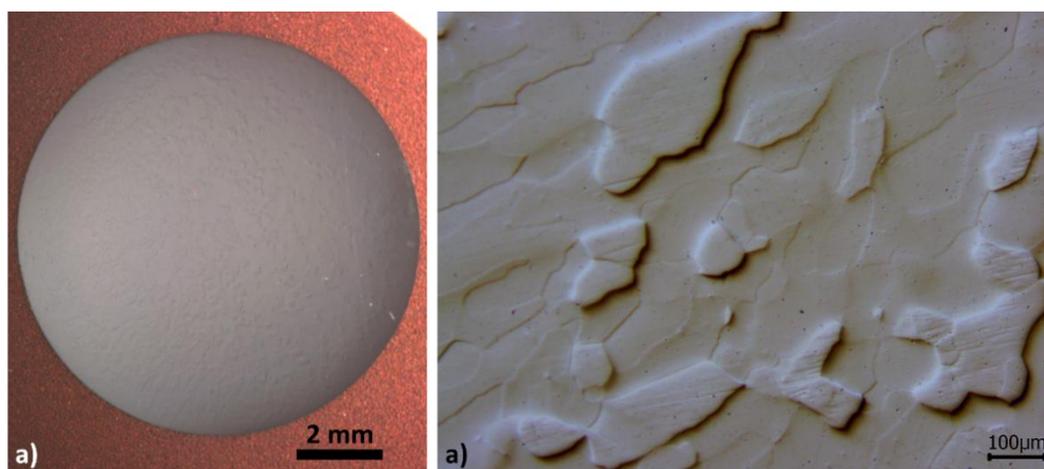


Figure II-2 : a) Echantillon sous forme de pastille et b) micrographie optique d'un échantillon de Ni-25Cr attaqué chimiquement grâce à une finition à l'OPS (suspension de silice colloïdale pH = 9,5).

Tableau II-2 : Composition (EDS) et taille de grains des différents alliages modèles élaborés sous forme de pastille.

Nuances	Composition (% massique)				Taille de grains (µm)
	Ni ²	Cr ³	Mn	Si	
Ni-25Cr	75 ± 1	25 ± 1	/	/	118 ± 39
Ni-25Cr-0,5Mn	74 ± 1	25 ± 1	0,5 ± 0,1	/	105 ± 42
Ni-25Cr-1Mn	74 ± 1	26 ± 1	1,0 ± 0,3	/	107 ± 71
Ni-25Cr-1,5Mn	73 ± 1	26 ± 1	1,5 ± 0,1	/	138 ± 52
Ni-25Cr-0,5Si	74 ± 1	26 ± 1	/	0,5 ± 0,2	120 ± 63
Ni-25Cr-1Si	74 ± 1	25 ± 1	/	0,9 ± 0,2	84 ± 28
Ni-25Cr-2Si	72 ± 1	26 ± 1	/	2,1 ± 0,1	190 ± 101
Ni-25Cr-0,5Mn -0,5Si	73 ± 1	26 ± 1	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,2	129 ± 64
Ni-25Cr-0,5Mn -1Si	73 ± 1	25 ± 1	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,3	114 ± 41
Ni-25Cr-0,5Mn -2Si	72 ± 1	25 ± 1	0,6 ± 0,3	2,1 ± 1,3	99 ± 63

La quantité en soufre résiduel dans les alliages base nickel pouvant avoir un impact sur leur comportement en oxydation (cyclique notamment), la teneur en soufre de certains alliages a été vérifiée en sous-traitant les analyses au laboratoire de la Société Française de Céramiques. Ces analyses sont réalisées par combustion d'un échantillon et un analyseur d'absorption

² Valeurs arrondies au pourcent près

³ Valeurs arrondies au pourcent près

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

infra-rouge (type analyse Leco ®) permet de déterminer la quantité de soufre présent dans les alliages. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Teneur en soufre dans les alliages analysés

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-1,5Mn	Ni-25Cr-2Si	Ni-25Cr-0,5Mn-2Si
Concentration en soufre (ppm)	51	30	44	< 25	< 25

La teneur en soufre dans les alliages synthétisés est inférieure à 60 ppm. Cette faible concentration en soufre peut quand même avoir un effet délétère sur l'adhérence de la couche d'oxyde [5,6]. En effet, Smeggil [5] met en évidence que la présence de 40-60 ppm de soufre dans un alliage Ni-40Cr diminue l'adhérence des couches d'oxydes et augmente la vitesse d'oxydation.

Comme les matières premières utilisées pour synthétiser les alliages modèles sont identiques, la teneur en soufre doit être assez similaire dans les alliages étudiés. C'est le cas pour les nuances binaires et ternaires NiCrMn mais les alliages contenant du Si voient leur teneur en soufre diminuer. Une étude systématique de l'effet du soufre serait nécessaire mais sort du cadre de ce travail. Ce résultat devra néanmoins être pris en compte lors du traitement des résultats.

c. Echantillons sous forme de plaquette

Les lingots sphériques une fois obtenus sont placés en creusets d'alumine. Ces creusets sont ensuite introduits dans un four pour un recuit à 1000 °C sous argon pendant 12 h. Des plaquettes sont prélevées de ces lingots après traitement thermique.

Les plaquettes sont ensuite percées avec un foret de 3,3 mm de diamètre pour pouvoir être accrochées à des suspensions en silice lors des analyses thermogravimétriques (Figure II-3).

Il n'est possible d'obtenir que très peu de plaquettes d'un lingot sphérique, généralement 2 en moyenne du fait de la présence d'une retassure à l'aplomb du lingot alors qu'il est possible d'obtenir en moyenne 20 pastilles d'un lingot cylindrique. Les plaquettes ont donc été uniquement utilisées pour les analyses thermogravimétriques qui nécessitaient des plaquettes percées.



Figure II-3 : Echantillon sous forme de plaquette attaqué chimiquement

Les analyses d'image réalisées sur les plaques mettent en évidence une taille de grains grossière d'en moyenne $460 \pm 140 \mu\text{m}$. Les grains de ces échantillons sont donc de 3 à 4 fois plus gros que ceux issus des lingots cylindriques. Toutefois, la taille de grains de ces derniers est déjà relativement élevée de sorte que peu de différence est attendue entre les échantillons issus des différentes mises en forme. Le Tableau II-4 rassemble les résultats des analyses EDS réalisées sur ces échantillons sous forme de plaquette. Comme précédemment, les résultats des analyses EDS sont proches des compositions visées.

Tableau II-4 : Composition des différents alliages modèles sous forme de plaquette déterminée par analyse EDS.

Nuances	Composition (% massique)			
	Ni ⁴	Cr ⁵	Mn	Si
Ni-25Cr	75 ± 1	25 ± 1	/	/
Ni-25Cr-0,5Mn	74 ± 1	25 ± 1	0,6 ± 0,1	/
Ni-25Cr-1Mn	74 ± 1	25 ± 1	1,1 ± 0,1	/
Ni-25Cr-1,5Mn	73 ± 1	25 ± 1	1,6 ± 0,1	/
Ni-25Cr-0,5Si	74 ± 1	25 ± 1	/	0,4 ± 0,1
Ni-25Cr-1Si	73 ± 1	27 ± 1	/	1,0 ± 0,1
Ni-25Cr-2Si	73 ± 1	25 ± 1	/	1,8 ± 0,1
Ni-25Cr-0,5Mn -0,5Si	74 ± 1	26 ± 1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Ni-25Cr-0,5Mn -1Si	74 ± 1	25 ± 1	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Ni-25Cr-0,5Mn -2Si	72 ± 1	26 ± 1	0,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1

⁴ Valeurs arrondies au pourcent près

⁵ Valeurs arrondies au pourcent près

d. Considérations thermodynamiques

Le logiciel ThermoCalc [7] a été utilisé afin d'évaluer les phases attendues à l'équilibre thermodynamique ainsi que l'impact des ajouts sur les activités élémentaires dans ces alliages. Le logiciel s'appuie sur la base de données TCNI8 répertoriant l'énergie de GIBBS des phases du système étudié en fonction de la température et de la composition chimique du système. Il nous permet par exemple de tracer les diagrammes de phases, de connaître la proportion des phases en présence et l'activité des différents éléments dans l'alliage.

La Figure II-4 présente le diagramme binaire Ni-Cr tracé à l'aide de ce logiciel et de la base de données TCNI8. A la température de l'étude (1050 °C), un alliage de composition Ni-25Cr (% massique) est totalement monophasé. Il cristallise dans une structure cubique à faces centrées ($Fm\bar{3}m$).

En fixant la concentration en éléments mineurs, il est possible de tracer les diagrammes réduits (ou pseudo-binaires). Ces derniers (Ni-Cr avec 1,5% de Mn, Ni-Cr avec 2% de Si, Ni-Cr avec 0,5% de Mn et 2% de Si) sont présentés en Annexe 4. Il a ainsi été vérifié que toutes les nuances synthétisées dans ce travail sont, comme l'alliage de référence, monophasées et de structure CFC.

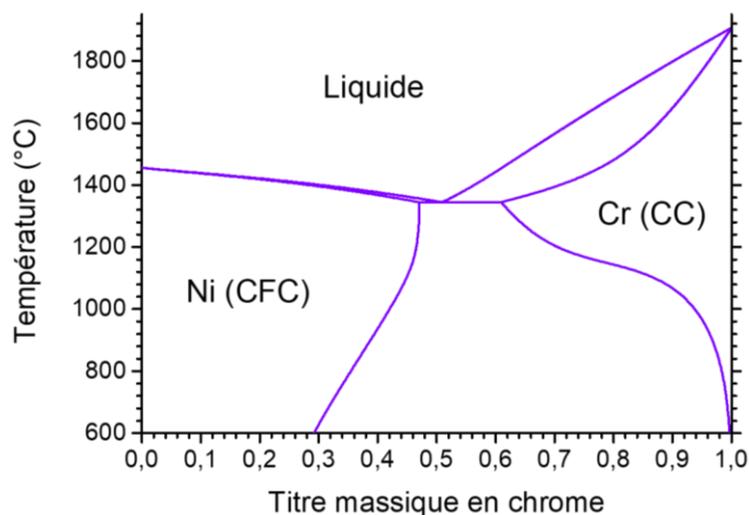


Figure II-4 : Diagramme de phases Ni-Cr (calculé avec ThermoCalc et la base de données TCNI8).

Le logiciel Thermocalc couplé à la base de données TCNI8 a été également utilisé (la macro utilisée pour obtenir ces résultats est donnée en Annexe 5) pour déterminer les activités des différents éléments constitutifs (Tableau II-5) des alliages modèles. Entre parenthèses est

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

reportée dans ce tableau la structure de la phase utilisée (en nomenclature ThermoCalc) comme état de référence pour calculer l'activité de l'élément. La phase de référence adoptée dans ce travail est la phase dans laquelle l'élément pur cristallise dans le domaine de température de l'étude (1050 °C).

Tableau II-5 : Activités des différents éléments constitutifs à 1050 °C pour les différents alliages déterminées à l'aide du logiciel ThermoCalc et de la base de données TCNI8⁶.

Nuances	Activités			
	Ni (FCC_L12)	Cr (BCC_B2)	Mn (CUB_A13)	Si (Diamond_A4)
Ni-25Cr	0,59	0,37	/	/
Ni-25Cr-0,5Mn	0,58	0,38	$6,4 \cdot 10^{-4}$	/
Ni-25Cr-1Mn	0,57	0,38	$1,3 \cdot 10^{-3}$	/
Ni-25Cr-1,5Mn	0,56	0,39	$2,0 \cdot 10^{-3}$	/
Ni-25Cr-0,5Si	0,56	0,39	/	$2,6 \cdot 10^{-10}$
Ni-25Cr-1Si	0,54	0,41	/	$9,8 \cdot 10^{-10}$
Ni-25Cr-2Si	0,48	0,45	/	$6,8 \cdot 10^{-9}$
Ni-25Cr-0,5Mn -0,5Si	0,55	0,40	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
Ni-25Cr-0,5Mn -1Si	0,53	0,42	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Ni-25Cr-0,5Mn -2Si	0,47	0,45	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$

Ces calculs mettent en évidence plusieurs tendances :

- ❖ l'activité en chrome dans un alliage à 25% massique est supérieure à sa concentration. En représentant l'activité du chrome en fonction de son titre massique (Figure II-5), on peut se rendre compte que pour de faibles concentrations en chrome (inférieures à 18% massique), l'activité en chrome est inférieure à la droite représentant l'égalité

⁶ L'abréviation FCC_L12 correspond à une structure cubique à faces centrées ($Fm\bar{3}m$) qui est la phase de référence du nickel. Pour le chrome, la phase de référence choisie est la structure cubique centrée ($Im\bar{3}m$) qui est abrégée BCC_B2. Le manganèse à 1050 °C cristallise dans une structure cubique ($P4_132$) notée CUB_A13 dans ThermoCalc. Et finalement, la phase Diamond_A4 correspond à la structure cubique à faces centrées du diamant ($Fd\bar{3}m$) dans laquelle cristallise le silicium.

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

entre l'activité et le titre molaire en chrome alors que l'inverse est observé pour des concentrations massiques en chrome supérieures à 18%.

- ❖ l'introduction du manganèse ne modifie que très peu l'activité en chrome alors que l'ajout de silicium a un impact important sur l'activité du chrome. L'évolution de l'activité du chrome en fonction de la teneur en silicium est présentée à la Figure II-6. L'augmentation de la concentration en silicium conduit à une augmentation de l'activité en chrome surtout visible à partir d'une concentration en chrome de 15% massique.
- ❖ l'activité en manganèse est globalement 10 fois plus faible que sa concentration sur le domaine de composition étudiée. Elle est légèrement abaissée par l'introduction de silicium.
- ❖ l'activité calculée en silicium pour ces alliages est très faible. Elle est de l'ordre de 10^{-9} quelle que soit la teneur en manganèse dans ces alliages.

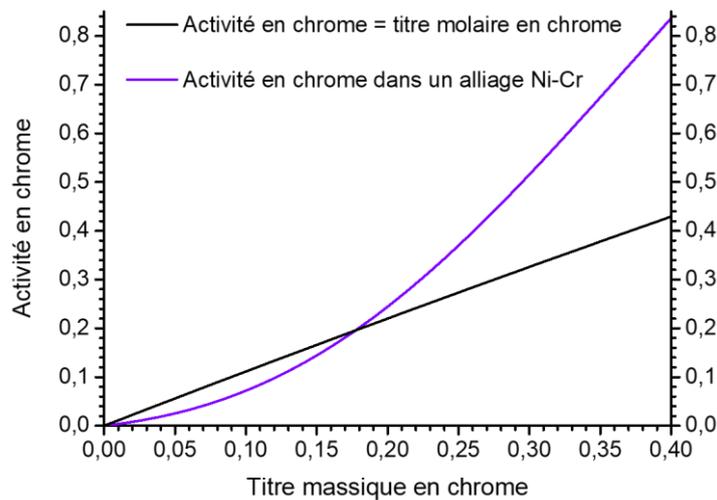


Figure II-5 : Activité en chrome en fonction du titre massique en chrome dans un alliage binaire Ni-Cr (ThermoCalc + base TCNI8).

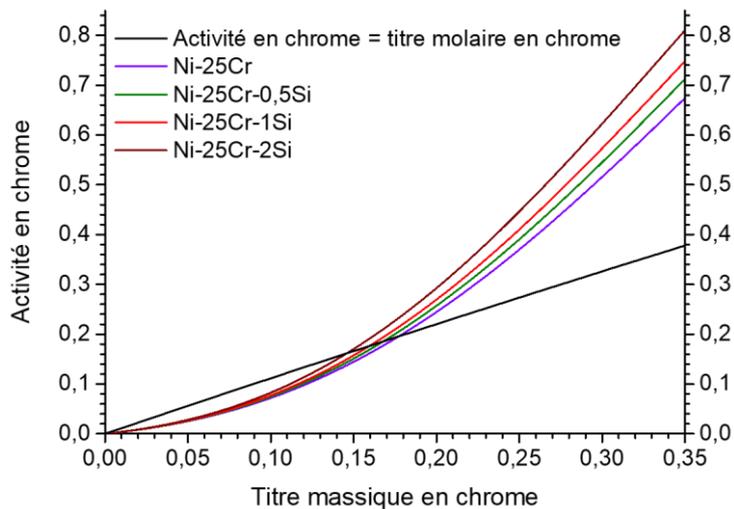


Figure II-6 : Activité en chrome des alliages modèles étudiés avec ou sans silicium en fonction du titre massique de chrome dans l'alliage (ThermoCalc + base TCNI8).

II.2. Méthodes de caractérisation de la résistance à l'oxydation

Avant toute exposition à haute température, les échantillons (plaquettes ou pastilles) sont polis au papier SiC, P800 puis P1200 puis dégraissés dans un bain à ultrasons contenant de l'éthanol et finalement séchés en étuve.

II.2.1. Analyse thermogravimétrique

Une thermobalance de type Setsys couplée à un humidificateur Wetsys (Setaram) a été utilisée pour évaluer la vitesse d'oxydation des alliages élaborés. Deux atmosphères différentes ont principalement été mises en œuvre : de l'air synthétique (80% N₂ et 20% O₂) et de l'air humidifié (air synthétique + 7,3% d'humidité absolue). Pour chaque condition, des blancs sont réalisés avec des pièces en silice de géométrie semblable à celle des échantillons pour tenir compte de la poussée d'Archimède.

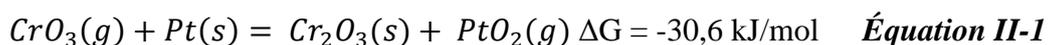
Les échantillons subissent une montée en température rapide (20 °C.min⁻¹) de la température ambiante à la température de traitement où ils y séjournent pendant 100 h. Les échantillons sont finalement refroidis à une vitesse de 5 °C.min⁻¹ pour éviter une desquamation éventuelle de la couche d'oxyde formée.

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

Une série d'essais thermogravimétriques a été réalisée initialement sur les pastilles (non percées) à l'aide d'une suspension en platine de type « araignée », puis l'ensemble des mesures a été reprises en utilisant systématiquement une suspension en silice pour éviter les problèmes liés à la formation des oxydes volatils comme évoqué ci-après.

a. Prise en compte des oxydes volatils

Comme mentionné au chapitre 1, l'oxydation de la chromine en oxyde ou hydroxyde volatil est à prendre en compte à la température de travail de 1050 °C. Ce phénomène pourrait être évalué par thermogravimétrie. Toutefois ces espèces très oxydantes sont susceptibles de réagir avec le platine pour oxyder ce dernier en $PtO_2(g)$ et conduire à un redépôt de chromine sur les suspensions en platine situées en aval du flux d'air selon l'Équation II-1. Cette réaction affecte ainsi à la fois le blanc et la mesure de la prise de masse de l'échantillon.



Pour pallier à ce phénomène de volatilisation de PtO_2 et de dépôt de chromine qui viennent s'ajouter à la prise de masse de l'échantillon, les plaquettes ont été percées afin d'utiliser des suspensions en silice pour les accrocher au fléau.

Une coloration jaune caractéristique de la présence de Cr^{VI} apparaît néanmoins après quelques essais sur une petite partie des suspensions montrant que CrO_3 se condense sur la suspension. Néanmoins, les différences de masses des suspensions avant et après un essai sont de l'ordre de l'incertitude de la mesure de la balance utilisée (0,01 mg). Aussi les suspensions en silice sont systématiquement démontées, pesées puis nettoyées entre chaque essai.

b. Thermogravimétrie en présence de vapeur d'eau

L'utilisation de l'humidificateur d'air Wetsys permet d'oxyder des échantillons dans un flux de gaz humide avec un taux d'humidité relatif contrôlé de 0 à 85% pour des températures de 30 à 60 °C. L'air humide est obtenu par addition de deux flux d'air, un humide et l'autre sec. Le flux sec provient directement de la bouteille d'air synthétique et le flux humide provient d'une chambre où l'air synthétique barbote dans de l'eau distillée pour le charger en humidité. La variation du ratio entre ces deux flux permet de fixer et de contrôler l'humidité relative du flux gazeux sortant. Les essais d'oxydation sous air humide ont été réalisés avec un taux d'humidité absolue de 7,3%. Ce pourcentage de vapeur d'eau correspond à un air saturé en vapeur d'eau à 40 °C, cette valeur a été choisie pour des raisons à la fois de praticité

(conditions possibles à reproduire en four tubulaire grâce à un réfrigérant maintenu à 40 °C) et pour comparer ces résultats avec ceux issus de la littérature réalisés dans les mêmes conditions [8]. Pour obtenir ces 7,3 % de vapeur d'eau, la température du Wetsys est réglée à 45 °C avec une humidité relative de 77%. La température de l'eau de refroidissement de la thermobalance est réglée à 50 °C pour éviter toute condensation dans le four. La température du cordon chauffant acheminant les gaz de l'humidificateur à la thermobalance est fixée à 55 °C.

c. Influence de l'état de surface des échantillons

L'influence de l'état de surface a été évaluée au départ de ce travail à l'aide de suspension en platine. Pour faire varier l'état de surface des échantillons, ceux-ci sont polis avec une polisseuse automatique permettant de contrôler la force appliquée sur l'échantillon. Toutefois cette technique nous permet de polir de façon contrôlée uniquement les surfaces rondes des pastilles, le bord étant poli manuellement. Différents états de surface ont été testés en faisant varier la force appliquée sur l'échantillon (10 et 20 Newtons). Un autre échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique a aussi été testé. Les résultats sont présentés sur la Figure II-7. Les prises de masse en fonction du temps pour les différents états de surface se révèlent être assez similaires. La différence de prise de masse n'excède pas 10% après 100 h d'exposition. L'état de surface n'influence que peu les vitesses d'oxydation des échantillons à cette température. Les échantillons ont donc été polis manuellement par la suite pour permettre un polissage uniforme des surfaces rondes et du bord des échantillons.

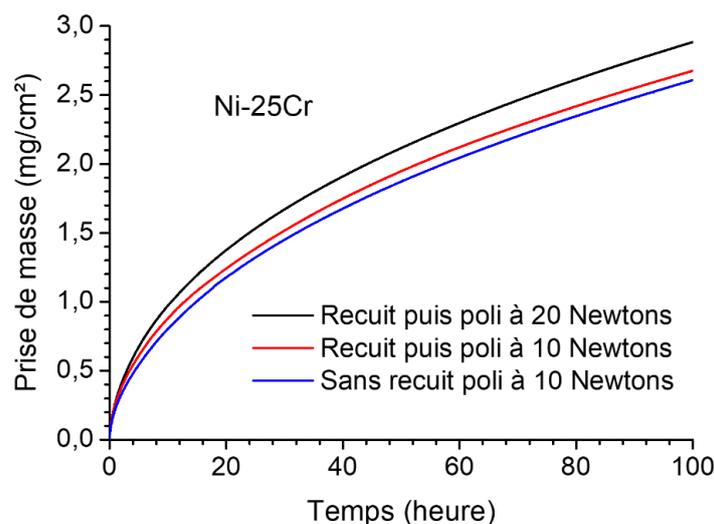


Figure II-7 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur l'alliages Ni-25Cr avec différentes préparations de surface, poli à 10 et 20 N après recuit et poli à 10 N sans recuit.

d. Vérification de la reproductibilité

Des essais de reproductibilité ont été menés. A titre d'exemple, les analyses thermogravimétriques de l'alliage Ni-25Cr-1Mn obtenu sous forme de plaquette et de pastille sont présentées sur la Figure II-8. Les courbes se superposent très bien et l'écart relatif reste très faible. En prenant les valeurs des prises de masse à 100 h d'oxydation, un écart type de 0,07 mg/cm² peut être calculé, ce qui représente moins de 3 % de différence entre ces différents essais.

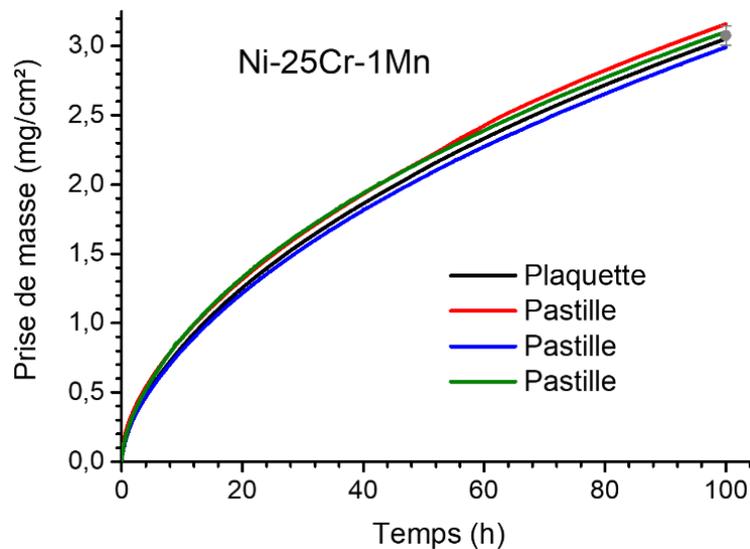


Figure II-8 : Différentes analyses thermogravimétriques réalisées sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn et pour une préparation de surface à P1200.

II.2.2. Essais d'oxydation de courte durée (5 min)

Les mesures par photoélectrochimie (PEC) sur les oxydes formés lors de l'oxydation nécessitent des échantillons présentant des couches d'oxyde dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm voire moins (cf II.3.4). Les différents alliages ont donc été oxydés dans un four à moufle pendant 5 min sous air pour satisfaire au mieux cette condition.

Avec des temps d'oxydation aussi courts, il est légitime de se poser la question de la température réellement perçue par l'échantillon au cours d'un tel cycle. Pour rendre compte de cette température, un thermocouple a été placé sur une barquette d'alumine et enfournée à chaud pendant 5 min à 1050 °C. La Figure II-9 a) montre le profil de température au cours de ce cycle. La montée en température est très rapide jusqu'à 1000 °C (moins de 2 min) puis

beaucoup plus lente jusqu'à la fin du palier de 5 minutes où l'échantillon atteint seulement 1043°C. Le refroidissement est plus lent, principalement en-deçà de 700 °C, car la chaleur dégagée par la nacelle en alumine limite le refroidissement du thermocouple.

Des échantillons ont aussi été oxydés 5 min à 1050 °C mais sous air synthétique + 7,3 % H₂O. Seule la thermobalance Setsys-Wetsys nous permet de réaliser cette oxydation avec des vitesses de montée et de descente en température relativement rapides. La Figure II-9 b) met en évidence le profil de température mesuré par un thermocouple introduit dans la thermobalance. Dans ce cas la contribution de l'oxydation lors de la montée et de la descente en température peut être élevée.

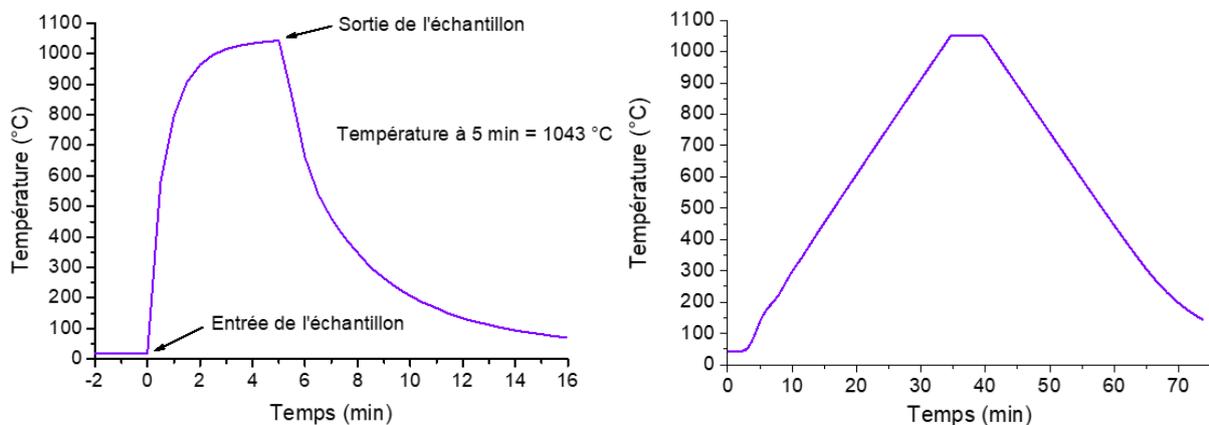


Figure II-9 : a) Profil de température lors de l'entrée et la sortie des échantillons oxydés 5 min à 1050 °C en four à moufle, b) Profil de température vu par les échantillons oxydés 5 min à 1050 °C sous air + 7% H₂O en thermobalance.

II.2.3. Oxydation cyclique

Pour tester les alliages en oxydation cyclique, les échantillons sont placés dans un tube en mullite (3 Al₂O₃, 2 SiO₂). Ce tube est placé sur un dispositif automatisé comportant un four (Carbolite CTF 2/65/550) porté à 1050 °C. Un cycle d'une heure en four suivi de 15 min en dehors du four est appliqué. Le cycle de température ressenti par les échantillons lors de la sortie du tube du four est présenté à la Figure II-10. La vitesse de refroidissement atteint environ 300 °C.min⁻¹ de 1050 à 700 °C. La température passe sous la barre des 100 °C en environ 11 min et atteint 69 °C à l'issue du palier de 15 minutes. Les échantillons sont à nouveau à la température du four (1050 °C) après 8 minutes.

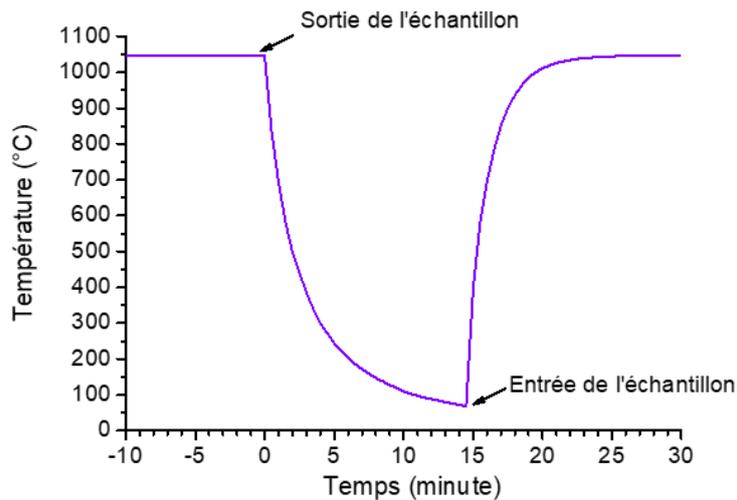


Figure II-10 : Profil de température lors de la sortie et de l'entrée des échantillons dans le four d'oxydation cyclique.

La taille de la zone chaude du four ne permettant pas d'y placer de toutes les nuances synthétisées en même temps, les essais d'oxydation cyclique ont été réalisés sur 4 échantillons à la fois. Pour vérifier la reproductibilité des résultats et pour être sûr du bon fonctionnement du four d'oxydation cyclique, un échantillon témoin (Ni-25Cr) est toujours présent lors des essais. Les 3 autres échantillons présents sont :

- ❖ pour le premier essai, les alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse
- ❖ pour le deuxième essai, les alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium
- ❖ et finalement pour le dernier essai, les alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% de silicium.

La Figure II-11 montre les prises de masse de l'alliage témoin Ni-25Cr en fonction du nombre de cycles. La bonne superposition des prises de masse de ces trois essais pour l'alliage témoin met en évidence la reproductibilité des résultats et le bon déroulé des 3 essais d'oxydation cyclique réalisés.

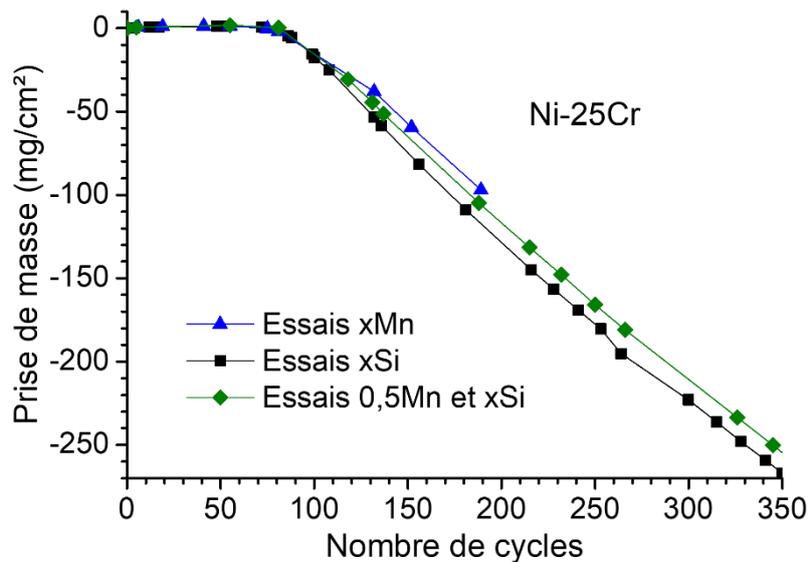


Figure II-11 : Prises de masse de l'alliage témoin en fonction du nombre de cycles lors des 3 essais d'oxydation cyclique réalisés.

II.2.4. Oxydation en ampoule scellée

La méthode dite du « Rhines pack » [9] s'opère en ampoule de silice scellée. Elle permet de contrôler finement la pression partielle de dioxygène qui règne dans l'ampoule à une température donnée par l'intermédiaire d'un mélange métal/oxyde ou oxyde/oxyde servant de tampon rédox. Le mélange est placé dans l'ampoule sous forme de poudre afin d'augmenter la surface d'échange.

Le système étant fermé, le mélange (M/M_aO_b) permet d'imposer dans l'ampoule l'équilibre donné à l'Équation I-1 (chapitre I) et donc la pression partielle de dioxygène à l'équilibre. Cette pression d'équilibre de cette réaction s'écrit selon l'Équation I-5 (chapitre I).

La pression partielle de dioxygène imposée dépend de la nature du couple métal/oxyde utilisé et peut être affinée par l'utilisation d'un alliage contenant l'élément métallique de sorte à réduire son activité. Par exemple, Parsa [10] a utilisé à 800 °C des mélanges Ni-Cu/NiO (alliage cuivre-nickel en équilibre avec l'oxyde de nickel NiO) pour oxyder du chrome pur sous différentes pressions partielles en dioxygène comprises entre 10^{-12} et 10^{-14} atmosphère.

Pour réaliser ce montage, le mélange métal/oxyde est intimement mélangé puis placé dans un tube en silice clos à son extrémité. Un rétrécissement (étranglement) est ensuite réalisé au chalumeau afin d'empêcher le contact entre l'échantillon et le tampon. L'échantillon est ensuite placé au-delà du rétrécissement puis un nouvel étranglement est fait avant de placer le dispositif sur la station de vide secondaire. L'ampoule est reliée à la station de vide jusqu'à

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

obtenir un vide de 10^{-6} mbar. Une fois ce vide atteint, de l'argon est introduit jusqu'à une pression d'environ 250 mbar, ce qui permet d'obtenir 1 atm à la température de traitement de 1050 °C. L'ampoule ainsi obtenue est schématisée sur la Figure II-12.

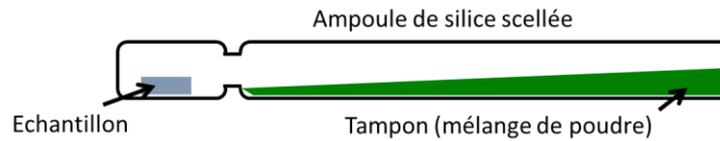


Figure II-12 : Schéma d'une ampoule de silice scellée dans le but d'oxyder un échantillon à une pression partielle de dioxygène contrôlée.

Dans ces conditions, l'oxyde introduit libère progressivement l'oxygène qui permettra d'oxyder l'échantillon présent dans l'ampoule. Le tampon va ainsi s'appauvrir progressivement en oxyde et pourrait être totalement réduit. Pour être sûr que l'oxydation de l'échantillon n'est pas limitée par ce phénomène, le mélange métal/oxyde est analysé par diffraction des rayons X à l'issue des essais pour vérifier que le tampon contient toujours ses deux composants.

II.2.5. Marquage à l'or

Pour étudier le sens de croissance des couches d'oxyde formées, la technique du marquage à l'or a été utilisée. Cette technique consiste à déposer sur la surface de l'échantillon un dépôt d'or avant oxydation. Préalablement au dépôt d'or, une préoxydation à 700 °C pendant 3 h est réalisée. Cette préoxydation permet la formation d'une fine couche d'oxyde qui empêche la diffusion de l'or dans l'alliage. L'or est ensuite déposé par pulvérisation cathodique grâce à un métalliseur à l'or (JEOL JFC-1200 fine coater) sur l'échantillon pour former un film mince d'or de l'ordre de 15 nm d'épaisseur. L'échantillon est ensuite oxydé sous air pendant 10 ou 100 h.

II.2.6. Oxydation en four tubulaire

Des échantillons sous forme de pastilles ont aussi été oxydés en four tubulaire. Des essais de 100 h d'oxydation isotherme ont été réalisés afin d'assurer la validité des essais réalisés lors des analyses thermogravimétriques que ce soit sous air sec ou sous air humidifié. Des essais

d'oxydation isotherme ont aussi été réalisés pendant 20 minutes et 986 heures d'oxydation pour analyser le profil de concentration résultant de ces expositions. Ces essais en four tubulaire permettent d'oxyder les 10 nuances étudiées en même temps et donc dans des conditions identiques.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Une partie des caractérisations structurales a été réalisée grâce à un diffractomètre X'Pert Pro MPD. L'appareil a été utilisé en configuration Bragg-Brentano θ - 2θ ainsi qu'en configuration (θ - θ) en incidence rasante. Une anticathode de cuivre est utilisée, celle-ci permet de produire des rayons X de longueurs d'onde caractéristiques $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,54443 \text{ \AA}$. La résolution angulaire de cet appareil est de $0,01671^\circ$. La plage angulaire analysée s'étale de 15° à 80° (en 2θ). La configuration de cet appareil permet l'analyse de différents types d'échantillon comme des échantillons massifs après oxydation, des mélanges de poudre, etc. Le diffractomètre est présenté sur la Figure II-13 a).

La seconde partie des caractérisations structurales a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance représenté sur la Figure II-13 b). L'appareil est également équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur de Ge (111) permettant de travailler avec la longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$. Il possède la même résolution angulaire que l'appareil précédent ($0,01671^\circ$) mais un meilleur rapport signal sur bruit. La plage angulaire analysée est la même que précédemment (de 15° à 80°).

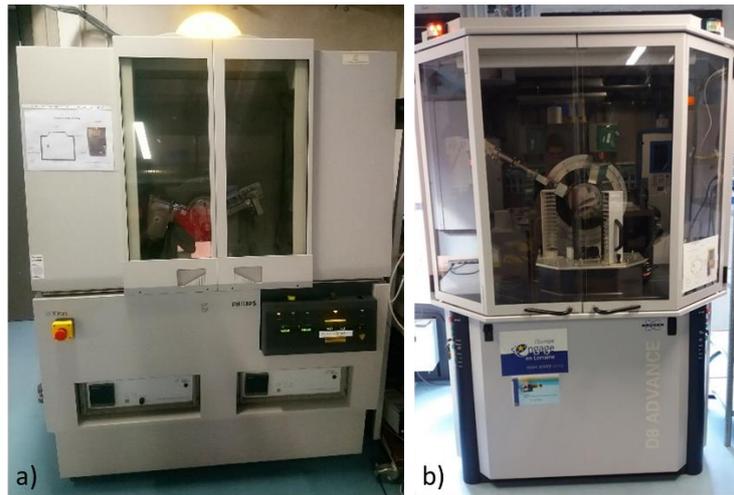


Figure II-13 : a) X'pert pro et b) D8 advance

II.3.2. Caractérisation MEB et microanalyse

a. Préparation métallographique

Avant toute préparation, les échantillons sont recouverts de quelques nanomètres d'or grâce à un métalliseur (JEOL JFC-1200 Fine Coater) puis revêtus d'un dépôt électrolytique de cuivre. Ce dépôt est réalisé à 60 °C en bain alcalin (pH = 8,5) composé principalement de pyrophosphate de cuivre et d'ammoniaque sous une densité de courant de l'ordre de 20 mA/cm². L'échantillon est ensuite découpé à la scie à fil afin d'éviter d'endommager mécaniquement la couche d'oxyde et l'interface métal-oxyde.

Pour observer les échantillons en coupe, deux voies ont été suivies : une préparation métallographique classique et une préparation utilisant un polisseur ionique.

La préparation métallographique classique consiste à enrober l'échantillon en mélangeant la résine et durcisseur (MA2+). La résine durcie à T_{amb} en 12 h. Les résines sont ensuite polies au papier SiC de P400 au P4000. La finition pour obtenir un polissage miroir est effectuée soit par polissage à la suspension colloïdale de silice (OPS 0,04 µm) soit par polissage à la suspension diamantée (1 µm). L'OPS permet un très bon rendu rapidement et peu révéler la microstructure de l'alliage par attaque chimique (pH basique = 9,5). Il peut aussi causer une contamination préjudiciable lors de l'analyse chimique. La suspension diamantée est donc préférée pour les échantillons à analyser chimiquement.

Pour la préparation mettant en jeu le polissage ionique, l'échantillon est collé à un support puis poli mécaniquement au papier P1200 et P2500 pour obtenir une bonne planéité et un état de surface avec peu de rugosité. Il est ensuite positionné dans l'enceinte du polisseur ionique.

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

Un masque métallique est placé au-dessus de l'échantillon de sorte à ce que seule une dizaine de micromètre de l'échantillon n'en dépasse. Un faisceau d'ion argon est ensuite généré sous 6 kV pour abraser la surface non masquée. Cette érosion produit en 3 heures des zones polies en forme de cuvette d'environ 2 mm de large et profonde d'environ 200 μm .

b. Microsonde de Castaing

Des analyses compositionnelles ont été réalisées avec une microsonde de Castaing CAMECA SX 100 au service commun de microscopie électronique de la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy. Cet appareil est équipé de cinq spectromètres WDS (Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy) permettant la sélection de cinq longueurs d'onde à analyser en même temps. Les analyses ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 20 nA. Des standards constitués de métaux pur ont été utilisés pour établir les caractérisations.

c. JEOL JSM-6010La

Pour observer la morphologie des couches d'oxydes, un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6010LA a été utilisé. Ce MEB est équipé d'une cathode à filament de tungstène. Il est aussi équipé d'un spectromètre EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) de type SDD (Silicon-Drift Detector) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. De part ces différents détecteurs et l'utilisation d'une cathode à filament de tungstène, ce MEB ne dispose pas d'une très bonne résolution mais permet l'observation des couches d'oxydes produites aux temps longs (après 100 h).

d. Phillips XL30 S-FEG

Le MEB Phillips XL30 S-FEG a été utilisé principalement pour réaliser des profils par analyse EDS. Ce MEB FEG (Field emission gun) permet d'obtenir une meilleure résolution latérale que le précédent.

Pour réaliser les analyses EDS, un détecteur SDD Oxford X-Max^N 80 est utilisé. Il a pu être vérifié que la qualité des résultats était du même ordre que celle des analyses menées à la microsonde de Castaing [11]. Les analyses EDX ont été réalisées à 20 kV sans standard (la stabilité du faisceau d'électrons de ce MEB ne le permettant pas).

e. Zeiss GeminiSEM 500 FEG

Pour obtenir des cartographies de répartition et d'orientation des phases (indexées en fonction de leur structure cristalline) présentes au sein des couches d'oxydes formés, le MEB Zeiss GeminiSEM 500 FEG a été utilisé. Ce MEB est équipé d'un détecteur EBSD.

Ce détecteur est composé d'une caméra CCD orientée sur un écran phosphorescent. Pour réaliser les analyses EBSD, les échantillons sont inclinés à 72° par rapport au faisceau d'électron incident et une tension d'accélération de 20 kV a été utilisée.

Lorsque le faisceau d'électron frappe l'échantillon, une partie des électrons rétrodiffusés se voit diffractée par les plans cristallographiques de l'échantillon. Ce processus forme des cônes de diffraction qui en venant percuter l'écran phosphorescent forment les lignes de Kikuchi. La comparaison des angles entre les lignes de Kikuchi obtenues à ceux calculés à l'aide de la base de données cristallographiques, permet de déterminer l'orientation cristalline de la phase en présence.

f. Observation de l'oxydation *in-situ*

Il a été possible d'observer le début de l'oxydation des alliages grâce à R.Podor et J.Lautru et à un MEB environnemental (FEI Quanta 200 FEG) présent à l'ICSM de Marcoule. Ce MEB est équipé d'une platine chauffante pouvant atteindre une température de 1400°C ainsi que d'un bouclier thermique. La température de l'échantillon observé est contrôlée grâce à un thermocouple spécifique [12] qui permet une mesure précise de la température. Le thermocouple étant placé sous l'échantillon, l'épaisseur de celui-ci doit être assez faible ($500\ \mu\text{m}$) pour que la température du thermocouple soit la même que celle de la face de l'échantillon observée. Les pastilles ont donc été usinées pour présenter une épaisseur de $500\ \mu\text{m}$ et découpées pour obtenir des petites plaquettes de $3 \times 3\ \text{mm}^2$ de côté pour limiter l'encombrement sur la platine chauffante.

Une attaque métallographique préalable a été réalisée sur ces échantillons pour repérer les joints de grains et des marques d'indentation ont été faites pour localiser les zones d'intérêt. Un polissage de finition a été ensuite réalisé à l'aide de suspensions diamantées de façon à éliminer les résidus de l'attaque chimique qui pourraient altérer le processus d'oxydation.

Les échantillons ont été oxydés sous 200 Pa de dioxygène pendant 1 h, la montée en température a été la plus rapide possible de l'ordre de $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette pression permet

d'une part l'oxydation des échantillons dans des conditions voisines de l'air comme nous le verrons au chapitre 3 et d'autre part d'obtenir suffisamment d'électrons rétrodiffusés pour visualiser la surface de l'échantillon. Une fois le pallier isotherme atteint, des clichés sont pris à différents grossissements pour observer l'évolution de la surface de l'échantillon au cours de l'oxydation. Les clichés ont été pris typiquement toutes les 5 secondes pendant les 10 premières minutes puis toutes les 30 secondes.

g. Analyses d'images

Pour déterminer les épaisseurs des couches d'oxydes, le logiciel de traitement d'images FIJI [4] a été utilisé. Ce logiciel permet de réaliser un seuillage de la couche d'oxyde qui consiste à colorer en noir la zone d'intérêt et en blanc le reste du cliché comme montré sur la Figure II-14. Une fois l'image seuillée, le logiciel analyse la quantité de pixels noirs par ligne verticale de pixels, ce qui permet d'obtenir l'épaisseur de la couche d'oxyde pour chaque ligne verticale de pixels. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde et son écart-type sont ainsi obtenus.

Le même type de traitement a été réalisé pour analyser la porosité présente dans la sub-surface de l'alliage. Les images des pores sont seuillées puis le logiciel analyse la quantité de pixels noirs par ligne horizontale de pixels ; ce qui permet d'obtenir la répartition des pores en fonction de leur profondeur.

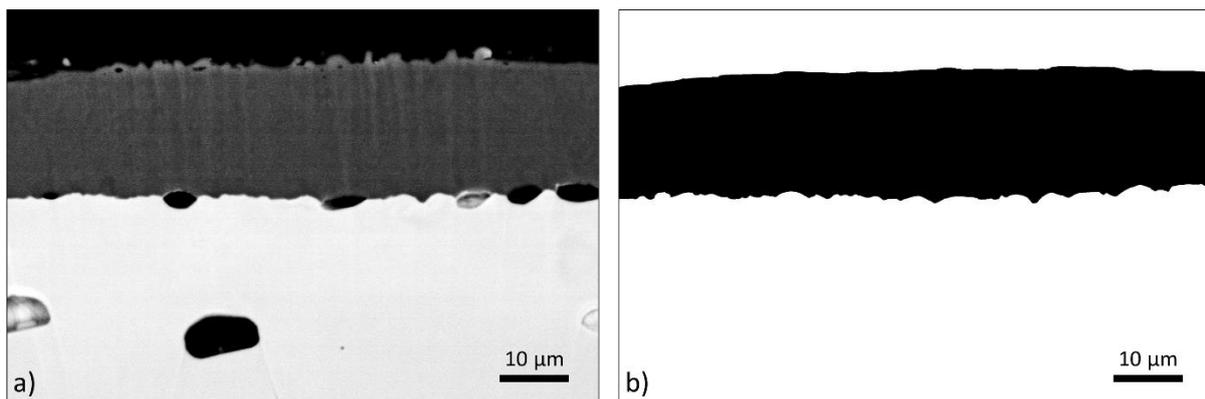


Figure II-14 : Exemple de seuillage réalisé sur une couche d'oxyde a) cliché MEB original et b) cliché MEB après seuillage de la couche d'oxyde de chrome.

II.3.3. Caractérisation MET

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

Pour pouvoir observer les couches d'oxyde au microscope électronique à transmission, des lames minces ont été extraites des différents échantillons. Ces lames ont été extraites grâce à un MEB-FIB Helios Nanolab 600i. Ce FIB est équipé de deux colonnes, une colonne à électrons (FEG) pour faire de l'imagerie et une colonne ionique au gallium permettant d'abriter l'échantillon et ainsi d'usiner des lames minces. Ce FIB permet aussi de déposer du carbone, du platine ou du tungstène grâce à trois injecteurs de gaz.

a. ACCEL ARM Cold FEG 200F

Pour obtenir des images à haute résolution et analyser finement la composition ou la morphologie des couches d'oxydes, un microscope électronique à transmission (MET) ACCEL ARM 200F a été utilisé. Ce microscope permet de faire des clichés en champ clair et en champ sombre, des images à très hautes résolutions en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) grâce à deux détecteurs : HAADF (High Angle Annular Dark Field) sensible aux éléments lourds et ADF (Annular Dark Field) sensible aux éléments légers. Pour améliorer la résolution, ce MET possède un correcteur d'aberrations sphériques. En mode TEM, la résolution est de 0,12 nm et de 0,083 nm en mode STEM. La tension d'accélération utilisée est de 200 kV.

L'utilisation de la diffraction électronique permet d'obtenir les informations sur les différentes structures cristallines présentes sur l'échantillon. Pour les analyses chimiques, le MET est équipé d'un spectromètre EDX JEOL Centurio et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (EELS) GIF QUANTUM ER.

La Figure II-15 montre la position des différents détecteurs en mode STEM. Le haut de l'image représente la colonne électronique du microscope jusqu'à la lentille objectif. Cette colonne électronique permet de concentrer le faisceau d'électron sur un point de la surface de l'échantillon. Cette surface est ensuite balayée pour obtenir un cliché de la surface analyse. Pour obtenir ces clichés, trois détecteurs peuvent être utilisés. Le détecteur Bright Field est placé à l'opposé de la colonne électronique sous l'échantillon. Les deux détecteurs annulaires (ABF et HAADF) sont aussi placés sous l'échantillon mais forme un angle plus ou moins important avec le faisceau d'électron traversant l'échantillon. Pour l'analyse chimique, le détecteur EDS est placé sur le côté entre l'échantillon et la lentille objectif. Le spectromètre de perte d'énergie est quant à lui placé sous le détecteur Bright Field.

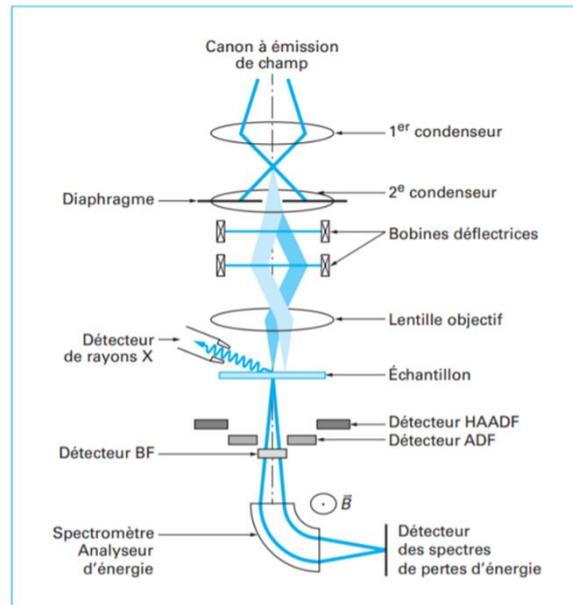


Figure II-15 : Présentation des détecteurs et des différents éléments constitutifs d'un MET en mode STEM [13]

b. ASTAR

ASTAR est un système développé au SIMaP de Grenoble permettant de cartographier l'orientation cristalline des phases en présence grâce à des clichés de diffraction électronique obtenus sur une lame mince dans un MET.

Un faisceau d'électron en précession scanne la surface d'intérêt. Les clichés de diffraction électronique ainsi obtenus sont enregistrés grâce à une caméra CCD. La précession du faisceau permet d'obtenir un ensemble de clichés de diffraction permettant d'améliorer la qualité de la détermination structurale et d'identifier les orientations cristallographiques. En effet, comme le montre la Figure II-16, la précession du faisceau permet d'obtenir plus de nœuds et donc plus d'informations structurales. Ces clichés de diffraction sont ensuite comparés grâce à un algorithme à une base de données (créée à partir des données structurales des phases présentes). La comparaison permet d'obtenir pour chaque cliché une structure cristalline, une orientation et un taux d'indexation qui reflète la fiabilité du résultat. En mettant bout à bout tous ces résultats, il est possible de construire une cartographie des phases en présence et de leur orientation.

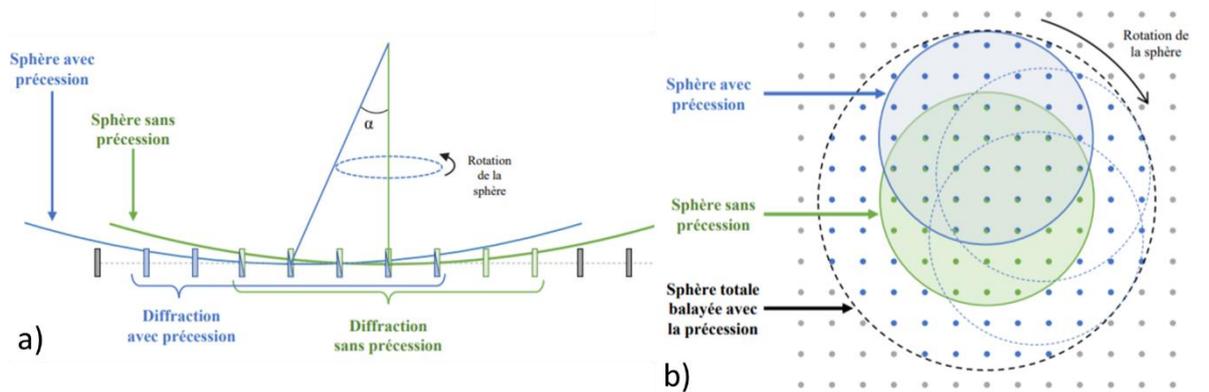


Figure II-16 : Schéma de la précession du faisceau et de la sphère d'Ewald a) vue de côté et b) vue de dessus [15].

Les analyses ASTAR ont été réalisées au SIMAP à Grenoble grâce à G. Renou sur un MET JEOL 2100F possédant un canon Schottky à émission de champ FEG assisté thermiquement. L'angle de précession utilisé est de $1,2^\circ$ et les cartographies sont obtenues avec un pas de 4 à 10 nm selon la taille de la couche d'oxyde analysée.

II.3.4. Mesures par photoélectrochimie

a. Principe de la méthode

Les solides sont classés en trois catégories selon leurs propriétés électroniques : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs. La Figure II-17 représente les différentes structures électroniques possibles pour ces différents matériaux. Dans les conducteurs, les bandes de conduction et de valence se recouvrent, ce qui leur confère une très bonne conductivité électrique. A l'opposé, pour les isolants et les semi-conducteurs, les bandes de conduction et de valence ne se recouvrent pas et sont séparées par la bande interdite (gap). En règle générale, un matériau est considéré comme isolant si la valeur de la bande interdite dépasse les 6 eV et comme semi-conducteurs pour une énergie de bande interdite inférieure à 6 eV. Comme la valeur du gap est plus faible dans ces matériaux, des transferts électroniques peuvent avoir lieu entre les bandes de valence et de conduction.

L'énergie maximale d'un électron à 0 K, aussi appelée niveau de Fermi du matériau permet de représenter la densité de porteurs de charge (électron ou trou) dans la structure électronique. Pour les semi-conducteurs, le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite.

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

Un niveau de Fermi proche de la bande de valence implique une conduction de type p car les porteurs majoritaires seront les trous tandis qu'un niveau de Fermi proche de la bande de conduction implique une conduction par les électrons et donc une semi-conductivité de type n.

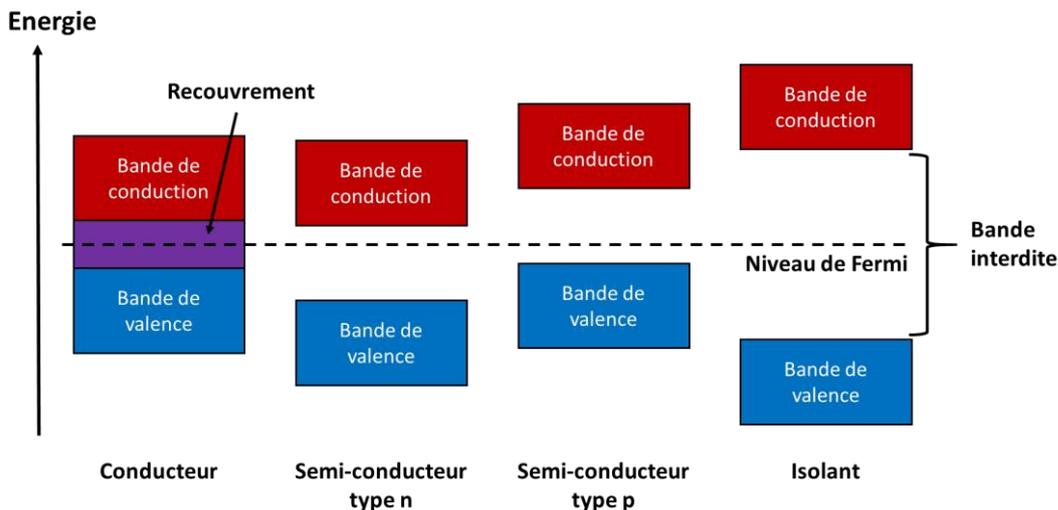


Figure II-17 : Structures électroniques des matériaux

Si un semi-conducteur est immergé dans un électrolyte, un transfert de charge entre le semi-conducteur et l'électrolyte a lieu pour égaliser leurs niveaux de Fermi. Si leur niveau de Fermi est différent, il va se produire une courbure des bandes qui conduit à un enrichissement en porteur de charge de la région de charge d'espace (couches de quelques nanomètres) ; il en résulte un courant électrochimique. Il est possible de rencontrer deux situations, une situation d'enrichissement en porteur de charge et une situation d'appauvrissement. En situation d'appauvrissement, le courant électrochimique est faible tandis qu'il sera fort en situation d'enrichissement.

Pour un semi-conducteur, une situation d'enrichissement correspond à une augmentation de ses porteurs majoritaires dans la couche de charge d'espace. Aussi pour un semi-conducteur de type n, un enrichissement en électron conduit à une couche de charge d'espace négative et pour un semi-conducteur de type p un enrichissement en trou conduit à une couche de charge d'espace positive.

La situation d'appauvrissement est la situation opposée qui correspond à une augmentation des porteurs minoritaires dans la couche de charge d'espace. Un semi-conducteur de type n subira un enrichissement en trou dans la couche de charge d'espace et aura donc une couche

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

de charge d'espace positive ; réciproquement un semi-conducteur de type p subira un enrichissement en électron et aura une charge d'espace négative.

Pour être dans une situation d'enrichissement, il faut polariser le semi-conducteur de type n à un potentiel inférieur à son potentiel de bande plate ou polariser un semi-conducteur de type p à un potentiel supérieur à son potentiel de bande plate. Tandis que pour être dans une situation d'appauvrissement, le semi-conducteur de type n doit être polarisé à un potentiel supérieur à son potentiel de bande plate et réciproquement pour le semi-conducteur de type p.

La photoélectrochimie est une technique d'analyse qui va permettre de sonder les propriétés semi-conductrices d'un oxyde formé sur un substrat conducteur. Lors d'une mesure photoélectrochimique, un semi-conducteur est plongé dans un électrolyte pour former un circuit fermé. Il sera éclairé par le biais d'une source lumineuse et polarisé. Pour un semi-conducteur éclairé par une radiation lumineuse monochromatique possédant une énergie supérieure au gap du semi-conducteur, des électrons vont passer de la bande de valence à la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence. Cette paire électron-trou photogénérée va être séparée par le champ électrique régnant dans la couche de charge d'espace [14]. Pour favoriser la formation de cette paire électron-trou, il faut que la couche de charge d'espace ne contienne pas trop de porteurs de charge. Prenons le cas d'un semi-conducteur de type n en situation d'enrichissement, la couche de charge d'espace sera très enrichie en électrons, ce qui ne va pas favoriser la formation de paires électron-trou. A l'inverse dans une situation d'appauvrissement (toujours pour un semi-conducteur de type n), la couche de charge d'espace s'enrichit en trous, le porteur minoritaire ; ce qui va favoriser la formation de paires électron-trou. Dans ce cas, la courbure des bandes va permettre de générer un courant électrochimique et la formation de paires électron-trou va rendre possible les réactions électrochimiques (oxydation ou réduction) qui induiront le photocourant.

b. Mode opératoire

Pour réaliser les mesures photoélectrochimiques, l'échantillon à tester est placé comme électrode de travail dans un montage à trois électrodes. L'électrolyte choisi est une solution de Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux et la contre électrode est une électrode de platine. L'échantillon est éclairé sur une surface d'environ $0,8 \text{ cm}^2$ par une lampe à arc xénon équipée d'un monochromateur réglable. Le

photocourant est beaucoup plus faible que le courant électrochimique et sa mesure est permise par le biais d'une détection synchrone. Cette détection consiste à faire varier l'intensité lumineuse, et donc le photocourant, grâce à un hacheur mécanique à fréquence fixe (15 Hz) placé sur le parcours optique (Figure II-18) du faisceau de photons. La détection synchrone permet à partir de la mesure du courant total d'isoler le module du photocourant ainsi que son angle de déphasage. Un déphasage de 180° correspond à un changement de signe du photocourant. L'ensemble de ce système est piloté par ordinateur.

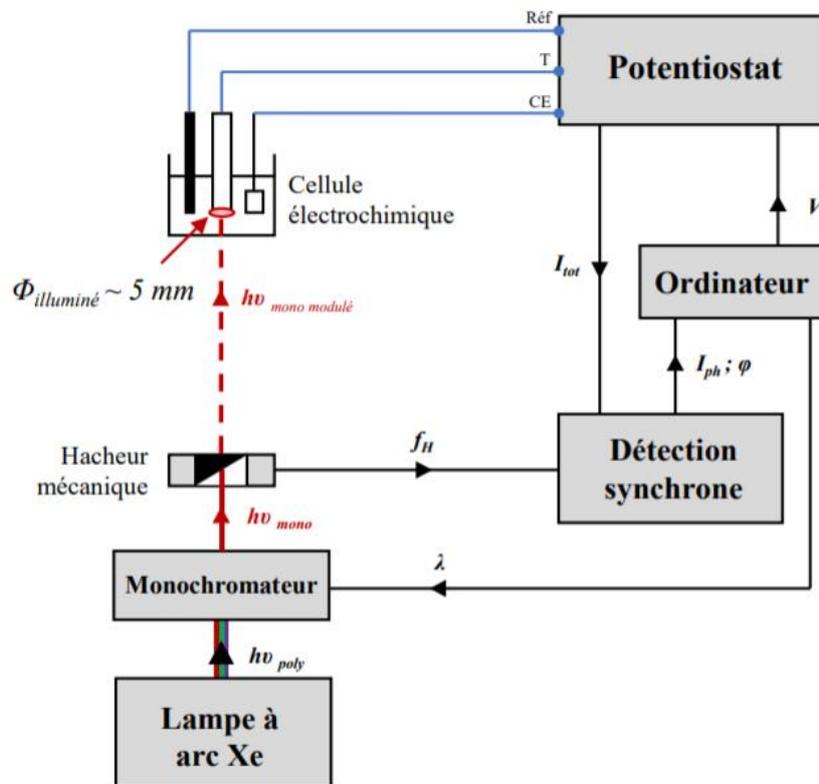


Figure II-18 : Montage expérimental utilisé pour réaliser les mesures photoélectrochimiques

[15]

c. Traitement des résultats

Ce montage expérimental permet d'obtenir deux types de mesures :

- ❖ Une mesure du photocourant à potentiel fixe en fonction de la longueur d'onde de la radiation lumineuse,
- ❖ Une mesure du photocourant à longueur d'onde de la radiation lumineuse fixe en fonction du potentiel appliqué à l'échantillon.

La première mesure permet d'identifier les différentes contributions au photocourant des semi-conducteurs présents dans la couche d'oxyde analysée. En effet lorsque l'énergie lumineuse est supérieure à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur sondé, le photocourant augmente comme le montre la Figure II-19 a). Cette énergie de bande interdite est donc caractéristique de l'oxyde analysé. Pour déterminer cette valeur de bande interdite, la transformation linéaire donnée à l'Équation II-2 est tracée. Elle relie le photocourant à l'énergie lumineuse dans le cas d'une transition de bande interdite indirecte comme c'est le cas pour de nombreux oxydes.

$$(|I_{ph}| \times hv)^{1/2} = C \times (hv - E_g) \quad \text{Équation II-2}$$

L'évolution de la fonction $(|I_{ph}| \times hv)^{1/2}$ en fonction de hv est donc une droite comme le montre la Figure II-19 b), la valeur de la bande interdite est donc obtenue à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

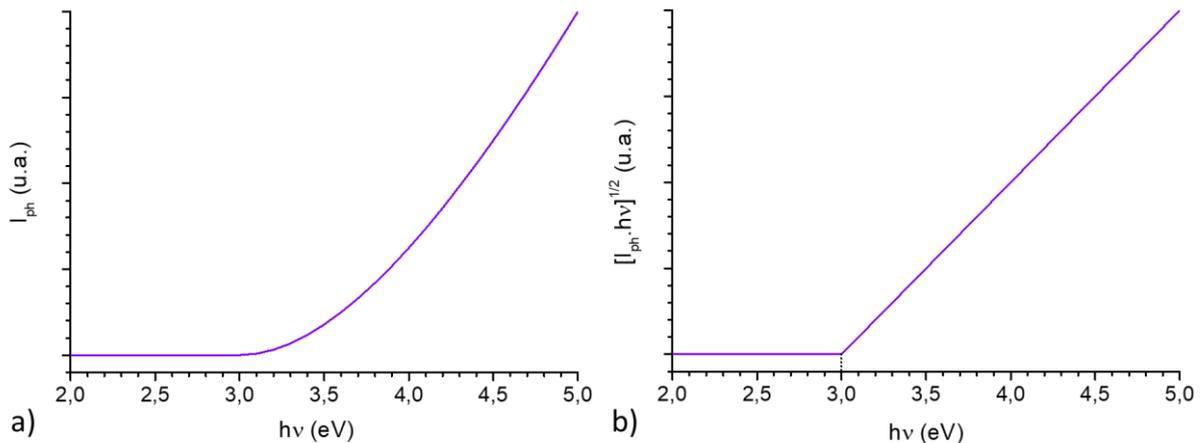


Figure II-19 : a) Représentation du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse et b) transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse.

La mesure du photocourant en fonction du potentiel sous une radiation lumineuse d'énergie fixée permet de déterminer le type de semi-conductivité des différentes contributions présentes. La Figure II-20 représente les différents cas rencontrés lors d'une mesure de photocourant en fonction de la différence de potentiel. Lorsqu'une contribution de type n est présente (Figure II-20 a), le photocourant est très faible voire nul tant que la différence de potentiel est inférieure au potentiel de bande plate (enrichissement) puis une fois le potentiel supérieur à celui de bande plate (appauvrissement), le photocourant augmente avec la

différence de potentiel. L'inverse est observé pour une contribution de type p (Figure II-20 b). Sur la Figure II-20 c), la représentation du photocourant en fonction de la différence de potentiel conduit à l'observation d'une courbe en V ne passant pas par une valeur nulle du courant. Ceci caractérise la présence d'une contribution n et d'une contribution p pour des énergies proches de celle analysée. A une différence de potentiel faible, la droite de pente négative est caractéristique d'une contribution p tandis qu'à une différence de potentiel élevée, la pente positive est caractéristique d'une contribution n.

Par contre, l'observation d'une courbe en V coupant l'axe des abscisses (Figure II-20 d) est caractéristique d'un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire avec autant de porteurs de charge positive (trou) que de porteurs de charge négative (électron). Il s'agit donc ici d'un isolant.

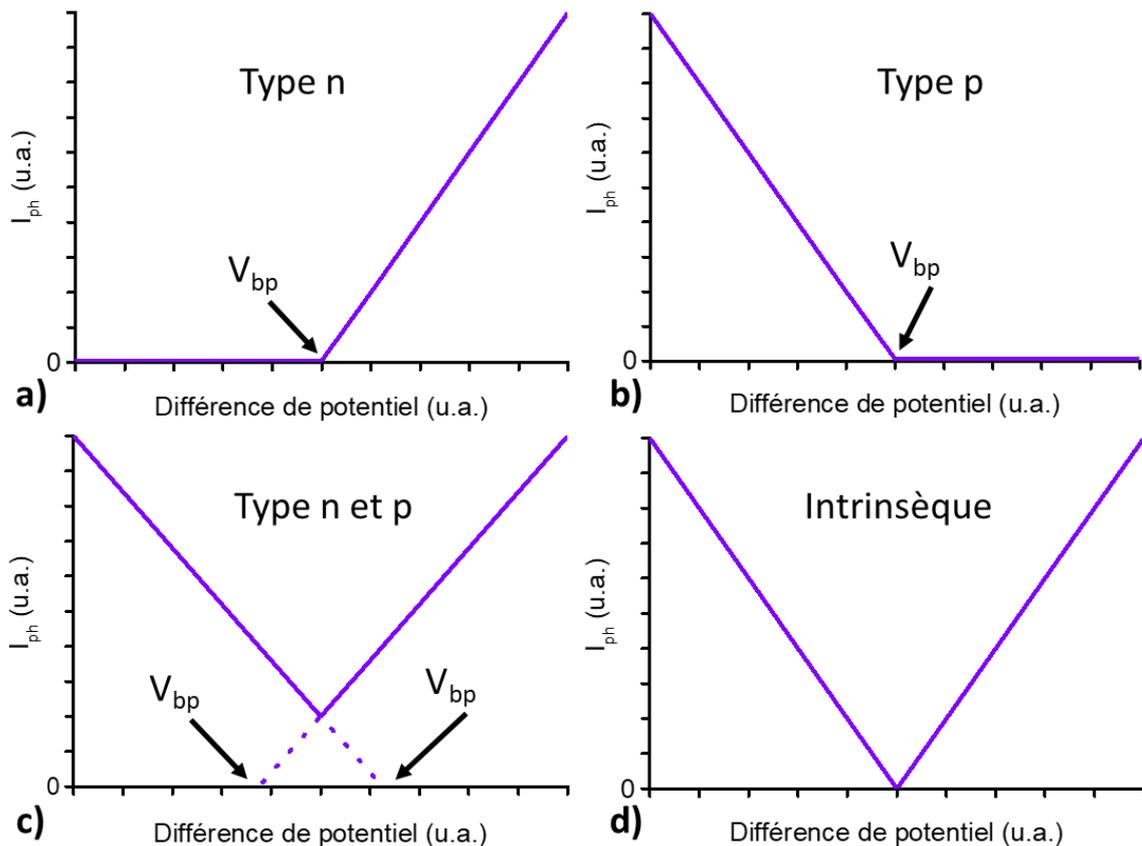


Figure II-20 : Evolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à énergie lumineuse fixe.

Références :

- [1] <https://www.alloywire.fr/products/inconel-625/>
- [2] <https://www.haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/230-brochure.pdf>
- [3] <https://www.haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/HR-120.pdf?sfvrsn=20>
- [4] Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J. Y., White D. J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak, P., Cardona, A. (2012), Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nature methods* 9 (7), 676-682.
- [5] Smeggil, J.G. (1989). The effect of indigenous sulfur on the high-temperature oxidation performance of the chromia-forming alloy nickel-40 wt.% chromium. *Corros. Part. Erosion High Temp., Proc. Symp. 118th Annu. Meet. Miner., Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 403-424.
- [6] Smialek, J.L. (1987). Adherent alumina scales produced on undoped nickel-chromium-aluminum alloys. *Oxid. Met. Assoc. Mass Transp., Norman L. Peterson Meml. Symp., Proc. Symp. TMS-AIME Fall Meet*, 297-313.
- [7] Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., and Sundman B., (2002). Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *Calphad*, 26, 273-312.
- [8] Mathieu, S., Aranda, L., Portebois, L., Mathieu, S., and Vilasi, M. (2018). On the Pre-Oxidation Treatments of Four Commercial Ni-Based Superalloys in Air and in Ar-H₂O at 950 °C. *Oxidation of Metals* 90, 43-63.
- [9] Rhines, F.N. (1940). A metallographic study of internal oxidation in the alpha solid solutions of copper, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 137, 246-286.
- [10] Parsa, Y., Latu-Romain, L., Wouters, Y., Mathieu, S., Perez, T., and Vilasi, M. (2018). Effect of oxygen partial pressure on the semiconducting properties of thermally grown chromia on pure chromium. *Corrosion Science* 141, 46-52.
- [11] Collins, C.L., Holland, J., and Burgess, S.R. (2015). Pushing the Limits on SEM Quantification - Combined Quantification with SDD and Fully Focussing WD detectors. *Microsc Microanal* 21, 1627-1628.
- [12] Podor R., Pailhon D., Ravaux J., Brau H.-P. (2015). Development of an Integrated Thermocouple for the Accurate Sample Temperature Measurement During High Temperature Environmental Scanning Electron Microscopy (HT-ESEM) Experiments. *Microscopy and Microanalysis* 21, 307-312
- [13] Karlik, M., Jouffrey B. (2008). Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l'ingénieur* (M4134 v1).
- [14] Rajeshwar K., (2007). Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* 1-51.
- [15] Parsa Y., Thèse, Université de Grenoble-Alpes (2018).

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn (avec x = 0; 0,5; 1 et 1,5%) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental 98

III.1. Prévisions thermodynamiques.....	98
III.2. Observations <i>in-situ</i>	100
III.2.1. Evolution de la morphologie de la surface en fonction du temps	101
III.2.2. Morphologie de la surface en fonction de la teneur en manganèse après une heure d'oxydation à 1050°C.....	102
III.3. Caractérisation post-oxydation des échantillons oxydés sous 200 Pa d'oxygène.....	103
III.3.1. Observations globales.....	106
III.3.2. Analyses de composition à travers la couche d'oxydes	110
III.3.3. Analyse structurale des couches de spinelle	114
III.4. Discussion	117
III.4.1. Influence des conditions d'oxydation particulières imposées en MEB environnemental	117
III.4.2. Nature des oxydes formés aux premiers instants	119
III.4.3. Microstructure des couches formées en présence de manganèse.....	121
III.4.4. Composition des couches de spinelle.....	123
III.5. Conclusions	125

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn (avec $x = 0; 0,5; 1$ et $1,5\%$) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental

Comme nous l'avons mentionné au chapitre I, la formation d'un spinelle à l'interface oxyde/gaz en présence de manganèse est fréquemment observée dans la littérature mais les auteurs ne prennent que très rarement en compte cet oxyde pour discuter du comportement en oxydation de leurs alliages. Pourtant de nombreux auteurs mentionnent l'intérêt de cet oxyde qui permettrait de limiter l'oxydation de la chromine lors de l'utilisation de ces alliages à haute température.

Dans ce chapitre nous nous proposons de déterminer *in situ* la nature des premiers oxydes se formant à la surface des alliages contenant du manganèse. En effet, seule l'observation *in situ* peut permettre d'obtenir des informations sur les vitesses relatives des réactions de formation des oxydes et d'apporter éventuellement des réponses quant à la stratification des couches formées à la surface de ces alliages.

Cette stratification paraît en effet souvent en désaccord avec les prévisions thermodynamiques. Ces dernières sont rappelées en préliminaires à ce chapitre. La caractérisation *in situ* de l'évolution de la surface des échantillons Ni-25Cr-xMn (avec $x = 0; 0,5; 1$ et $1,5\%$) lors des premiers instants d'oxydation à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ est ensuite présentée. Ces expositions et observations ont été menées en MEB environnemental par Renaud Podor et Joseph Lautru à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule. Enfin, deux lames minces ont été prélevées par échantillon à l'issue de l'exposition d'1 heure à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans l'atmosphère oxydante (200 Pa O_2) du MEB; l'une au niveau d'un joint de grains de l'alliage et l'autre à la surface d'un grain et sont caractérisées au microscope électronique à transmission afin de collecter les informations chimiques et microstructurales des couches d'oxyde en section.

III.1. Prévisions thermodynamiques

Les données thermodynamiques et notamment la connaissance des enthalpies libres de Gibbs de formation des oxydes permettent de classer les oxydes selon leur stabilité relative en

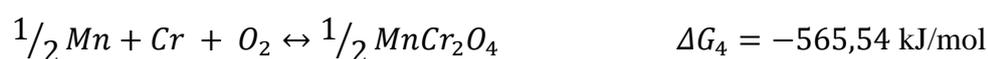
Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn

(avec $x = 0; 0,5; 1$ et $1,5\%$) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental

présence d'oxygène (Chapitre I.1). Sachant qu'au cours de l'oxydation, un gradient de pression partielle en oxygène s'établit nécessairement à travers la couche d'oxydes formée à la surface d'un alliage, il est possible de prévoir la stratification théorique des oxydes dans une couche pour une composition donnée et des conditions idéales (pas de rupture de couche, ni de réactions parasites).

Lors de ces prévisions, le spinelle $MnCr_2O_4$ et l'oxyde de chrome Cr_2O_3 sont seuls pris en compte. L'oxyde de nickel ou les oxydes mixtes à base de nickel ne sont pas considérés car ces oxydes ne sont pas observés expérimentalement pour des alliages contenant 25% massiques de chrome ; même si la thermodynamique n'exclut pas leur formation dans les conditions d'oxydation employées.

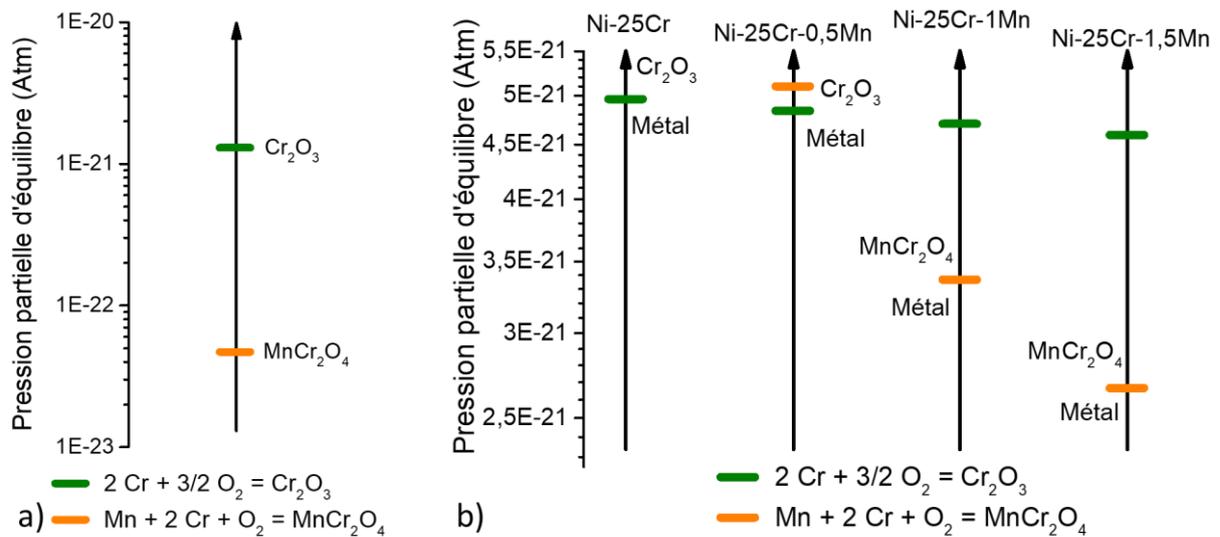
L'effet de la pression sur les équilibres mettant en jeu uniquement des phases solides étant faible, les données standard répertoriées ont été utilisées. La base de données du logiciel Factsage contient les enthalpies libres de la chromine ainsi que de l'oxyde de manganèse MnO mais celles correspondant au spinelle $MnCr_2O_4$ sont absentes. L'enthalpie libre de formation du spinelle est obtenue en utilisant l'enthalpie libre de formation du spinelle à partir des oxydes de chrome et de manganèse selon Povoden *et al.* [3].



Les pressions partielles en oxygène à l'équilibre calculées sur la base de ces données et pour des activités unitaires, pour le métal et pour l'oxyde, sont reportées à la Figure III-1 a). La pression partielle en oxygène à l'équilibre Cr/Cr_2O_3 est supérieure de presque 2 ordres de grandeur à celle du spinelle $MnCr_2O_4$ (respectivement $1,3 \cdot 10^{-21}$ et $4,7 \cdot 10^{-23}$ atm). Aussi, le spinelle $MnCr_2O_4$ doit se former à l'interface métal/oxyde et l'équilibre associé à sa formation régit la P_{O_2} à cette interface. Dans les conditions d'oxydation sélective idéales, la chromine se formerait à l'interface oxyde/gaz puisque la pression partielle en oxygène à l'interface métal/oxyde serait inférieure à la valeur requise.

Si on tient compte maintenant des activités en chrome et en manganèse (déterminées à l'aide du logiciel ThermoCalc : cf Chapitre II), les pressions partielles en oxygène à l'équilibre changent. Elles sont reportées à la Figure III-1 b). Cette fois, les pressions partielles d'équilibre pour la formation de la chromine et du spinelle sont du même ordre de grandeur et

la différence entre ces valeurs de P_{O_2} est très faible. Au maximum (pour l'alliage le plus riche en manganèse), un facteur 2 existe entre la pression partielle d'équilibre de formation de la chromine et celle du spinelle. Une teneur de 0,5% massique en manganèse conduit à une pression partielle d'équilibre de formation de la chromine légèrement plus faible que celle du spinelle. Pour cet alliage, la chromine est donc l'oxyde le plus stable et est attendue à l'interface métal/oxyde. La concentration en manganèse de transition théorique se situerait d'après ces données thermodynamiques à environ 0,53% massique.



III.2. Observations *in-situ*

Pour rappel, les échantillons sont oxydés sous 200 Pa de dioxygène et la vitesse de montée en température utilisée, de $50 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, correspond à la plus rapide accessible avec le dispositif mis en œuvre. Une fois le palier isotherme atteint, des clichés sont pris à différents grossissements pour observer l'évolution de la surface des échantillons au cours de l'oxydation. Les clichés sont pris typiquement toutes les 5 secondes pendant les 10 premières minutes puis toutes les 30 secondes.

III.2.1. Evolution de la morphologie de la surface en fonction du temps

L'aspect des surfaces au moment où les échantillons atteignent la température de 1050 °C est reporté de manière comparative à la Figure III-2. Les clichés Figure III-2 a) et b) de l'alliage ne contenant pas de manganèse et de l'alliage à 0,5% massique révèlent la formation de zones sombres et de crevasses au niveau des joints de grains. Les zones sombres peuvent être relatives à un départ de matière formant une cavité ou à une hétérogénéité dans l'épaisseur de l'oxyde. La forme de l'oxyde présent en surface renvoie à l'oxyde de chrome Cr₂O₃ comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.

Les clichés relatifs à l'alliage contenant 1,5% de manganèse (Figure III-2 d) révèlent la présence de fins cristaux qui sont associés à la formation de spinelle. Pour l'alliage contenant 1% de manganèse (Figure III-2 c), la résolution n'est pas suffisante pour définir la nature de l'oxyde présent à ce stade. Des grains de spinelle sont néanmoins visibles sur la gauche du cliché.

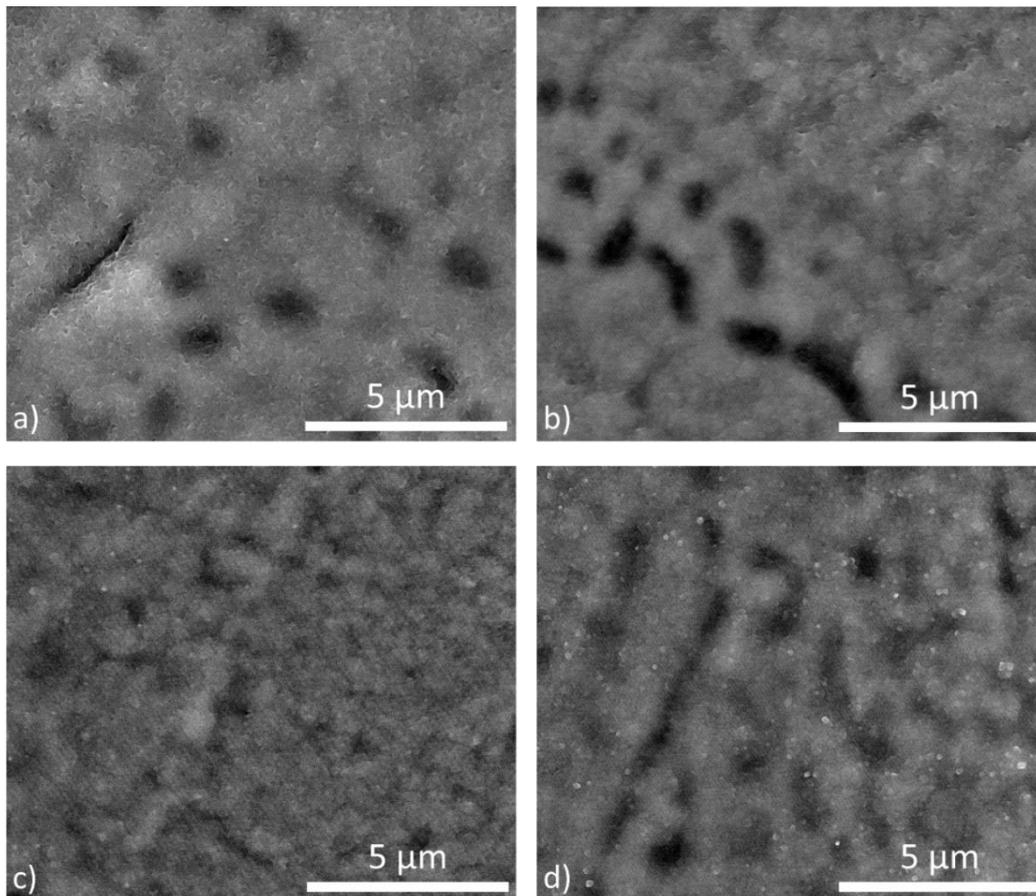


Figure III-2 : Clichés MEB réalisés lorsque l'échantillon atteint la température de palier (1050 °C), a) Ni-25Cr, b) Ni-25Cr-0,5Mn, c) Ni-25Cr-1Mn et d) Ni-25Cr-1,5Mn

La Figure III-3 montre l'évolution de la surface de l'alliage Ni-25Cr ainsi que celle de l'alliage contenant 1,5% massique de manganèse en fonction du temps. La morphologie de l'alliage Ni-25Cr évolue très peu avec le temps. Elle présente un aspect vermiculaire et aucune facette traduisant la présence de cristaux n'est mise en évidence. Les zones plus foncées s'estompent progressivement sans doute suite à l'épaississement de la couche d'oxydes. A l'opposé, la surface de l'alliage contenant 1,5% de manganèse est couverte de nombreuses cristallites dont la taille augmente avec le temps.

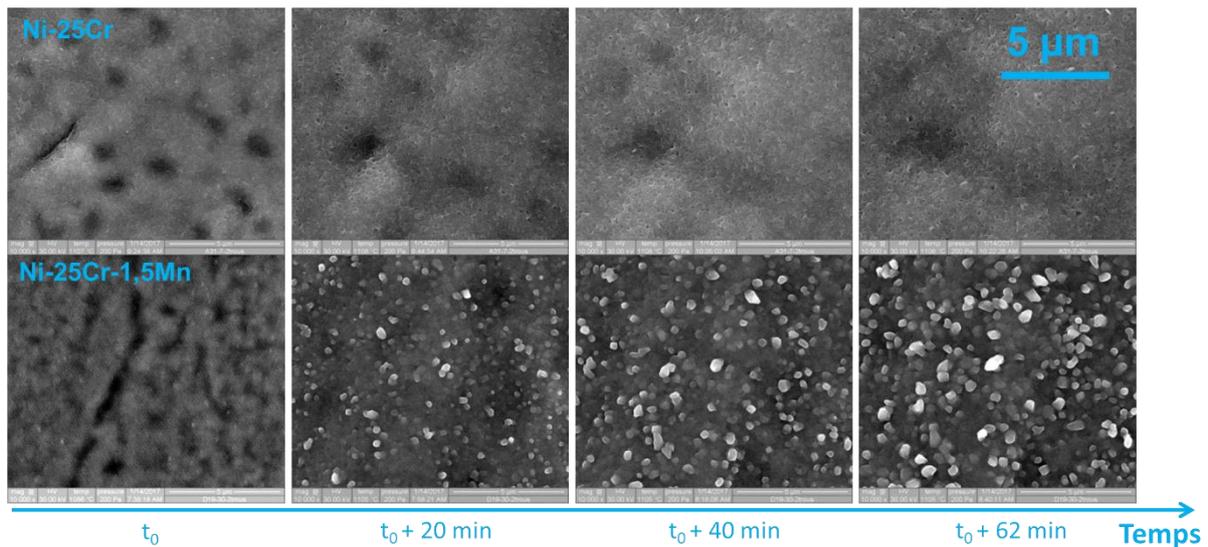


Figure III-3 : Clichés MEB obtenus pour l'alliage témoin Ni-25Cr et l'alliage contenant 1,5% de manganèse à différent temps.

III.2.2. Morphologie de la surface en fonction de la teneur en manganèse après une heure d'oxydation à 1050 °C

La Figure III-4 compare la surface des quatre alliages (Ni-25Cr ; Ni-25Cr-0,5Mn ; Ni-25Cr-1Mn ; Ni-25Cr-1,5Mn) à plusieurs grossissements au bout d'une heure d'oxydation. Les marques d'indentation ont été effectuées avant oxydation, lors de la préparation des échantillons, pour repérer les zones d'intérêt au MEB. Au plus faible grossissement (en haut de la figure), la surface des alliages est assez semblable. A l'aplomb des joints de grains du métal, des bourrelets d'oxydes sont systématiquement observés. Ils traduisent une vitesse de diffusion plus rapide du chrome et/ou du manganèse aux joints de grains du métal [4].

L'extrême surface des alliages contenant du manganèse est recouverte de nombreuses cristallites de spinelle dont la taille augmente avec la teneur en manganèse dans le substrat.

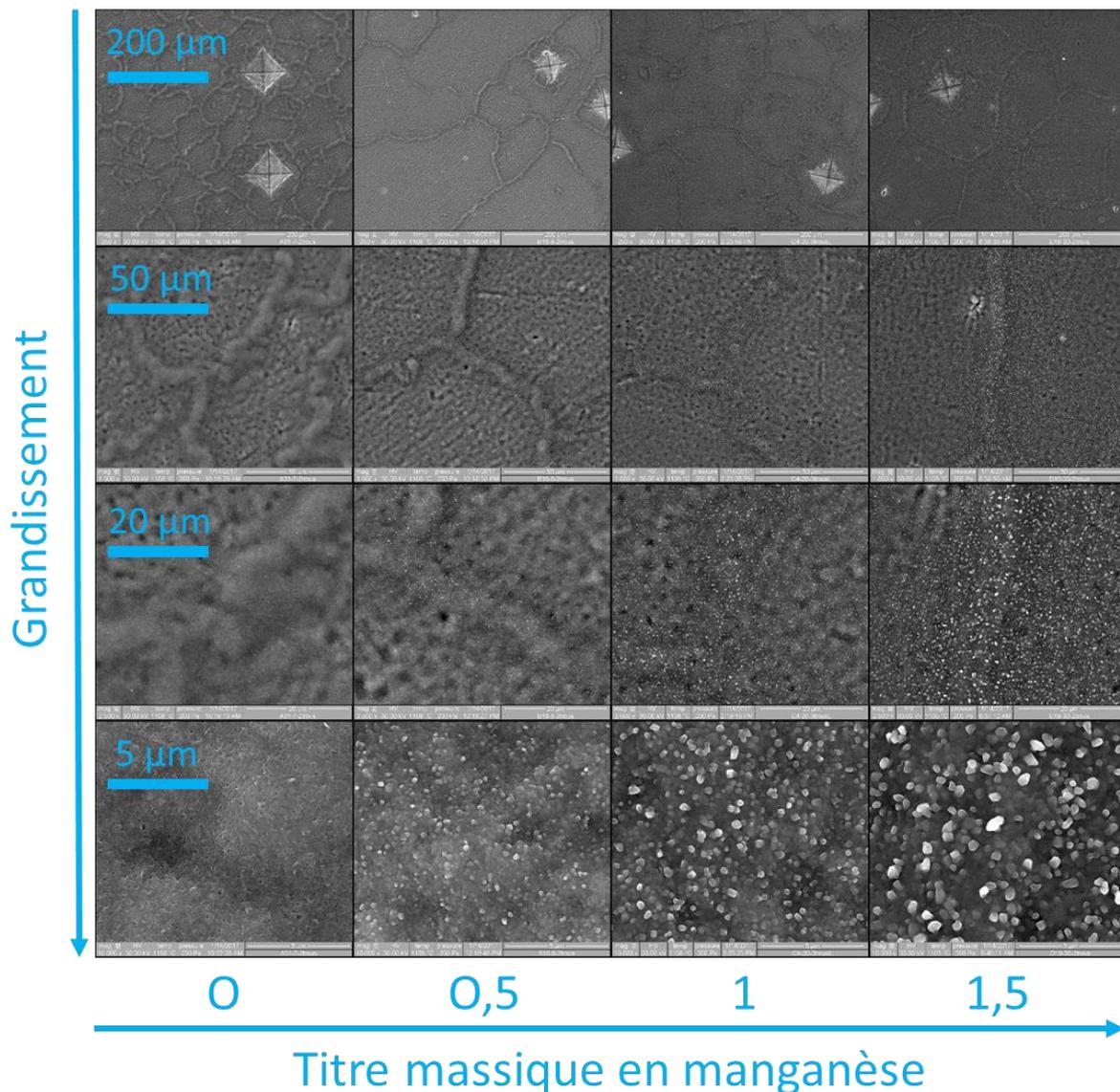


Figure III-4 : Observation de surface in situ à plusieurs grandissements pour les différents alliages étudiés après 1 heure d'oxydation.

III.3. Caractérisation post-oxydation des échantillons oxydés sous 200 Pa d'oxygène

L'analyse de la surface des échantillons oxydés en MEB environnemental par diffraction des rayons X met en évidence la présence d'oxyde de chrome Cr_2O_3 de structure hexagonale ($R\bar{3}ch$) sur l'alliage témoin et la présence de chromine de même structure et de spinelle de

structure cubique à faces centrées ($Fd\bar{3}m$) sur les alliages contenant du manganèse comme le montre la Figure III-5.

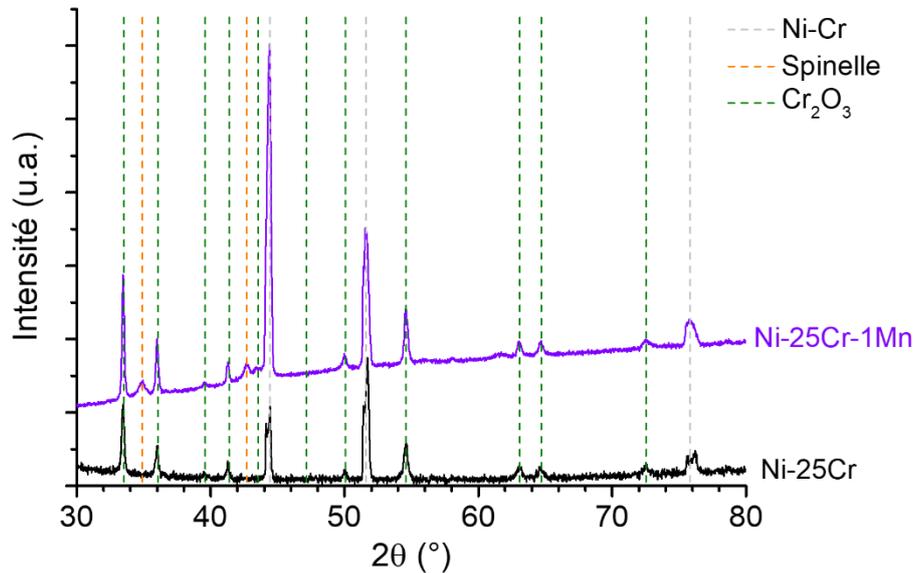


Figure III-5 : Diffractogrammes de l'alliage témoin et de l'alliage contenant 1% de manganèse, oxydés 1 h à 1050 °C sous 200 Pa O₂.

Pour caractériser les couches d'oxydes formées en section, deux lames minces par échantillon ont été ensuite prélevées ; l'une au niveau des joints de grains du métal et l'autre à la surface des grains pour être observées au MET (Figure III-6). Malheureusement, l'alliage témoin Ni-25Cr oxydé dans les mêmes conditions n'a pu être analysé de cette façon car toutes les tentatives de prélèvement de lames minces au FIB ont échoué. Les échantillons se sont en effet tous rompus lors de l'extraction de la lame. On notera la présence fréquente de pores à l'interface métal-oxyde ou au niveau des joints de grains.

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn
 (avec x = 0; 0,5; 1 et 1,5%) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental

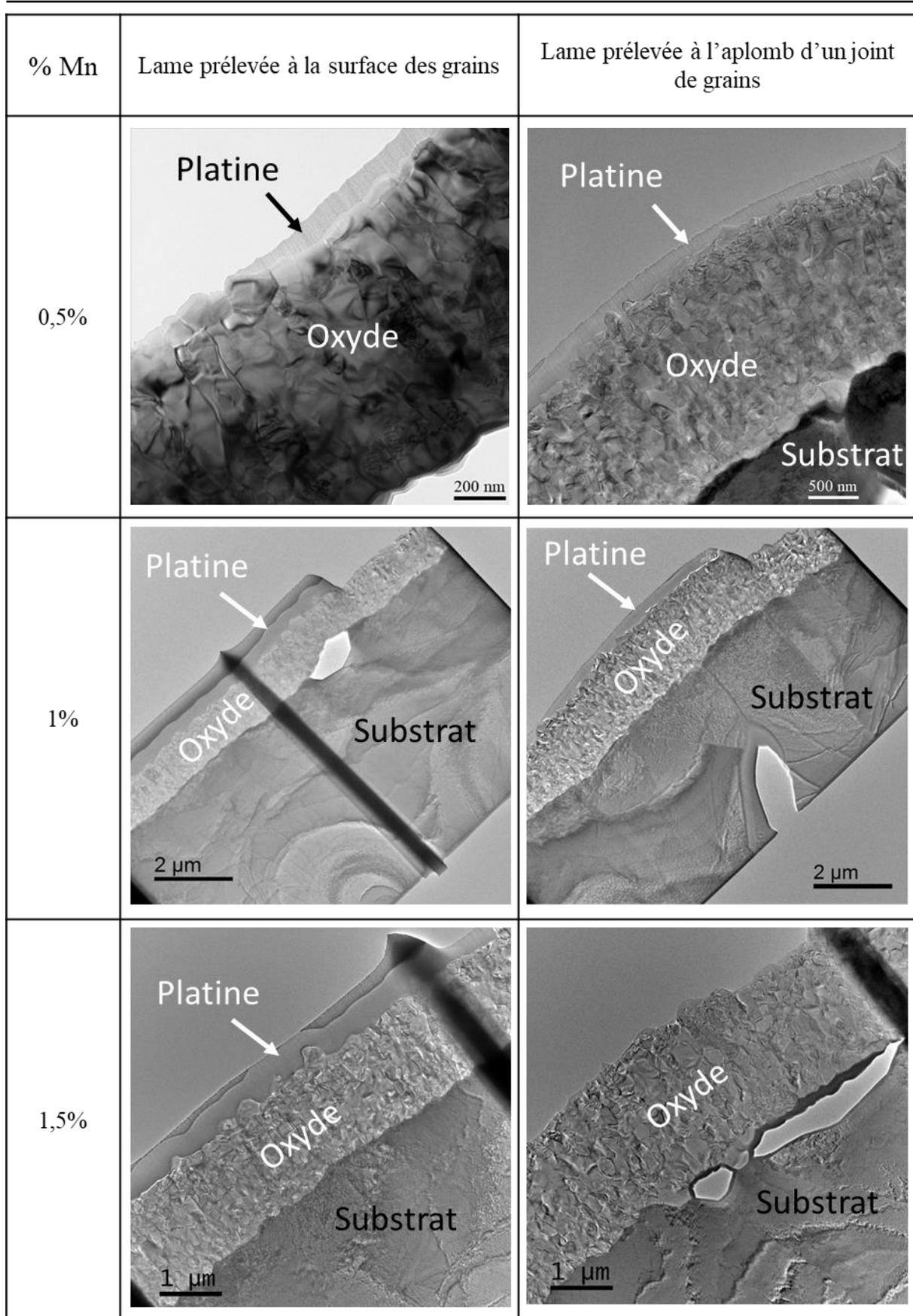


Figure III-6 : Vue d'ensemble des lames FIB prélevées sur les échantillons oxydés 1 heure en MEB environnemental sous 200 Pa d'oxygène en mode MET fond clair

III.3.1. Observations globales

La Figure III-7 montre les clichés STEM de la couche d'oxydes formée à la surface des grains des alliages Ni-25Cr-0,5Mn (champ clair), Ni-25Cr-1Mn (champ sombre) et Ni-25Cr-1,5Mn (champ clair).

Cette couche d'oxydes est composée de trois couches : une couche du spinelle à l'interface oxyde/gaz, une couche de chromine à grains colonnaires et une couche à grains de chromine équiaxes à l'interface métal/oxyde. L'interface entre le spinelle et la chromine est marquée par la présence de quelques pores. De même qu'une ligne de petits pores est observée au sein de la couche de grains équiaxes.

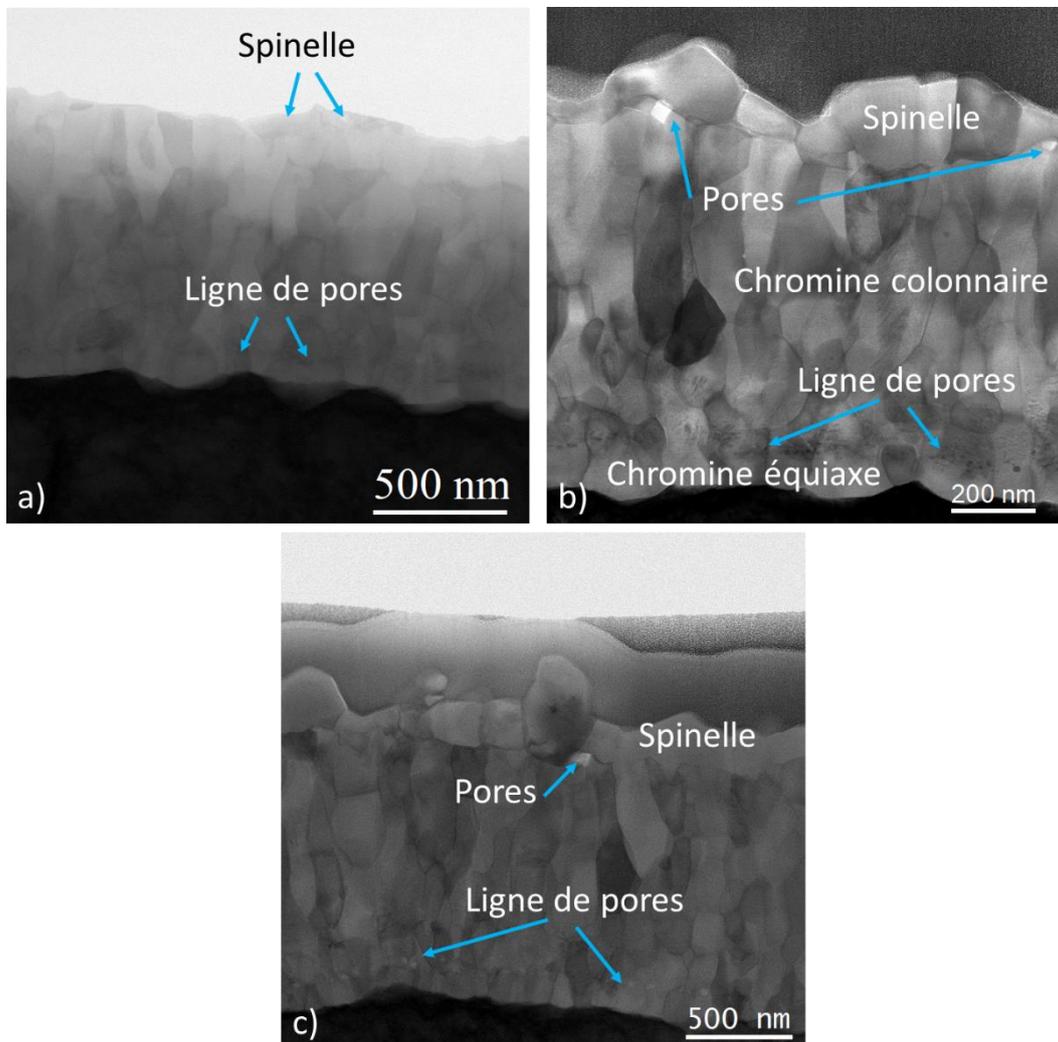


Figure III-7 : a) Cliché STEM de la couche d'oxydes formée à l'aplomb d'un grain du métal des échantillons a) de Ni-25Cr-0,5Mn (champ clair), b) de Ni-25Cr-1Mn (champ sombre) et c) de Ni-25Cr-1,5Mn (champ clair).

La stratification à l'aplomb d'un grain ou d'un joint de grains est identique. Par contre, comme le montraient déjà les observations en surface, les épaisseurs des différentes couches d'oxydes au-dessus des joints de grains du métal sont plus élevées qu'au-dessus des grains. La Figure III-8 présente les micrographies prises en champ clair pour l'échantillon Ni-25Cr-1Mn.

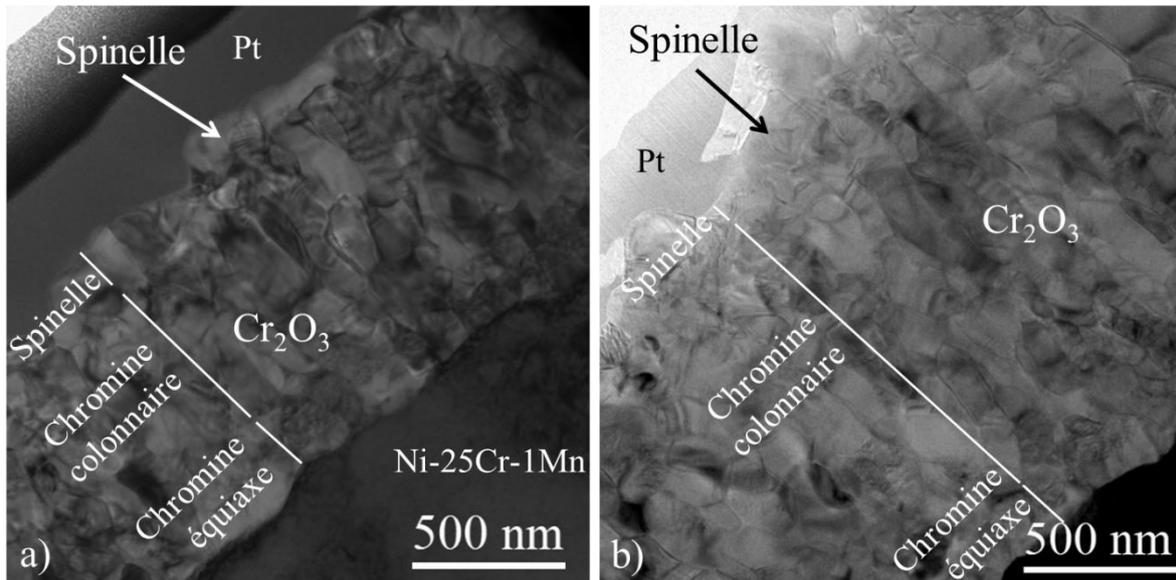


Figure III-8 : Observation en champ clair de la section de l'échantillon Ni-25Cr-1Mn oxydé 1 heure sous 200 Pa d'oxygène ; a) oxyde formé à la surface d'un grain et b) à l'aplomb d'un joint de grains

La Figure III-9 rassemble les résultats des mesures d'épaisseurs réalisées sur les différentes strates de la couche d'oxydes des alliages contenant du manganèse à l'aplomb des deux zones analysées. L'épaisseur de la couche de spinelle n'a malheureusement pas pu être mesurée sur la lame extraite à l'aplomb d'un joint de grains du métal de l'échantillon contenant 1,5% de manganèse car une partie de la couche du spinelle a été abrasée lors de la préparation FIB.

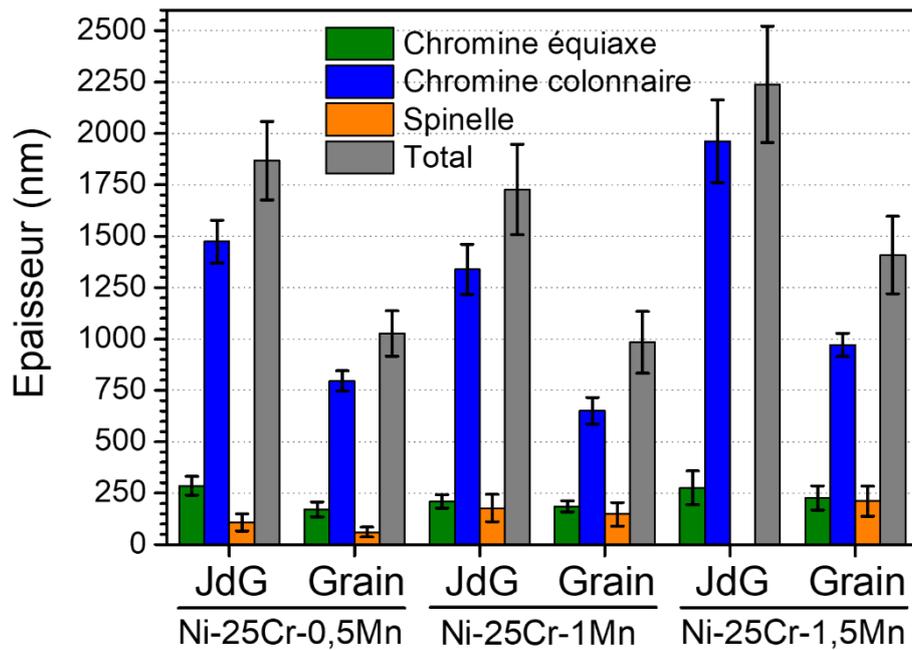


Figure III-9 : Epaisseurs des différentes couches d'oxyde formées sur les alliages contenant du manganèse à l'aplomb d'un grain et d'un joint de grains du métal.

L'augmentation de la quantité de manganèse dans l'alliage conduit à un léger épaissement de la couche de spinelle corroborant les observations de surface. Par contre, l'épaisseur des couches colonnaires et équiaxes de chromine ne semblent pas dépendre de la teneur en manganèse de l'alliage sur le domaine de composition étudié.

La Figure III-10 montre les cartographies ASTAR réalisées sur les lames minces des différentes nuances étudiées. La lame de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn à l'aplomb d'un joint de grains n'a pas pu être observée. Aucune relation d'orientation n'a été observée entre la chromine et les grains de spinelle à l'interface chromine/spinnelle. Par contre les grains de chromine en contact avec l'interface sont orientés selon l'axe c. Ceci est particulièrement le cas pour l'alliage avec 0,5% de manganèse.

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn
 (avec $x = 0; 0,5; 1$ et $1,5\%$) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental

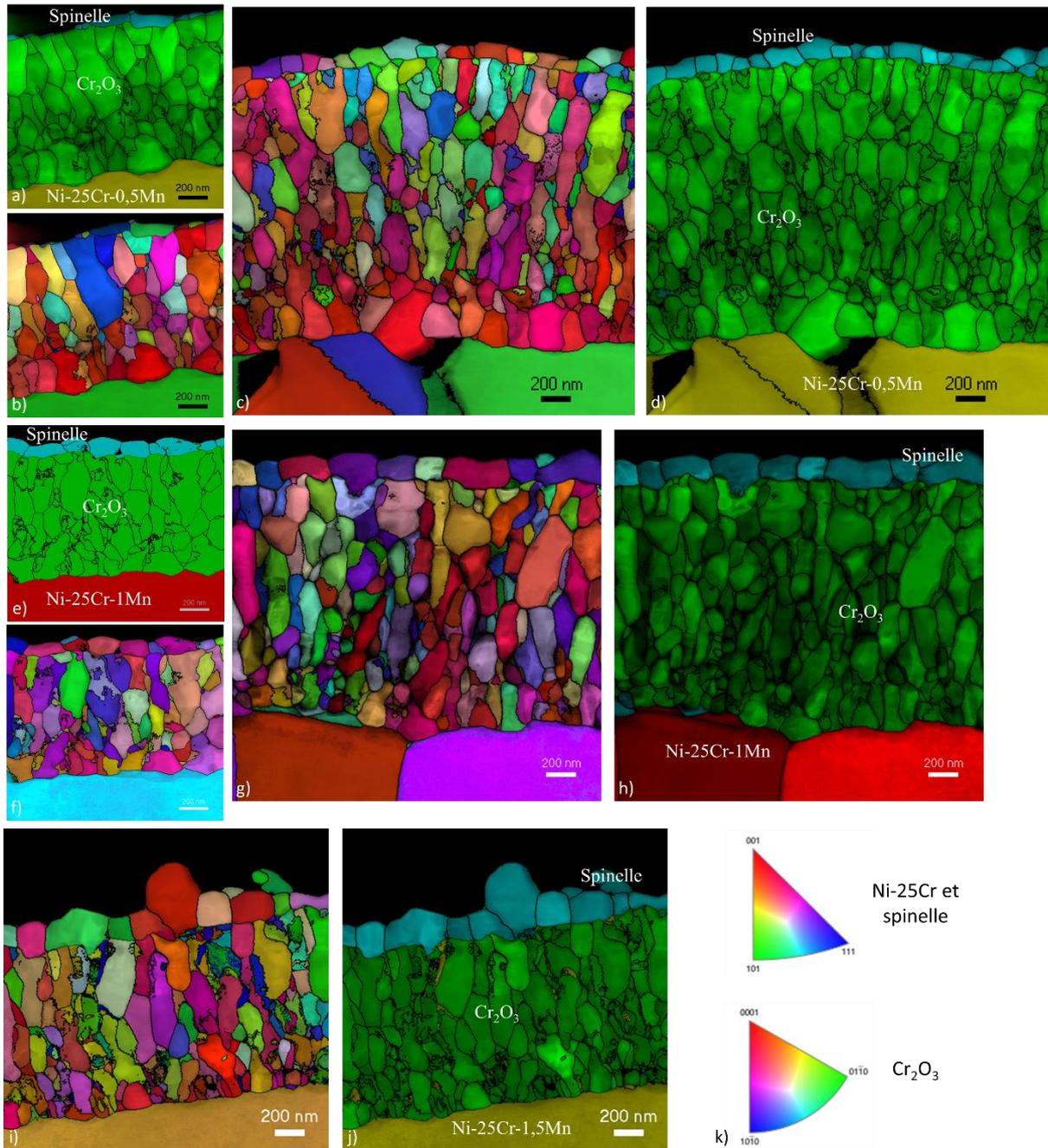


Figure III-10 : Cartographies ASTAR réalisées sur les différentes lames représentant les orientations des grains perpendiculairement au plan de l'interface métal/oxyde, a), e), j) cartographie de phases à l'aplomb des grains et b), f), i) cartographie d'orientation respectivement des alliages Ni-25Cr-0,5Mn; Ni-25Cr-1Mn; Ni-25Cr-1,5Mn; d) et h) cartographie de phase et c), g) cartographie d'orientation à l'aplomb de joints de grains respectivement des alliages Ni-25Cr-0,5Mn; Ni-25Cr-1Mn et k) légende reliant la couleur des grains à leur orientation.

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn

(avec $x = 0; 0,5; 1$ et $1,5\%$) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental

La taille des grains de chromine (équiaxe et colonnaire) et de spinelle a été évaluée par analyses d'images sur la base des cartographies ASTAR obtenues sur les différentes lames. Dans le cas de la lame mince de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn à l'aplomb d'un joint de grains du métal, l'analyse d'images a été réalisée sur des clichés MET. Ces tailles de grains sont reportées dans le Tableau III-1. A l'aplomb des joints de grains du métal où l'épaisseur de la couche d'oxydes est la plus importante, la taille de grains de spinelle est systématiquement plus grande qu'à l'aplomb des grains du métal. La taille des grains est particulièrement importante sur la lame de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn prélevée à l'aplomb d'un joint de grains. Cette différence est sans doute due à l'absence de cartographie ASTAR pour cette lame, l'analyse d'image faite sur les clichés MET ne permettant pas de bien discerner les petits grains présents dans la couche d'oxydes. L'incertitude élevée de la mesure ne permet pas de conclure sur un effet du taux de manganèse sur la taille de grains de la chromine.

Tableau III-1 : Taille des grains des couches de chromine et de spinelle formés après 1 h d'oxydation sous 200 Pa de dioxygène des alliages contenant du manganèse.

Nuances	Ni-25Cr-0,5Mn		Ni-25Cr-1Mn		Ni-25Cr-1,5Mn	
	JdG	Grain	JdG	Grain	JdG	Grain
Taille des grains équiaxe (nm)	103 ± 79	100 ± 76	98 ± 56	70 ± 53	130 ± 42	80 ± 51
Taille des grains colonnaires (nm)	102 ± 73	98 ± 74	121 ± 76	80 ± 65	199 ± 56	111 ± 70
Taille des grains de spinelle (nm)	148 ± 56	106 ± 84	232 ± 99	162 ± 57	/	254 ± 118

III.3.2. Analyses de composition à travers la couche d'oxyde

La Figure III-11 présente la cartographie EDS réalisée au MET sur la lame prélevée à la surface d'un grain de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn. Toutes les lames observées présentent cette même organisation ; toutefois les couches étant plus épaisses sur cet échantillon, les micrographies sont naturellement plus commodes à lire.

Les résultats confirment le fort enrichissement en manganèse de la couche de spinelle externe. Sous celle-ci la composition de la couche de chromine est relativement homogène jusqu'à l'interface métal/oxyde. La cartographie du manganèse montre que ce dernier serait présent dans la chromine. Toutefois, la résolution en énergie du détecteur EDS n'est pas suffisante pour différencier les raies caractéristiques du chrome et du manganèse. En effet, l'intensité de la raie K_{α} du manganèse est affectée par la raie K_{β} du chrome d'énergie proche. Aussi suite à cette interférence, il n'est pas possible de conclure sur la présence de manganèse dans la couche de chromine.

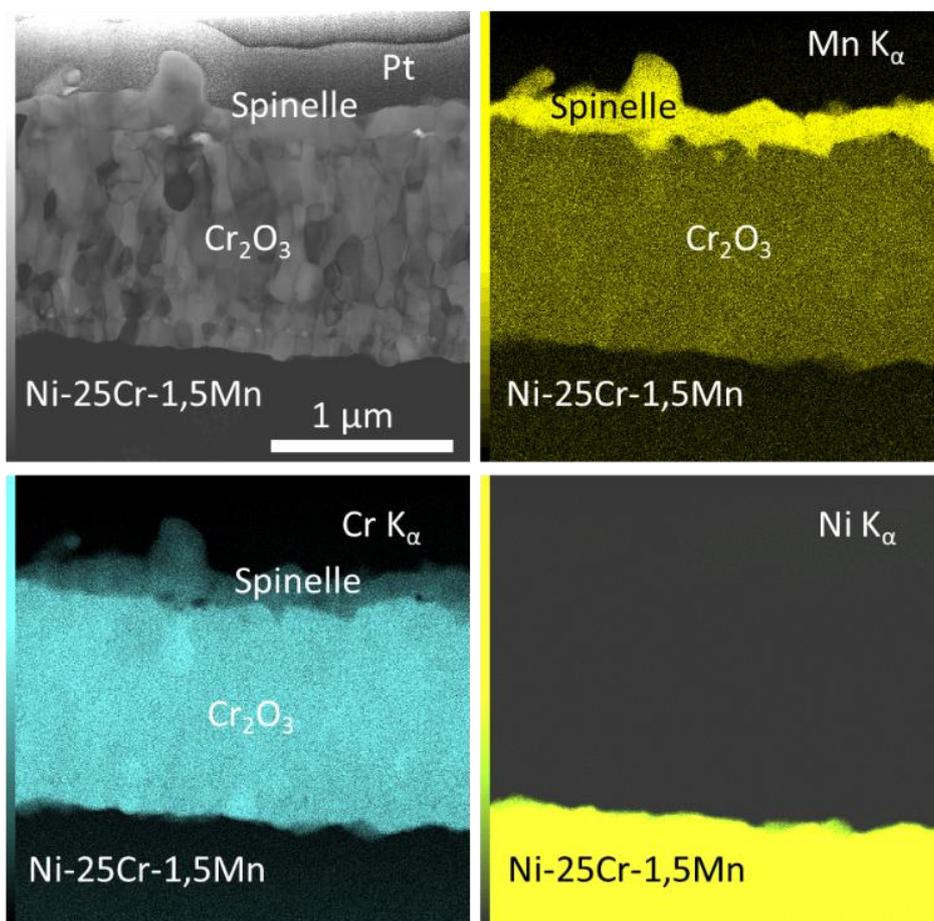


Figure III-11 : Cartographie EDS réalisée au MET sur la couche d'oxydes formée à 1050 °C après 1 h d'oxydation sous 200 Pa O₂ (à l'aplomb d'un grain du métal).

Pour analyser plus en détail la composition du spinelle, des analyses EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) ont été effectuées.

L'étude du manganèse par perte d'énergie est faite sans standard de sorte que ces analyses apportent essentiellement une information qualitative sur le degré d'oxydation du manganèse

dans le spinelle. Les analyses ont été menées entre 630 et 665 eV de façon à encadrer les raies caractéristiques du manganèse. Les spectres en perte d'énergie réalisés sur les couches de spinelle formées sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn sont présentés sur la Figure III-12. Sur ces spectres, les raies caractéristiques du manganèse aux degrés d'oxydation +II et +III sont observées. Les deux spectres révèlent la présence de Mn^{III} et donc une stœchiométrie plus riche en manganèse que $MnCr_2O_4$. La comparaison qualitative des spectres réalisés à l'aplomb d'un grain (Figure III-12 a)) et celui réalisé à l'aplomb d'un joint de grains (Figure III-12 b)), permet de voir que la quantité de Mn^{III} est plus faible à l'aplomb d'un grain du métal qu'à l'aplomb d'un joint de grains.

Pour rappel, les cations au degré d'oxydation II occupe $\frac{1}{4}$ des sites tétraédriques de la structure spinelle directe attendue pour $MnCr_2O_4$ alors que les cations au degré III occupent $\frac{1}{2}$ des sites octaédriques. Par conséquent, une part des sites octaédriques est occupée par Mn^{III} et l'écriture $Mn(Mn_xCr_{2-x})O_4$ apparaît davantage en accord avec les résultats de ces mesures. Néanmoins pour avoir une lecture directe du rapport de concentration Mn/Cr, l'écriture $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ sera utilisée.

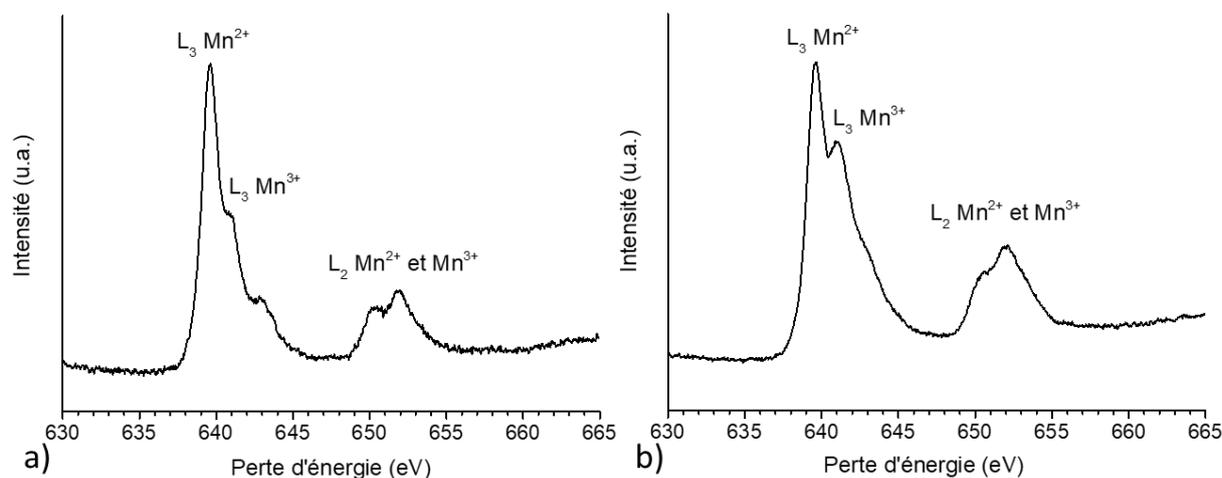


Figure III-12 : Spectres EELS mesurés dans le spinelle formé par oxydation d'un alliage Ni-25Cr-1Mn à 1050 °C sous 200 Pa O₂ pendant 1 h, a) à l'aplomb d'un grain du métal et b) à l'aplomb d'un joint de grains.

Des analyses EDS au MET complètent de manière semi-quantitative la caractérisation chimique de ces différentes lames. Le Tableau III-2 récapitule les stœchiométries moyennes

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn

(avec x = 0; 0,5; 1 et 1,5%) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental

mesurées par EDS sur les différentes lames minces. Ces compositions mettent bien en évidence que le spinelle est plus riche en manganèse à l'aplomb des joints de grains du métal. La concentration en manganèse dans l'alliage affecte également la stœchiométrie du spinelle. Plus la concentration en manganèse dans l'alliage est élevée, plus le spinelle est riche en manganèse. Pour des concentrations en manganèse variant de 0,5 à 1,5% massique, la stœchiométrie du spinelle se situe entre $Mn_{1,12}Cr_{1,88}O_4$ et $Mn_{1,58}Cr_{1,42}O_4$ à l'aplomb des grains du métal et entre $Mn_{1,74}Cr_{1,26}O_4$ et $Mn_{2,14}Cr_{0,86}O_4$ à l'aplomb des joints de grains.

Tableau III-2 : Composition moyenne du spinelle déterminée par analyse EDS, à l'aplomb d'un joint de grains et d'un grain du métal pour les trois nuances oxydées à 1050 °C sous 200 Pa O₂ pendant 1 heure.

	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-1Mn	Ni-25Cr-1,5Mn
A l'aplomb d'un grain du métal	$Mn_{1,12}Cr_{1,88}O_4$	$Mn_{1,27}Cr_{1,73}O_4$	$Mn_{1,58}Cr_{1,42}O_4$
A l'aplomb d'un joint de grains du métal	$Mn_{1,74}Cr_{1,26}O_4$	$Mn_{1,97}Cr_{1,03}O_4$	$Mn_{2,14}Cr_{0,86}O_4$

La Figure III-13 présente les profils EDS réalisés à travers l'interface spinelle/chromine sur la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn. Sur les Figures III-13 a) et b) l'évolution compositionnelle à l'aplomb d'un grain du métal depuis la chromine vers le spinelle révèle que la concentration en chrome est constante dans la chromine. La teneur en manganèse mesurée est inférieure au pourcent qui est la limite du détecteur EDS utilisé. La teneur en chrome décroît à partir de l'interface spinelle/chromine et la concentration en manganèse augmente en parallèle. Le même constat peut être fait sur les Figures III-13 c) et d) qui ont été obtenues à l'aplomb d'un joint de grains du métal.

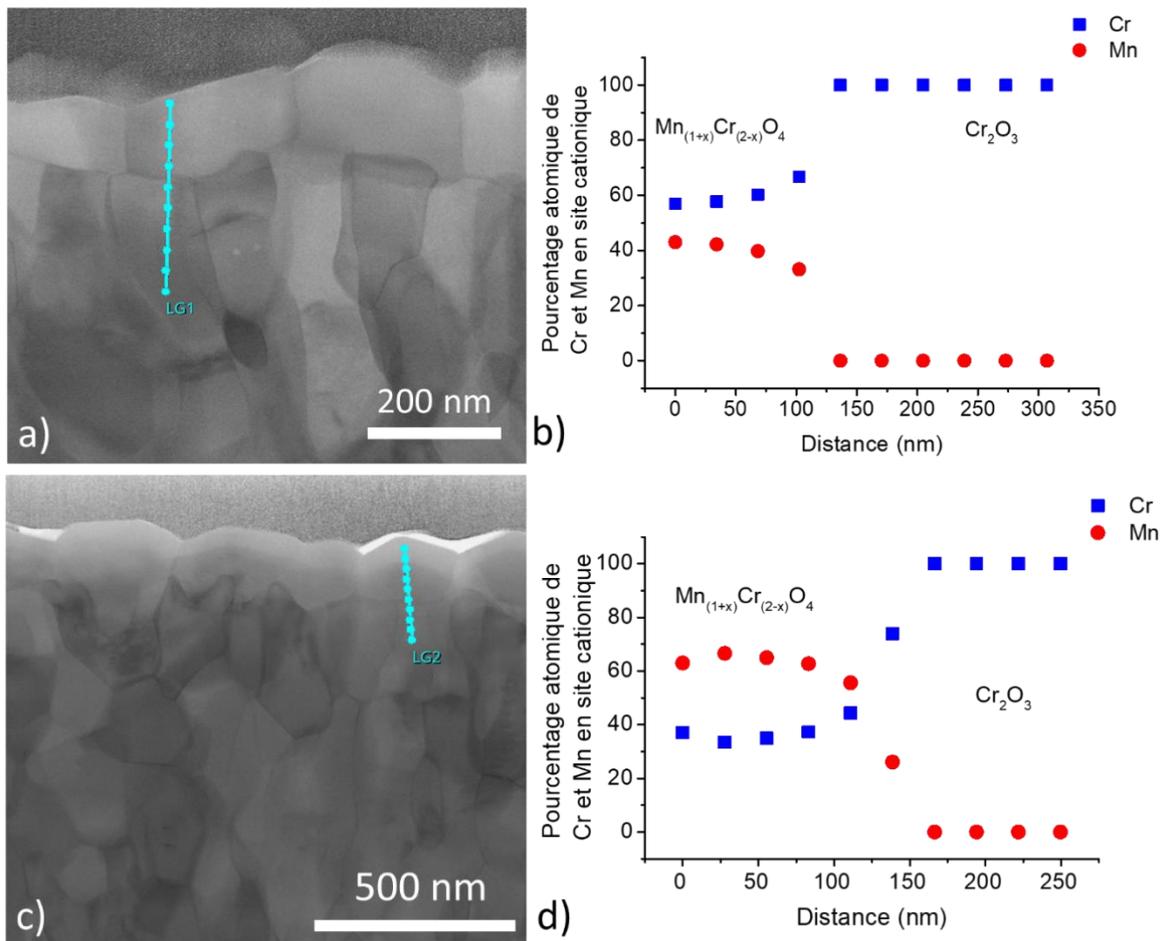


Figure III-13 : Vue en coupe des couches d'oxydes formées sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn oxydé 1 h sous 200 Pa O₂ a) à l'aplomb du grain du métal, c) à l'aplomb d'un joint de grains et les profils de composition (EDS) respectifs : b) et d).

La distance entre les points du profil est suffisamment importante pour permettre l'évolution de la stoechiométrie proche de l'interface spinelle/chromine. Celle-ci correspond à la stoechiométrie MnCr₂O₄.

III.3.3. Analyse structurale des couches de spinelle

La structure cristalline du spinelle a été caractérisée par diffraction des électrons. La Figure III-14 b) montre le cliché SAED réalisé sur le grain de spinelle présenté à la Figure III-14 a). Ce cliché peut être indexé sur la base d'une structure cubique à faces centrées ($Fd\bar{3}m$), confirmant la présence de la phase spinelle mise en évidence précédemment par diffraction

des rayons X. Ce cliché montre aussi que ce grain de spinelle est orienté selon l'axe de zone [110].

La résolution du MET utilisé et la correction en sonde permettent d'obtenir des clichés du spinelle et de la chromine (Annexe 6) à haute résolution en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) et ABF (Annular Bright Field). La Figure III-14 c) et la Figure III-14 d) présentent les clichés en mode ABF tandis que la Figure III-14 e) et la Figure III-14 f) présentent les micrographies en mode HAADF du spinelle présent sur l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn à l'aplomb d'un joint de grains.

Après orientation du cristal par rapport au faisceau d'électrons, il est possible d'observer en clair la position des colonnes d'atomes de numéros atomiques faibles (en mode ABF, réciproquement lourds en mode HAADF), ici les atomes d'oxygène, les zones sombres (en mode ABF, réciproquement clair en mode HAADF) représentant les colonnes atomiques où se situent les atomes lourds de la structure cristalline. Plus le point est sombre (en mode ABF, réciproquement clair en mode HAADF), plus le nombre d'atomes de la colonne est élevé ou plus les éléments constituant la colonne atomique sont lourds, dans le cas présent, le manganèse et le chrome étant très proches en terme de nombre d'électrons, la différence entre ces deux atomes n'est pas visible.

Il est aussi possible de comparer les clichés ABF et HAADF obtenus à la représentation éclatée de la structure du spinelle (Figure III-14 e). Le motif périodique de la structure est entouré en bleu sur les clichés obtenus pour faciliter la lecture. Ce motif est identique sur les deux figures confirmant la structure cubique à faces centrées du spinelle.

Au centre du motif entouré en bleu, le point apparaît plus foncé en mode ABF (ou plus clair en mode HAADF) que les autres points observés, ceci est également attendu puisque la densité atomique de cette colonne est élevée. Sur les clichés réalisés à haute résolution, aucun défaut structural de type dislocation n'a pu être observé sur la zone analysée.

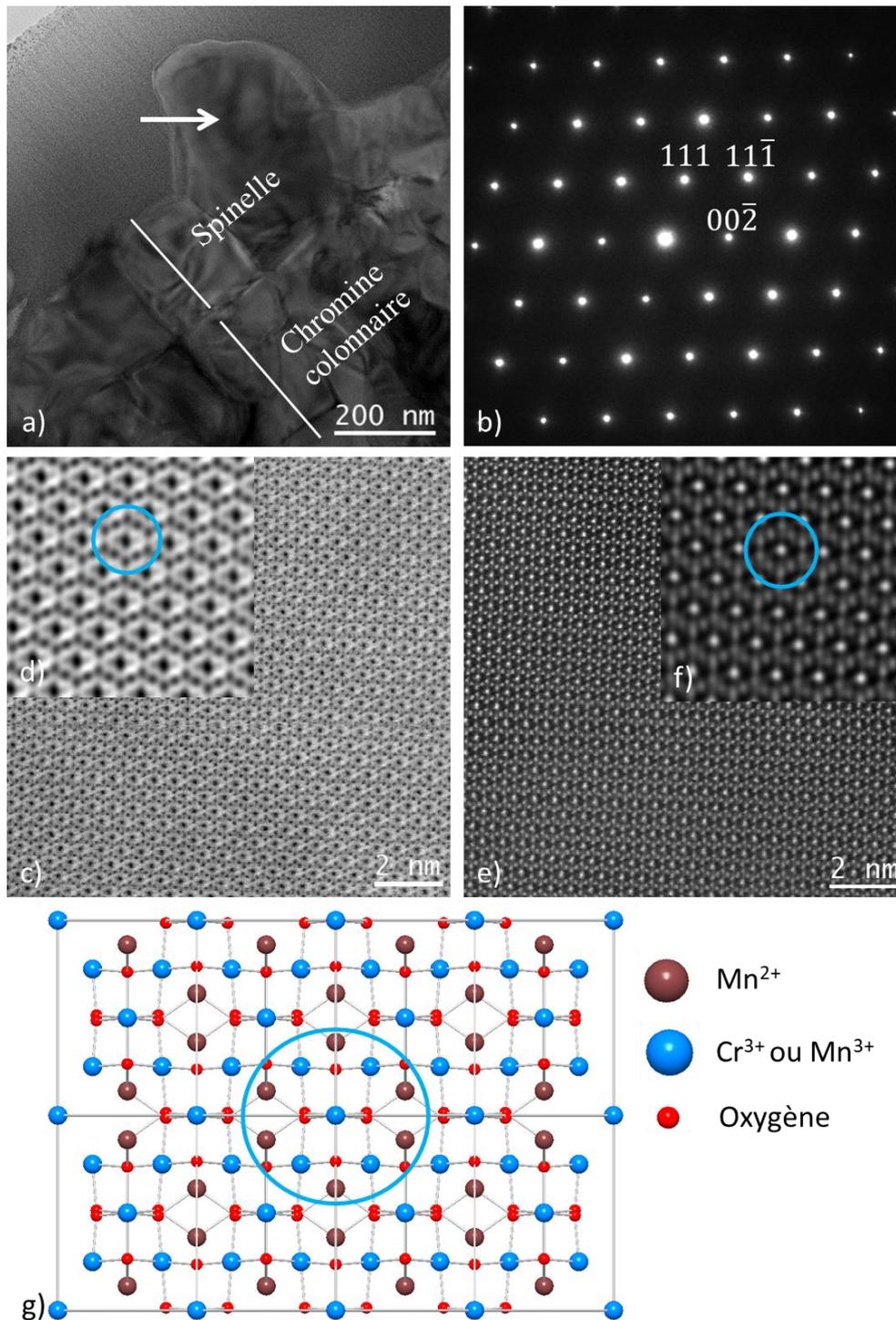


Figure III-14 : a) Cliché MET en fond clair montrant la zone analysée, b) Cliché de diffraction électronique (SAED) indexé pour la structure cubique à faces centrées ($Fd\bar{3}m$) du spinelle selon l'axe de zone $[110]$, c) et d) Micrographies filtrées à haute résolution en mode STEM obtenues grâce au détecteur annulaire en fond clair (ABF), e) et f) Micrographies filtrées à haute résolution en mode STEM obtenues grâce au détecteur annulaire à grand angle en fond sombre (HAADF) et g) schéma de la structure du spinelle le long de la direction $[110]$ d'après Gautier et al. [20].

III.4. Discussion

Le comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn (avec x = 0,5 ; 1 et 1,5%) a été étudié pour des temps relativement courts au sein du MEB environnemental. Les conditions d'oxydation imposées aux échantillons y sont différentes de celles qui peuvent être imposées sous air. Notamment les oxydations sont menées sous une pression totale de 200 Pa (2.10^{-3} atm) qui correspond à une valeur optimale pour l'observation, car permettant de collecter suffisamment d'électrons rétrodiffusés pour imager les surfaces en cours de réaction. Il est donc nécessaire dans un premier temps de considérer en quoi ces conditions particulières affectent la réaction d'oxydation de ces alliages.

III.4.1. Influence des conditions d'oxydation particulières imposées en MEB environnemental

En comparant la morphologie de l'oxyde formé à la surface de l'alliage Ni-25Cr sous air et en MEB environnemental, on peut se rendre compte de cette différence (Figure III-15 a) et b)). La chromine formée sous air à 1050 °C apparaît sous forme de grains facettés alors qu'elle est vermiculaire après oxydation dans l'enceinte du MEB. A l'opposé, l'aspect de surface de l'alliage et Ni-25Cr-1,5Mn est globalement semblable dans les deux situations (Figure III-15 c) et d)).

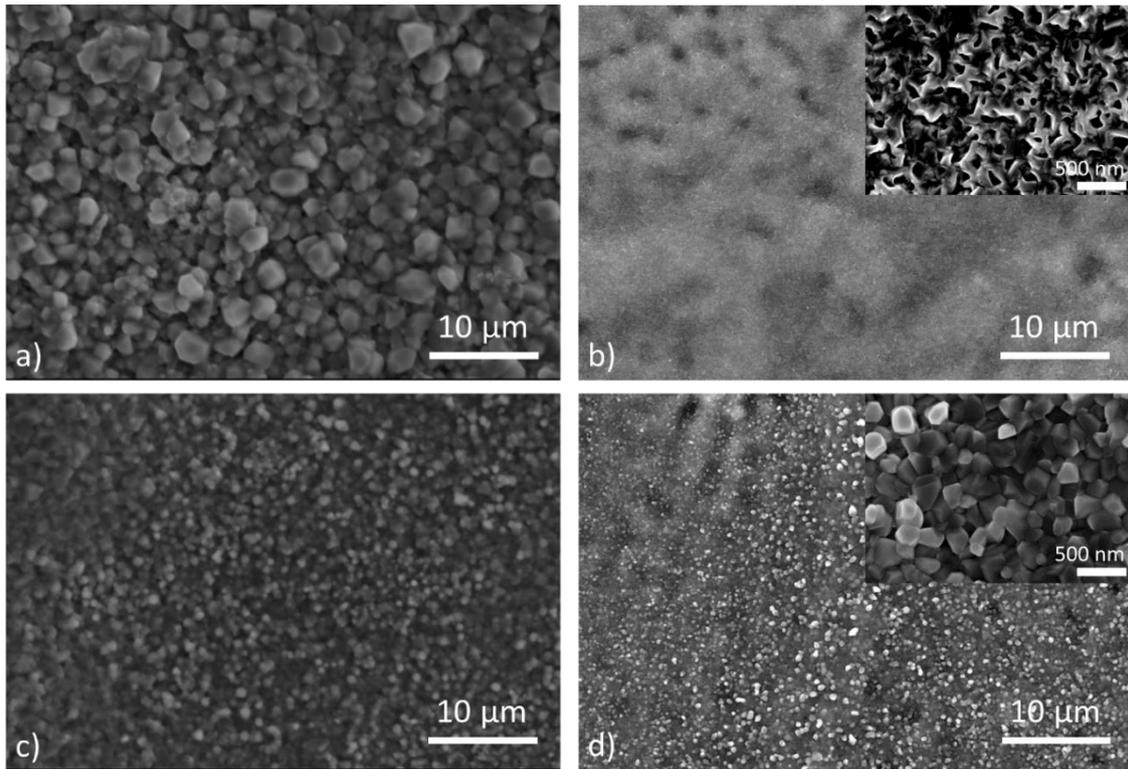


Figure III-15 : a) Morphologie de la surface d'un échantillon d'alliage Ni-25Cr oxydé une heure sous air et b) dans l'enceinte du MEB environnemental sous 200 Pa d'oxygène, c) et d) même comparaison pour un alliage Ni-25Cr-1,5Mn

Cette différence de morphologie de la chromine avait été notée par le passé par Polman *et al.* [5] dont les travaux portaient sur l'étude de la vitesse d'oxydation du chrome pur à 900 °C. Ils avaient observé une chromine facettée après une oxydation de 15 h sous 1 bar de dioxygène (Figure III-16 a)) alors que pour les deux autres atmosphères testées [5] (mélange $\frac{CO}{CO_2} = 1\%$ conduisant à une pression partielle de dioxygène de 0,01 bar et un mélange $\frac{H_2O}{H_2} = 1,5\%$ imposant une pression partielle en dioxygène de $9,8 \cdot 10^{-21}$ bar), la chromine observée en surface présentait un aspect vermiculaire (Figure III-16 b) et c)).

Les constantes d'oxydation paraboliques liées à ces différentes morphologies [5] étaient par contre relativement comparables (entre $1,1 \cdot 10^{-11}$ et $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces morphologies ont également été observées récemment par Parsa [6] qui a constaté que la chromine prend un aspect vermiculaire lorsque qu'elle se forme à la surface d'échantillon de chrome pur oxydé entre 10^{-12} et 10^{-14} atm d' O_2 .

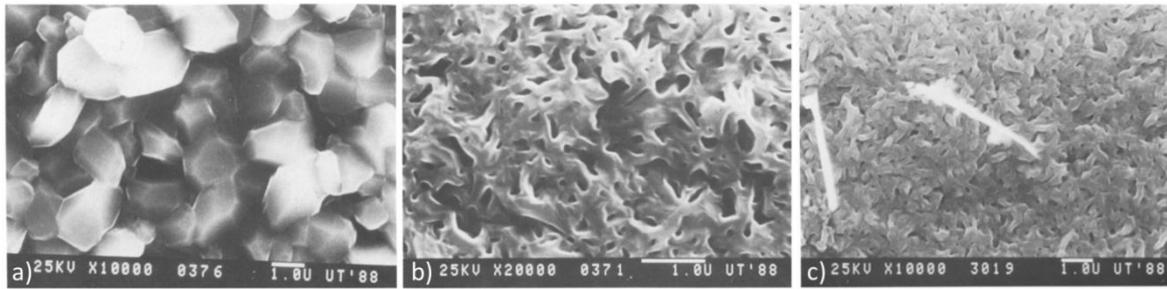


Figure III-16 : Surface d'échantillons de chrome pur oxydé à 900 °C pendant 15 h sous a) O₂ pur, b) sous un mélange gazeux H₂O/H₂ = 1,5% et c) sous un mélange gazeux CO/CO₂ = 1% [5].

Au regard de ces différentes observations, la morphologie de la chromine apparaît impactée par la pression partielle en dioxygène. La chromine se formant sous des pressions entre 0,2 bar et 1 atm de dioxygène forme des cristallites facettées tandis que sous des pressions inférieures à 0,01 bar, la chromine prend un aspect vermiculaire. D'autres auteurs [7] ont pu également observer le développement de whiskers à la surface d'alliages chromino-fomeurs, notamment en présence de vapeur d'eau.

Ces aspects peuvent remettre en cause les comparaisons qui peuvent être faites entre des expériences d'oxydation menées en MEB environnemental sous 200 Pa O₂ et celles menées sous air pour les alliages qui développent uniquement des couches de chromine comme l'alliage Ni-25Cr.

En revanche, lorsque le spinelle est présent, sa croissance ne semble pas modifiée par une diminution de la pression totale. Les mesures qui ont été menées (présentées au chapitre IV) pour déterminer les vitesses d'oxydation de ces alliages, ne révèlent pas de différences significatives entre les essais menés au MEB environnemental et sous air et ce quelle que soit la nuance considérée. En conséquence, nous suggérons que les résultats des oxydations obtenues en MEB environnemental peuvent être considérés pour discuter des mécanismes de formation des oxydes à la surface des alliages Ni-25Cr-xMn sous air (Chapitre V).

III.4.2. Nature des oxydes formés aux premiers instants

Les observations *in situ* ont permis d'observer les premiers oxydes qui se forment lorsque les alliages sont portés à 1050 °C. La surface de l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn est comparable à celle de l'alliage témoin et la morphologie observée est associée au développement d'une chromine

vermiculaire. Pour les alliages à 1% et 1,5% Mn, cet aspect caractéristique n'est pas visualisé mais la présence de cristallites de spinelle de petite taille est observée.

Il est singulier de voir que, malgré des vitesses de chauffe et une température de réaction élevées, ces observations respectent parfaitement les prévisions thermodynamiques. En effet pour les alliages à 1 et 1,5%, le spinelle $MnCr_2O_4$ est attendu (cf. section III.I de ce chapitre), alors que la chromine est l'oxyde le plus stable pour des substrats contenant moins de 0,53% Mn.

Les observations postérieures n'ont mis en évidence qu'un accroissement de la taille des cristallites avec le temps. L'évolution de la taille des cristallites de spinelle au cours du temps a été évaluée par traitement d'images pour les 3 nuances. La Figure III-17 présente les résultats où l'évolution du rayon des cristallites de spinelle est reportée.

La taille des cristallites augmente sur toute la durée de l'exposition à haute température. Plus la teneur en manganèse est élevée et plus la taille des cristallites est importante. Néanmoins, leur taille n'est pas directement proportionnelle à la teneur en manganèse. La croissance latérale des cristallites semble globalement linéaire au cours de cette première heure d'exposition mais il est délicat de discuter de cette évolution d'autant que la taille des cristallites n'est estimable qu'à partir du moment où ils atteignent une centaine de nanomètres. Aussi, la loi cinétique qui régit la croissance du spinelle n'a pas été considérée ici.

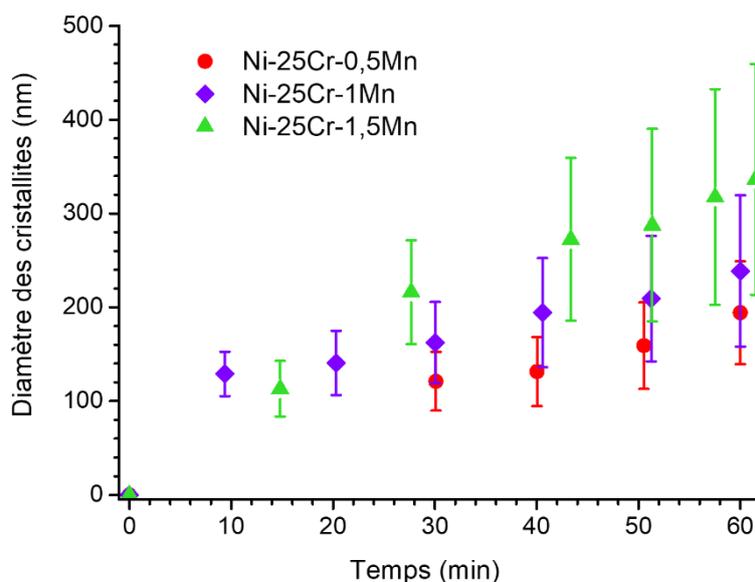


Figure III-17 : Evolution de la taille des cristallites de spinelle en fonction du temps.

III.4.3. Microstructure des couches formées en présence de manganèse

La caractérisation en section des échantillons a montré que, quelle que soit la teneur en manganèse, une triple couche se développe à la surface des alliages. Cette couche se compose d'une couche de spinelle externe continue et couvrante dont l'épaisseur est constituée d'un seul grain. Sous cette couche de spinelle, une structure duplexe formée d'une couche équiaxe (proche de l'interface métal/oxyde) de chromine et d'une couche de chromine colonnaire sont observées. Cette structure a déjà été observée dans la littérature que ce soit pour du chrome pur [8] oxydé sous faible pression partielle de dioxygène ou sur un alliage modèle Ni-25Cr-0,5Mn [9] oxydé sous air comme le montre la Figure III-18.

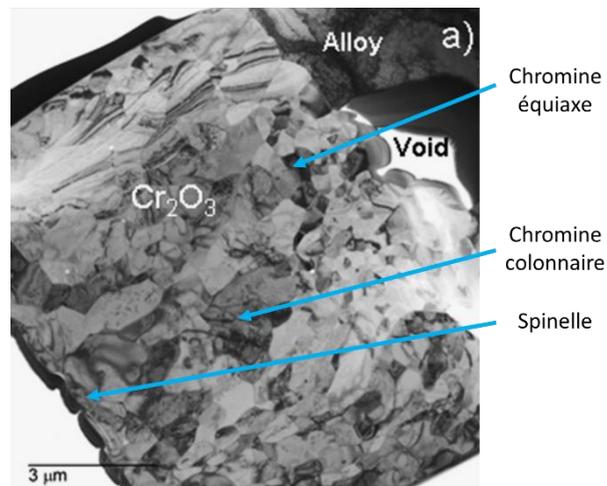


Figure III-18 : Micrographie MET de la couche d'oxydes formée sur un alliage Ni-25Cr-0,5Mn après 1000 h d'oxydation discontinue sous Ar-20% O₂ [9].

Nous avons également noté la présence de pores situés à l'interface spinelle-chromine colonnaire et au milieu de la zone de chromine équiaxe qui peuvent être des marqueurs des interfaces réactionnelles (le lieu de condensation de lacunes) ou indiquer, selon Maruyama [10, 11], la présence d'un point d'inflexion dans l'évolution du potentiel chimique de l'oxygène à travers l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Après une heure d'oxydation, la stratification des oxydes (spinelle MnCr₂O₄ externe et chromine interne) semble ne plus satisfaire aux prévisions thermodynamiques, comme c'est le cas fréquemment noté dans la littérature [12,13,14] pour les alliages contenant du manganèse. Toutefois il est nécessaire de tenir compte ici de l'évolution de la composition du substrat au

cours du temps d'oxydation. En effet, comme nous le verrons au chapitre 4, où les profils de concentration d'alliages oxydés 20 minutes et 100 heures sont présentés, les teneurs en manganèse en surface diminuent fortement suite à la consommation du manganèse présent en sub-surface. Cette diminution de concentration conduit à une diminution de l'activité du manganèse et a pour effet d'augmenter la pression partielle en oxygène à l'interface substrat-couche d'oxydes. La concentration en manganèse devenant insuffisante, la formation de la chromine sous la couche de spinelle est alors permise.

Le manganèse doit donc par la suite diffuser au travers de la chromine pour former le spinelle à l'interface externe. Cette hypothèse est renforcée par la littérature [15,16] qui évoque la diffusion rapide du manganèse dans la chromine. Malheureusement, malgré les efforts de caractérisation réalisés dans ce travail, le manganèse n'a pas été identifié de manière certaine dans la couche de chromine.

On notera que si le temps d'oxydation est prolongé, la diffusion du manganèse dans l'alliage restaure en partie la concentration en manganèse sous la couche d'oxydes et les alliages contenant 1 et 1,5% de manganèse redeviennent capables (comme le montre la Figure III-19) de développer une couche de spinelle à l'interface métal/oxyde. Cette formation reste néanmoins localisée et observable au niveau des joints de grains du métal, là où le flux de diffusion est le plus élevé.

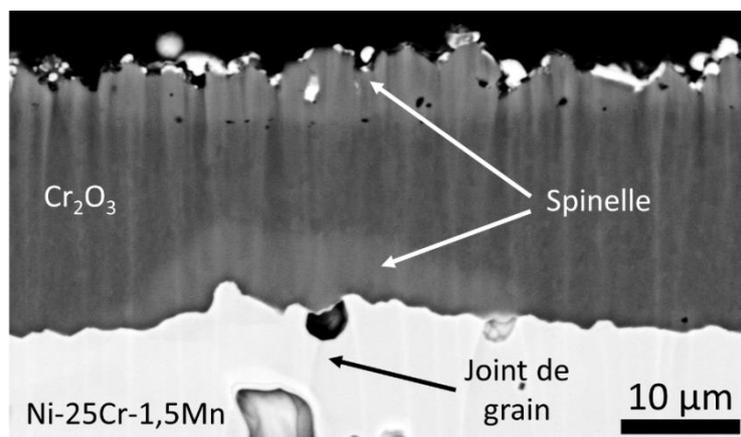


Figure III-19 : Vue en coupe d'un échantillon de Ni-25Cr-1,5Mn oxydé 100 h à 1050 °C sous air.

III.4.4. Composition des couches de spinelle

Les profils de diffusion réalisés au MET en EDS montrent que la concentration en manganèse dans le spinelle est plus élevée à l'interface externe. Cette concentration décroît systématiquement à l'approche de l'interface spinelle/chromine pour atteindre des valeurs proches d'une composition $MnCr_2O_4$. Ces mesures suggèrent qu'à cette interface la chromine est en équilibre avec le spinelle $MnCr_2O_4$ comme le prévoit le diagramme de phases (Figure III-20). Cette hypothèse est renforcée par le caractère totalement couvrant du spinelle à la surface de la chromine.

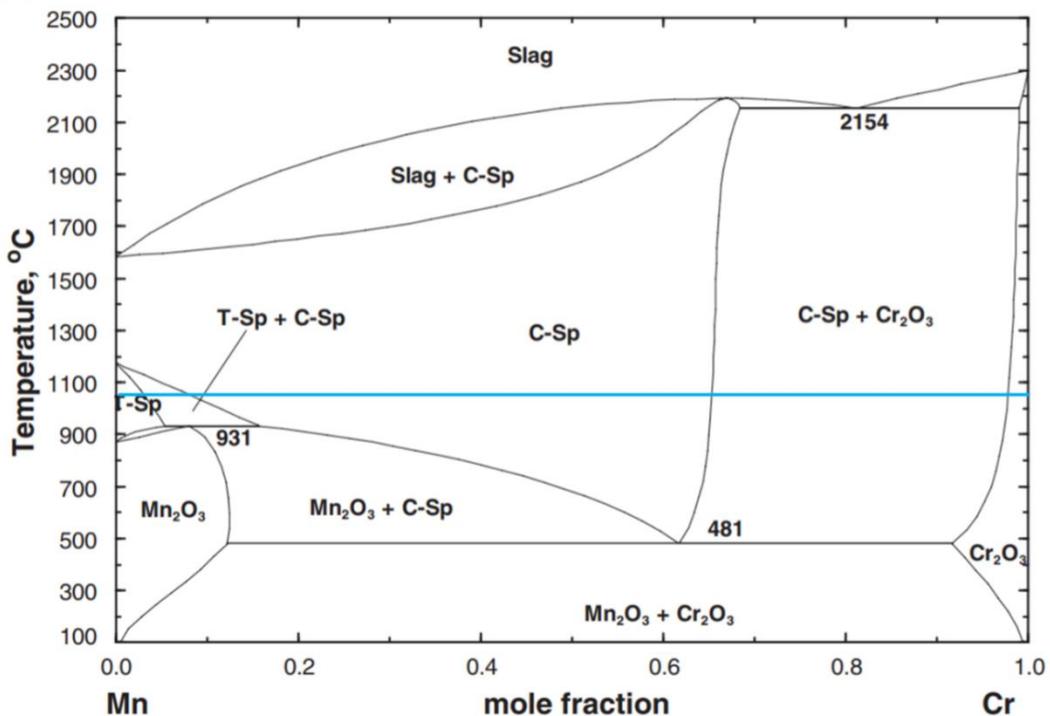


Figure III-20 : Diagramme de phases Mn-Cr-O réduit d'après Jung [17]

Ce diagramme met bien en évidence le large domaine de composition que peut accepter le spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$. D'après [18,19], le spinelle cristallise en structure cfc ($Fd\bar{3}m$) pour des compositions comprises entre $MnCr_2O_4$ et $Mn_{1,76}Cr_{1,24}O_4$, et en structure tétragonale ($I4_1/amd$) entre $Mn_{1,76}Cr_{1,24}O_4$ et Mn_3O_4 [18,19]. L'effet Jahn-Teller serait à l'origine de cette transition [3,19,20]. En effet, le manganèse au degré d'oxydation +III est sensible à la distorsion de Jahn-Teller lorsqu'il est présent dans des sites octaédriques [21]. Dans ces conditions, la dégénérescence des orbitales du manganèse va conduire à une légère distorsion

du site octaédrique. Donc, plus le spinelle contiendra de manganèse +III en site octaédrique, plus le nombre de sites déformés sera important entraînant ainsi un changement de structure cristallographique et une légère perte de symétrie. Ce changement de phases se produit pour des concentrations en manganèse plus élevées [20] à haute température. A 1050 °C, cette transformation devrait avoir lieu pour une stœchiométrie proche de $Mn_{2,7}Cr_{0,3}O_4$ (Figure III-20). La structure cubique déterminée dans cette étude est donc confirmée ainsi que l'existence d'une solution solide entre $MnCr_2O_4$ et à minima $Mn_{2,14}Cr_{0,86}O_4$.

Nous avons également pu constater que la quantité de manganèse présente dans les couches de spinelle est directement en lien avec la teneur en manganèse dans l'alliage. Une augmentation progressive des concentrations en manganèse et des tailles de grains a en effet été notée lorsque la teneur en manganèse dans l'alliage passe de 0,5 à 1,5%. Les différences observées entre les tailles de grains du spinelle à l'aplomb des joints de grains et des grains traduisent le même effet.

L'accumulation de manganèse dans le spinelle peut traduire plusieurs choses :

- que le chrome du spinelle s'est oxydé en CrO_3 (g) dans l'enceinte du MEB, conduisant à un enrichissement en manganèse en surface. Néanmoins, devant la durée courte d'oxydation, les distances de diffusion affectées et les teneurs en extrême surface différentes pour chaque alliage, cette contribution nous paraît négligeable,
- que les cations chrome ne sont pas véhiculés en quantité suffisante pour participer à l'édification du spinelle,
- que la présence des cations manganèse dans la structure spinelle freinent la diffusion du chrome,
- que la croissance du spinelle, se fait par consommation de la chromine sous-jacente à une vitesse limitée : la chromine n'étant pas présente initialement pour les alliages à 1 et 1,5% Mn, la concentration en manganèse serait très élevée après 1 heure. L'hypothèse que la chromine croît en consommant une partie du chrome du spinelle ne tient pas au regard du gradient de concentration en manganèse dans le spinelle,
- Couplé à l'observation d'une couche de spinelle dont l'épaisseur n'est systématiquement constituée que d'un seul grain, qu'il existerait des conditions de germination particulières qui conduisent à l'accumulation de manganèse plutôt qu'au développement de nouveaux cristaux de concentration plus faible.

A ce stade, il est bien difficile de répondre à ces questionnements. Ils seront repris au cours de la discussion relative au mécanisme d'oxydation une fois les essais photoélectrochimiques présentés.

III.5. Conclusions

Les observations *in-situ* ont été rendues possibles suite au changement de morphologie de la chromine sous faible pression partielle d'oxygène. En effet, les résultats de la littérature et ceux obtenus précédemment au laboratoire montrent que ce changement de morphologie n'est pas dû au vide partiel imposé pour suivre le développement des oxydes *in-situ* mais principalement à la pression partielle en oxygène. La morphologie du spinelle n'est pas affectée et ce dernier se développe sous forme de cristallites facettées.

L'addition de manganèse à l'alliage Ni-25Cr a les effets suivants sur le comportement en oxydation dans les premiers instants :

- Le spinelle est le premier oxyde observé pour les alliages à 1 et 1,5% alors que la chromine est d'abord observée pour l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn, comme le prévoient les prévisions thermodynamiques,
- L'interface métal-oxyde est rapidement déstabilisée suite à un appauvrissement du substrat, de sorte que la chromine s'y développe,
- Les couches d'oxyde se composent de trois sous couches continues : une couche de spinelle, une couche de chromine colonnaire et une couche de chromine équiaxe à l'interface métal-oxyde,
- Un gradient de concentration en manganèse, réciproquement en chrome, s'établit dans le spinelle et la stœchiométrie $MnCr_2O_4$ du spinelle en équilibre avec la chromine est conforme au diagramme de phases de Jung [17]. Ainsi, le spinelle apparaît être à l'équilibre avec la chromine à cette interface,
- La quantité de manganèse dans les oxydes est d'autant plus élevée que la teneur en manganèse dans l'alliage est élevée.

Enfin, l'épaisseur de la couche d'oxydes est plus importante à l'aplomb des joints de grain qu'à l'aplomb des grains du métal. Il apparaît alors que dans les premiers instants étudiés, la diffusion dans l'oxyde n'est pas l'étape limitante (ou la seule étape limitante) puisqu'un

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn

(avec $x = 0; 0,5; 1$ et $1,5\%$) : Essais d'oxydation *in-situ* en MEB environnemental

apport plus rapide et plus massif de chrome par l'intermédiaire des joints de grains conduit à une épaisseur plus élevée à ces endroits (bourrelets). Aussi, la diffusion dans l'alliage participe principalement à la limitation de la vitesse de la réaction d'oxydation aux premiers instants.

Références :

- [1] Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I. H., Kang, Y. B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P. and Van Ende, M-A. FactSage Thermochemical Software and Databases - 2010 - 2016, Calphad, vol. 54, pp 35-53, 2016 <www.factsage.com>
- [2] I. Barin, G. Platzki, Thermochemical Data of Pure Substances. VCH, Weinheim, NY 1995.
- [3] Povoden, E., Grundy, A.N., and Gauckler, L.J. (2006). Thermodynamic assessment of the Mn–Cr–O system for solid oxide fuel cell (SOFC) materials. *Zeitschrift Für Metallkunde* 97, 569–578.
- [4] Mehrer H., Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer, Berlin, 2007
- [5] Polman, E.A., Fransen, T., and Gellings, P.J. (1989). Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena. *Oxidation of Metals* 32, 433–447.
- [6] Parsa Y., Thèse, Université Grenoble Alpes (2018).
- [7] Rapp, R.A. (1984). The high Temperature Oxidation of Metals Forming Cation-Diffusing Scales, *Metallurgical and Materials Transactions A* 15, 765–782
- [8] Parsa, Y., Latu-Romain, L., Wouters, Y., Mathieu, S., Perez, T., and Vilasi, M. (2018). Effect of oxygen partial pressure on the semiconducting properties of thermally grown chromia on pure chromium. *Corrosion Science* 141, 46–52.
- [9] Zurek, J., Young, D.J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H.J., Niewolak, L., and Quadackers, W.J. (2008). Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases. *Materials Science and Engineering: A* 477, 259–270.
- [10] Maruyama, T., Fukagai, N., Ueda, M., and Kawamura, K. (2004). Chemical Potential Distribution and Void Formation in Magnetite Scale Formed in Oxidation of Iron at 823K. *MSF* 461–464, 807–814.
- [11] Maruyama, T., Akiba, K., Ueda, M., and Kawamura, K. (2008). Void Formation in Growing Oxide Scales with Schottky Defects and P-Type Conduction. *MSF* 595–598, 1039–1046.
- [12] Guillou, S., Cabet, C., Desgranges, C., Marchetti, L., and Wouters, Y. (2011). Influence of Hydrogen and Water Vapour on the Kinetics of Chromium Oxide Growth at High Temperature. *Oxidation of Metals* 76, 193–214.
- [13] Douglass, D.L., and Armijo, J.S. (1969). The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr. *Oxidation of Metals* 2, 207–231.
- [14] Zurek, J., Young, D.J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H.J., Niewolak, L., and Quadackers, W.J. (2008). Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases. *Materials Science and Engineering: A* 477, 259–270.
- [15] Lobnig, R.E., Schmidt, H.P., Hennesen, K., and Grabke, H.J. (1992). Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys. *Oxidation of Metals* 37, 81–93.
- [16] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Borges, L.C., and Jomard, F. (2007). First study of manganese diffusion in Cr₂O₃ polycrystals and thin films by SIMS. *Philosophical Magazine* 87, 1921–1937.

- [17] Jung, I.-H. (2006). Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Mn–Cr–O system for the oxidation of SOFC interconnect. *Solid State Ionics* 177, 765–777.
- [18] Jiráček, Z., Vratislav, S., and Novák, P. (1978). Study of cubic and tetragonal structures in the system $Mn_xCr_{3-x}O_4$. *Physica Status Solidi (a)* 50, K21-K24.
- [19] Jiráček, Z., Vratislav, S., and Zajíček, J. (1976). Oxygen parameters and Debye-Waller factors in $Mn_xCr_{3-x}O_4$ spinels. *Physica Status Solidi (a)* 37, K47-K51.
- [20] Gautier, J.-L., Ortiz, J., Zelada, G., and Poillerat, G. (1989). Répartition cationique des spinelles du système Cr-Cu-Mn-O. *Journal de chimie physique* 86, 1889–1917.
- [21] Sturge, M. D. (1968). The Jahn-Teller Effect in Solids, *Solid State Physics*, Academic Press, 20, 91-211

**Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050°C des alliages modèles
Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)..... 131**

IV.1. Influence du manganèse sur l'oxydation d'un alliage Ni-25Cr à 1050°C	131
IV.1.1. Caractérisations des oxydes après 100 h d'oxydation en thermobalance	131
a. Observations des surfaces post-oxydation.....	131
b. Identification des oxydes présents.....	132
c. Observations en coupe.....	133
d. Microstructure de la couche d'oxydes.....	135
IV.1.2. Analyses thermogravimétriques.....	137
a. Sous air sec	137
b. Oxydation sous air humide (7,3% de vapeur d'eau)	139
IV.1.3. Comportement en oxydation cyclique des alliages Ni-25Cr-xMn.....	141
IV.1.4. Exploitation des données thermogravimétriques	142
a. Détermination des k_p locaux	142
b. Détermination des constantes cinétiques sous air sec	143
c. Traitement des données obtenues sous air humide.....	146
d. Estimation des épaisseurs maximales des couches d'oxydes.....	147
IV.1.5. Discussion sur l'effet de la vapeur d'eau sur la volatilisation des oxydes formés sur les alliages Ni-25Cr-xMn (avec x compris entre 0 et 1,5% massique)	148
IV.1.6. Conclusion partielle	150
IV.2. Evolution du substrat métallique lors de l'oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn.....	151
IV.2.1. Profils de déchromisation.....	152
IV.2.2. Profils de concentration en manganèse	154
IV.2.3. Détermination des coefficients d'interdiffusion	155
IV.3. Influence du silicium sur le comportement en oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xSi (avec x compris entre 0,5 et 2% massique).....	158
IV.3.1. Caractérisation des oxydes formés après 100 h d'oxydation.....	159
a. Nature des oxydes en présence	159
b. Observations en coupe	159
IV.3.2. Analyses thermogravimétriques.....	162
IV.3.3. Comportement en oxydation cyclique des alliages Ni-25Cr-xSi.....	164
IV.3.4. Exploitation des données thermogravimétriques	164
a. Détermination des k_p locaux	164
b. Détermination des constantes paraboliques k_p	165
IV.4. Etude de l'évolution microstructurale et compositionnelle du substrat métallique lors de l'oxydation des alliages contenant du silicium.....	166

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

IV.4.1. Profils de déchromisation.....	168
IV.4.2. Profil de concentration en silicium	169
IV.4.3. Détermination des coefficients d'interdiffusion dans l'alliage	170
IV.5. Influence combinée du manganèse et du silicium sur la résistance à l'oxydation des alliages Ni-25Cr	170
IV.5.1. Caractérisation des oxydes après 100 h d'oxydation	171
IV.5.2. Analyses thermogravimétriques.....	173
IV.5.3. Comportement en oxydation cyclique	174
IV.5.4. Exploitation des données thermogravimétriques	175
a. Détermination des k_p locaux	175
b. Détermination des constantes paraboliques d'oxydation	176
IV.6. Evolution des substrats métalliques des alliages contenant à la fois du manganèse et du silicium	177
IV.6.1. Profils de concentration à travers la section des échantillons Ni-Cr-Mn-Si	178
IV.6.2. Détermination des coefficients de diffusion dans l'alliage	181
IV.7. Discussion	182
IV.7.1. Effet des éléments mineurs sur les cinétiques d'oxydation	182
a. Effet du manganèse	184
b. Effet du silicium	186
IV.7.2. La diffusion des éléments dans les alliages modèles étudiés	189
IV.7.3. Comparaison de la résistance à l'oxydation.....	191
IV.8. Conclusions	192

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de l'étude du comportement en oxydation à 1050 °C des différents alliages modèles synthétisés. Comme au chapitre III, l'alliage témoin Ni-25Cr (sans élément mineur) servira de référence pour évaluer l'influence des éléments mineurs manganèse et/ou silicium sur la cinétique de croissance des couches et leur morphologie. Dans le cas des alliages contenant pour seul élément mineur le manganèse, l'effet sur les vitesses d'oxydation d'un ajout de 7,3% de vapeur à de l'air sec sera également déterminé.

IV.1. Influence du manganèse sur l'oxydation d'un alliage Ni-25Cr à 1050 °C

Pour compléter les résultats obtenus lors des essais d'oxydation *in situ* (Chapitre III), l'influence du manganèse a été évaluée à 1050 °C sur des durées allant jusqu'à 1000 heures. Les alliages modèles utilisés, à savoir l'alliage témoin Ni-25Cr et les alliages Ni-25Cr contenant de 0,5 à 1,5% massique de manganèse, sont issus des mêmes coulées et traitements thermiques. Les essais d'oxydation ont tout d'abord été réalisés par thermogravimétrie pendant 100 heures sous air. Des essais sous air + 7,3% de vapeur d'eau ont aussi été menés dans le but d'observer l'effet de l'ajout de vapeur d'eau sur le comportement en oxydation de ces alliages et de quantifier la protection que peut offrir la couche continue constituée du spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ [1] (Chapitre III) dans les conditions « thermobalance » (débit 1,2 L.h⁻¹ ; $v = 1,3$ mm/s) contre la volatilisation de la chromine à 1050 °C.

IV.1.1. Caractérisations des oxydes après 100 h d'oxydation en thermobalance

a. Observations des surfaces post-oxydation

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Au chapitre III, la morphologie différente des oxydes en surface a permis de différencier la chromine du spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$. Dans les conditions d'oxydation de la thermobalance (sous 1 atm d'air) à 1050 °C et après 100 h d'oxydation, la différence entre l'oxyde de chrome et le spinelle s'avère plus ténue. La Figure IV-1 compare la surface de l'alliage témoin constituée de chromine à celle d'un alliage contenant 1% massique de manganèse recouvert de spinelle. Une légère différence est observable. Les arrêtes des cristallites sont en effet plus marquées pour le spinelle que la chromine. Mais cette faible différence ne permet pas une identification fiable de l'oxyde superficiel.

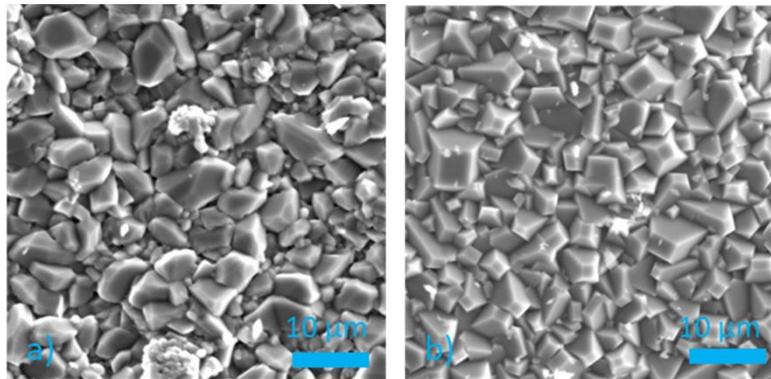


Figure IV-1 : Observation de surface d'échantillons oxydés 100 h à 1050 °C sous air synthétique a) Ni-25Cr et b) Ni-25Cr-1Mn.

b. Identification des oxydes présents

La nature des oxydes présents à la surface des échantillons après 100 h à 1050 °C sous air synthétique a été analysée par diffraction des rayons X. Pour chacun des alliages, la formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 de structure hexagonale ($R\bar{3}ch$) est observée. La présence de manganèse dans l'alliage conduit systématiquement à la formation du spinelle de structure cubique à faces centrées ($Fd\bar{3}m$) (Figure IV-2). Les pics de diffraction relatifs au substrat métallique (cubique à faces centrées $Fm\bar{3}m$) sont aussi présents, principalement pour l'échantillon sans manganèse Ni-25Cr, démontrant indirectement la faible épaisseur de la couche d'oxyde pour cet alliage comparativement à celle formée à la surface des échantillons au manganèse.

Les pics de diffraction du spinelle sont plus larges que ceux de la chromine ou du métal. Au regard des résultats présentés au chapitre précédent, l'élargissement des pics de diffraction est très probablement lié à la large plage de composition du spinelle.

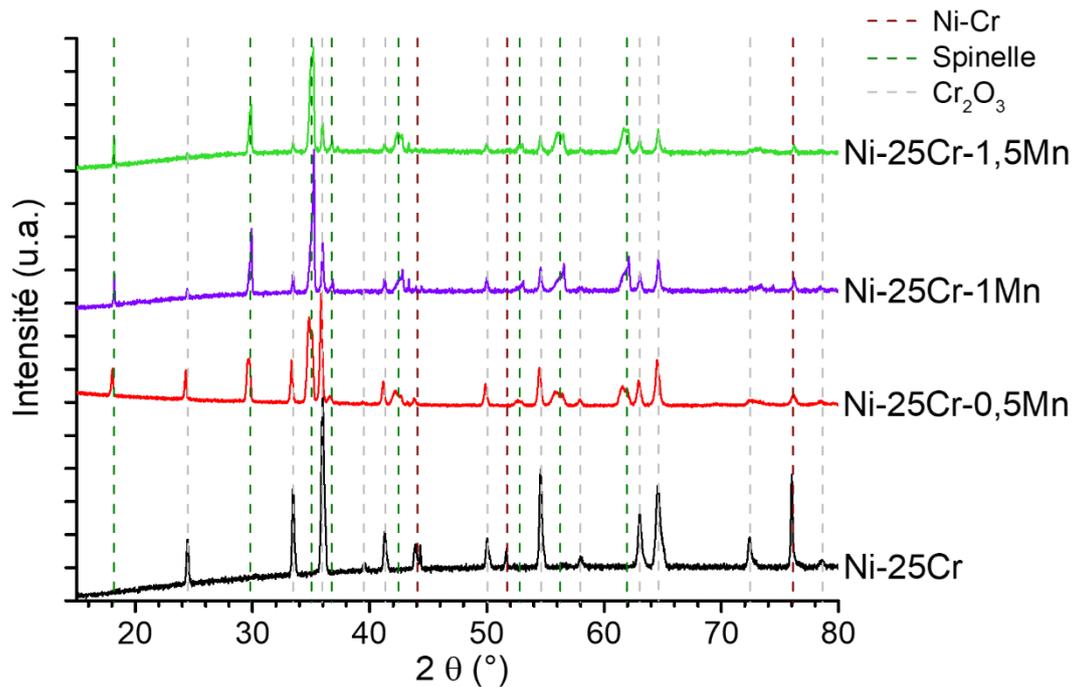


Figure IV-2 : Diffractogrammes des différentes nuances oxydées 100 h à 1050 °C sous air.

Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons oxydés 100 h à 1050 °C sous air + 7,3% de vapeur d'eau ne sont pas montrées ici car elles ont mis en évidence les mêmes oxydes que sous air sec.

c. Observations en coupe

La Figure IV-3 montre les vues en coupe des couches d'oxydes des quatre alliages étudiés. L'échantillon témoin Ni-25Cr est couvert d'une couche de chromine tandis que les alliages contenant du manganèse forment tous une couche externe et continue de spinelle. De nombreux pores sont visibles à l'interface métal/oxyde pour tous les échantillons et également à l'interface entre le spinelle et la chromine externe.

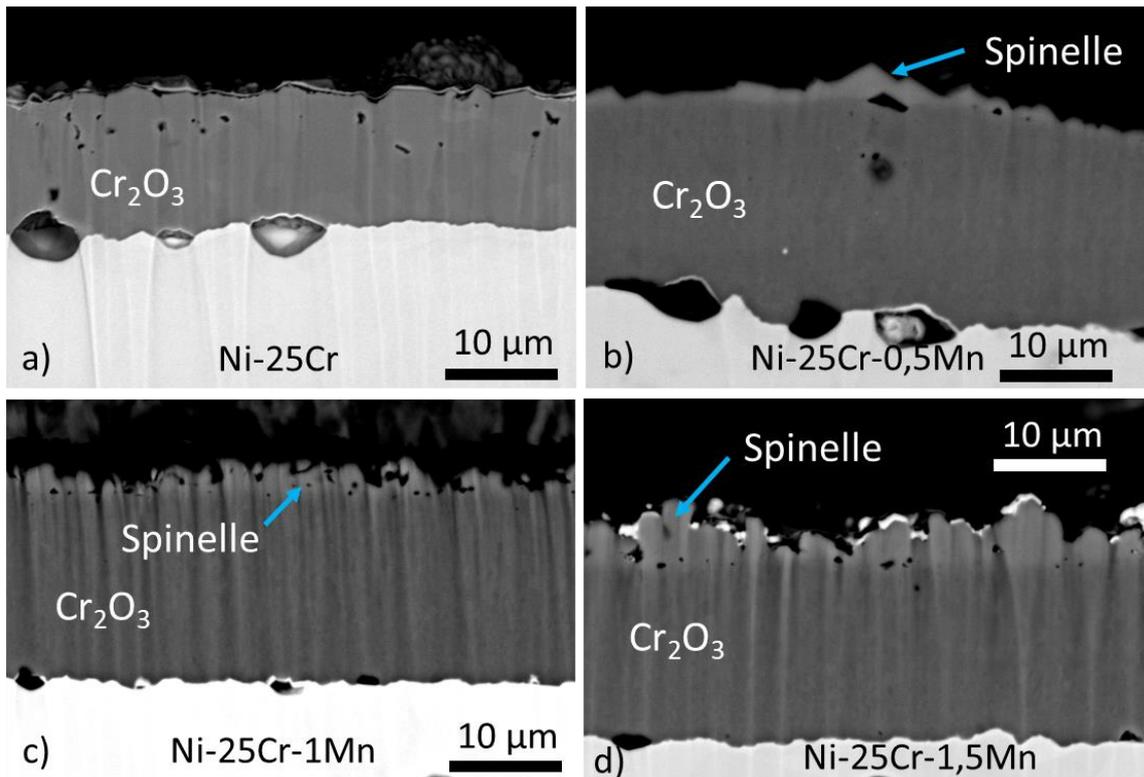


Figure IV-3 : Vues en coupe des couches d'oxydes formées à 1050 °C après 100 h d'oxydation sous air à la surface des alliages a) Ni-25Cr, b) Ni-25Cr-0,5Mn, c) Ni-25Cr-1Mn, d) Ni-25Cr-1,5Mn.

Remarques : La trame présente sur ces micrographies provient du mode de préparation par faisceau ionique de ces sections transverses. Les zones claires sur l'échantillon Ni-25Cr-1,5Mn sont des zones où le cuivre déposé lors de la préparation métallographique est encore présent en surface.

L'ajout de manganèse dans l'alliage conduit à une augmentation très nette de l'épaisseur totale de la couche d'oxydes après 100 h d'oxydation à 1050 °C sous air. Pour l'alliage Ni-25Cr, la couche d'oxyde possède une épaisseur de l'ordre de 11 µm tandis qu'en présence de manganèse, elle est de l'ordre de 20 µm. Le Tableau IV-1 rassemble les mesures d'épaisseurs des couches d'oxydes présentées à la Figure IV-3. Ces épaisseurs ont été déterminées par analyses d'images, comme décrit au chapitre II.

Tableau IV-1: Epaisseurs des couches d'oxydes formées sur les quatre alliages étudiés après 100 h d'oxydation sous air synthétique à 1050 °C.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-1Mn	Ni-25Cr-1,5Mn
Epaisseur Cr ₂ O ₃ (µm)	11,1 ± 0,8	17,8 ± 0,9	18,5 ± 0,5	15,5 ± 0,5
Epaisseur MnCr ₂ O ₄ (µm)	/	1,4 ± 0,5	2,7 ± 1,2	3,7 ± 1,3
Epaisseur totale (µm)	11,1 ± 0,8	19,2 ± 1,4	21,2 ± 1,7	19,2 ± 1,8

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Comme le montre les résultats de ces mesures, la différence en termes d'épaisseur totale ne peut pas être uniquement attribuée à la formation du spinelle. Le manganèse augmente également de manière significative la vitesse de croissance de la chromine.

Les mêmes observations sont faites sur les échantillons oxydés sous air + 7,3% de vapeur d'eau, les épaisseurs des différentes couches d'oxyde étant compilées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2: Epaisseurs des couches d'oxydes formées sur les alliages Ni-25Cr et Ni-25Cr-1,5Mn après 100 h d'oxydation sous air +7,3% de vapeur d'eau à 1050 °C.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-1,5Mn
Epaisseur Cr ₂ O ₃ (µm)	9,2 ± 0,8	19,2 ± 0,5
Epaisseur MnCr ₂ O ₄ (µm)	/	2,5 ± 0,5
Epaisseur totale (µm)	9,2 ± 0,8	21,7 ± 1,0

d. Microstructure de la couche d'oxydes

Les couches d'oxydes formées sur l'alliage témoin et l'alliage Ni-25Cr-1Mn ont également été caractérisées par EBSD pour mettre en évidence leur microstructure. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-4. Cette méthode, basée sur la désorientation entre grains, permet de mettre en évidence pour l'alliage Ni-25Cr une taille de grain moyenne de 586 ± 382 nm. Il est aussi possible d'observer qu'à l'exception des grains colorés en rouge au niveau de l'interface métal/oxyde, il n'y a que très peu de grains colorés en rouge et donc orientés selon l'axe c de la chromine. La majorité des grains de chromine étant colorée en bleu ou en vert, ils sont orientés majoritairement selon la direction $[10\bar{1}0]$ ou $[01\bar{1}0]$. Pour la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn, la microstructure diffère légèrement. En effet, la taille moyenne des grains de chromine de 371 ± 194 nm est plus faible que précédemment. Des grains orientés selon l'axe c de la chromine (en rouge) sont aussi présents à l'interface métal/oxyde mais ceux-ci semblent être colonnaires. Et, comme précédemment, mis à part à l'interface métal/oxyde peu de grains orientés selon l'axe c de chromine sont observés dans la couche de chromine. La couche de spinelle est quant à elle composée de quelques grains superposés de diamètre moyen 880 ± 460 nm.

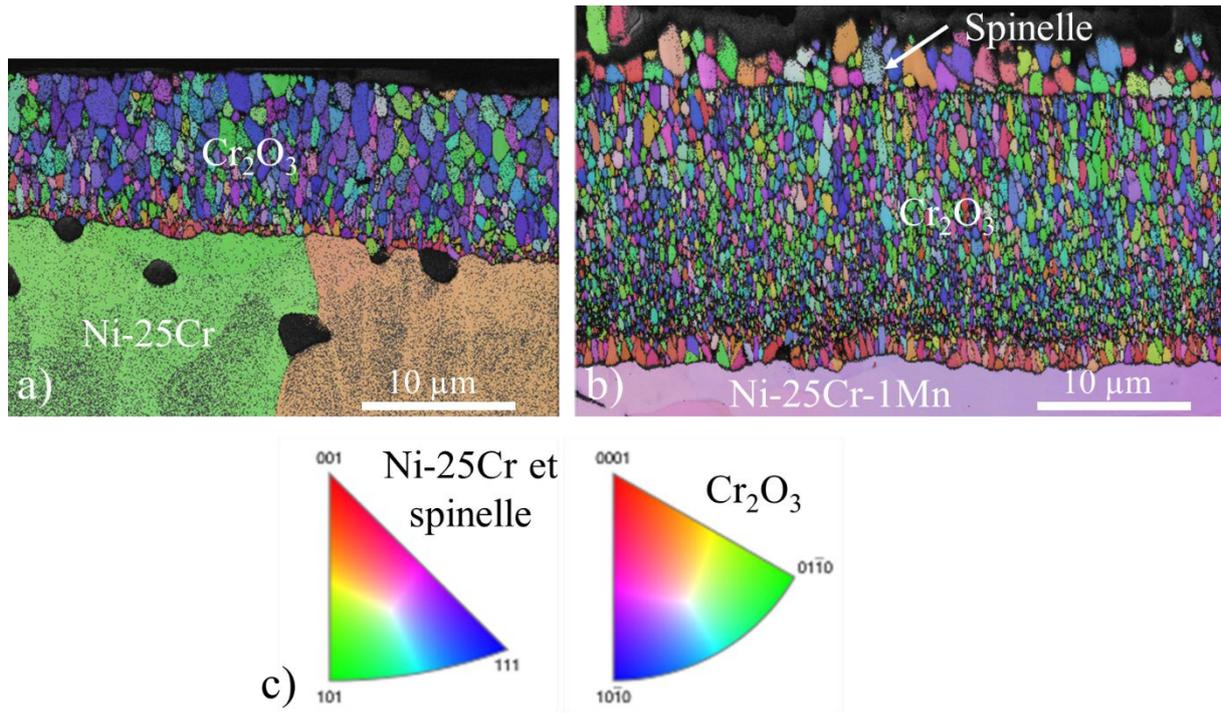


Figure IV-4 : Clichés EBSD de l'alliage témoin a) et de l'alliage contenant 1% de manganèse oxydés 100 h à 1050 °C sous air et c) légende pour l'orientation des grains.

Il est possible de voir sur la cartographie EBSD de la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn un gradient de taille de grain au sein de la couche d'oxydes. Des analyses d'images ont donc été réalisées pour obtenir une taille de grains moyenne tous les micromètres dans la couche d'oxydes. L'évolution du diamètre moyen des grains est représenté en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxydes sur la Figure IV-5. Sur les deux nuances, il est observé une augmentation de la taille des grains lorsque l'épaisseur de la couche d'oxydes augmente. Un ajustement a été réalisé mettant en évidence une augmentation globalement linéaire de la taille des grains en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxydes.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

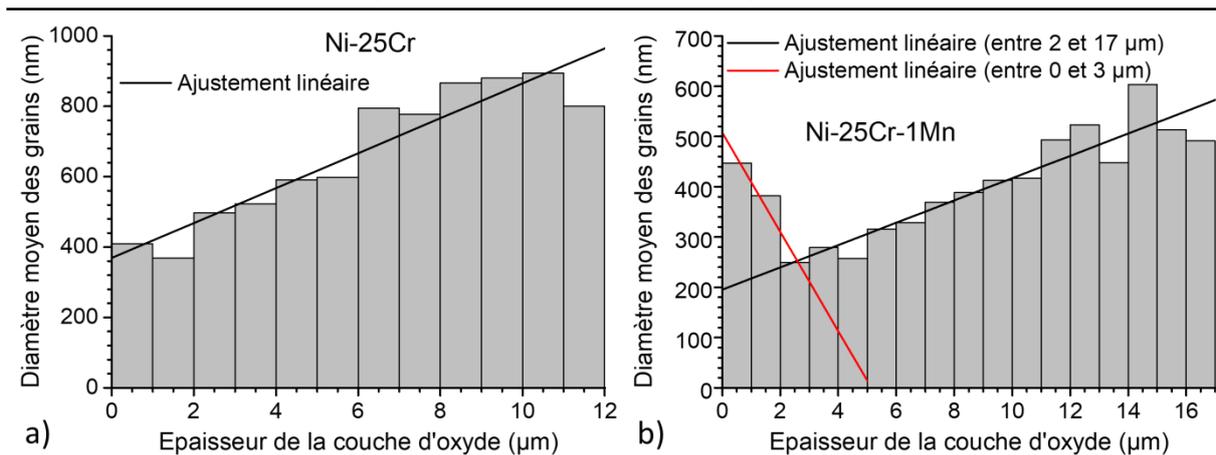


Figure IV-5 : Evolution de la taille de grain dans la couche d'oxydes formée après 100 h d'oxydation à 1050 °C sous air, a) sur l'alliage Ni-25Cr et b) sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn.

Cette évolution matérialisée par l'ajustement linéaire, suggère que sur les 3 premiers microns de la couche d'oxydes, les grains à l'interface métal-oxyde ont continué à grossir au cours de l'oxydation sous l'effet d'un flux d'espèces anioniques tandis que la taille des grains situés juste au-dessus de cette couche de grains orientés selon c n'a pas évolué au cours du temps.

Pour vérifier cette hypothèse, la taille des grains comprise entre 2 et 3 µm dans la couche d'oxydes de l'alliage Ni-25Cr-1Mn oxydé 100 h est comparée avec la taille de grain de la couche d'oxydes formée après 1 h d'oxydation sur le même alliage observé par cartographie ASTAR. Après 1 h d'oxydation, ces grains ont un diamètre moyen de 115 nm, ce diamètre moyen passe à 250 nm après 100 h d'oxydation. Cette différence de taille de grains est assez faible au vue de la taille de ceux-ci. En effet lors de l'analyse ASTAR sur les lames minces, la résolution est bien supérieure à la taille des grains analysés. Ce n'est plus le cas lors de l'analyse EBSD qui a été réalisée avec un pas de 0,1 µm. Donc l'analyse de taille de grains, sur le cliché EBSD de cette zone, ne peut pas mettre en évidence les grains avec un diamètre inférieur à 0,1 µm. La taille moyenne des grains peut donc être surestimée. Il est raisonnable de considérer que ces grains n'évoluent plus une fois formés.

IV.1.2. Analyses thermogravimétriques

a. Sous air sec

La Figure IV-6 présente la prise de masse des échantillons en fonction du temps lors d'une oxydation sous air synthétique (80% N₂, 20% O₂) sec à 1050 °C pendant 100 h. La prise de

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

masse est reportée à partir du moment où la température de palier (1050 °C) est atteinte, la prise de masse avant le palier étant de l'ordre de 0,2 mg/cm².

Les résultats de ces essais montrent que la vitesse d'oxydation de l'alliage témoin est nettement plus faible que celles des alliages contenant du manganèse. Dans ces conditions de mesure, l'oxydation de ces derniers mènent à des prises de masse quasi similaires quelle que soit la teneur en manganèse sur l'intervalle 0,5 à 1,5% massique.

L'évolution de la masse des échantillons a également été suivie à l'issue de palier isotherme au cours du refroidissement (à 5°/min) (Figure IV-7 a) pour mettre en évidence la tendance à l'écaillage de ces échantillons. Au préalable, une mesure a été réalisée dans les mêmes conditions avec une plaquette de silice de même volume que celui des échantillons analysés. Le signal obtenu est alors retranché à celui enregistré pour les alliages modèles de façon à s'affranchir de la poussée d'Archimède. La Figure IV-7 b) présente la perte de masse des échantillons lors du refroidissement.

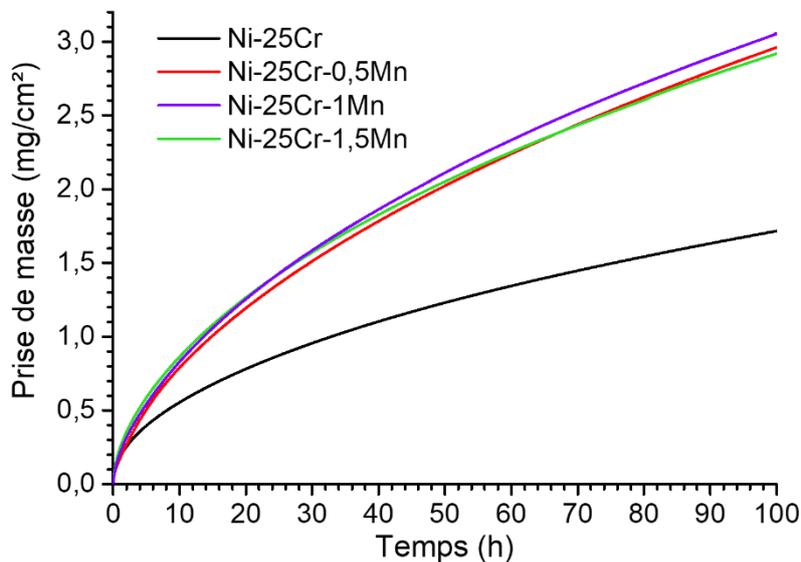


Figure IV-6 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur l'alliage témoin et les alliages contenant du manganèse à 1050 °C sous air synthétique.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

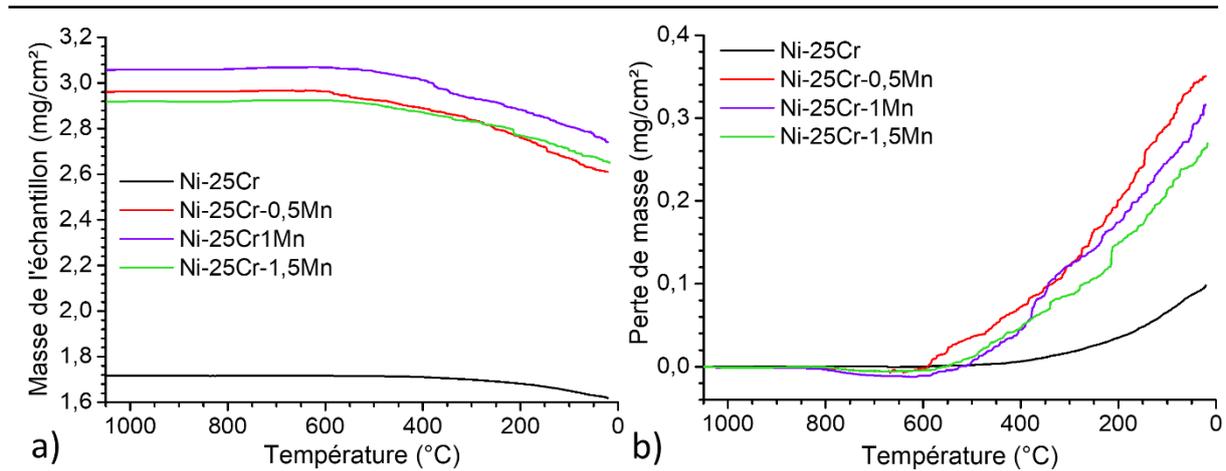


Figure IV-7 : a) Suivi thermogravimétrique lors du refroidissement ; b) Perte de masse en fonction de la température lors du refroidissement.

La perte de masse des échantillons au manganèse est nettement supérieure à celle de l'alliage témoin. En effet pour les alliages contenant du manganèse, la perte de masse est de l'ordre de 0,3 mg/cm² à l'issue du refroidissement tandis qu'elle est de l'ordre de 0,1 mg/cm² pour l'alliage témoin. Ces résultats tendent à montrer que le manganèse a également tendance à augmenter l'écaillage des couches d'oxyde.

b. Oxydation sous air humide (7,3% de vapeur d'eau)

Les analyses thermogravimétriques ont été également réalisées sous air humide sur l'alliage témoin et les alliages contenant du manganèse. La Figure IV-8 compare les prises de masse de l'alliage témoin et de l'alliage à 1,5% Mn en fonction du temps sous les deux atmosphères testées : l'air sec synthétique (en pointillé) et l'air synthétique + 7,3% de vapeur d'eau (trait plein).

Les prises de masse sous air sec et air humide sont très proches pour les deux alliages. L'alliage Ni25Cr, purement chromino-formeur, voit sa prise de masse diminuer sous vapeur d'eau. A l'inverse, l'alliage contenant du manganèse prend légèrement plus de masse sous air humide que sous air sec.

Aussi, globalement l'ajout de vapeur d'eau n'affecte que très peu les prises de masses de ces alliages sur 100 h d'oxydation. Cet effet sera quantifié dans le paragraphe suivant.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

La Figure IV-9 a) représente le suivi des thermogrammes lors du refroidissement des échantillons oxydés sous air sec ou sous air humide, pour mieux comparer les pertes de masse dues à la desquamation, la Figure IV-9 b) représente cette perte de masse en fonction de la température lors du refroidissement.

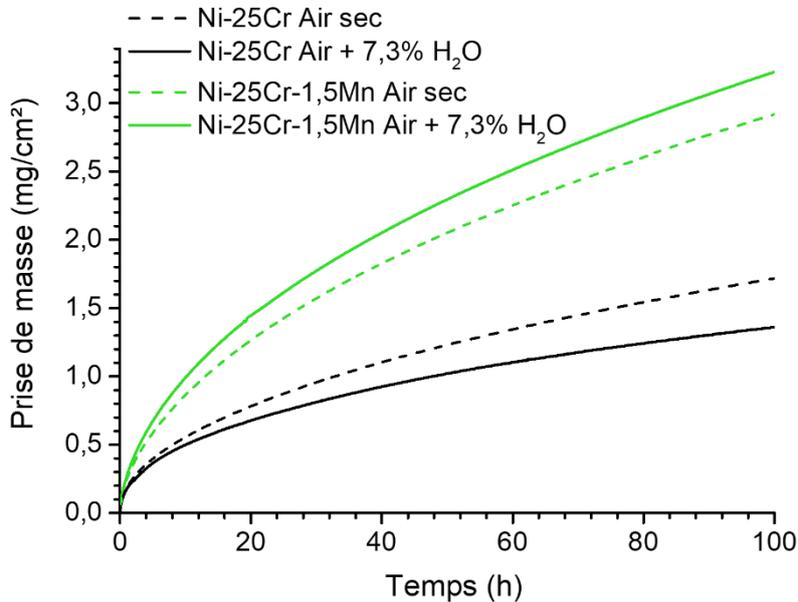


Figure IV-8 : Analyses thermogravimétriques réalisées pendant 100 h sous air sec et sous air + 7,3% H₂O à 1050 °C sur un échantillon de Ni-25Cr et Ni-25Cr-1,5Mn.

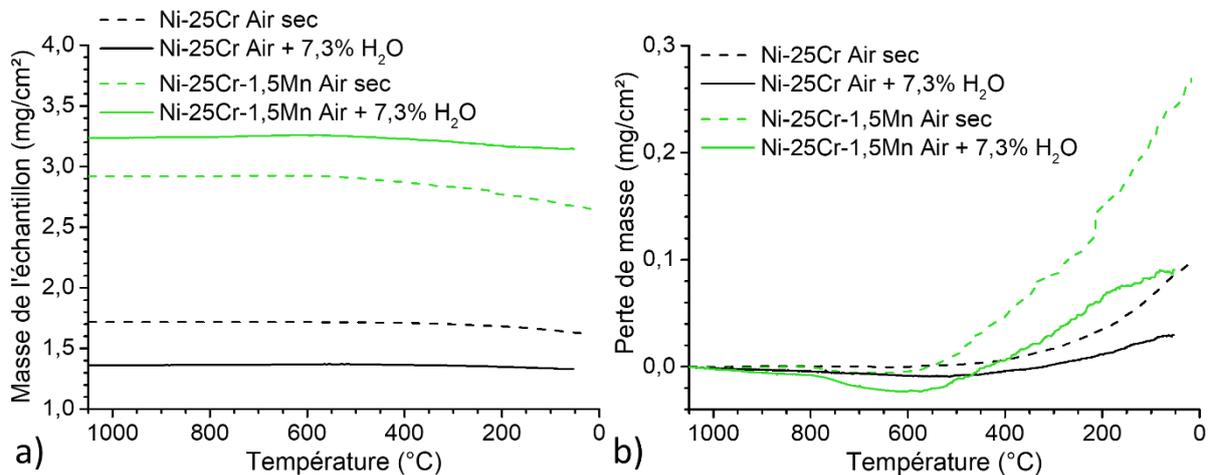


Figure IV-9 : a) Suivi thermogravimétrique lors du refroidissement ; b) Perte de masse en fonction de la température lors du refroidissement.

La perte de masse des alliages oxydés sous air + 7,3% de vapeur d'eau semble être inférieure à celle observée après oxydation sous air sec. L'alliage contenant 1,5% de manganèse possède

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

une perte de masse de 0,09 mg/cm² après oxydation sous air humide tandis que sous air sec, cette perte de masse est de 0,27 mg/m². Pour ce qui est de l'alliage témoin, sa perte de masse après oxydation sous air humide est de 0,03 mg/cm² tandis qu'elle est de 0,09 mg/cm² sous air sec. Aussi dans chacun des cas, la desquamation après 100 h d'oxydation est réduite d'un facteur 3. Il n'a pu être évalué au cours de ce travail si cette tendance était systématique mais cela mériterait d'être vérifié.

IV.1.3. Comportement en oxydation cyclique des alliages Ni-25Cr-xMn

Pour poursuivre cette investigation systématique du rôle du manganèse, l'alliage témoin ainsi que les alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse ont été oxydés sous air dans des conditions cycliques d'oxydation (1 h à 1050 °C dans le four, 15 min en dehors du four).

Les résultats de ces essais sont présentés à la Figure IV-10 a) (sur la totalité des cycles effectués) et Figure IV-10 b) (zoom sur les 80 premiers cycles). Les résultats mettent bien en évidence les deux phénomènes concurrents : la prise de masse des échantillons due à la formation de la couche d'oxydes et la perte de masse suite à la desquamation de cette dernière sous l'effet principalement des contraintes thermiques liées au refroidissement des échantillons.

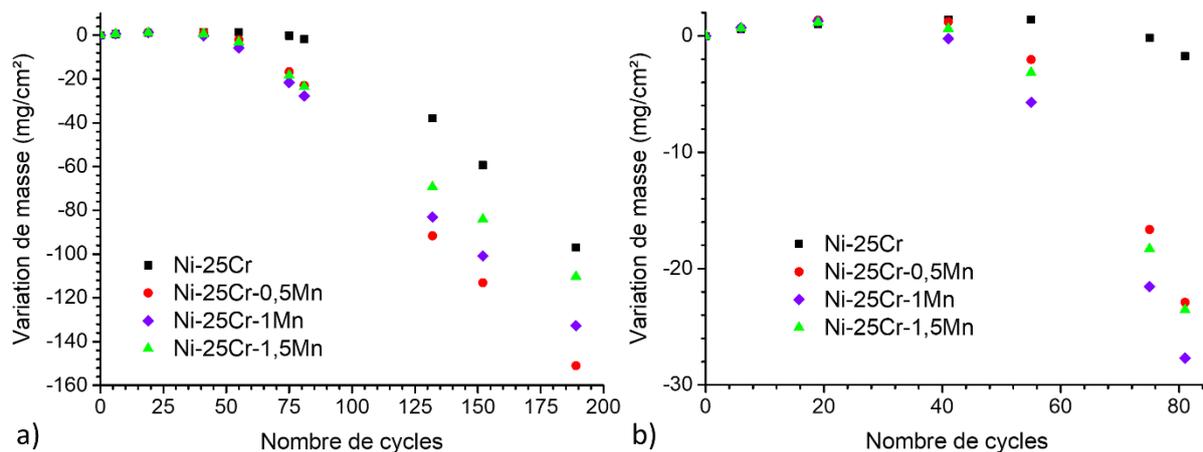


Figure IV-10 : Variations de masse en fonction du nombre de cycles d'oxydation sous air à 1050 °C sur l'alliage témoin et les alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse, a) courbe complète et b) zoom sur les 80 premiers cycles.

Sur ces courbes, il est possible d'observer deux domaines. Le premier domaine correspond à un comportement où la couche d'oxydes est globalement protectrice (jusqu'à 40 cycles pour les alliages contenant du manganèse et jusqu'à 80 cycles pour l'alliage témoin). Par contre pour un nombre plus important de cycles, la couche d'oxydes perd son caractère protecteur et la perte de masse de l'échantillon évolue linéairement. Cette perte de masse est associée à la formation et à la desquamation de l'oxyde de nickel NiO (caractérisé par DRX) une fois que l'alliage n'est plus en mesure, car sa teneur superficielle en chrome a chuté, de produire une couche d'oxydes protectrice.

IV.1.4. Exploitation des données thermogravimétriques

a. Détermination des k_p locaux

Pour déterminer les constantes paraboliques d'oxydation des alliages étudiés, il faut s'assurer d'avoir atteint le régime quasi-stationnaire. Pour cela, la loi parabolique complète [2] a été ajusté sur des petits domaines des courbes thermogravimétriques pour observer l'évolution de la constante parabolique d'oxydation en fonction du temps des différents alliages (Figure IV-10). Le script python proposé en Annexe 7 a été utilisé pour traiter ces données.

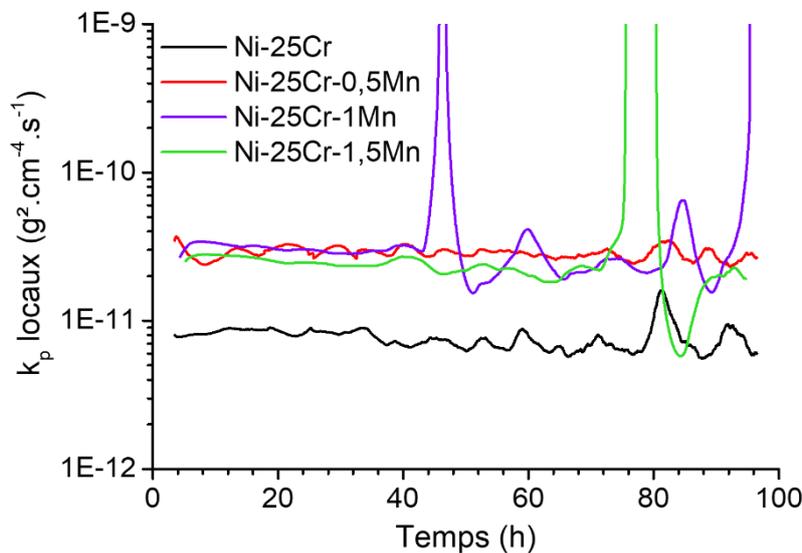


Figure IV-11 : k_p local des quatre alliages étudiés en fonction du temps sur la base des résultats thermogravimétriques enregistrés à 1050 °C sous air sec.

Les valeurs de k_p local des quatre alliages ne diminuent que très légèrement en fonction du temps, dans ces conditions, le régime quasi-stationnaire peut être considéré comme atteint.

b. Détermination des constantes cinétiques sous air sec

Les mesures thermogravimétriques ont été traitées afin d'évaluer les constantes cinétiques liées à la croissance des oxydes à la surface de ces alliages à 1050 °C.

La littérature [3] mentionne fréquemment que l'oxydation de la chromine en espèce volatile peut être significative à la température choisie ici. Aussi, l'importance de cette contribution a tout d'abord été évaluée.

Dans ces conditions, l'oxydation de l'alliage peut être décrite par l'Équation IV-1.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{pe}}{2x} - k_{le} \quad [4] \quad \text{Équation IV-1}$$

où la variation d'épaisseur dx de la couche d'oxyde en fonction du temps est exprimée en fonction des constantes d'oxydation parabolique k_{pe} et de volatilisation k_{le} .

Dans le cas présent, la constante de volatilisation n'est pas accessible directement. Aussi Zamoum *et al.* [5] ont combiné l'Équation IV-1 avec l'Équation IV-2 pour obtenir l'Équation IV-3 donnant exclusivement la variation de la masse d'oxygène fixée au cours du temps.

$$x = \frac{\Delta m_{oxide} \times M_{Cr_2O_3}}{S \times M_O \times 3 \times \rho_{Cr_2O_3}} \quad \text{Équation IV-2}$$

$$\frac{d(\Delta m_{oxide}/S)}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta m_{oxide}/S} - k_l \quad \text{Équation IV-3}$$

Cette masse d'oxygène fixée sur l'échantillon ($\frac{\Delta m_{o \text{ fixée}}}{S}$) est liée à la masse mesurée par analyse thermogravimétrique ($\frac{\Delta m}{S}$) par l'Équation IV-4 où $\frac{\Delta m_{Cr}}{S}$ correspond à la masse de chrome perdue par volatilisation sous forme d'oxy-hydroxyde ($CrO_2(OH)_2$) ou d'oxyde (CrO_3).

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\Delta m_{o \text{ fixée}}}{S} - \frac{\Delta m_{Cr}}{S} \quad \text{Équation IV-4}$$

La masse de chrome volatilisée lors de l'oxydation peut alors être décrite avec l'Équation IV-5 en fonction de la vitesse de volatilisation k_l et du temps.

$$\frac{\Delta m_{Cr}}{S} = k_l \times \frac{2 \times M_{Cr}}{3 \times M_O} \times t \quad \text{Équation IV-5}$$

En réunissant ces équations, il est possible d'établir l'équation différentielle (Équation IV-6) qui définit la variation de la prise de masse mesurée par ATG en fonction du temps et des constantes k_p et k_l .

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{s}\right)}{dt} = \frac{k_p}{2\left(\frac{\Delta m}{s} + k_l \times t \times B\right)} - k_l \times (1 + B) \text{ avec } B = \frac{2 \times M_{Cr}}{3 \times M_O} \quad [5] \quad \text{Équation IV-6}$$

Cette équation n'a pas de solution analytique simple. Aussi pour déterminer les constantes k_p et k_l à partir de nos mesures thermogravimétriques, une méthode de résolution numérique basée sur la méthode d'Euler est utilisée. Les paramètres initiaux $\left(\frac{\Delta m(z)}{s} \text{ et } t(z)\right)$ sont introduits afin de calculer la dérivé $\frac{d\left(\frac{\Delta m}{s}\right)}{dt}$ à $t(z)$. Cette dérivé permet d'approximer $\frac{\Delta m(z+1)}{s}$ à $t(z+1)$ selon l'Équation IV-7.

$$\frac{\Delta m(z+1)}{s} = \frac{\Delta m(z)}{s} + \frac{d\left(\frac{\Delta m}{s}\right)}{dt} \times [t(z+1) - t(z)] \quad \text{Équation IV-7}$$

En incrémentant la valeur de t (dans notre cas toutes les 25 secondes), la courbe représentant la prise de masse en fonction du temps est reconstruite. Les paramètres k_p et k_l sont optimisés pour obtenir l'écart quadratique moyen le plus faible possible entre les deux courbes.

Cette loi permet d'obtenir pour l'alliage témoin et sous air sec une valeur de k_p de $8,8 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur de k_l de $6,1 \cdot 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ correspondant à une valeur de $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ une fois convertie en masse de chrome perdu. Ces valeurs de k_l conduisent à une perte de masse due à l'oxydation de la chromine en espèce volatile de l'ordre de $0,07 \text{ mg/cm}^2$ pour 100 h d'exposition; ce qui est négligeable devant la valeur de prise de masse des échantillons de Ni-25Cr au bout de 100 h (de l'ordre de $1,7 \text{ mg/cm}^2$).

Ayant vérifié que la volatilisation de la chromine peut être négligée, la loi parabolique complète (Équation IV-8) a été employée pour évaluer l'importance du régime transitoire et visualiser son impact sur la valeur de la constante parabolique k_p .

$$t = A + B \times \frac{\Delta m}{s} + C \times \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 \quad [2] \quad \text{Équation IV-8}$$

Cette loi est ajustée sur les thermogrammes des différents alliages pour extraire la valeur de C , l'inverse de la constante parabolique d'oxydation k_p .

Le Tableau IV-3 compile les valeurs des constantes paraboliques massique k_p et en épaisseur k_{pe} déterminées à l'aide de l'Équation IV-9 en supposant la croissance de l'oxyde Cr_2O_3 .

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Cette hypothèse a été utilisée au regard de la très faible quantité de spinelle formée, et de la proximité des densités et des teneurs en oxygène de ces oxydes.

$$k_{pe} = \left(\frac{M_{Cr_2O_3}}{3 \times M_O \times \rho_{Cr_2O_3}} \right)^2 \times k_p \quad \text{Équation IV-9}$$

Tableau IV-3 : Constantes paraboliques d'oxydation k_p et k_{pe} des quatre alliages étudiés (Ni-25Cr ; Ni-25Cr-0,5Mn ; Ni-25Cr-1Mn ; Ni-25Cr-1,5Mn) à 1050 °C sous air sec déterminées à l'aide de la loi parabolique complète [2].

Nuances	Constante parabolique k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Constante parabolique k_{pe} (cm ² .s ⁻¹)
Ni-25Cr	7,7.10 ⁻¹²	2,8.10 ⁻¹²
Ni-25Cr-0,5Mn	29.10 ⁻¹²	11.10 ⁻¹²
Ni-25Cr-1Mn	29.10 ⁻¹²	11.10 ⁻¹²
Ni-25Cr-1,5Mn	25.10 ⁻¹²	9,1.10 ⁻¹²

Pour confirmer et affiner ces cinétiques d'oxydation, les mêmes alliages ont été oxydés sous air à 1050 °C pendant 10 et 24 h. Les épaisseurs des oxydes ont été mesurées sur sections transverses par analyse d'images. En considérant ces résultats et aussi les épaisseurs mesurées après 1 h d'oxydation sous 200 Pa O₂ (Chapitre III), l'évolution des épaisseurs de chromine **a**) et de spinelle **b**) peuvent être représentées en fonction du temps (Figure IV-12). Les données expérimentales sont corrélées de façon satisfaisante aux épaisseurs de chromine et de spinelle déduites de la loi parabolique $e = \sqrt{k_{pe}t}$.

Ces données permettent d'extraire la constante parabolique relative à l'épaisseur totale de la couche d'oxydes mais aussi les constantes propres à chaque oxyde ; ces constantes étant liées par l'Équation IV-10.

$$k_{pe \text{ totale}} = \left(\sqrt{k_{pe \text{ Cr}_2\text{O}_3}} + \sqrt{k_{pe \text{ MnCr}_2\text{O}_4}} \right)^2 \quad \text{Équation IV-10}$$

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

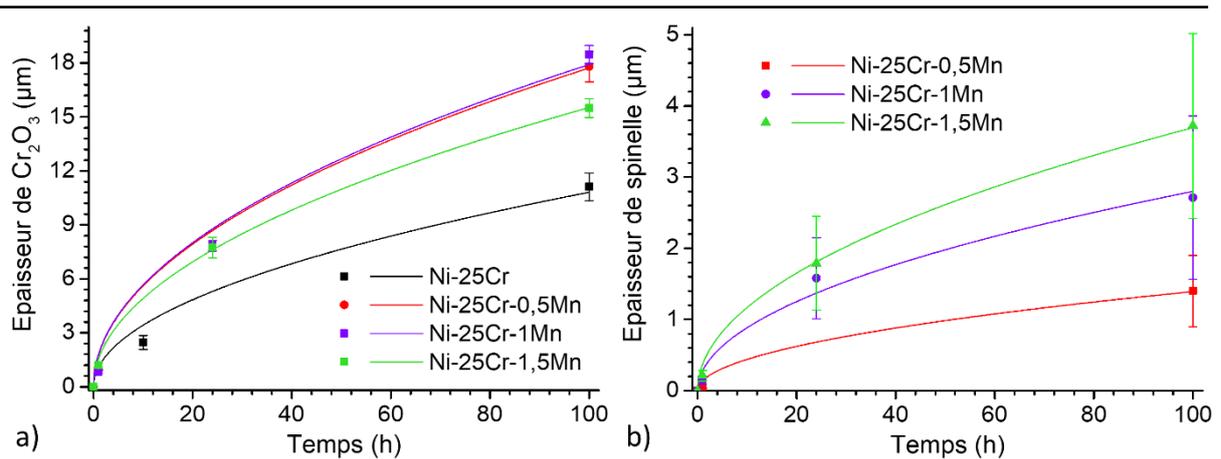


Figure IV-12 : Evolution de l'épaisseur de la chromine a) et du spinelle b) en fonction du temps. La courbe continue représente un ajustement à l'aide d'une loi parabolique simple

$$du\ type\ e = \sqrt{k_{pe}t}.$$

Ces constantes d'oxydation sont récapitulées dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4 : Constantes paraboliques k_{pe} estimées à partir des épaisseurs des couches d'oxyde formées sur les quatre alliages étudiés.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-1Mn	Ni-25Cr-1,5Mn
$k_{pe} Cr_2O_3$ (cm ² .s ⁻¹)	3,3.10 ⁻¹²	8,7.10 ⁻¹²	8,9.10 ⁻¹²	6,7.10 ⁻¹²
$k_{pe} MnCr_2O_4$ (cm ² .s ⁻¹)	/	5,4.10 ⁻¹⁴	2,2.10 ⁻¹³	3,8.10 ⁻¹³
k_{pe} totale (cm ² .s ⁻¹)	3,3.10 ⁻¹²	1,0.10 ⁻¹¹	1,2.10 ⁻¹¹	1,0.10 ⁻¹¹

La comparaison entre les constantes paraboliques k_{pe} déterminées grâce aux analyses thermogravimétriques et celles déterminées à partir de la mesure des épaisseurs à différents temps montre une très bonne corrélation. Il peut être conclu au regard de ces différentes données que l'ajout de manganèse conduit à une augmentation significative de la cinétique de croissance de la chromine et que la croissance du spinelle suit également une loi parabolique.

c. Traitement des données obtenues sous air humide

En présence de vapeur d'eau (7,3%), la volatilisation de la chromine n'est plus négligeable pour l'alliage témoin comme le souligne les valeurs de k_p et de k_l déduites du traitement avec la loi paralinéaire de Zamoum [5], répertoriées au Tableau IV-5. la présence de vapeur d'eau

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

augmente la constante linéaire de volatilisation pour les deux alliages, comme ce qui est attendu des données thermodynamiques et des travaux d'Holcomb [1]. Par contre les constantes paraboliques sont très proches à celles déterminées sous air sec, la présence de 7,3% de vapeur d'eau ne semble pas modifier la constante parabolique d'oxydation de ces alliages.

Pour l'alliage témoin, sous air sec la constante de volatilisation est de $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ alors qu'elle est estimée à $5,40 \cdot 10^{-10} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ sous air humide. L'alliage contenant du manganèse possède quant à lui une constante de volatilisation de $2,13 \cdot 10^{-10} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ sous air humide. La présence du spinelle superficiel diminue donc d'un facteur 2 à 3 la vitesse de volatilisation dans ces conditions d'essai.

Tableau IV-5 : Constantes parabolique et linéaire des deux nuances (Ni-25Cr et Ni-25Cr-1,5Mn) déterminées à l'aide de la loi de Zamoum [5] à partir des essais réalisés sous air + 7,3% de vapeur d'eau.

Nuances	Constante parabolique $k_p \text{ (g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	Constante linéaire $k_l \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{) (O fixé)}$	Constante linéaire $k_l \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{) (Cr perdu)}$
Ni-25Cr	$7,3 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$
Ni-25Cr-1,5Mn	$31 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$

d. Estimation des épaisseurs maximales des couches d'oxydes

La croissance d'une couche d'oxyde évoluant de façon parabolique et sa consommation suite à la volatilisation évoluant de façon linéaire (Équation IV-1), son épaisseur tend vers une épaisseur maximale. Cette épaisseur est estimée dans ce paragraphe sur la base des constantes obtenues à l'aide de l'Équation IV-11, déduite de l'Équation IV-1.

$$x = \frac{k_{pe}}{2k_{le}} \qquad \text{Équation IV-11}$$

Les épaisseurs maximales et les valeurs de k_p et de k_l utilisées (celles déterminées sous air + 7,3% de vapeur d'eau) sont présentées au Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Valeurs de k_{pe} , k_{le} et d'épaisseurs maximales de l'alliage témoin et de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn oxydés sous air + 7,3% de vapeur d'eau à 1050 °C.

Nuances	k_{pe} (cm ² .s ⁻¹)	k_{le} (cm.s ⁻¹)	Épaisseur maximale (µm)
Ni-25Cr	2,7.10 ⁻¹²	4,8.10 ⁻¹⁰	28,1
Ni-25Cr-1,5Mn	11.10 ⁻¹²	1,9.10 ⁻¹⁰	289

L'épaisseur maximale pour l'alliage témoin est de 28,1 µm. Cette épaisseur est compatible avec les observations et peut être atteinte après 9800 h d'oxydation, ce temps d'oxydation étant déterminé grâce à l'Équation IV-12 obtenue après intégration de l'Équation IV-1.

$$t = \frac{k_{pe}}{2k_{le}^2} \left[-\frac{2k_{le}}{k_{pe}} x - \ln \left(1 - \frac{2k_{le}}{k_{pe}} x \right) \right] \quad \text{Équation IV-12}$$

Par contre pour l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn, cette épaisseur maximale est de 289 µm et est obtenue après 434700 h d'oxydation. Cette épaisseur, beaucoup trop importante, ne sera probablement jamais atteinte suite à l'écaillage de la couche d'oxydes.

IV.1.5. Discussion sur l'effet de la vapeur d'eau sur la volatilisation des oxydes formés sur les alliages Ni-25Cr-xMn (avec x compris entre 0 et 1,5% massique)

Les essais réalisés sous air sec et air humide (7,3% de vapeur d'eau) sur l'alliage témoin et les alliages contenant du manganèse ont mis en évidence que l'ajout de vapeur d'eau dans ces proportions ne modifie pas les valeurs des constantes paraboliques d'oxydation.

Ce résultat est cohérent avec ce qui est reporté dans la littérature pour les alliages chromino-formeurs. Buscail *et al.* [6] a montré grâce à des analyses thermogravimétriques réalisées entre 900 et 1100 °C sur l'alliage SY 625 sous air sec et sous air + 33% de vapeur d'eau que la présence de vapeur d'eau dans ces conditions ne modifie pas les cinétiques d'oxydation.

De même, lors de son étude sur l'oxydation à 1000 °C du chrome pur et des alliages à base de chrome sous différentes atmosphères (Ar-O₂-H₂O et Ar-H₂-H₂O), Hänsel [7] conclut que l'effet de la vapeur d'eau sur les constantes paraboliques d'oxydation k_p n'est visible que lorsque la pression partielle en dioxygène est très faible.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Concernant le spinelle $Mn_{1-x}Cr_{2-x}O_4$, celui-ci est très souvent présenté comme un remède contre la volatilisation de la chromine en oxy-hydroxyde volatil. La réduction d'un facteur 2 à 3 de la constante linéaire de volatilisation observée dans ce travail quantifie cette assertion pour les conditions particulières imposées par la géométrie de la thermobalance et le débit de gaz utilisé.

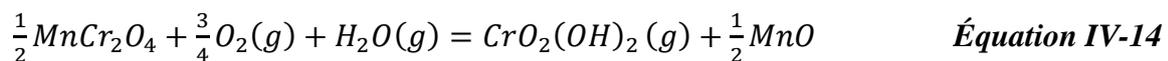
Holcomb [1] a calculé, à l'aide de l'Équation IV-13 représentant la vitesse d'effusion de Knudsen, la vitesse de volatilisation maximale d'une couche de chromine et de spinelle et en a déduit la protection apportée par le spinelle.

$$k_{l\ max} = 0,1384 \times P_i \times \sqrt{\frac{M_i}{T}} \quad [1] \qquad \text{Équation IV-13}$$

Avec P_i la pression d'équilibre de l'espèce volatile, M_i la masse molaire de l'espèce volatile et T la température.

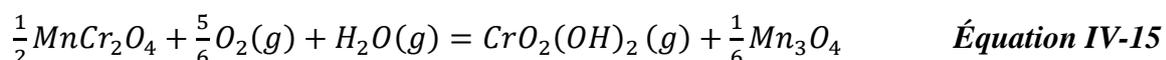
A 1000 °C et pour une atmosphère composée d'air et de 5% de vapeur d'eau, ses calculs montrent que la présence du spinelle diminue la volatilisation d'un facteur 18. Ce facteur est un ordre de grandeur supérieur à celui obtenu dans cette étude.

Cette différence repose principalement sur le choix d'Holcomb d'utiliser l'Équation IV-14 pour rendre compte de la réaction de volatilisation. Dans cette réaction, le spinelle réagit avec le dioxygène et la vapeur d'eau pour former un oxy-hydroxyde de chrome et l'oxyde de manganèse MnO.



MnO n'est toutefois stable sous air (0,2 atm O_2) qu'à partir d'une température de 1562 °C (d'après les enthalpies libres de formation des oxydes de manganèse obtenues grâce au logiciel factsage [8]). Aussi la pression d'équilibre de l'oxy-hydroxyde de chrome est sous-évaluée si cet équilibre (Équation IV-14) est considéré.

Les données thermodynamiques [8] montrent que l'oxyde Mn_3O_4 est stable entre 897 et 1562 °C. Ainsi, il est plus juste d'écrire l'équation représentant la volatilisation selon l'Équation IV-15.



En considérant cette dernière équation, les valeurs d'enthalpies libres présentes dans le logiciel FactSage [8], l'enthalpie libre de formation de $CrO_2(OH)_2$ proposée par Opila [9]

pour l'espèce volatile et l'enthalpie libre du spinelle déterminée au chapitre III, la volatilisation du chrome ne serait diminuée que d'un facteur 4 quelle que soit la température, comme le montre la Figure IV-13, une valeur plus proche de la valeur obtenue expérimentalement.

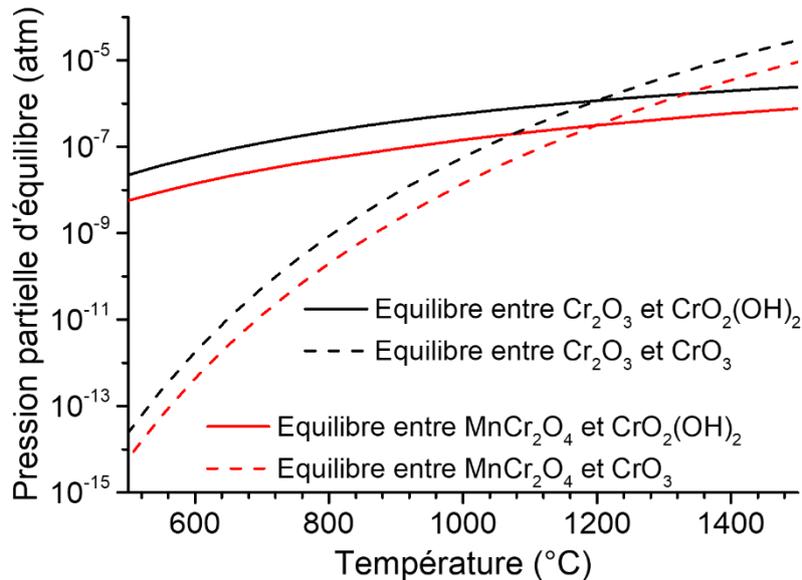


Figure IV-13 : Pressions partielles d'équilibre entre les espèces volatiles CrO_3 et $CrO_2(OH)_2$ et d'une part la chromine et d'autre part le spinelle en fonction de la température, tracées grâce aux données issues du logiciel Factsage [8] et [9].

Toutefois, aucune de ces estimations ne peut rendre compte de la réalité expérimentale, dans la mesure où les grandeurs thermodynamiques de l'oxyde superficiel $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ne sont pas connues et il est donc impossible d'entreprendre un calcul pertinent.

IV.1.6. Conclusion partielle

Pour conclure, la présence de la couche continue de spinelle en surface de la chromine permet de limiter la volatilisation du chrome d'un facteur 2 à 3 dans les conditions d'écoulement ($1,2 \text{ L.h}^{-1}$, $v = 1,3 \text{ mm/s}$) des gaz au sein de la thermobalance. Cet effet peut être particulièrement intéressant pour limiter la formation des espèces volatiles à base de Cr^{VI} .

Toutefois, l'ajout de manganèse à hauteur de 0,5 à 1,5% en masse augmente drastiquement la vitesse de croissance de la chromine de sorte que la durée de vie des alliages à 1050 °C s'en trouve fortement impactée, que ce soit sous air ou sous air contenant de la vapeur d'eau.

IV.2. Evolution du substrat métallique lors de l'oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn

L'oxydation sélective du chrome et du manganèse pour former les oxydes protecteurs présentés dans la première partie de ce chapitre, conduit à appauvrir le substrat métallique en ces éléments. L'étude des profils de concentration peut nous apporter des informations importantes quant aux vitesses de diffusion des espèces dans le substrat et aux teneurs aux interfaces en éléments formant des oxydes protecteurs (chapitre 1). En outre l'accès à ces données est indispensable à la prévision des durées de vie de ces alliages.

La Figure IV-14 a) montre, à titre d'exemple, car les mêmes observations sont faites pour tous les alliages étudiés, la section d'un échantillon Ni-25-0,5Mn oxydé pendant 100 h à 1050 °C. La présence de nombreux pores à l'interface métal-oxyde et au sein du substrat métallique est observée.

Pour mieux quantifier cette porosité, des analyses d'images ont été réalisées grâce au logiciel FIJI. Les pores sont seuillés puis le pourcentage relatif de pores est évalué pour chaque ligne de pixel horizontale à l'aide de la fonction « plot Profile ». En convertissant la distance en pixels en micromètre, on obtient la Figure IV-14 b) représentant le pourcentage de pores en fonction de la profondeur des alliages modèles étudiés après une oxydation de 100 h à 1050 °C.

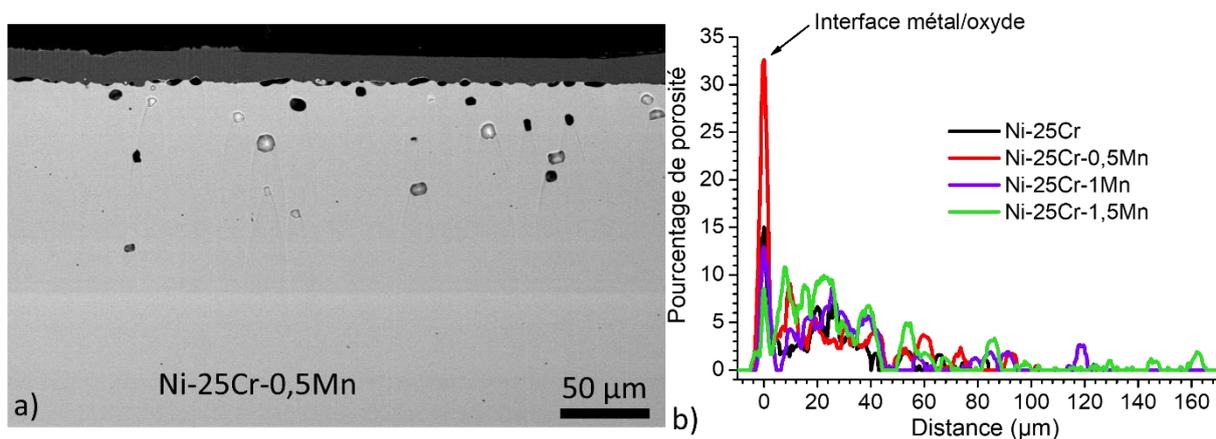


Figure IV-14 : a) Cliché MEB en section d'un échantillon de Ni-25Cr-0,5Mn oxydé 100 h à 1050 °C et b) Pourcentage de pores en fonction de la profondeur pour les 4 alliages étudiés après 100 h d'oxydation à 1050 °C sous air sec.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

L'interface métal/oxyde est prise comme origine. Une quantité importante de pores est mise en évidence à cette interface pour tous les alliages étudiés. Elle dépasse 30% pour l'alliage contenant 0,5% de manganèse. Dans le substrat et sur environ 40 µm de profondeur, des pores sont présents et leur quantité diminue de manière relativement continue. Au-delà de 40 µm, il est encore possible d'observer quelques pores isolés sur une distance allant jusqu'à une centaine de micromètres.

Ces pores sont fréquemment observés dans la littérature [10,11,12] pour des alliages similaires. Leur formation est liée à la condensation de lacunes sur des défauts de types joints de grains, oxydes internes ou dislocations.

Lors de l'oxydation haute température d'alliages, ces lacunes peuvent avoir deux origines [11]. Elles peuvent être formées à l'interface métal/oxyde suite au départ d'un atome du métal pour intégrer l'oxyde à croissance cationique ou résulter de l'effet Kirkendall [13] traduisant la différence entre les flux de chrome et de nickel dans l'alliage.

L'oxydation sélective du chrome conduit en effet à la formation d'un flux de nickel dans la direction opposée au flux de chrome. Or le coefficient de diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr est supérieur à celui du nickel [11,14]. Ainsi le nombre de sites atomiques n'est pas compensé et un gradient de lacunes apparaît dans la zone affectée par la diffusion.

Au vue de la position des pores, ceux présents à l'interface métal/oxyde pourraient résulter à la fois de l'injection de lacune dans le métal suite au départ du chrome pour alimenter la couche en croissance et à l'effet Kirkendall (résultant en la récession de l'interface) tandis que ceux présents en profondeur seraient dus principalement à l'effet Kirkendall.

IV.2.1. Profils de déchromisation

La Figure IV-15 montre les profils de concentration en chrome, mesurées par EDS (mesures quantitatives), pour les quatre alliages modèles après trois temps d'oxydation différents 20 minutes, 100 heures et 986 heures.

Après 20 minutes d'oxydation (Figure IV-15 a), les profils sont assez similaires pour les quatre alliages et les concentrations en chrome à l'interface métal-oxyde sont comprises entre 14 et 16% massique. Le profil s'étend sur une distance comprise entre 15 et 20 µm. Elle s'étend sur une distance de l'ordre de 120 µm et de 450 µm pour 100 et 986 heures d'oxydation respectivement (Figure IV-15 b et c).

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Pour ces temps d'oxydation plus long, une différence assez nette se dégage puisque la déchromisation affecte moins l'alliage Ni-25Cr de référence dépourvu de manganèse. Les concentrations à l'interface des alliages contenant du manganèse sont également plus faibles que celle de l'alliage témoin. On remarquera que les valeurs minimales en chrome à l'interface sont observées à 100 h et que les profils de concentration en chrome des alliages contenant du manganèse sont similaires. Ces résultats ne font donc que confirmer ceux obtenus par analyse thermogravimétrique (cf IV.1.2).

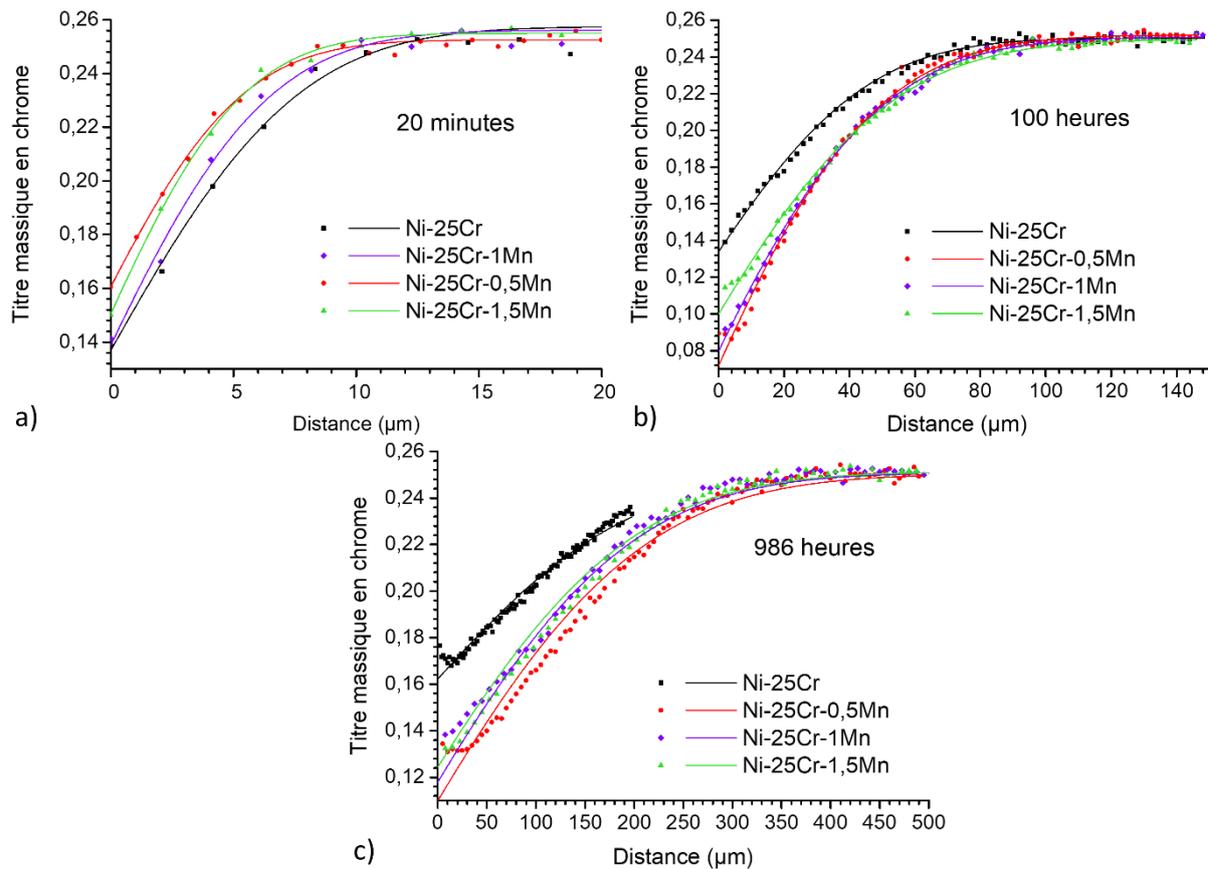


Figure IV-15 : Profils de concentration en chrome des alliages Ni-25Cr contenant de 0 à 1,5% massique de manganèse après oxydation à 1050 °C sous air sec pendant a) 20 minutes, b) 100 heures et c) 986 heures.

Des analyses ont aussi été réalisées sur l'alliage témoin et l'alliage contenant 1,5% de manganèse oxydés 100 h à 1050 °C sous air + 7,3% de vapeur d'eau. Les profils de concentration en chrome mesurés sur ces échantillons sont présentés sur la Figure IV-16. Les teneurs en chrome à l'interface métal-oxyde après 100 heures sont similaires à celles

déterminées sous air sec pour l'alliage au manganèse alors qu'elle apparaît plus élevée (18% contre 14%) pour l'alliage de référence.

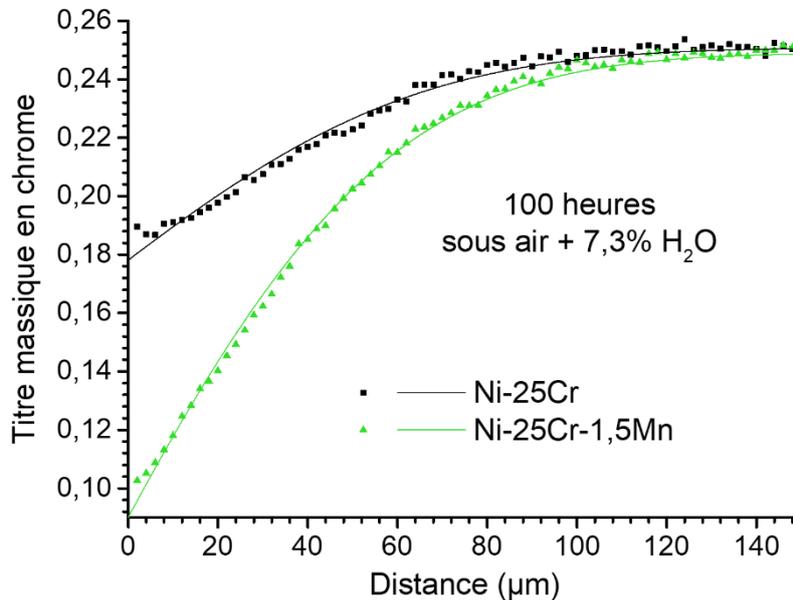


Figure IV-16 : Profil de concentration en chrome des alliages modèles étudiés oxydés à 1050 °C sous air + 7,3% H₂O pendant 100 heures.

Ces résultats confirment là encore les analyses thermogravimétriques présentées précédemment (cf IV.1.1.b).

IV.2.2. Profils de concentration en manganèse

La Figure IV-17 montre les profils de concentration en manganèse dans les alliages modèles étudiés après 20 minutes (a), 100 heures (b) et 986 heures (c) d'oxydation. Ces profils tendent vers une concentration en manganèse à l'interface proche de 0,2% massique (valeur proche de l'incertitude de la mesure). En comparant ces profils avec ceux relatifs au chrome, il est possible d'observer que la déplétion en manganèse est plus profonde que celle du chrome montrant que le coefficient d'interdiffusion du manganèse apparaît plus élevé que celui du chrome.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

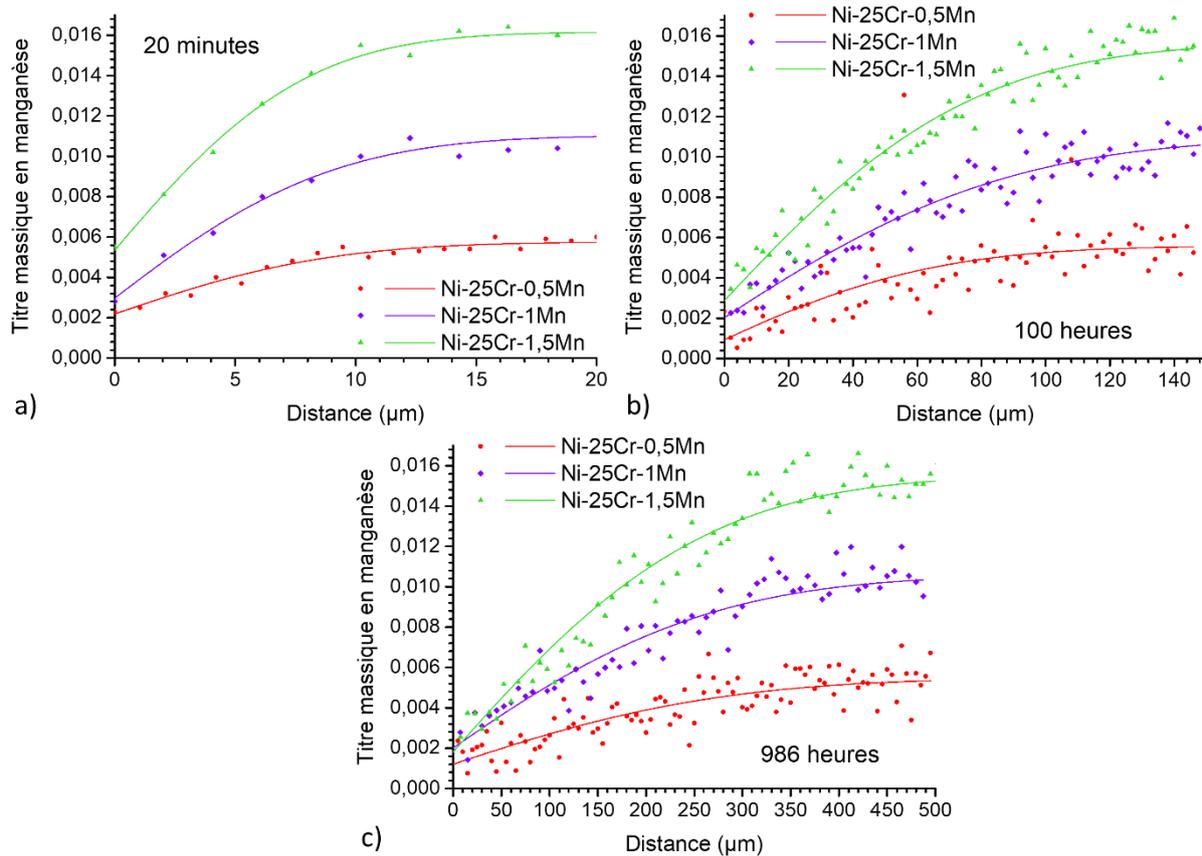


Figure IV-17 : Profils de concentration en manganèse des alliages modèles étudiés oxydés à 1050 °C sous air sec pendant a) 20 minutes, b) 100 heures et c) 986 heures.

IV.2.3. Détermination des coefficients d'interdiffusion

Les profils de concentration peuvent être traités afin de déterminer les coefficients d'interdiffusion du chrome et du manganèse dans ces alliages. Pour ce faire, nous supposons le coefficient d'interdiffusion du chrome constant sur le domaine de concentration étudié Ni-10% Cr à Ni-25% Cr correspondant aux profils étudiés. Cette hypothèse n'est pas parfaitement valide mais permet d'approcher le coefficient d'interdiffusion et d'évaluer si la diffusion du chrome dans les alliages étudiés est impactée par la présence des éléments mineurs.

L'Équation IV-16, supposant une récession de l'interface métal/oxyde, a ainsi été utilisée.

$$N_{Cr}(x,t) = N_{Cr}^i + (N_{Cr}^0 - N_{Cr}^i) \times \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x+\sqrt{k_C t}}{2\sqrt{D_{Cr}t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_C}{4D_{Cr}}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_C}{4D_{Cr}}}\right)} \quad [15] \quad \text{Équation IV-16}$$

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

où N_{Cr} correspond à la fraction molaire en chrome, x la profondeur de pénétration dans la pièce (en cm), t le temps d'oxydation (en s), \tilde{D}_{Cr} le coefficient d'interdiffusion du chrome (en cm²/s) et k_c la constante de récession d'interface.

Lorsqu'elle est totale (le chrome consommé conduit à faire reculer d'autant l'interface métal-oxyde en direction du substrat), celle-ci est définie par l'Équation IV-17.

$$k_{c\ total} = \left(2 \frac{V_{m\acute{e}tal}}{V_{oxyde}}\right)^2 \times k_p \times \left(\frac{M_{Cr_2O_3}}{3M_O \times \rho_{Cr_2O_3}}\right)^2 \quad \text{Équation IV-17}$$

Dans notre cas, et pour tenir compte de l'observation de pores à l'interface métal/oxyde résultant de l'injection de lacunes dans le métal, la constante de récession d'interface n'est pas totale.

Pour déterminer la récession d'interface « réelle », l'Équation IV-18 a été utilisée.

$$k_c = \frac{(\sqrt{k_{c\ totale} \times t} - E_{porosit\acute{e}})^2}{t} \quad \text{Équation IV-18}$$

Avec $E_{porosit\acute{e}}$, l'épaisseur équivalente de pores à l'interface métal/oxyde déterminée par analyse d'images. Il est par ailleurs supposé que la formation de pores résulte du processus de diffusion et suit par conséquent une loi parabolique.

Pour déterminer le coefficient de diffusion, la concentration en chrome à l'interface est nécessaire au regard de l'Équation IV-16. Toutefois, cette concentration est relativement imprécise à proximité de l'interface du fait de la technique d'analyse utilisée. Il a donc été choisi de ne pas considérer cette valeur de concentration à l'interface et de la déterminer par ajustement successifs des profils de concentration. La Figure IV-18 représente les profils de concentration en chrome de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn (ligne pointillée) ainsi que l'ajustement aux points expérimentaux (ligne continue) pour les trois temps étudiés. Le modèle utilisé se superpose bien aux points expérimentaux sauf pour les points à proximité de l'interface métal/oxyde pour le temps d'oxydation de 986 h où la concentration expérimentale est supérieure à celle prévue par le modèle.

Cette différence peut éventuellement être expliquée par :

- ❖ un effet du manganèse, pouvant conduire à une variation de l'activité en chrome et ainsi à une augmentation de son coefficient de diffusion. Cette hypothèse est toutefois peu probable puisque cette différence est aussi rencontrée sur l'alliage témoin.

- ❖ la variation du coefficient de diffusion du chrome avec la concentration. En effet, la diminution de la concentration en chrome dans un alliage base nickel a tendance à augmenter le coefficient de diffusion du chrome [16].

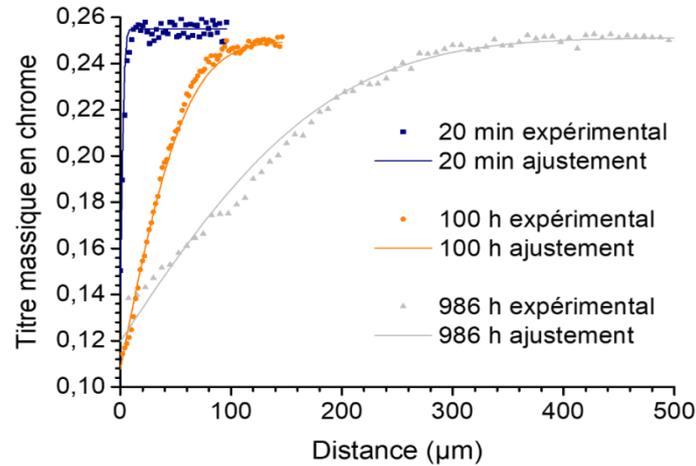


Figure IV-18 : Profils de concentration en chrome de l'alliage Ni-25Cr-1,5M pour les trois temps étudiés

Les valeurs des coefficients d'interdiffusion du chrome déduites de ces ajustements sont données dans le Tableau IV-7 pour les quatre alliages modèles. Ces valeurs sont totalement comparables entre elles montrant que le manganèse n'affecte pas la diffusion du chrome dans ces alliages.

Tableau IV-7 : Coefficients d'interdiffusion du chrome de l'alliage témoin et des alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse déterminés à partir des profils de concentration.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-1Mn	Ni-25Cr-1,5Mn
\tilde{D}_{Cr} (cm ² /s)	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$

Le même raisonnement a été utilisé pour déterminer le coefficient d'interdiffusion du manganèse dans les alliages modèles contenant du manganèse. L'ajustement sur les profils de diffusion en manganèse nous conduit aux valeurs de coefficient de diffusion en manganèse compilées dans le Tableau IV-8. Les profils de déplétion en manganèse de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn aux trois temps étudiés sont présentés en exemple sur la Figure IV-19.

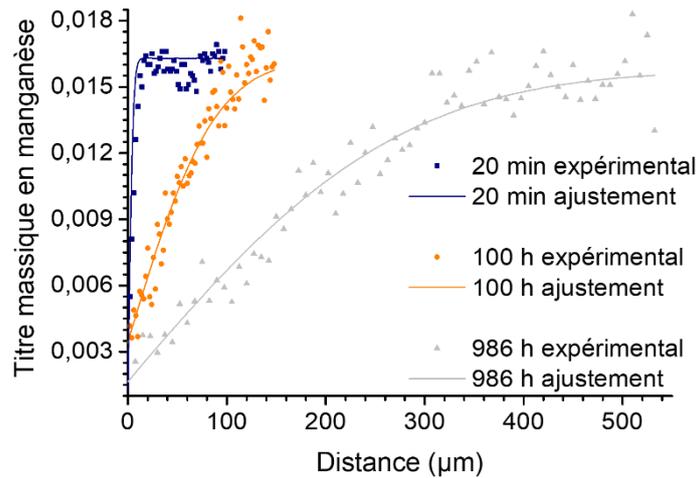


Figure IV-19 : Profils de concentration en manganèse de l'alliage Ni-25Cr-1,5M pour les trois temps étudiés.

Tableau IV-8 : Compilation des coefficients d'interdiffusion du manganèse des alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse déterminés à partir des profils de concentration.

Nuances	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-1Mn	Ni-25Cr-1,5Mn
\bar{D}_{Mn} (cm ² /s)	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$7,7 \cdot 10^{-11}$	$7,4 \cdot 10^{-11}$

Le coefficient d'interdiffusion du manganèse dans les alliages modèles Ni-25Cr-xMn semble donc deux fois plus grand que le coefficient d'interdiffusion du chrome dans les mêmes alliages. Le coefficient d'interdiffusion du manganèse dans l'alliage contenant 0,5% de manganèse est plus faible que ceux déterminés pour les alliages à 1 et 1,5%. Cette différence peut être liée à la faible quantité de manganèse présente dans l'alliage amenant à une plus grande erreur de mesure.

IV.3. Influence du silicium sur le comportement en oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xSi (avec x compris entre 0,5 et 2% massique)

Les mêmes traitements que ceux réalisés sur les alliages au manganèse ont été réalisés sur des alliages modèles contenant de 0,5 à 2% massique de silicium.

IV.3.1. Caractérisation des oxydes formés après 100 h d'oxydation

a. Nature des oxydes en présence

La nature des oxydes formés après 100 h d'oxydation sous air à 1050 a été déterminée par diffraction des rayons X (Figure IV-20).

Les quatre diffractogrammes révèlent la présence du substrat métallique Ni-25Cr ($Fm\bar{3}m$) et de la chromine ($R\bar{3}ch$). Sur les échantillons Ni-25Cr-1Si et Ni-25Cr-2Si, un pic de diffraction à environ $22^\circ 2\theta$ associé à la forme basse température de la cristobalite ($P4_12_12$) est observé.

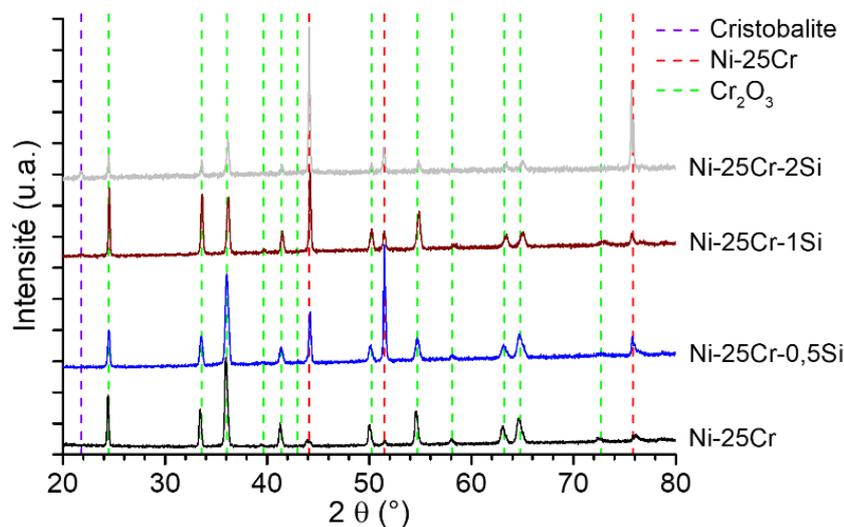


Figure IV-20 : Diffractogrammes de l'alliage témoin et des alliages contenant de 0,5 à 2% massique de silicium oxydés 100 h à 1050 °C sous air.

b. Observations en coupe

La Figure IV-21 présente les sections transverses de l'alliage témoin et des alliages modèles contenant du silicium. Sur l'alliage témoin et l'alliage contenant 0,5% de silicium, la chromine est le seul oxyde observé. De plus, l'interface métal/oxyde de ces deux alliages présente de nombreux pores. Cette porosité est remplacée (ou remplie ?) par SiO_2 pour les alliages contenant 1 et 2% de silicium. Cet oxyde forme des plots pour l'alliage contenant 1% de silicium et un liseré non continu pour l'alliage contenant 2% de silicium. La forte desquamation de la couche d'oxydes de l'alliage Ni-25Cr-2Si ne nous a permis d'observer l'interface métal-oxyde (Figure IV-21 d).

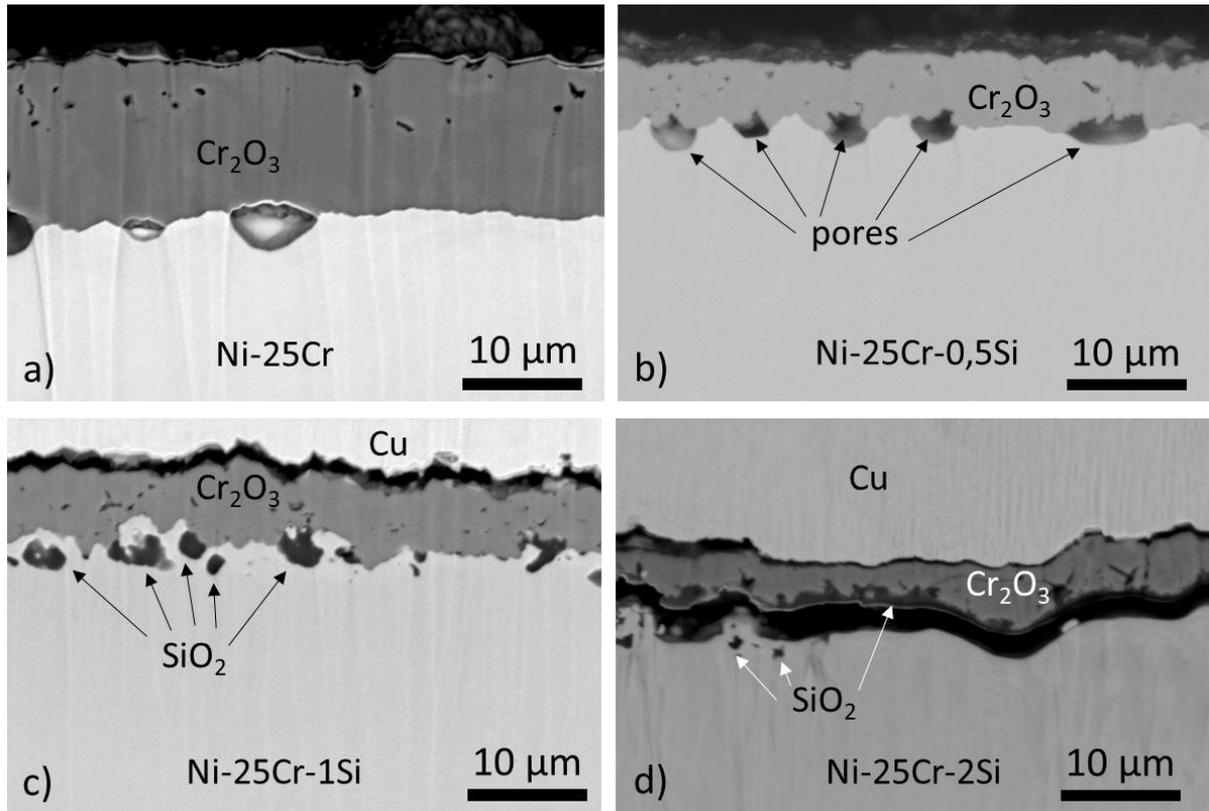


Figure IV-21 : Vues en coupe des couches d'oxydes formés à 1050 °C pendant 100 h sous air sur l'alliage témoin et les alliages contenant du silicium, a) Ni-25Cr, b) Ni-25Cr-0,5Si, c) Ni-25Cr-1Si, d) Ni-25Cr-2Si.

Les épaisseurs des différentes couches d'oxyde formées à 1050 °C pendant 100 h sous air ont été mesurées par traitement d'images et sont présentées dans le Tableau IV-9.

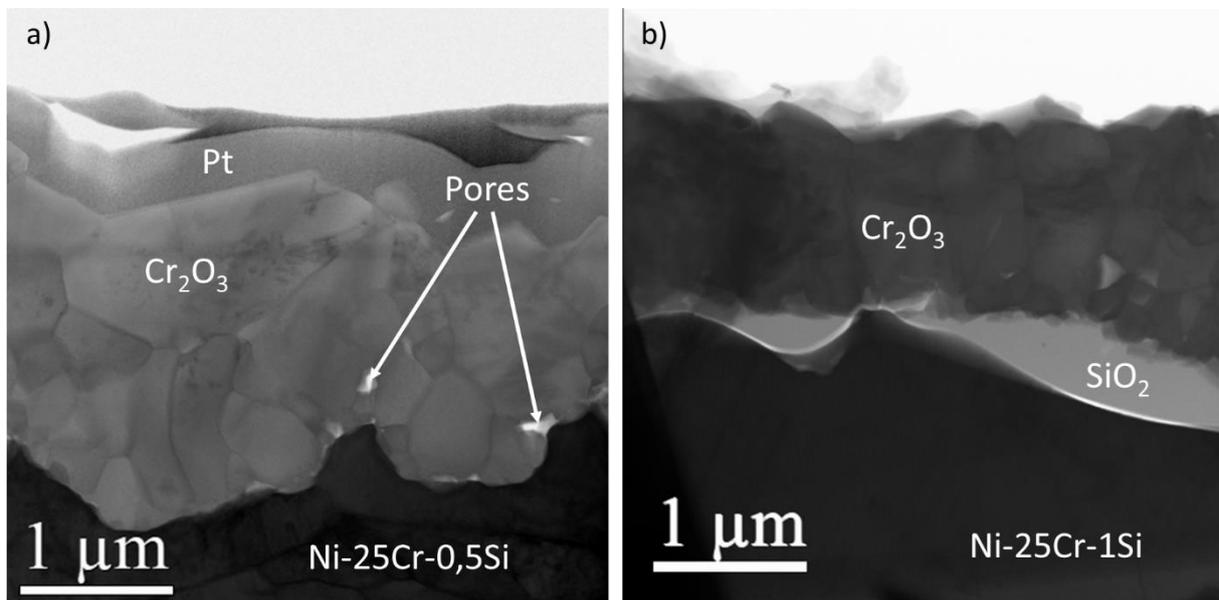
Comme observé sur les sections transverses, l'alliage ne contenant pas de silicium possède une couche d'oxyde nettement plus épaisse que les alliages contenant du silicium. La faible épaisseur de la couche de chromine de l'échantillon Ni-25Cr-2Si est à relativiser car elle peut être liée à la forte desquamation observée pour cet échantillon.

Tableau IV-9 : Récapitulatif des épaisseurs des oxydes des quatre alliages étudiés après 100 h d'oxydation sous air synthétique à 1050 °C.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Si	Ni-25Cr-1Si	Ni-25Cr-2Si
Épaisseur Cr ₂ O ₃ (µm)	11,1 ± 0,8	5,1 ± 0,6	5,4 ± 0,9	3,5 ± 1,0
Épaisseur SiO ₂ (µm)	/	/	0,8 ± 0,9	0,9 ± 0,7
Épaisseur totale (µm)	11,1 ± 0,8	5,1 ± 0,6	6,3 ± 1,8	4,3 ± 1,8

Pour analyser plus finement la couche d'oxydes formée en présence de silicium, des échantillons de l'alliage Ni-25Cr-0,5Si et de l'alliage Ni-25Cr-1Si ont été oxydés 6 heures sous air pour obtenir une couche d'oxydes comprise entre 1 et 2 μm permettant la réalisation de lames minces.

Une lame mince a donc été prélevée sur ces deux alliages et analysée au MET. Ces lames ont été prélevées à l'aplomb de grains du métal pour être les plus représentatives possibles de la couche d'oxydes formée sur ces alliages dont la taille de grains est assez grossière. La Figure IV-22 présente les clichés en fond sombre obtenus.



**Figure IV-22 : Clichés STEM en fond sombre d'échantillons oxydés 6 h sous air à 1050 °C
a) Ni-25Cr-0,5Si et b) Ni-25Cr-1Si**

Après un temps d'oxydation plus court, les mêmes oxydes qu'après 100 h d'oxydation sont présents. La silice est observée à l'interface métal/oxyde de l'alliage Ni-25Cr-1Si mais elle est absente de l'alliage ne contenant que 0,5% de silicium. La diffraction électronique nous a permis de constater que la silice à l'interface métal-oxyde de l'alliage Ni-25Cr-1Si est amorphe.

Ces clichés mettent en évidence également la microstructure de la couche d'oxydes. Celle-ci semble être équiaxe pour les deux alliages. Il est également possible de déterminer la taille moyenne des grains pour ces deux couches d'oxydes. Après 6 heures d'expositions, l'alliage

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

contenant 0,5% de silicium forme une couche de chromine avec une taille de grains de 300 ± 150 nm et dans l'alliage contenant 1% de silicium, celle-ci est de 280 ± 179 nm. Ces couches de chromine ont donc des tailles de grains similaires.

Pour localiser le silicium dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ni-25Cr-0,5Si, des cartographies EDS ont été réalisées (Figure IV-23). Elles mettent en évidence la présence d'une faible quantité de silice à l'aplomb de certains joints de grains du métal dans des zones proches de l'interface métal/oxyde.

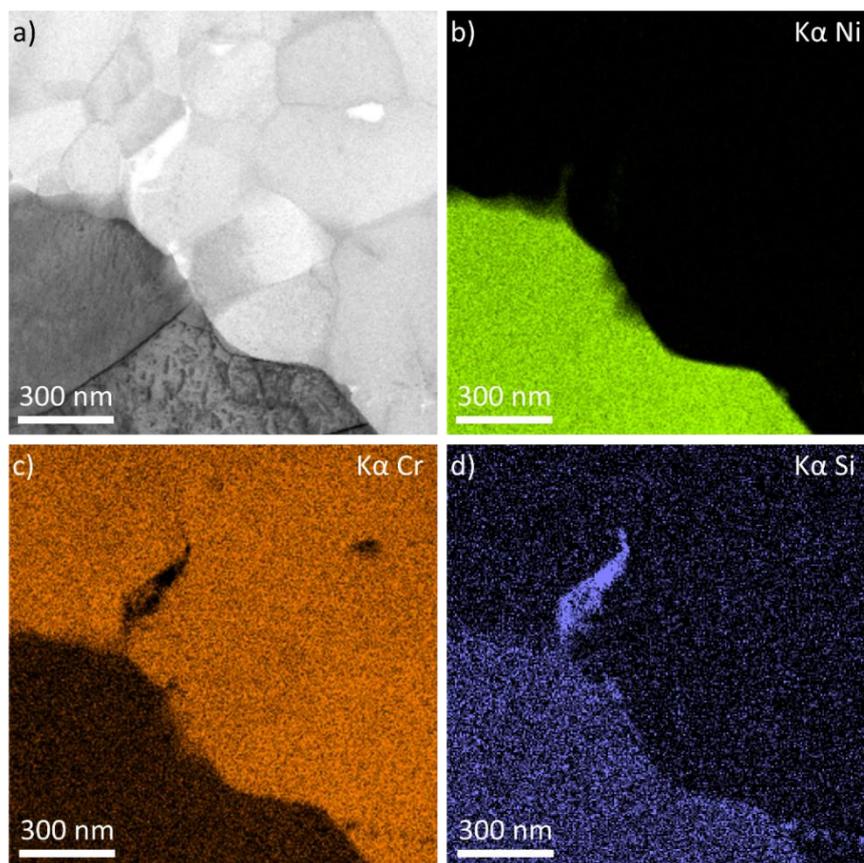


Figure IV-23 : Cartographies EDS réalisées sur l'échantillon Ni-25Cr-0,5Si oxydé 6 h sous air à 1050 °C.

IV.3.2. Analyses thermogravimétriques

Les vitesses d'oxydation de ces alliages ont été évaluées par analyses thermogravimétriques à 1050 °C pendant 100 h sous air sec (Figure IV-24).

Les prises de masse des alliages contenant du silicium sont assez similaires entre elles et très différentes de celle de l'alliage témoin. En effet, après 100 h d'oxydation la prise de masse de

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

l'alliage témoin est de 1,7 mg/cm² alors qu'elle est comprise entre 0,77 et 0,93 mg/cm² pour les alliages à 0,5 et 2%Si.

La perte de masse a aussi été suivie lors du refroidissement (Figure IV-25). L'alliage Ni-25Cr-2Si s'écaille nettement plus que les autres alliages étudiés. La couche d'oxydes de cet alliage s'écaille globalement à partir d'une température de 650 °C alors que les trois autres alliages commencent à desquamier à partir de 500 °C. L'ajout de silicium à hauteur de 0,5 et 1% augmente légèrement la desquamation de la couche d'oxydes.

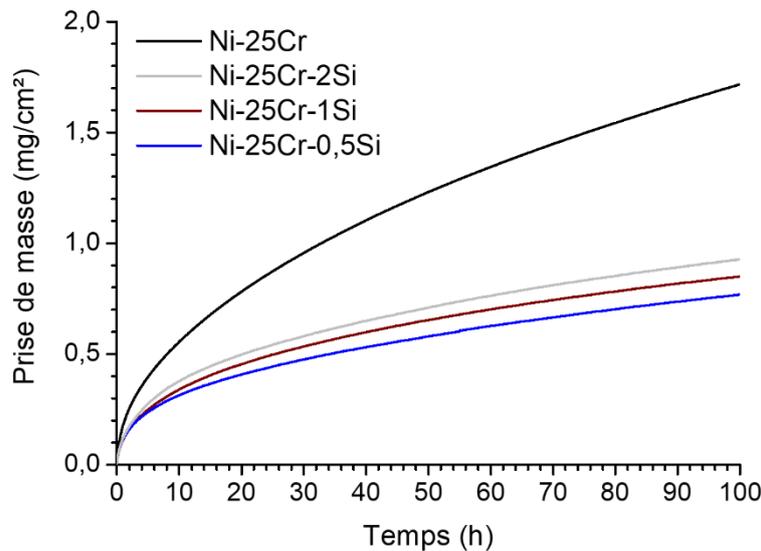


Figure IV-24 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur l'alliage témoin et les alliages contenant du silicium à 1050 °C sous air.

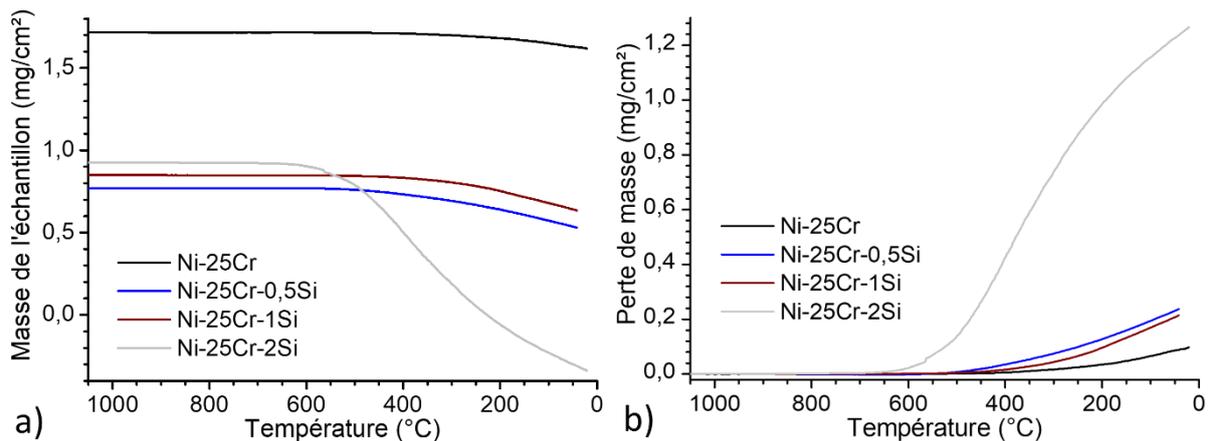


Figure IV-25 : a) Masse de l'échantillon en fonction de la température lors du refroidissement des analyses thermogravimétriques réalisées sous air à 1050 °C de l'alliage témoin et des trois alliages contenant du silicium et b) Perte de masse en fonction de la température lors du refroidissement de ces essais thermogravimétriques.

IV.3.3. Comportement en oxydation cyclique des alliages Ni-25Cr-xSi

La Figure IV-26 présente les résultats des mesures de pertes de masse en fonction du nombre de cycles de l'alliage témoin et les alliages contenant du silicium lors d'un test d'oxydation cyclique (1 heure, 15 minutes).

Dès les premiers cycles, l'alliage contenant 2% de silicium subit une desquamation de la couche d'oxydes et la prise de masse initiale se transforme en perte de masse à partir de 15 cycles. Pour les autres alliages contenant du silicium, cette perte de masse a lieu entre 156 et 181 cycles pour l'alliage avec 0,5% de silicium et entre 88 et 99 cycles pour alliage avec 1% de silicium.

Une perte de masse de 20 mg/cm² est obtenue pour l'alliage témoin après 100 cycles alors que pour les autres alliages, cette perte de masse est atteinte à plus de 700 cycles.

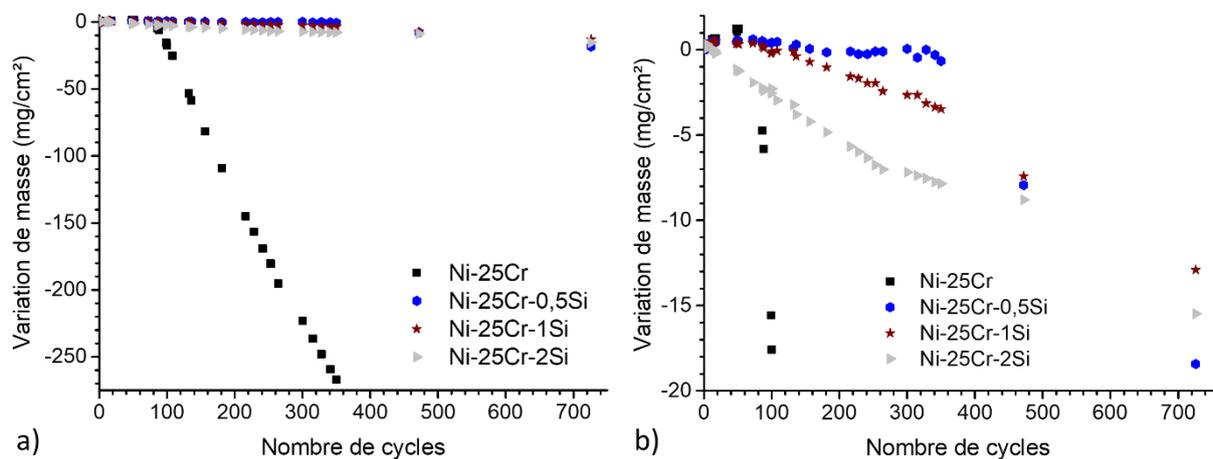


Figure IV-26 : Variation de masse en fonction du nombre de cycles d'oxydation cyclique réalisées sous air à 1050 °C sur l'alliage témoin et les alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium, a) courbe complète et b) zoom sur la variation de masses des alliages contenant du silicium.

IV.3.4. Exploitation des données thermogravimétriques

a. Détermination des k_p locaux

L'évolution de la constante parabolique a été déterminée en fonction du temps (Figure IV-27) par la méthode dite des k_p locaux en ajustant la loi parabolique complète sur des intervalles de temps [2].

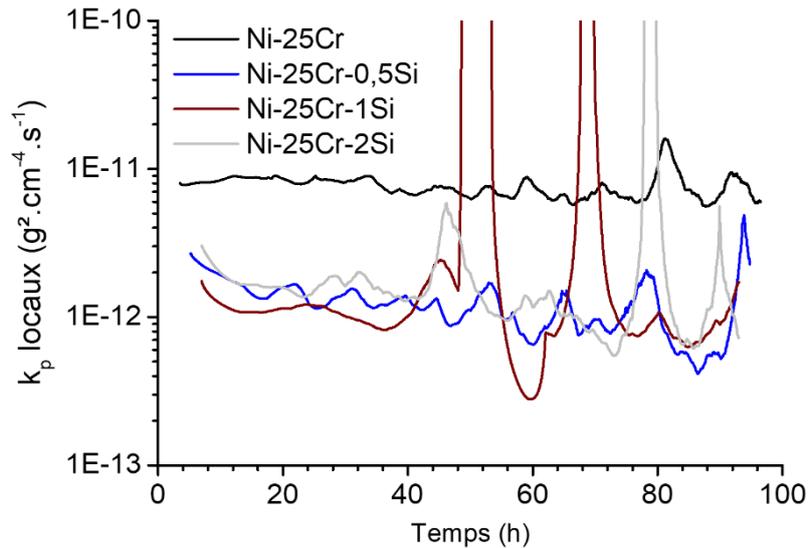


Figure IV-27 : Evolution du k_p local en fonction du temps pour l'alliage témoin et les trois alliages contenant du silicium

Pour l'alliage témoin, les valeurs de k_p baissent très légèrement et peuvent être considérées comme constantes en fonction du temps. A l'opposé une baisse progressive des valeurs est observée pour les alliages au silicium. Cette baisse est trop importante pour que celle-ci soit uniquement due à la volatilisation de la chromine.

b. Détermination des constantes paraboliques k_p

Etant donné que les mesures thermogravimétriques sous air sec ne sont que très peu impactées par le phénomène de volatilisation, les constantes paraboliques d'oxydation des alliages contenant du silicium ont été déterminées à l'aide de la loi parabolique complète [5]. Ces valeurs sont compilées dans le Tableau IV-10.

Les trois alliages contenant du silicium possèdent des constantes paraboliques proches, de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, valeur à comparer à $7,7 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'alliage modèle. L'ajout de silicium conduit donc à une nette diminution de la constante parabolique.

Tableau IV-10 : Constantes paraboliques d'oxydation k_p des quatre alliages étudiés (Ni-25Cr; Ni-25Cr-0,5Si ; Ni-25Cr-1Si ; Ni-25Cr-1,5Si) à 1050 °C sous air déterminées à l'aide de la loi parabolique complète [2].

Nuances	Constante parabolique k_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)
Ni-25Cr	$7,7.10^{-12}$
Ni-25Cr-0,5Si	$1,2.10^{-12}$
Ni-25Cr-1Si	$1,3.10^{-12}$
Ni-25Cr-2Si	$1,6.10^{-12}$

IV.4. Etude de l'évolution microstructurale et compositionnelle du substrat métallique lors de l'oxydation des alliages contenant du silicium

Comme présenté à la Figure IV-21 et Figure IV 18, la présence de silice modifie le faciès de l'interface métal/oxyde. L'alliage Ni-25Cr-0,5Si ne forme pas de plot de silice à l'interface métal/oxyde et des pores sont observés. Pour les alliages contenant plus de silicium (1 et 2%), ces pores laissent place à des plots de silice (Figure IV-28). La porosité présente en profondeur dans l'alliage semble également impactée par la présence de silicium dans ces alliages. Pour quantifier ces pores, des analyses d'images ont été réalisées de la même façon que précédemment et les résultats sont présentés sur la Figure IV-29.

En observant le pourcentage de porosité des quatre alliages pour une profondeur supérieure à 4 μm , il est possible de voir que l'alliage Ni-25Cr possède beaucoup plus de pores que les alliages contenant du silicium. Cette différence peut être due aux différences de flux de chrome comme observé sur les mesures thermogravimétriques. En effet, avec une vitesse de croissance réduite, la consommation en chrome dans l'alliage est moindre et l'intensité des effets associés est également diminuée.

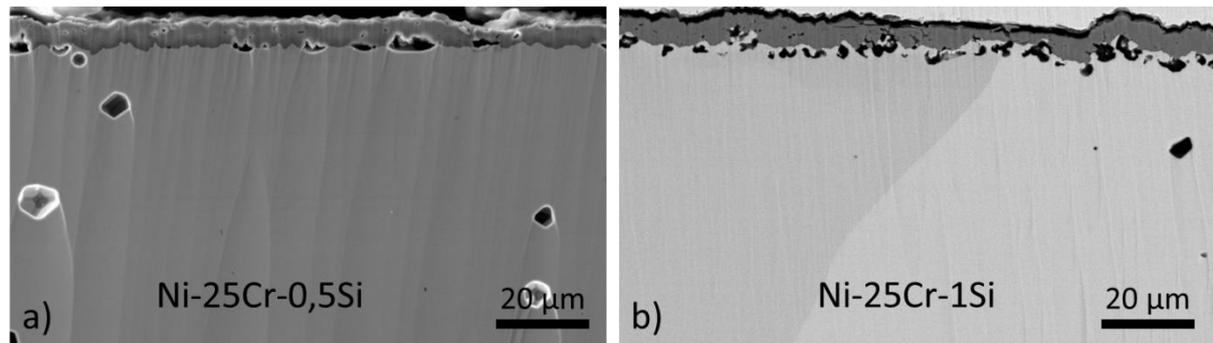


Figure IV-28 : Cliché MEB en coupe après 100 h d'oxydation à 1050 °C sous air de l'alliage a) Ni-25Cr-0,5Si et b) Ni-25Cr-1Si.

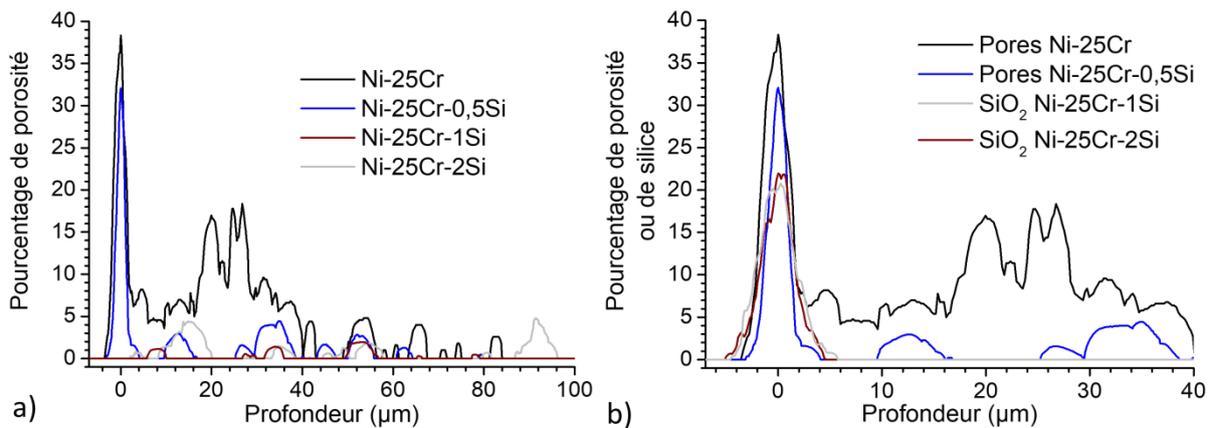


Figure IV-29 : a) Pourcentage de pores en fonction de la profondeur pour l'alliage témoin et les alliages contenant du silicium étudiés après 100 h d'oxydation à 1050 °C sous air sec et b) pourcentage de silice en fonction de la profondeur pour les alliages contenant 1 et 2% de silicium et pourcentage de porosité en fonction de la profondeur pour l'alliage témoin et l'alliage contenant 0,5 % de silicium étudiés après 100 h d'oxydation à 1050 °C.

L'alliage témoin et l'alliage Ni-25Cr-0,5Si forment des pores à l'interface métal/oxyde avec un maximum de respectivement 38 et 32%. Les alliages contenant 1 et 2% de silicium ne forment pas de pores à l'interface métal/oxyde mais des plots de silice. La Figure IV-29 présente le pourcentage de silice en fonction de la profondeur. Ces deux alliages ont des valeurs maximales comprises entre 21 et 22% de silice à l'interface métal/oxyde. Il semble raisonnable de dire que la silice occupe les pores formés au niveau de l'interface métal/oxyde.

IV.4.1. Profils de déchromisation

La Figure IV-30 présente les profils de concentration en chrome de l'alliage témoin et des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium après 3 temps d'oxydation différents 20 minutes, 100 heures et 986 heures mesurés par analyse EDS.

Après 20 minutes d'oxydation (Figure IV-30 a), les profils pour l'alliage témoin et l'alliage contenant 0,5% de silicium sont assez similaires. La consommation du chrome est légèrement plus faible pour les alliages contenant 1 et 2% de silicium.

En analysant les profils de concentration sur des temps d'oxydation plus longs (100 h Figure IV-30 b et 986 h Figure IV-30 c), la différence entre les profils de diffusion est plus marquée. Les alliages contenant du silicium possèdent une concentration à l'interface de l'ordre de 22% massique tandis la concentration à l'interface métal-oxyde de l'alliage témoin se situe entre 13 et 17% massique. La formation de nitrures a été observé sur l'alliage Ni-25Cr-2Si après 986 heures d'oxydation (Annexe 8), le profil de concentration en chrome dans l'alliage Ni-25Cr-2Si après 986 h pouvant être impacté par la formation de ces nitrures, il n'est présenté dans cette étude.

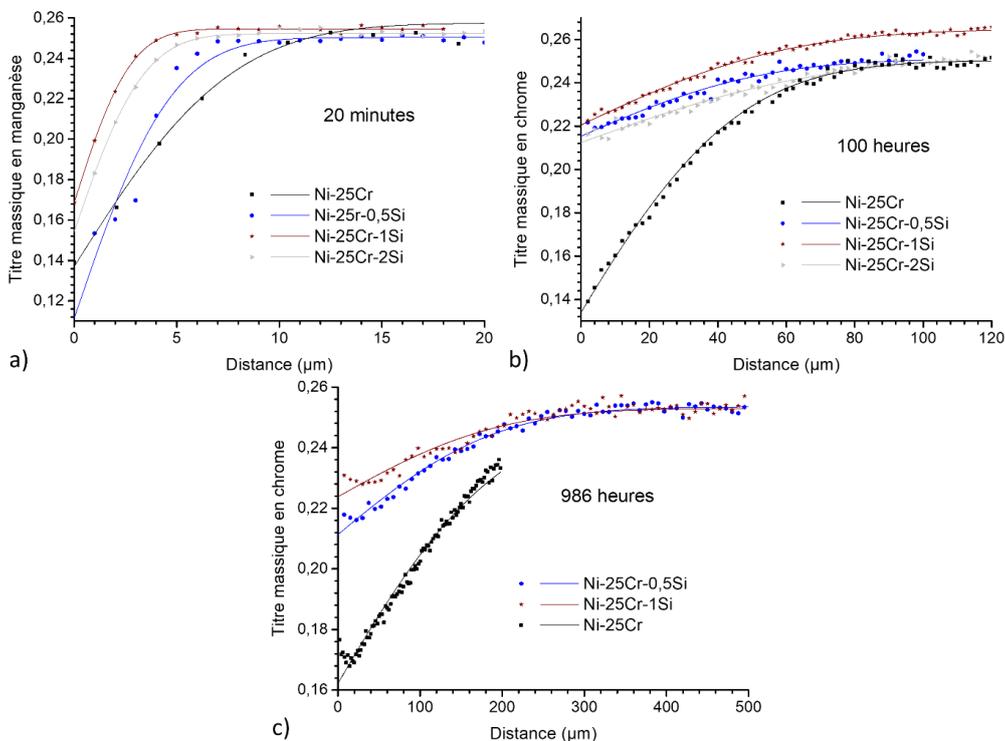


Figure IV-30 : Profils de concentration en chrome pour l'alliage témoin et les alliages contenant de 0,5 à 2% massique de silicium oxydés à 1050 °C sous air sec pendant a) 20 minutes, b) 100 heures et c) 986 heures.

IV.4.2. Profil de concentration en silicium

La Figure IV-31 présente les profils de concentration en silicium des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium pour les 3 temps d'oxydation. Les 20 minutes d'oxydation conduisent pour les alliages contenant 1 et 2% de silicium à une baisse de la teneur en silicium sous la couche d'oxydes alors qu'un enrichissement en Si est noté pour l'alliage contenant la plus faible concentration en silicium 0,5% (Figure IV-31 a).

Après 100 h d'oxydation, les profils tracés sur l'échantillon à 0,5% de silicium montrent encore un enrichissement en silicium tout comme l'alliage à 2%, quand la concentration en Si dans cette zone superficielle diminue pour l'alliage à 1%.

Le même résultat est obtenu pour un temps d'oxydation de 986 h (Figure IV-31 c). Comme pour les mesures de profil de concentration en chrome, le profil de concentration en silicium dans l'alliage Ni-25Cr-2Si après 986 h d'oxydation n'est pas présenté.

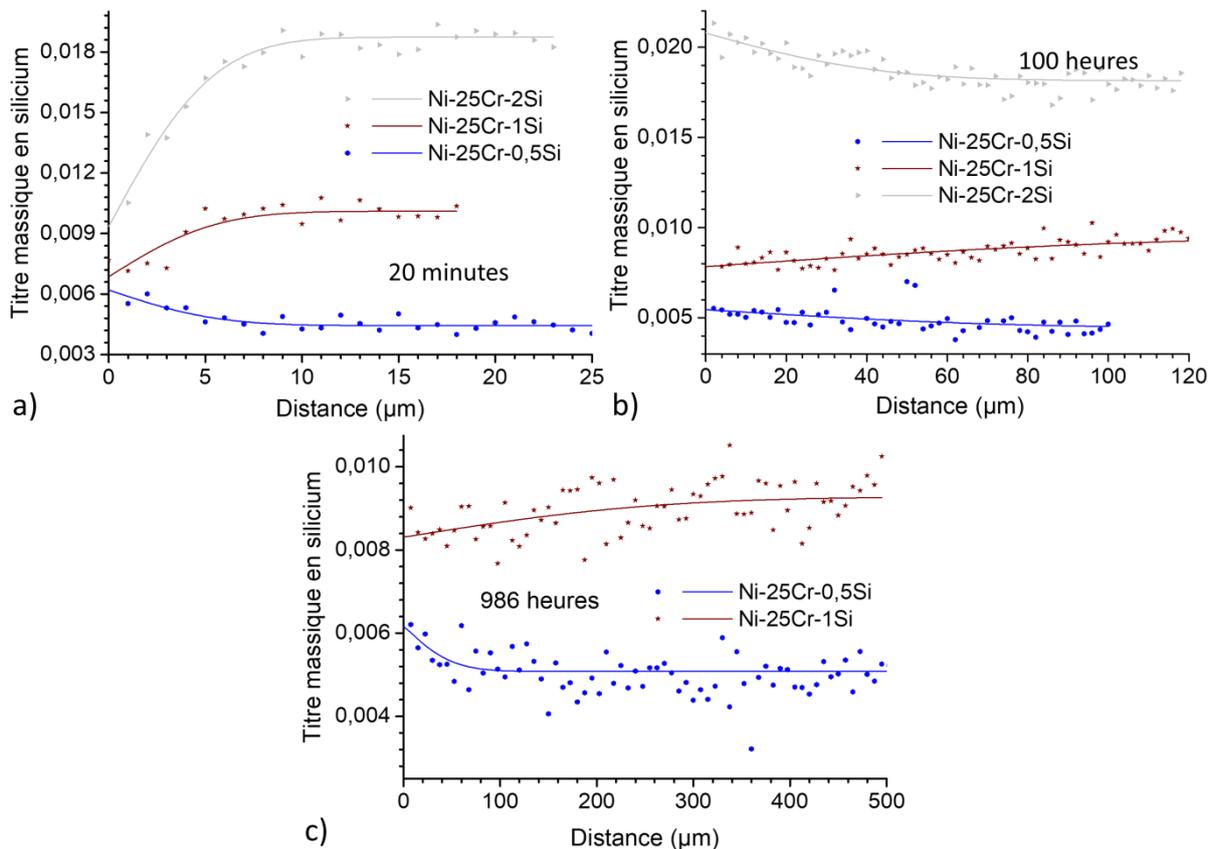


Figure IV-31 : Profils de concentration en silicium des alliages contenant de 0,5 à 2% massique de silicium oxydés à 1050 °C sous air sec pendant a) 20 minutes, b) 100 heures et c) 986 heures.

IV.4.3. Détermination des coefficients d'interdiffusion dans l'alliage

Les coefficients d'interdiffusion du chrome dans les alliages contenant du silicium ont été déterminés avec la même méthode que celle utilisée précédemment pour les alliages contenant du manganèse. La constante de récession k_c n'est pas considérée totale et les pores présents à l'interface métal/oxyde sont pris en compte pour l'alliage contenant 0,5% de silicium. Sur les deux autres alliages, les pores ne sont pas présents, mais comme la silice se trouve au même endroit et dans des proportions proches, la silice occupe possiblement les pores de sorte qu'une épaisseur équivalente de silice à l'interface métal/oxyde a été prise en compte pour déterminer la constante de récession k_c .

Le Tableau IV-11 présente les valeurs des coefficients d'interdiffusion du chrome obtenues pour les alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium. Encore une fois, les valeurs des coefficients d'interdiffusion du chrome sont très similaires entre elles. La présence de silicium ne semble donc pas impacter le coefficient d'interdiffusion du chrome dans les alliages Ni-25Cr.

Tableau IV-11 : Coefficients d'interdiffusion du chrome de l'alliage témoin et des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium déterminés à partir des profils de diffusion.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Si	Ni-25Cr-1Si	Ni-25Cr-2Si
\tilde{D}_{Cr} (cm ² /s)	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$

Les profils de concentration en silicium, tantôt signes d'un appauvrissement, tantôt d'un enrichissement, ne permettent pas de définir le coefficient d'interdiffusion de cet élément. Les profils s'étendent sur des distances équivalentes à celles du chrome mais il est délicat de savoir si le profil observé n'est que la résultante du transport du chrome.

IV.5. Influence combinée du manganèse et du silicium sur la résistance à l'oxydation des alliages Ni-25Cr

Afin d'évaluer l'influence sur le comportement en oxydation de la présence simultanée de manganèse et de silicium, des alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5% à 2% de silicium ont été oxydés sous air à 1050 °C en thermobalance et en four tubulaire.

IV.5.1. Caractérisation des oxydes après 100 h d'oxydation

La nature des oxydes présents après 100 h d'oxydation à 1050 °C sur les alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% de silicium est déterminée par DRX (Figure IV-32).

Comme attendu, la couche d'oxydes formée sur les alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% de silicium est composée de chromine ($R\bar{3}ch$) et de spinelle ($Fd\bar{3}m$).

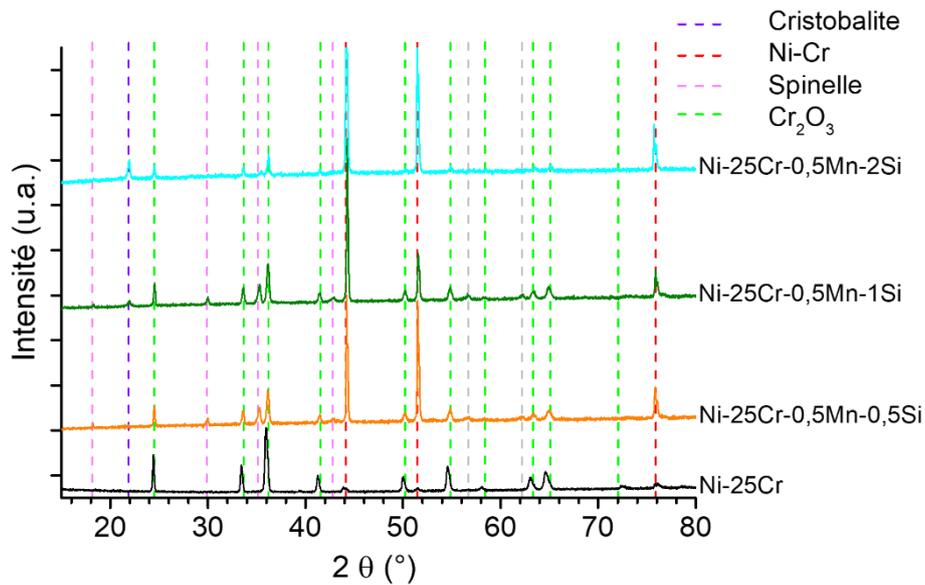


Figure IV-32 : Diffractogrammes de l'alliage témoin Ni-25Cr et des alliages contenant 0,5% massique de manganèse et de 0,5 à 2% massique de silicium oxydés 100 h à 1050 °C sous air.

Les raies de diffraction du substrat métallique sont également observées. Pour les alliages contenant 1 et 2% massique de silicium, le pic de diffraction à 18° 2θ de la forme basse température de la cristobalite ($P4_12_12$) est observé. Ce pic de diffraction n'est pas observé sur l'alliage contenant 0,5% de manganèse et 0,5% de silicium.

Les clichés MEB (Figure IV-33) réalisés sur les différents alliages après 100 h d'oxydation à 1050 °C sous air sont sans surprise. Le spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ est présent à l'interface externe pour tous les alliages contenant du manganèse. Une couche de chromine puis de la silice est observée à l'interface métal/oxyde pour les alliages contenant 1 et 2% massique de silicium.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Une couche continue est obtenue pour l'alliage à 2% alors que l'alliage à 1% Si forme des plots dont une grande partie est dans la couche de chromine.

Comme précédemment, des pores sont observés lorsque la silice n'est pas présente à l'interface métal/oxyde.

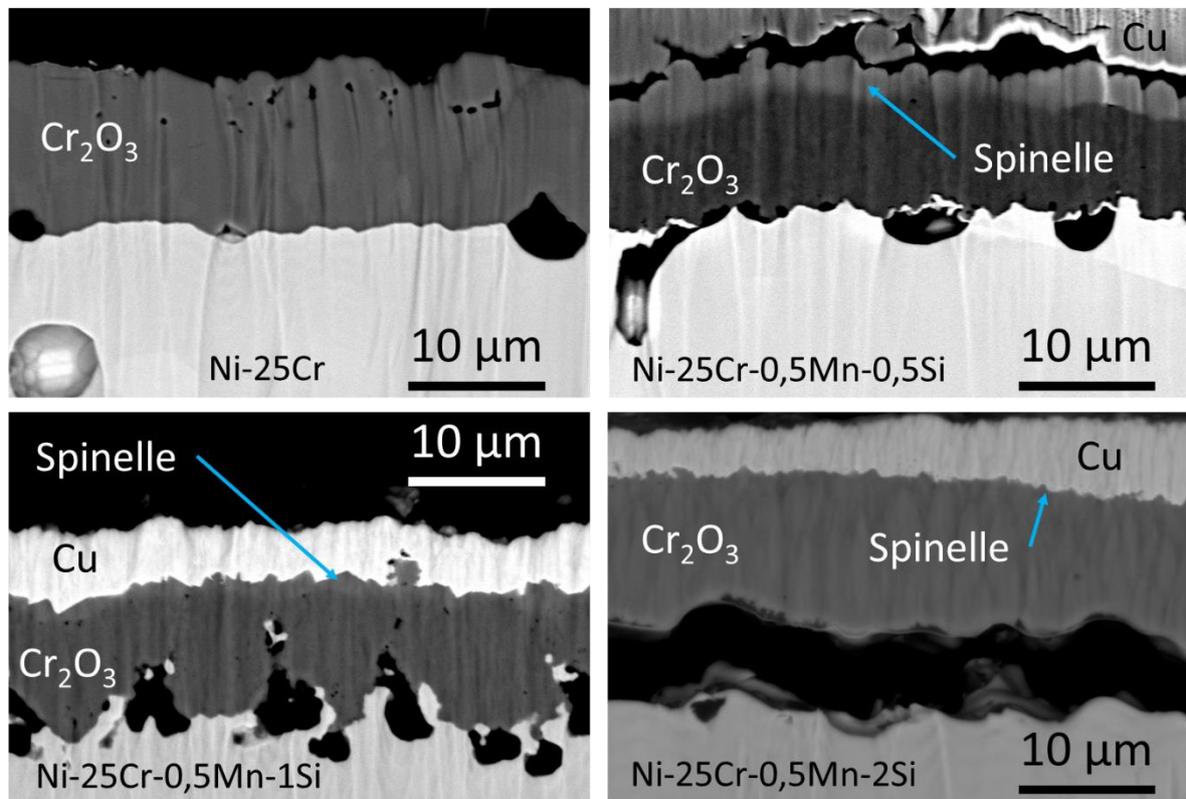


Figure IV-33 : Vues en coupe des couches d'oxydes formées à 1050 °C pendant 100 h sous air de l'alliage témoin et des alliages contenant du manganèse et du silicium, a) Ni-25Cr, b) Ni-25Cr-0,5Mn -0,5Si, c) Ni-25Cr-0,5Mn -1Si, d) Ni-25Cr-0,5Mn-2Si.

Les épaisseurs de ces différentes couches sont récapitulées dans le Tableau IV-12. Les épaisseurs totales de ces couches d'oxydes sont très proches pour ces quatre alliages. On remarque toutefois que la couche de chromine formée sur les alliages contenant du manganèse et du silicium est plus fine que celle formée sur l'alliage modèle. L'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-2Si subissant une forte desquamation de sa couche d'oxydes après 100 h d'oxydation, les épaisseurs données peuvent être impactées par ce phénomène.

Tableau IV-12 : Récapitulatif des épaisseurs des oxydes des alliages étudiés après 100 h d'oxydation sous air synthétique à 1050 °C.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Mn	Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si	Ni-25Cr-0,5Mn-1Si	Ni-25Cr-0,5Mn-2Si
Épaisseur Cr ₂ O ₃ (µm)	11,1 ± 0,8	17,8 ± 0,9	7,9 ± 0,8	7,3 ± 1,7	8,2 ± 0,8
Épaisseur Mn _{1+x} Cr _{2-x} O ₄ (µm)	/	1,4 ± 0,5	2,8 ± 0,8	1,5 ± 0,5	0,9 ± 0,2
Épaisseur SiO ₂ (µm)	/	/	/	1,9 ± 1,8	0,4 ± 0,5
Épaisseur totale (µm)	11,1 ± 0,8	19,2 ± 1,4	10,7 ± 1,8	10,6 ± 3,9	9,4 ± 1,6

L'épaisseur de la couche de chromine est réduite comparativement aux alliages avec manganèse et on retrouve ici particulièrement l'influence du silicium. L'augmentation de la teneur en silicium semble aussi réduire l'épaisseur de la couche de spinelle.

IV.5.2. Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur l'alliage témoin et les alliages contenant à la fois du manganèse et du silicium à 1050 °C sous air pendant 100 h sont présentées sur la Figure IV-34.

Après 100 h d'oxydation, les prises de masse des quatre alliages sont similaires et de l'ordre de 1,6 mg/cm². L'ajout de manganèse a donc pour effet d'augmenter la vitesse d'oxydation quand l'ajout de silicium provoque l'effet inverse. L'ajout de ces deux éléments dans les proportions de l'étude conduit donc à des prises de masses semblables à celle de l'alliage témoin Ni-25Cr.

Si les vitesses d'oxydation sont similaires, l'écaillage des couches d'oxydes présentes sur ces alliages diffère de manière notable (Figure IV-35). Les couches d'oxyde formées sur les alliages contenant du manganèse et du silicium s'écaillent beaucoup plus que celles formées sur l'alliage témoin. Pour l'alliage témoin, cette perte de masse est de l'ordre de 0,1 mg/cm² tandis que dans le cas des alliages Ni-25Cr-0,5 et 1Si, cette perte de masse est d'environ 1,2 mg/cm². Cette différence est encore plus importante avec l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-2Si qui perd plus de 3 mg/cm² lors du refroidissement.

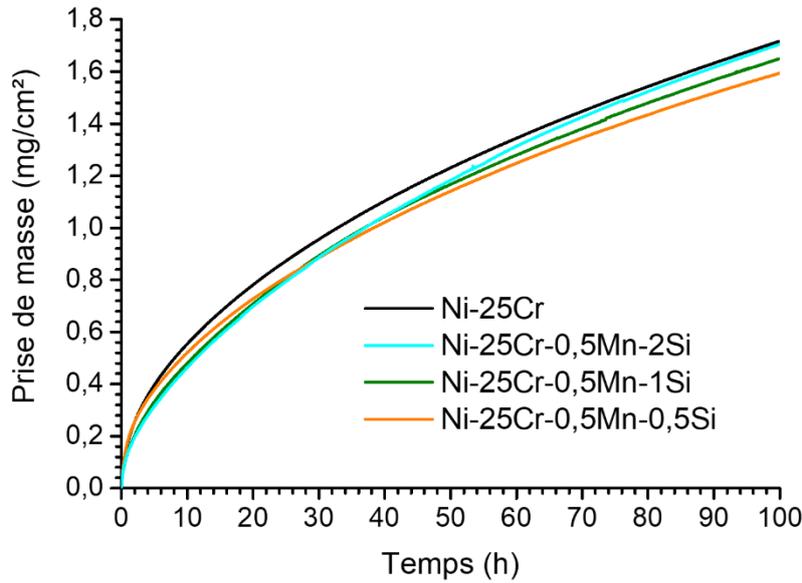


Figure IV-34 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur l'alliage témoin et les alliages contenant du manganèse et du silicium à 1050 °C sous air.

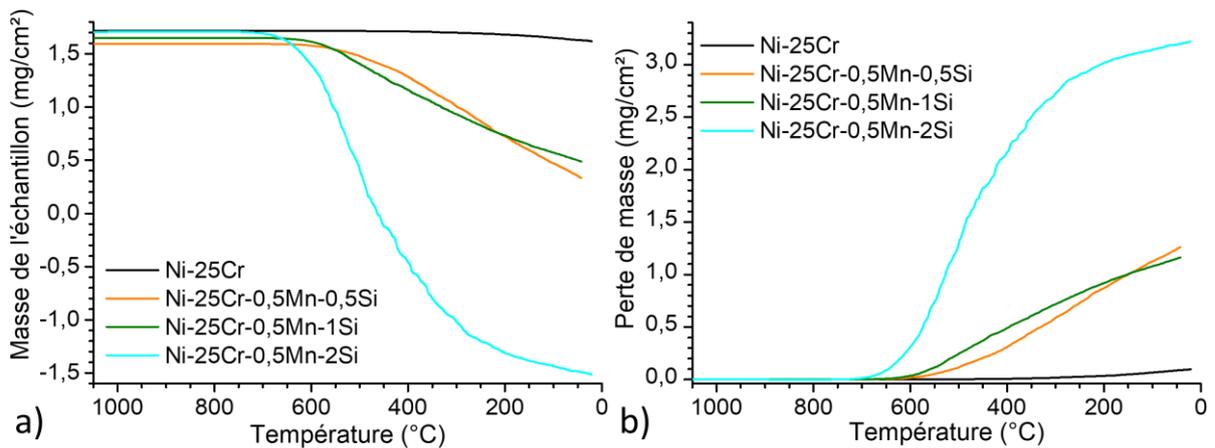


Figure IV-35 : a) Suivi thermogravimétrique lors du refroidissement ; b) Perte de masse en fonction de la température lors du refroidissement.

IV.5.3. Comportement en oxydation cyclique

Les variations de masse en fonction du nombre de cycle résultant de ces essais sont présentées sur la Figure IV-36.

Les alliages contenant du manganèse et du silicium ont une meilleure tenue à l'oxydation cyclique que l'alliage témoin. En effet, l'alliage témoin commence à s'oxyder de manière catastrophique pour environ 80 cycles quand le moins résistant des alliages (Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si) contenant manganèse et silicium s'oxydent de manière catastrophique pour environ 550

cycles d'une heure à 1050 °C. Les alliages avec 1 et 2% de silicium amorcent la phase d'oxydation catastrophique en fin d'essai pour environ 700 cycles.

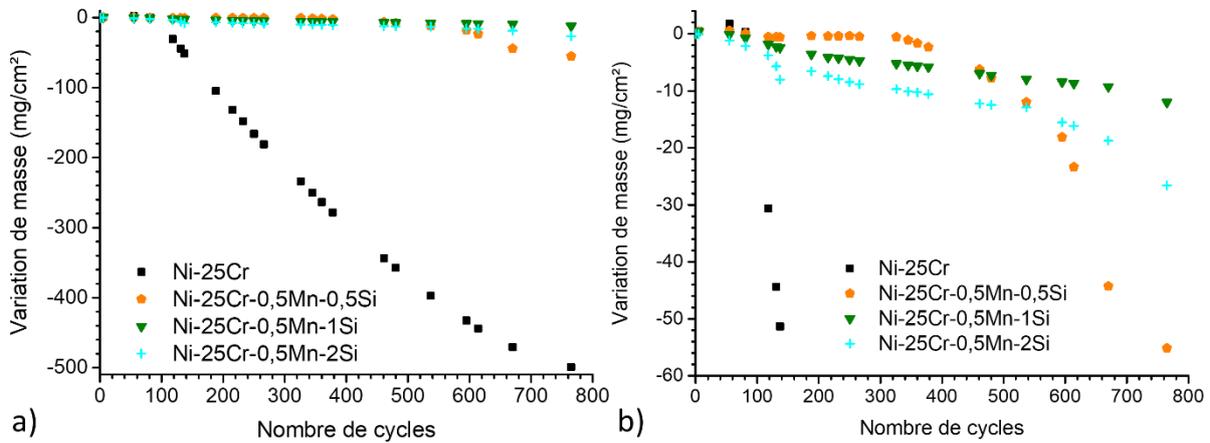


Figure IV-36 : Variation de masse en fonction du nombre de cycles d'oxydation cyclique réalisées sous air à 1050 °C sur l'alliage témoin et les alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% de silicium, a) courbe complète et b) zoom sur la variation de masses des alliages contenant du manganèse et du silicium.

IV.5.4. Exploitation des données thermogravimétriques

a. Détermination des k_p locaux

Comme précédemment, les k_p locaux ont été déterminés en ajustant de petits domaines de la courbe avec la loi parabolique complète [2] et sont présentés sur la Figure IV-37. Les k_p locaux diminuent légèrement avec le temps, et cette évolution de la constante parabolique semble la même pour les quatre alliages étudiés.

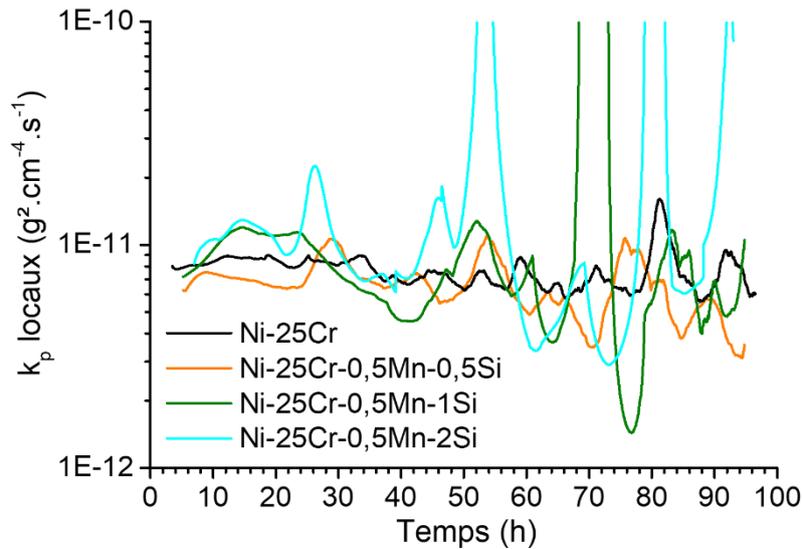


Figure IV-37 : k_p local des quatre alliages étudiés en fonction du temps

b. Détermination des constantes paraboliques d'oxydation

A nouveau, la loi parabolique complète [2] a été utilisée. Les valeurs obtenues sont compilées dans le Tableau IV-13.

Au regard de ces résultats, ajouter 0,5% massique de manganèse et du silicium compris entre 0,5 et 2% massique ne semble pas modifier les cinétiques d'oxydation globales d'un alliage Ni-25Cr.

Tableau IV-13 : Constantes paraboliques d'oxydation k_p des alliages étudiés (Ni-25Cr; Ni-25Cr-0,5Mn; Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si; Ni-25Cr-0,5Mn -1Si; Ni-25Cr-0,5Mn -1,5Si) à 1050 °C sous air déterminées à l'aide de la loi parabolique complète [2].

Nuances	Constante parabolique k_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)
Ni-25Cr	$7,7.10^{-12}$
Ni-25Cr-0,5Mn	29.10^{-12}
Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si	$6,8.10^{-12}$
Ni-25Cr-0,5Mn -1Si	$7,7.10^{-12}$
Ni-25Cr-0,5Mn -2Si	$9,2.10^{-12}$

IV.6. Evolution des substrats métalliques des alliages contenant à la fois du manganèse et du silicium

Comme dans le cas des alliages contenant uniquement du silicium, la présence de silice modifie le faciès de l'interface métal/oxyde. L'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si ne forme pas de plots de silice à l'interface métal/oxyde et des pores y sont observés. Par contre lorsque la concentration en silicium est plus importante (1 et 2%), les pores sont absents et de la silice est observée (Figure IV-38). En profondeur dans l'alliage, les alliages présentent une porosité similaire à celle de l'alliage témoin. Les analyses d'images ont permis d'obtenir le pourcentage de pores et de silice en fonction de la profondeur dans les alliages étudiés. Ces résultats sont présentés sur la Figure IV-39.

La quantité de pores en profondeur est plus élevée pour l'alliage témoin que pour l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si même si celle à l'interface métal/oxyde est globalement similaire.

La silice se formant à l'interface métal/oxyde sur les alliages Ni-25Cr-0,5Mn-1 et 2Si, il n'y a plus de pores à l'interface. Le pourcentage de silice à l'interface de l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-1Si est similaire au pourcentage de pores dans l'alliage témoin et dans l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si.

Pour ce qui est du pourcentage de silice à l'interface métal/oxyde de l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-2Si, le pourcentage de silice à l'interface colle moins bien au pourcentage de pores des alliages ne formant pas de silice probablement à cause d'une interface plus circonvoquée.

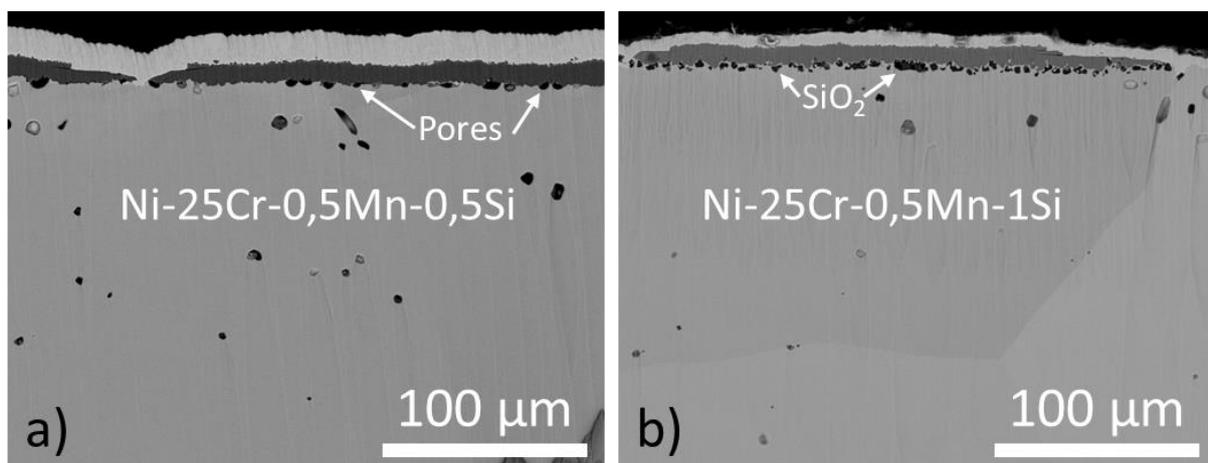


Figure IV-38 : Cliché MEB en coupe après 100 h d'oxydation à 1050 °C sous air de l'alliage a) Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si et b) Ni-25Cr-0,5Mn -1Si.

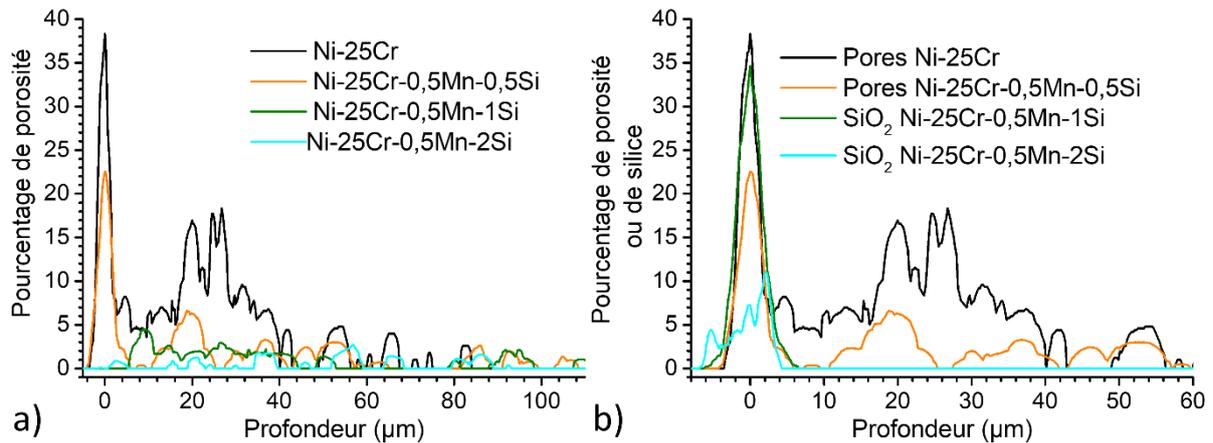


Figure IV-39 : a) *Pourcentage de pores en fonction de la profondeur pour l’alliage témoin et les alliages contenant du manganèse et du silicium étudiés après 100 h d’oxydation à 1050 °C sous air sec et b) pourcentage de silice en fonction de la profondeur pour les alliages contenant 0,5% de manganèse et 1 et 2% de silicium et pourcentage de porosité en fonction de la profondeur pour l’alliage témoin et l’alliage contenant 0,5 % de manganèse et 0,5% de silicium étudiés après 100 h d’oxydation à 1050 °C.*

IV.6.1. Profils de concentration à travers la section des échantillons Ni-Cr-Mn-Si

La Figure IV-40 présente les profils en Cr et Mn pour l’alliage témoin et les alliages contenant 0,5% manganèse de 0,5 à 2% de silicium après 3 temps d’oxydation différents 20 minutes, 100 heures et 986 heures mesurés par analyse EDS. Les profils de concentration n’ont pas pu être mesurés sur l’échantillon Ni-25Cr-0,5Mn-2Si après 986 h d’oxydation à cause de la présence de nitrures dans l’alliage.

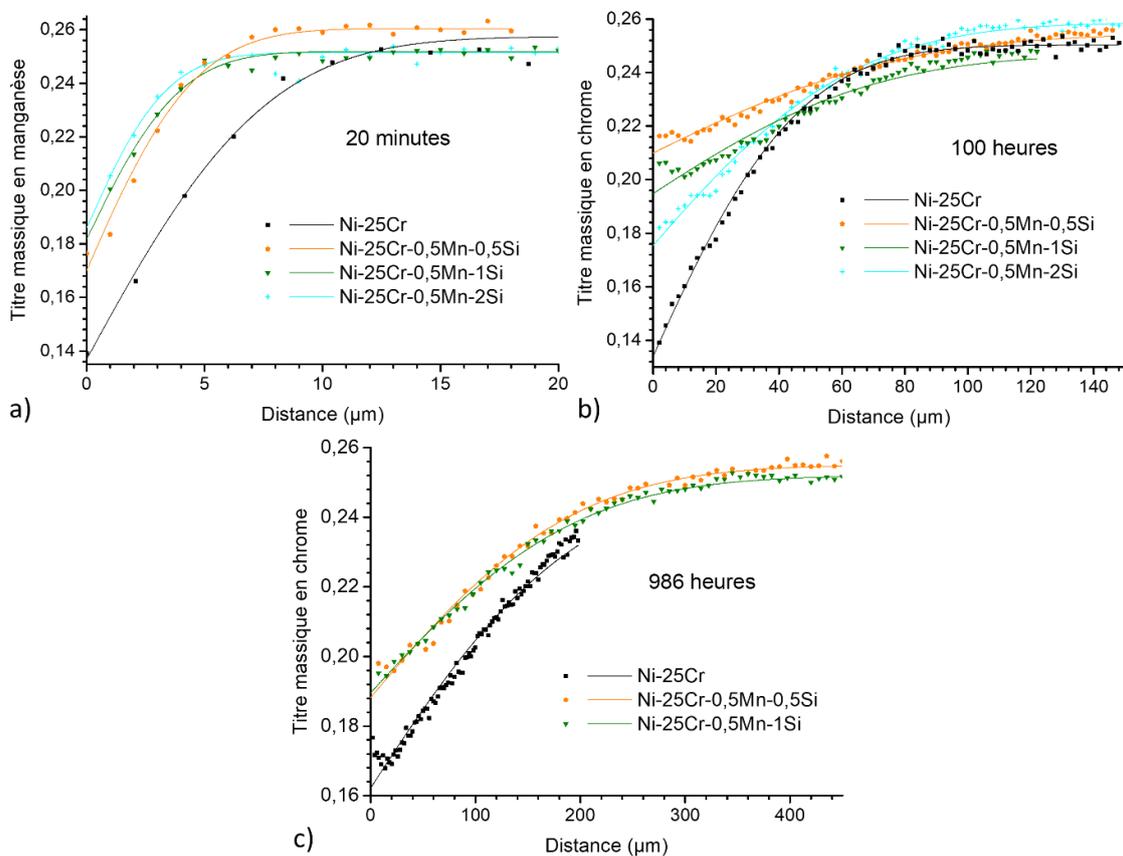
Les trois temps d’oxydation mettent en évidence que la déchromisation est plus importante dans le cas de l’alliage témoin que dans le cas des alliages contenant du manganèse et du silicium. Ce qui est en accord avec les mesures des épaisseurs des couches d’oxydes, en effet la couche de chromine est plus épaisse sur l’alliage témoin que sur les autres alliages contenant du manganèse et du silicium.

La concentration en manganèse dans les trois alliages étant très proches, les profils de concentration en manganèse se révèlent être similaires. A l’exception de l’alliage contenant 0,5% de manganèse et 2% de silicium après 100 h d’oxydation qui présente un profil de concentration moins marqué que celui des autres alliages.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

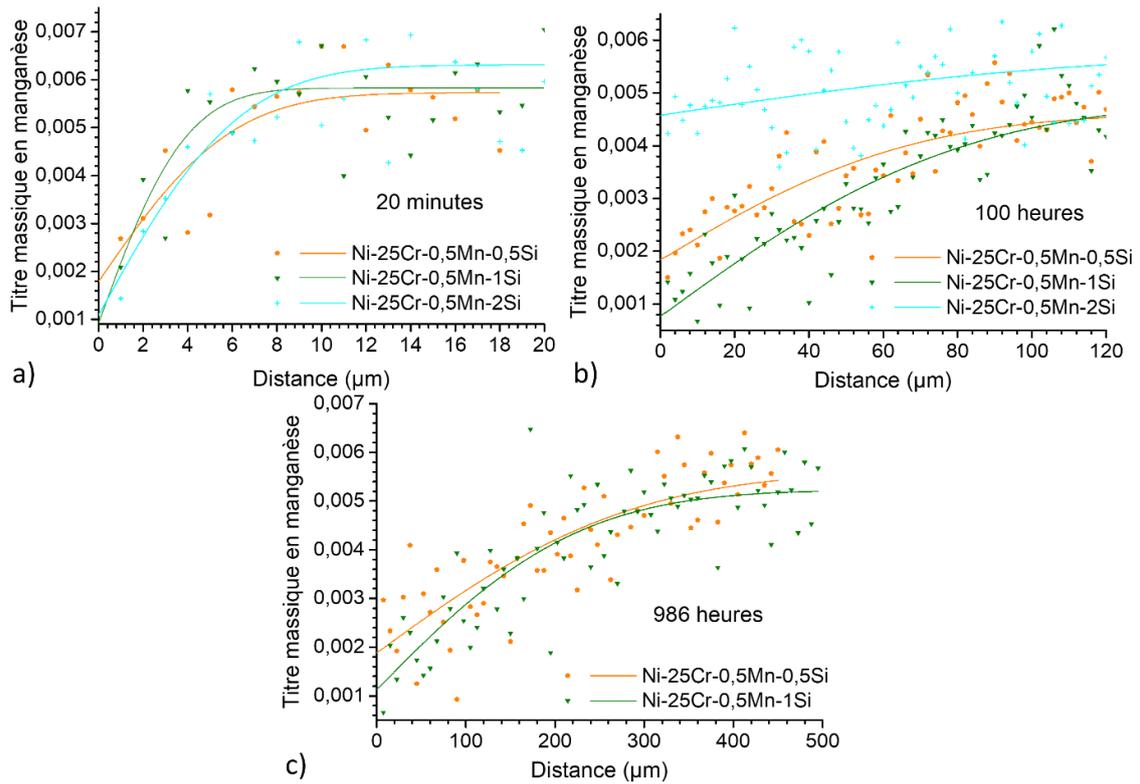
Les concentrations en silicium ont aussi été mesurées. Elles sont représentées sur la Figure IV-41. Après 20 minutes d'oxydation, le profil de concentration pour alliage Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si est plat et les profils de concentration pour les alliages Ni-25Cr-0,5Mn-1Si et Ni-25Cr-0,5Mn-2Si montrent la consommation du silicium lors de l'oxydation. Les concentrations en Si à l'interface tendent vers 1% massique. Pour 100 h et 986 h d'oxydation, le profil en Si de l'alliage contenant 0,5% de manganèse et 1% de silicium ont la même allure avec une concentration à l'interface d'environ 0,7%. Par contre, à l'identique de ce qui a été observé pour les échantillons ne contenant que du silicium, un enrichissement est observé proche de l'interface avec une concentration qui atteint un peu plus de 0,6% massique que ce soit après 100 h ou 986 h d'oxydation.



A : Profils de concentration en Cr

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)



B- Profils de concentration en manganèse

Figure IV-40 : Profils de concentration en chrome et en manganèse pour les alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% massique de silicium oxydés à 1050 °C sous air sec.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

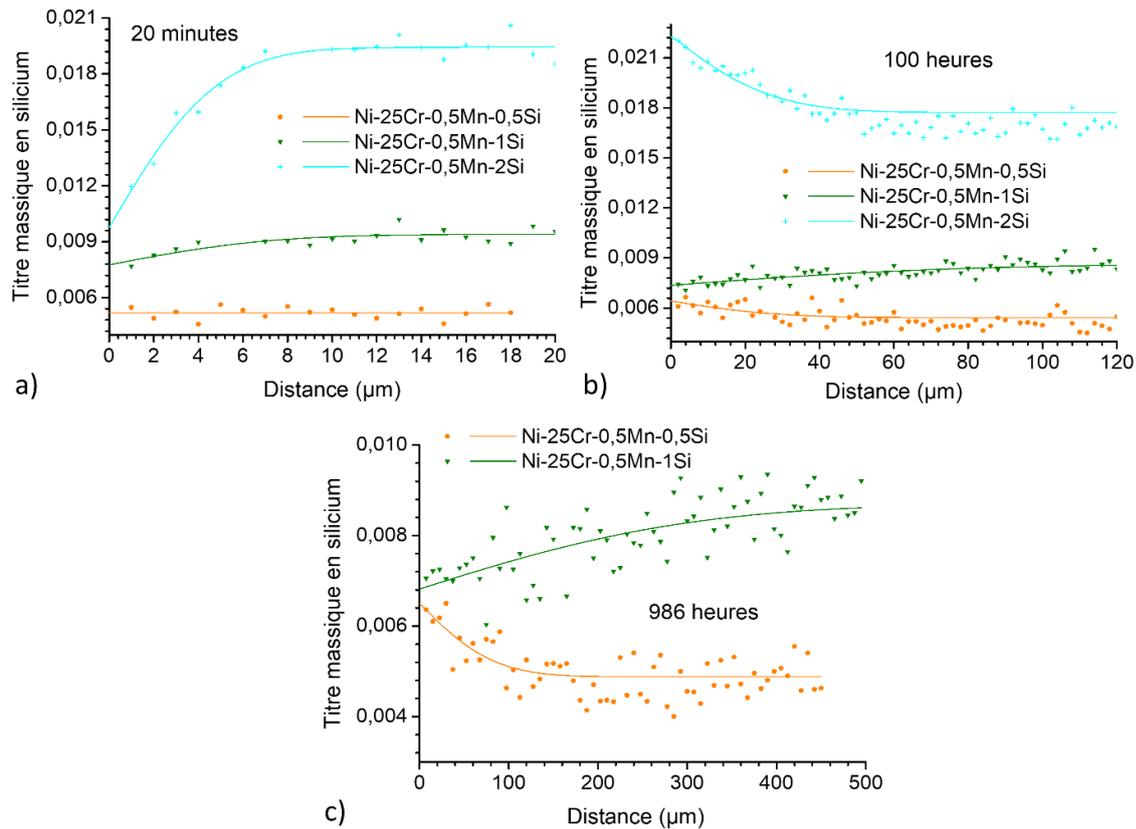


Figure IV-41 : Profils de concentration en silicium des alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% massique de silicium oxydés à 1050 °C sous air sec pendant a) 20 minutes, b) 100 heures et c) 986 heures.

IV.6.2. Détermination des coefficients de diffusion dans l'alliage

La même méthode que précédemment a été utilisée pour déterminer les coefficients d'interdiffusion. La constante de récession d'interface nécessaire pour déterminer ces coefficients d'interdiffusion a été calculée comme précédemment dans le cas des alliages contenant du silicium. Les profils de concentration en silicium ne permettent pas d'obtenir les coefficients d'interdiffusion du silicium. Le Tableau IV-14 rassemble les coefficients d'interdiffusion du chrome et du manganèse déterminés dans les quatre alliages étudiés.

Tableau IV-14 : Compilation des coefficients d'interdiffusion du chrome et du manganèse de l'alliages témoin et des alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% de silicium déterminés à partir des profils de diffusion.

Nuances	Ni-25Cr	Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si	Ni-25Cr-0,5Mn -1Si	Ni-25Cr-0,5Mn -2Si
\tilde{D}_{Cr} (cm ² /s)	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-11}$
\tilde{D}_{Mn} (cm ² /s)	/	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$8,6 \cdot 10^{-11}$

Le coefficient d'interdiffusion du chrome est assez proche dans les quatre alliages étudiés avec des valeurs comprises entre $4,6$ et $3,2 \cdot 10^{-11}$ cm²/s. Il en va de même pour le coefficient d'interdiffusion du manganèse qui est environ deux fois plus élevé que celui du chrome.

IV.7. Discussion

IV.7.1. Effet des éléments mineurs sur les cinétiques d'oxydation

Afin de discerner l'effet du manganèse et du silicium sur les vitesses d'oxydation, le Tableau IV-15 récapitule toutes les valeurs de k_p déterminées sous air sec à 1050 °C dans cette étude et la Figure IV-42 rassemble les mesures thermogravimétriques.

Tableau IV-15 : Récapitulatif des différentes valeurs de constante parabolique k_p des dix alliages étudiés.

k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	0% Mn	0,5% Mn	1% Mn	1,5% Mn
0% Si	$7,7 \cdot 10^{-12}$	$29 \cdot 10^{-12}$	$29 \cdot 10^{-12}$	$24 \cdot 10^{-12}$
0,5% Si	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	/	/
1% Si	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$7,7 \cdot 10^{-12}$	/	/
2% Si	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$9,2 \cdot 10^{-12}$	/	/

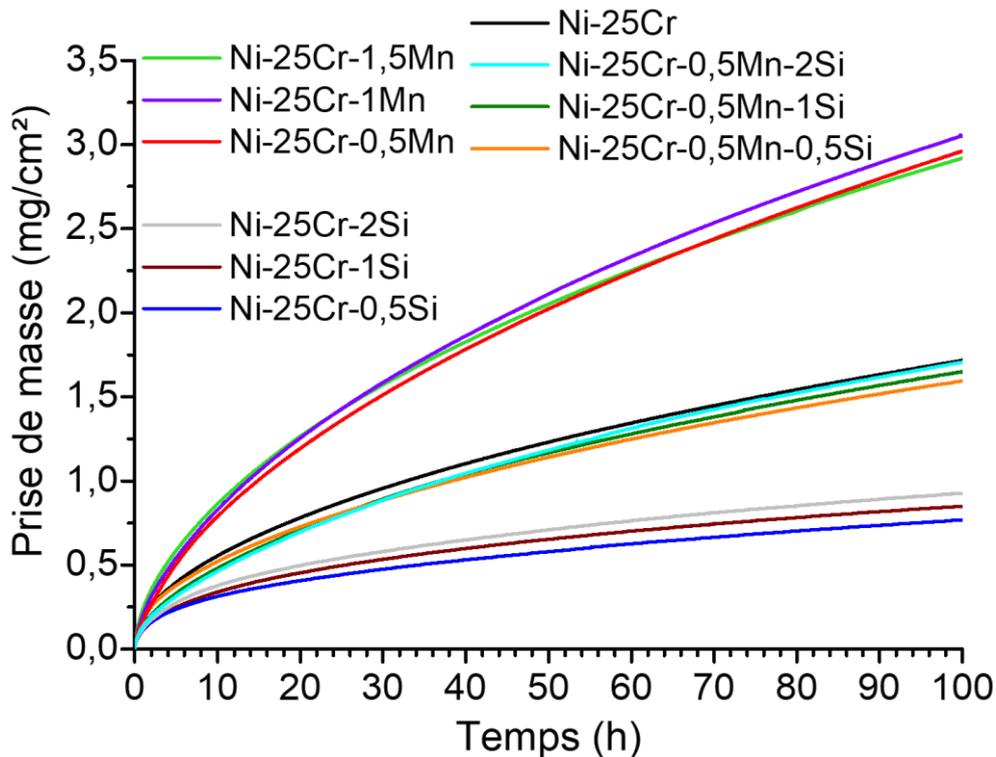


Figure IV-42 : Analyses thermogravimétriques réalisées sur les dix alliages étudiés.

Il peut en être déduit que :

- Le manganèse augmente la constante d'oxydation d'environ un facteur trois,
- Le silicium la diminue d'un facteur cinq,
- L'ajout des deux éléments mineurs simultanément conduit à une valeur de k_p similaire à celle de l'alliage Ni-25Cr.

Ces valeurs de k_p sont en assez bon accord avec celles répertoriées dans la littérature pour ces alliages chromino-formeurs. Elles sont comprises dans les limites définies par Hindam et Whittle [17], à l'exception des constantes des alliages contenant uniquement du silicium (Figure IV-43) pour lesquels les valeurs de k_p sont plus faibles et se trouvent dans la zone du graphique des alliages contenant de l'aluminium, du silicium et des éléments réactifs.

A titre indicatif, les alliages à bases de nickel chromino-formeur suivant sont utilisés pour des applications à haute température en atmosphère oxydante, l'Inconel 625¹, l'Inconel 718², HR230³ et HR120⁴. Leurs constantes paraboliques d'oxydation sous air à 1050 °C sont de

¹ Inco 625 : Ni : balance, Cr : 21,5%, Mo : 9%, Nb : 3,7%, Fe : 2,5%, Co : 0,5%, Mn : 0,3%; Si : 0,3%, Al : 0,2%

² Inco 718 : Ni : balance, Cr : 19%, Fe : 21,4%, Nb : 5%, Mo : 3%, Co : 0,5%, Al : 0,5%, Mn : 0,3%; Si : 0,3%

³ HR230 : Ni : balance, Cr : 22%, W : 14%, Co : 5%, Fe : 3%, Mo : 2%, Mn : 0,5%; Si : 0,4%, Al : 0,3%, La : 0,02%

$6,2 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [18] pour l’Inconel 625, $9,1 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [18] pour l’Inconel 718, de $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [19] pour HR230 et de $3,8 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [19] pour HR120. Ces valeurs de constantes paraboliques sont très proches de celles déterminées dans cette étude confirmant ainsi les résultats obtenus.

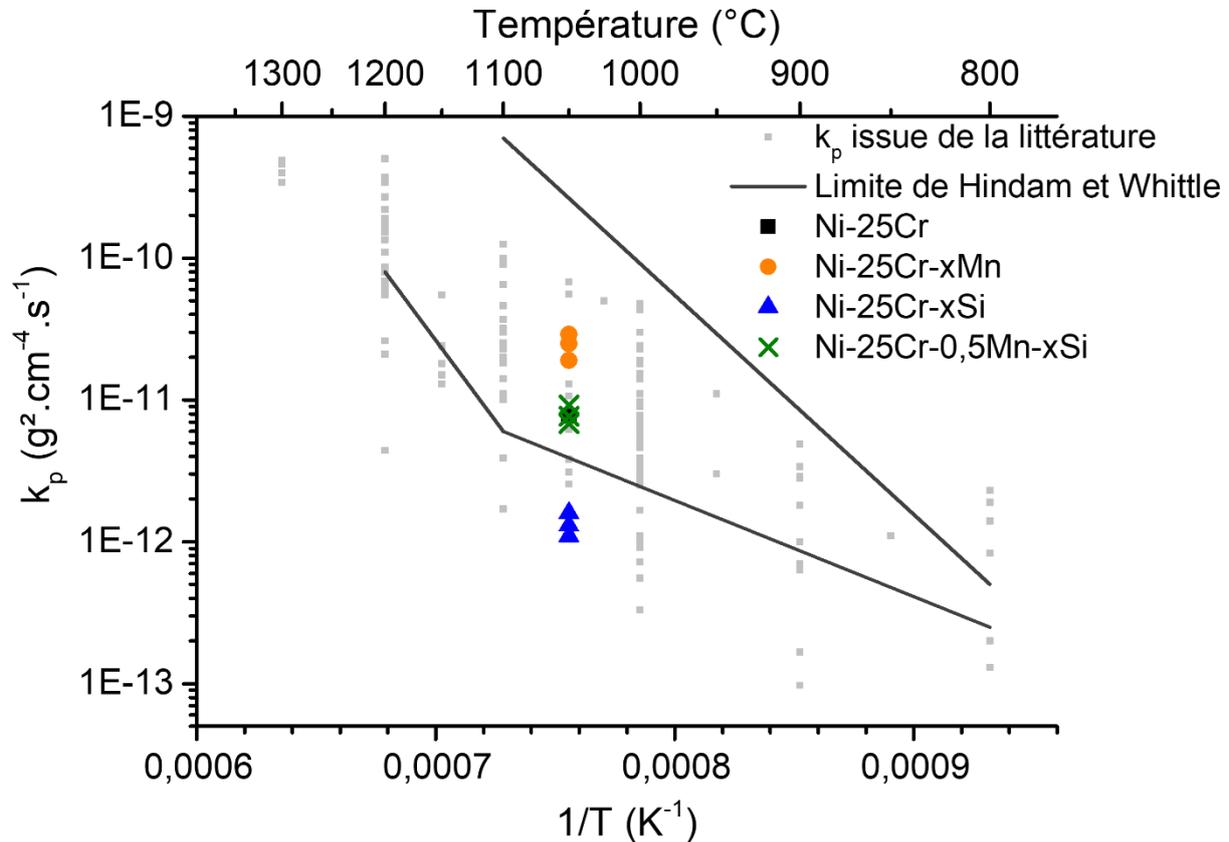


Figure IV-43 : Constantes paraboliques en fonction de l’inverse de la température, des alliages modèles de cette étude et issues de la littérature (en gris).

a. Effet du manganèse

Nous avons montré, par le biais des mesures d’épaisseurs des couches d’oxyde, que l’augmentation de la vitesse d’oxydation en présence de manganèse ne peut pas s’expliquer uniquement par la présence d’une couche supplémentaire de spinelle. L’épaisseur des couches de chromine est en effet significativement plus élevée en présence de manganèse.

La morphologie des couches de chromine est également affectée au regard des analyses EBSD des couches formées après 100 h d’oxydation sous air. En effet la microstructure

⁴ HR120 : Fe : balance, Ni : 37%, Cr : 25%, Co : 3%, Mo : 2,5%, W : 2,5%, Nb : 0,7%, Mn : 0,7%, Si : 0,6%

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

apparaît beaucoup plus fine sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn que sur l'alliage Ni-25Cr (Figure IV-4), de sorte que la densité de joints de grains, des courts-circuits potentiels de diffusion, augmente de façon considérable.

Il est en effet supposé que la croissance des couches de chromine est significativement affectée par la diffusion aux joints de grains tant la différence entre le coefficient de diffusion du chrome dans les matériaux polycristallins est importante comparativement à celui déterminé sur monocristal comme il a été montré dans le chapitre I (6 ordres de grandeurs). Il a été montré [20,21] que la taille de grains peut influencer de manière significative les cinétiques d'oxydation.

Sabioni *et al.* [21] en reprenant la loi de Hart [22] propose d'écrire le coefficient de diffusion apparent comme la somme d'une contribution des joints de grains et du volume selon l'Équation IV-19.

$$D_{app} = \alpha \times \frac{3\delta}{\Phi} \times D_{gb} + \left(1 - \frac{3\delta}{\Phi}\right) \times D_{réseau} \quad [21] \qquad \text{Équation IV-19}$$

Avec $D_{réseau}$ le coefficient de diffusion en volume, D_{gb} coefficient de diffusion dans les joints de grains, δ l'épaisseur du joint de grains, Φ diamètre des grains et α un facteur de ségrégation.

Aussi la diminution de taille de grains exprimée par le paramètre Φ peut conduire à augmenter de manière drastique le coefficient de diffusion apparent du chrome.

Si cette approche qualitative peut permettre d'expliquer à première vue les observations, il est délicat de l'utiliser pour justifier de l'augmentation des vitesses d'oxydation en présence de manganèse. En effet, une augmentation de la vitesse d'oxydation peut également provoquer la diminution de la taille des grains observées.

Lors de l'édification d'une couche d'oxyde, il y a compétition entre la formation de nouveaux grains d'oxyde et la croissance des grains déjà existant et c'est cette compétition qui dicte la taille des grains dans la couche d'oxyde. Nos observations EBSD ont mis en évidence la présence d'un gradient linéaire de taille de grains dans les couches d'oxyde étudiées. Il est raisonnable de faire l'hypothèse que ce gradient de taille de grains traduit la diminution du flux de chrome passant au travers de la chromine avec le temps formant ainsi des grains de plus en plus gros. Une diminution de ce flux provoquerait donc une augmentation de la taille de grains.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Dans notre cas ce gradient de taille de grain semble linéaire, et la détermination des k_p locaux a montré que les constantes cinétiques évoluent peu avec le temps. Ces deux résultats sont en accord avec ce que Bataillou *et al.* [23] ont montré. En effet, ces auteurs ont récemment repris les travaux passés [22,24] sur ce problème de diffusion aux joints de grains et ont mis en évidence que la présence d'un gradient de taille de grains dans la couche d'oxyde ne conduit pas à une variation de la constante parabolique en fonction du temps. Dans cet article, les auteurs adaptent le modèle numérique EKINOX [11,25,26] pour tenir compte de la croissance des grains et d'un gradient de taille de grains à travers la chromine pour un alliage modèle Ni-30Cr très voisin de ceux étudiés dans le présent travail. Les calculs menés avec EKINOX conduisent à une évolution de k_p locaux significative lorsqu'une évolution parabolique de la taille des grains (croissance aux temps courts) est prise en compte mais pas lorsqu'il existe un gradient de taille de grains à travers la couche.

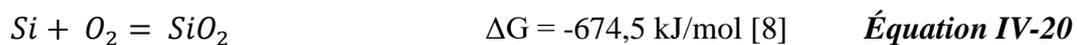
Le dopage de la couche de chromine comme l'équilibre imposé par le spinelle à l'interface chromine-spinelle peuvent aussi être responsable du changement de vitesse de croissance de la couche de chromine. En effet, la modification des concentrations de défauts à travers la couche de chromine que ce soit aux joints de grains ou à travers les grains peut conduire à augmenter significativement les cinétiques. Ces deux derniers points seront abordés plus en détail au chapitre V.

b. Effet du silicium

L'absence de plot de silice sur l'alliage Ni-25Cr-0,5Si suggère que 0,5% massique de silicium ne suffisent pas pour former de la silice. Ce phénomène pourrait être expliqué par une activité en silicium dans l'alliage trop faible ne permettant pas l'oxydation du silicium présent dans l'alliage. Les activités en silicium calculées par le logiciel Thermocalc dans les trois alliages Ni-25Cr-0,5Si, 1Si et 2Si sont respectivement égales à $2,6 \cdot 10^{-10}$; $9,8 \cdot 10^{-10}$ et $6,8 \cdot 10^{-9}$.

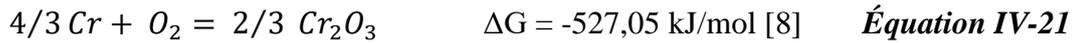
Ces très faibles activités peuvent être utilisées pour calculer la pression partielle d'équilibre à l'interface métal/oxyde dans le cas de la formation de la silice (sur la base des enthalpies libres des espèces thermodynamiquement stables à 1050 °C ; dans le cas de SiO₂, il s'agit de la tridymite).

Le Tableau IV-16 présente ces résultats.



Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)



Ces valeurs sont comparées à celles fixées par l'équilibre Cr/Cr₂O₃. Avec les activités calculées avec Thermocalc, la pression partielle à l'équilibre NiCrSi/SiO₂ est plus élevée pour les trois alliages que celle imposée par l'équilibre NiCrSi/Cr₂O₃. Aussi pour aucun de ces alliages la silice ne serait privilégiée à l'interface métal/oxyde. La silice étant observée expérimentalement, il est probable que les activités déduites de Thermocalc soient erronées.

Tableau IV-16 : Pressions d'équilibre à l'interface métal/oxyde associé à la formation de chromine et de silice sur les trois alliages contenant du silicium

Pressions partielles d'équilibre (atm)	Ni-25Cr-0,5Si	Ni-25Cr-1Si	Ni-25Cr-2Si
Cr ₂ O ₃	4,6.10 ⁻²¹	4,3.10 ⁻²¹	3,8.10 ⁻²¹
SiO ₂	9.10 ⁻¹⁸	2,4.10 ⁻¹⁸	3,5.10 ⁻¹⁹

Pour expliquer la diminution des vitesses d'oxydation lorsque l'alliage contient du silicium, il est généralement avancé dans la littérature [27] que la formation d'un liseré plus ou moins continue de silice sert de barrière de diffusion. Cette hypothèse est cohérente avec l'évolution du k_p local en fonction du temps des alliages étudiés contenant du silicium. En effet les valeurs de k_p local diminuent légèrement avec le temps d'oxydation, ce qui peut traduire une augmentation de la quantité de silice au cours du temps ralentissant progressivement la vitesse d'oxydation de l'alliage.

Néanmoins, si l'observation des couches d'oxyde au MEB a mis en évidence la présence d'îlots voire d'une couche continue de silice sur les alliages contenant 1 et 2% de silice, l'alliage contenant 0,5% massique de silicium ne forme pas ces îlots. En revanche, les analyses réalisées au MET ont permis de mettre en évidence la présence de silice au niveau de certains joints de grains de la chromine à proximité de l'interface métal/oxyde. Comme les vitesses d'oxydation des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium sont similaires, il peut être avancé que la réduction de la cinétique d'oxydation repose davantage sur le blocage de la diffusion aux joints de grains de la chromine. A l'image de ce qui a pu être observé pour les éléments réactifs (Y, La, etc.) [28], la silice ségrégeant aux joints de grains de la chromine pourrait modifier le facteur α de l'Équation IV-19, diminuant ainsi le coefficient de diffusion apparent et la contribution des joints de grains à la diffusion du chrome dans la

chromine. La ségrégation de la silice aux joints de grain de la chromine a déjà été observée par Nguyen *et al.* [29] lors de l'oxydation d'un alliage Fe-20Cr-0,5Si pendant 240 h à 818 °C sous Ar-20% CO₂ comme l'illustre les résultats de sonde atomique tomographique présenté sur la Figure IV-44.

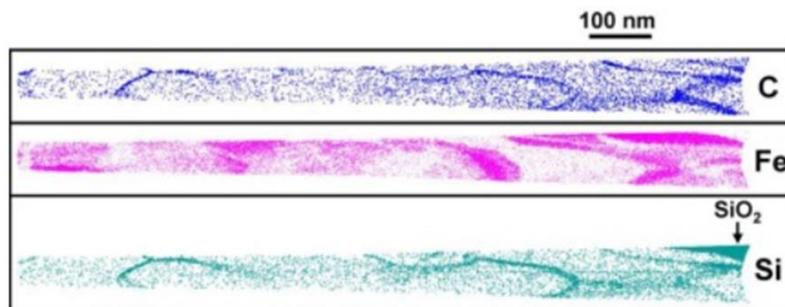


Figure IV-44 : Observation par sonde atomique tomographique réalisée sur la couche d'oxyde proche de l'interface Cr₂O₃-SiO₂ d'un alliage Fe-20Cr-0,5Si oxydé 240 h à 818 °C sous Ar-20CO₂ [29].

Quant à la nature de la silice formée, les clichés de diffraction électronique réalisés sur l'échantillon de Ni-25Cr-1Si oxydé 6 h à 1050 °C mettent en évidence la présence d'une silice amorphe. Ce résultat est en opposition avec les analyses de diffraction des rayons réalisées sur les échantillons contenant 1 et 2% de silicium oxydés 100 h à 1050 °C. En effet dans ce cas, des pics de la cristobalite basse température sont observés. Ces essais ont été réalisés avec une montée (20 °/min) et une descente (5 °/min) en température similaire, la cristallisation de la silice ne peut donc pas être expliquée par la différence de vitesse de refroidissement. Ils se pourraient donc que la silice formée soit au départ amorphe comme le montre Ahmad *et al.* [30] après quelques minutes d'oxydation sur un alliage Ni-22Cr-1,3Si, la formation de la silice amorphe étant cinétiquement plus rapide. Puis, comme la silice ainsi formée est moins stable thermodynamiquement que la silice cristallisée, celle-ci cristalliserait au cours du palier isotherme.

Cette proposition corroborerait les résultats des analyses par diffraction des rayons X de cette étude et les observations de Douglass et Armijo [31] après 1 semaine d'oxydation sous air sur un alliage Ni-20Cr. Toutefois la diffraction des rayons X est une méthode globale et il est aussi possible que les deux formes, amorphe et cristobalite basse température, coexistent à la surface d'un même échantillon comme Zamoum *et al.* ont pu l'observer [5].

IV.7.2. La diffusion des éléments dans les alliages modèles étudiés

Les Tableau IV-7 et Tableau IV-8 rassemblent les coefficients d'interdiffusion du chrome et du manganèse dans les dix alliages modèles étudiés.

Tableau IV-17 : Récapitulatif des coefficients d'interdiffusion du chrome dans les alliages modèles étudiés

\tilde{D}_{Cr} (cm ² /s)	0% Mn	0,5% Mn	1% Mn	1,5% Mn
0% Si	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
0,5% Si	$4,4 \cdot 10^{-11}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	/	/
1% Si	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	/	/
2% Si	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-11}$	/	/

Tableau IV-18 : Récapitulatif des coefficients d'interdiffusion du manganèse dans les alliages modèles étudiés

\tilde{D}_{Mn} (cm ² /s)	0% Mn	0,5% Mn	1% Mn	1,5% Mn
0,5% Si	/	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$7,7 \cdot 10^{-11}$	$7,4 \cdot 10^{-11}$
0,5% Si	/	$6,5 \cdot 10^{-11}$	/	/
1% Si	/	$8,1 \cdot 10^{-11}$	/	/
2% Si	/	$8,6 \cdot 10^{-11}$	/	/

Les coefficients de diffusion du chrome dans les dix alliages modèles sont très proches de $3,45 \cdot 10^{-11}$ cm².s⁻¹, le coefficient d'interdiffusion du chrome estimé à partir des différentes valeurs issues de la littérature à 1050 °C (chapitre 1). Les éléments mineurs présents dans l'alliage ne semblent donc pas modifier la diffusion du chrome dans ces derniers. Ce résultat s'il s'appuie sur un nombre important de données expérimentales n'était pas attendu. En effet, Li et Gleeson [32] mentionnent une augmentation du coefficient de diffusion du chrome d'un facteur 2 à 1000 °C dans un alliage Ni-28Cr lorsque ce dernier contient 2,7% de silicium. La différence entre ces résultats et ceux de cette étude peut être due à l'utilisation d'une méthode différente pour obtenir le coefficient de diffusion, ces auteurs s'appuyant sur la méthode de Boltzmann-Matano.

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Le manganèse possède un coefficient d'interdiffusion environ deux fois supérieur à celui du chrome dans ces alliages. Le coefficient d'interdiffusion du manganèse dans du nickel pur est de l'ordre de $3,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [33], cette valeur est plus faible que celle obtenue dans cette étude. Cette différence peut potentiellement être due à la présence du chrome.

Le coefficient de diffusion du silicium à partir des profils expérimentaux collectés n'a pas été déterminé dans cette étude. Les profils mesurés ont montré de fortes disparités : ceux contenant 0,5% massique de silicium conduisent à un enrichissement en silicium dans la zone affectée par la diffusion. Cet effet peut être dû à une variation de l'activité en silicium induit par la variation de la concentration en chrome, comme observé par le passé par Darken [34] sur la diffusion du carbone en présence de silicium lors de l'étude de couples de diffusion à partir d'alliages Fe-31Cr-3,8Si-0,48C et Fe-31Cr-0,44C.

Pour vérifier si le silicium se comporte de la même manière en présence de chrome, le logiciel Dictra a été utilisé. Il permet de simuler le résultat d'un couple de diffusion entre un alliage Ni-25Cr-0,5Si et un alliage Ni-0,5Si. La Figure IV-45 présente le résultat de cette simulation pour un temps de traitement de 100 h à 1050 °C (avec les bases de donnée TCNi8 et MOBNi4). On peut donc en conclure que la diminution de la concentration en chrome diminue significativement l'activité en silicium ; ce qui a pour effet de créer un flux de silicium vers l'interface métal-oxyde.

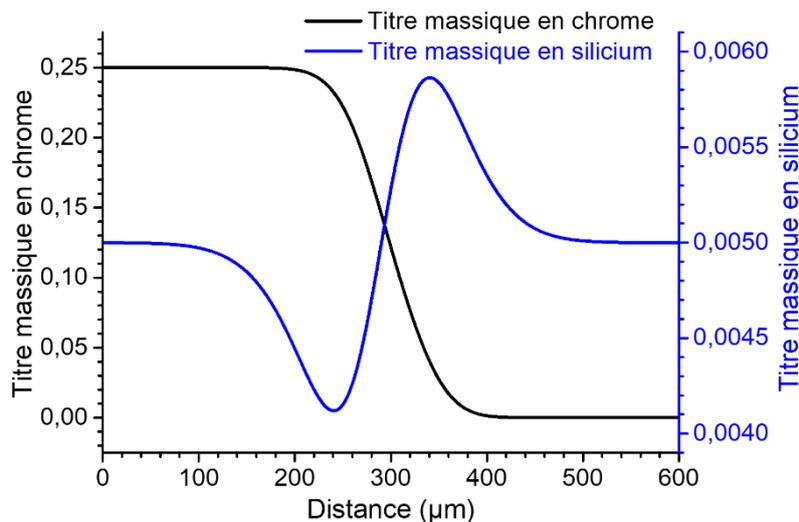


Figure IV-45 : Profils de concentration en chrome et en silicium simulés par Dictra d'un couple de diffusion Ni-25Cr-0,5Si/Ni-0,5Si après 100 h de traitement à 1050 °C.

IV.7.3. Comparaison de la résistance à l'oxydation

Il n'a pas été possible d'évaluer au cours de cette étude une valeur moyenne d'écaillage par cycle et donc d'obtenir une carte de performance, comme proposé par de Poquillon et Monceau avec le modèle $p-k_p$ [35] sur la base d'essais d'oxydation cyclique.

Aussi, pour comparer la tenue à l'oxydation des alliages modèles étudiés, nous avons opté pour représenter l'écaillage évalué par thermogravimétrie en fonction de la constante parabolique d'oxydation k_p pour réaliser cette carte de performance (Figure IV-46). Les alliages situés en bas à gauche sont les alliages les plus résistants à l'oxydation.

Ainsi pour construire ce graphique, seules les données obtenues à partir des essais thermogravimétriques sont utilisées. Ce qui permet la comparaison des différents alliages avec peu d'essais d'oxydation. Cette carte de performance permet de mettre en évidence un effet de synergie entre le silicium et le manganèse, en effet la desquamation des alliages contenant du silicium et du manganèse est plus importante que celle des alliages contenant ces éléments mineurs séparément.

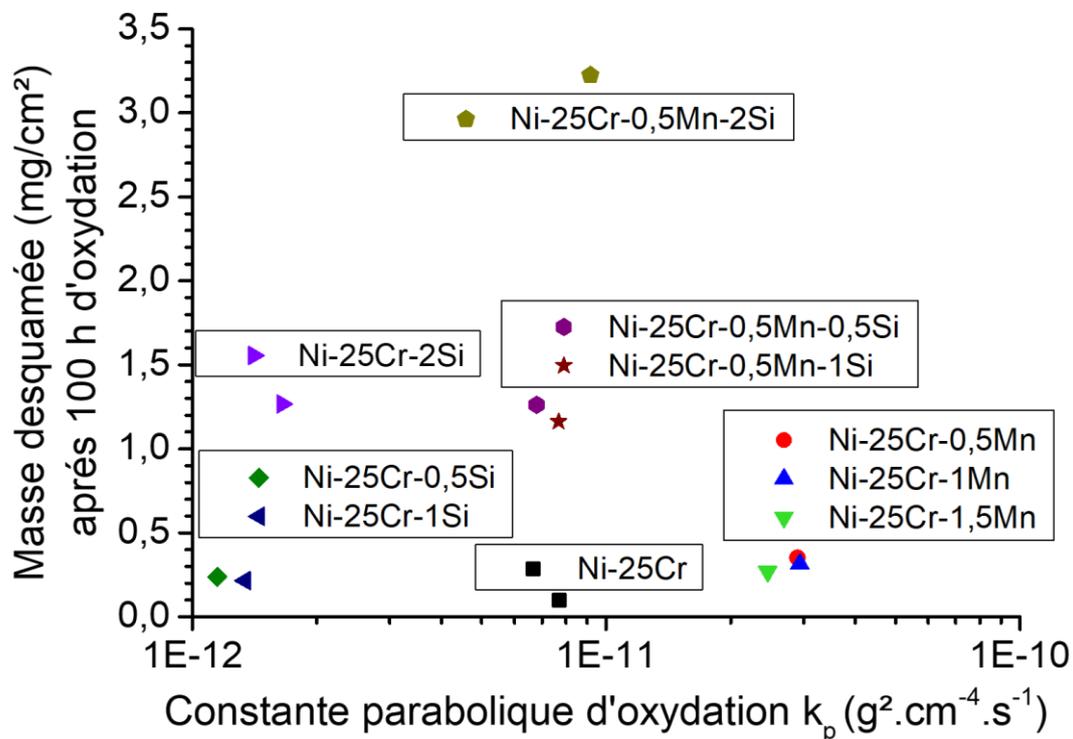


Figure IV-46 : Représentation de la masse desquamée après 100 h d'oxydation en fonction de la constante parabolique d'oxydation

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles

Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

Les essais en condition d'oxydation cyclique ont aussi permis de comparer la résistance à l'oxydation de ces différents alliages. La présence de manganèse entraînant une augmentation de la vitesse d'oxydation, les alliages contenant du manganèse ont la plus faible tenue en condition cyclique. Pour les alliages contenant uniquement le silicium, une perte de masse très faible et linéaire est observée mais après 700 cycles aucune évolution catastrophique n'a été relevée. Aussi, l'ajout de silicium augmente considérablement la tenue à l'oxydation dans ces conditions d'essai. Cette meilleure tenue à l'oxydation cyclique est probablement due d'une part à la faible vitesse d'oxydation de ces alliages et d'autre part à la possible présence de silice à l'interface. L'effet bénéfique de la présence de silicium dans l'alliage a déjà été mis en évidence par Yun *et al.* [36] sur des alliages Ni-22Cr-14W-2Mo à 1150 °C sous air.

Pour ce qui est des alliages contenant du manganèse et du silicium, au vue de la carte de performance (Figure IV-46), ces alliages s'écaillent de manière importante. Avec des vitesses d'oxydation quasi similaires à celles de l'alliage témoin, ils devraient résister moins longtemps en condition d'oxydation cyclique. Expérimentalement, ce n'est pas ce qui a été observé puisque la perte masse linéaire de l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si n'apparaît qu'à partir de 700 cycles, voire au-delà de 800 cycles pour les alliages contenant du manganèse et 1 à 2% de silicium. La présence de silicium apparaît donc capitale pour améliorer la tenue à l'oxydation à la fois en conditions isotherme et cyclique.

IV.8. Conclusions

Les différents résultats de cette étude mettent en avant l'effet des éléments mineurs (Mn et Si) sur le comportement en oxydation des alliages modèles. En effet l'ajout de manganèse à un alliage modèle Ni-25Cr conduit à :

- ❖ Une augmentation de la vitesse d'oxydation,
- ❖ Une augmentation de l'écaillage de la couche d'oxyde après 100 h d'oxydation,
- ❖ Une moins bonne résistance en condition d'oxydation cyclique,
- ❖ Une diminution de la taille des grains de chromine.

L'ajout de silicium quant à lui entraîne :

Chapitre IV : Comportement en oxydation à 1050 °C des alliages modèles Ni-25Cr-xMn-ySi (x variant de 0 à 1,5% et y de 0 à 2% massique)

- ❖ Une diminution de la vitesse d'oxydation,
- ❖ Une augmentation de l'écaillage de la couche d'oxyde après 100 h d'oxydation,
- ❖ Une bien meilleure résistance en condition d'oxydation cyclique.

La présence de 0,5% de manganèse et du silicium de 0,5 à 2% conduit à des constantes paraboliques proches de celles de l'alliage témoin Ni-25Cr. Néanmoins le comportement en oxydation cyclique est excellent comparativement à celui de l'alliage modèle.

La diffusion dans l'alliage ne semble pas affectée par la présence de ces éléments mineurs, les coefficients d'interdiffusion du chrome sont assez similaires quelle que soit la composition. Le coefficient d'interdiffusion du manganèse s'avère être environ deux fois plus élevé que celui du chrome.

Références :

- [1] Holcomb, G.R., and Alman, D.E. (2006). The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni–Cr alloys. *Scripta Materialia* 54, 1821–1825.
- [2] Monceau, D., and Pieraggi, B. (1998). Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. *Oxidation of Metals* 50, 477–493.
- [3] Lillerud, K.P., Kofstad, P. (1980) On High Temperature Oxidation of Chromium, I. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800°-1100°C. *Journal of The Electrochemical Society* 127, 2397–2409.
- [4] Tedmon, C.S. (1966). The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* 113, 766.
- [5] Zamoum, F., Benlaharche, T., David, N., Podor, R., and Vilasi, M. (2008). Kinetics of high temperature oxidation of (Nb,Co,Cr)₇Si₆ and (Nb,Co,Cr)₈Si₇ silicide compounds. *Intermetallics* 16, 498–507.
- [6] Buscail, H., Rolland, R., Issartel, C., Riffard, F., Rabaste, F., and Perrier, S. (2012). Influence of Water Vapour on a Nickel-Based Alloy Oxidation. *Defect and Diffusion Forum* 323–325, 309–314.
- [7] Hänsel, M., Quadackers, W.J., and Young, D.J. (2003). Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure. *Oxidation of Metals* 59, 285–301.
- [8] Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I. H., Kang, Y. B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P. and Van Ende, M-A. *FactSage Thermochemical Software and Databases - 2010 - 2016*, Calphad, vol. 54, pp 35-53, 2016 <www.factsage.com>
- [9] <http://www.chem.msu.su/Zn/Cr/print-CrO2%28OH%292.html>
- [10] Shida, Y., Wood, G.C., Stott, F.H., Whittle, D.P., and Bastow, B.D. (1981). Intergranular oxidation and internal void formation in Ni-40% Cr alloys. *Corrosion Science* 21, 581–597.
- [11] Desgranges, C., Lequien, F., Aublant, E., Nastar, M., and Monceau, D. (2013). Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni–Cr Alloys. *Oxidation of Metals* 79, 93–105.
- [12] Schmucker, E., Petitjean, C., Martinelli, L., Panteix, P.-J., Lagha, B., and Vilasi, M. (2016). Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys. *Corrosion Science* 111, 467–473.
- [13] Kirkendall E.O. (1942). Diffusion in zinc in alpha brass, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 147, 104-109.
- [14] Růžičková, J., and Million, B. (1981). Self-diffusion of the components in the F.C.C. phase of binary solid solutions of the Fe-Ni-Cr system. *Materials Science and Engineering* 50, 59–64.
- [15] Wagner, C. (1952). Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* 99, 369.
- [16] Whittle, D.P., Evans, D.J., Scully, D.B., and Wood, G.C. (1967). Compositional changes in the underlying alloy during the protective oxidation of alloys. *Acta Metallurgica* 15, 1421–1430.

- [17] Hindam, H., and Whittle, D.P. (1982). Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxidation of Metals* 18, 245–284.
- [18] England, D.M. (1999). Oxidation Kinetics of Some Nickel-Based Superalloy Foils and Electronic Resistance of the Oxide Scale Formed in Air Part I. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 3196.
- [19] Ledoux X., Thèse, Université de Lorraine (2012).
- [20] Tsai, S.C, Huntz, A.M and Dolin, C. (1996) Growth mechanism of Cr₂O₃ scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium, *Materials Science and Engineering: A*, Issue 1, 6-13.
- [21] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Souza, J.N.V., Martins, M.D., and Jomard, F. (2008). Diffusion of nickel in single- and polycrystalline Cr₂O₃. *Philosophical Magazine* 88, 391–405.
- [22] Hart, E.W. (1957). On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metallurgica* 5, 597.
- [23] Bataillou, L., Desgranges, C., Martinelli, L. and Monceau, D. (2018). Modelling of the effect of grain boundary diffusion on the oxidation of Ni-Cr alloys at high temperature. *Corrosion Science* 136, 148-160.
- [24] Perrow, J.M., Schmeltzer, W.W. Embury, J.D. (1968). The role of structural defects in the growth of nickel oxide films, *Acta Metallurgica* 16, 1209-1218
- [25] Desgranges, C., Bertrand, N., Abbas, K., Monceau, D., Poquillon, D., et al., Steinmetz, P. (Ed.), (2004). High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Part 1 and 2, Proceedings, Trans Tech Publications Ltd, 481–488, 461–464.
- [26] Bertrand, N., Desgranges, C., Nastar, M., Girardin, G., Poquillon, D., Steinmetz, P., Wright, I.G., Galerie, A., Monceau, D., Mathieu, S. (Eds.), (2008). High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Parts 1 and 2, Trans Tech Publications Ltd, 463–472, 595–598.
- [27] Mikkelsen, L., Linderoth, S., and Bilde-Sørensen, J.B. (2004). The Effect of Silicon Addition on the High Temperature Oxidation of a Fe-Cr Alloy. *Materials Science Forum* 461–464, 117–122.
- [28] Chevalier, S. (2014). What did we learn on the reactive element effect in chromia scale since Pfeil's patent?: What did we learn on the reactive element effect. *Materials and Corrosion* 65, 109–115.
- [29] Nguyen, T.D., La Fontaine, A., Yang, L., Cairney, J.M., Zhang, J., and Young, D.J. (2018). Atom probe study of impurity segregation at grain boundaries in chromia scales grown in CO₂ gas. *Corrosion Science* 132, 125–135.
- [30] Ahmad, B., and Fox, P. (1999). STEM Analysis of the Transient Oxidation of a Ni-20Cr Alloy at High Temperature. *Oxidation of Metals* 52, 113–138.
- [31] Douglass, D.L., and Armijo, J.S. (1969). The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr. *Oxidation of Metals* 2, 207–231.
- [32] Li, B., and Gleeson, B. (2006). Effects of Silicon on the Oxidation Behavior of Ni-Base Chromia-Forming Alloys. *Oxidation of Metals* 65, 101–122.
- [33] Jung, S.B., Minamino, Y., and Yamane, T. (1999). Diffusion of manganese in Ni and Ni₃Al. *Journal of materials science letters* 18, 1063-1066

[34] Darken, L.S. (1949). Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 180, 430–438.

[35] Poquillon, D., and Monceau, D. (2003). Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data. *Oxidation of Metals* 59, 409–431.

[36] Yun, D.W., Seo, S.M., Jeong, H.W., and Yoo, Y.S. (2014). The effects of the minor alloying elements Al, Si and Mn on the cyclic oxidation of Ni–Cr–W–Mo alloys. *Corrosion Science* 83, 176–188.

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium..... 198

V.1. Nature de la semi-conductivité des couches d'oxydes formées à la surface des alliages Ni-25Cr-xMn-ySi	198
V.1.1. Caractérisation des alliages avant essais par diffraction X	198
V.1.2. Caractérisation photoélectrochimique de l'alliage Ni-25Cr.....	199
V.1.3. Caractérisation photoélectrochimique des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium	203
V.1.4. Caractérisation photoélectrochimique des alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse	206
V.1.5. Caractérisation photoélectrochimique du spinelle au manganèse	208
V.1.6. Les alliages contenant du manganèse et du silicium	211
V.2. Sens de croissance des couches d'oxydes	213
V.2.1. Résultats des essais de marquage à l'or.....	213
V.2.2. Marquage « interne ».....	216
V.3. Discussion	217
V.3.1. Sens de croissanc	217
I.1.1. Mesures photoélectrochimiques.....	220
V.3.2. Dopage des couches d'oxydes.....	221
V.3.3. Mécanismes d'oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn-ySi	224
a. Mécanisme d'oxydation du chrome pur	224
b. Mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr.....	224
c. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xSi	226
d. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xMn.....	227
d. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-0,5Mn-xSi	230

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes d'oxydation des différents alliages étudiés. Pour appuyer les mécanismes proposés, la nature des défauts ponctuels majoritaires présents dans les différentes couches d'oxyde formées a été déterminée à la lumière du type de semi-conductivité de la couche d'oxyde et de son sens de croissance (cf. Chapitre I.2.3.a). La photoélectrochimie est mise en œuvre pour obtenir le type de semi-conductivité de la couche d'oxyde. Le marquage inerte de l'interface métal/oxyde et un marquage interne à la couche d'oxyde ont été utilisés pour déterminer le sens de croissance.

V.1. Nature de la semi-conductivité des couches d'oxydes formées à la surface des alliages Ni-25Cr-xMn-ySi

Pour obtenir une réponse photoélectrochimique des couches d'oxydes, celles-ci ne doivent pas être trop résistives et doivent donc être d'épaisseur assez fine, typiquement de l'ordre du micromètre. Pour cette étude, les échantillons ont été oxydés 5 min à 1050 °C sous air ou sous air + 7,3% de vapeur d'eau.

V.1.1. Caractérisation des alliages avant essais par diffraction X

La Figure V-1 présente les clichés de diffraction en incidence rasante de la surface des alliages Ni-25Cr, Ni-25Cr-1Si et Ni-25Cr-1Mn oxydés pendant 5 min sous air sec à 1050 °C.

L'oxydation de ces alliages conduit principalement à la formation d'oxyde de chrome Cr₂O₃ (R $\bar{3}$ ch). Dans le cas des alliages contenant du silicium (Figure V-1 b), le pic caractéristique de la cristobalite n'est pas observé après 5 min d'oxydation. De la silice amorphe peut éventuellement être présente.

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Après 5 minutes d'oxydation sous air sec à 1050 °C, la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage Ni-25Cr-1Mn est composée de chromine ($R\bar{3}ch$) et de spinelle ($Fd\bar{3}m$). Comme observé dans les chapitres précédents (Chapitre III), l'ajout de manganèse à un alliage modèle Ni-25Cr conduit à la formation du spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ dans les premiers instants d'oxydation.

L'oxydation d'un alliage contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% conduit à la formation de chromine et de spinelle comme le montre le diffractogramme de la Figure V-1 d).

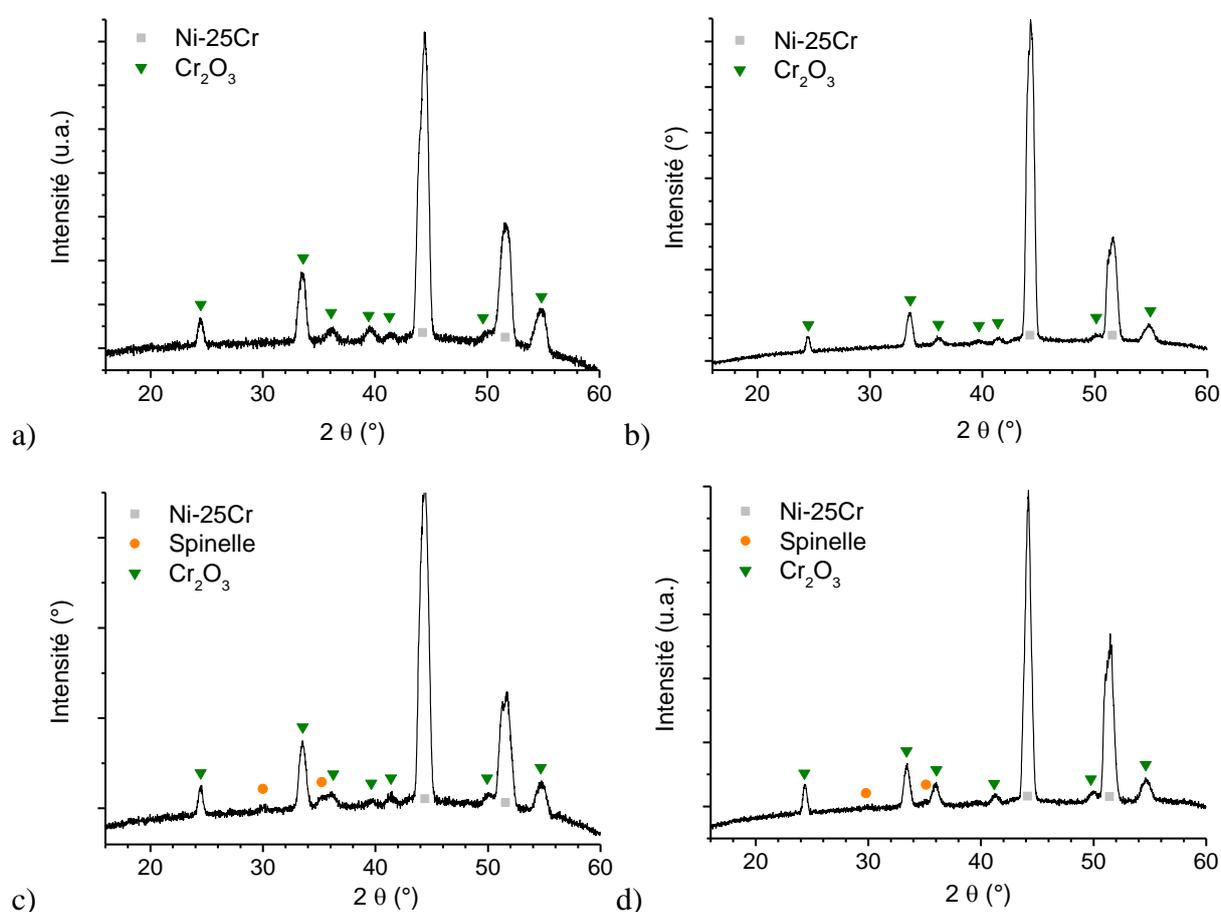


Figure V-1 : Diffractogrammes de rayons X obtenus en incidence rasante sur les échantillons a) Ni-25Cr ; b) Ni-25Cr-1Si ; c) Ni-25Cr-1Mn et d) Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si oxydés 5 minutes sous air sec à 1050 °C.

V.1.2. Caractérisation photoélectrochimique de l'alliage Ni-25Cr

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

La réponse photoélectrochimique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage témoin (Ni-25Cr) oxydé 5 min sous air est présentée sur la Figure V-2. Sur cette figure sont également reportées d'une part l'évolution de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse incidente et d'autre part l'évolution du photocourant en fonction du potentiel appliqué lorsque l'échantillon est illuminé par un faisceau d'énergie 3,092 eV et 4,509 eV.

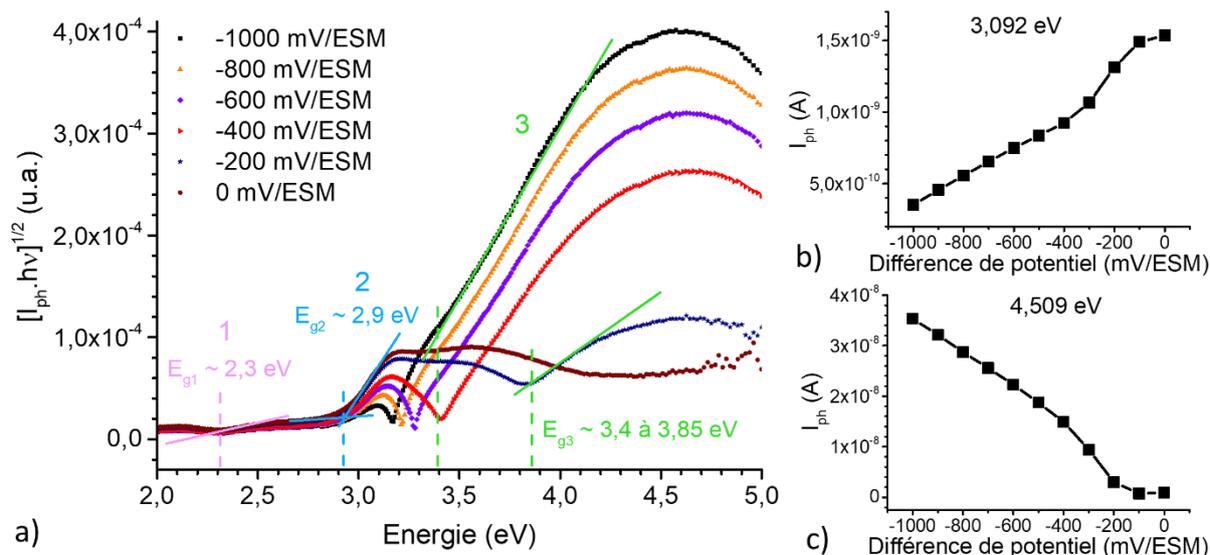


Figure V-2 : a) Représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr oxydé 5 min sous air ; Evolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel appliqué b) à 3,092 eV et c) à 4,509 eV.

Sur la représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse (Figure V-2 a)), trois contributions sont observées. La première, de faible intensité en comparaison des deux autres, possède une largeur de bande interdite d'environ 2,3 eV, la deuxième aux alentours de 2,9 eV et la troisième contribution possède une largeur de bande interdite située entre 3,4 et 3,85 eV (selon la différence de potentiel appliquée).

L'évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel permet de déterminer le type de semi-conductivité associé à la contribution observée. Pour ce faire, une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la largeur du gap est appliquée de façon à déduire le type de semi-conductivité de cette contribution. La Figure V-2 b) présente l'évolution du

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée pour une énergie lumineuse de 3,092 eV (au-dessus de 2,9 eV) pour la deuxième contribution, le photocourant augmente avec l'augmentation de la différence de potentiel appliquée. Cette contribution est donc de type n.

Pour la troisième contribution, l'évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée à une énergie de 4,509 eV (Figure V-2 c)) montre que cette contribution est de type p. En effet, le photocourant diminue avec l'augmentation de la différence de potentiel appliquée.

Le type de semi-conductivité de la première contribution a été déterminé, celle-ci se révèle également de type n.

L'étude de l'évolution de l'angle du déphasage du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse (Figure V-3) permet de confirmer le changement de type de semi-conductivité en fonction de l'énergie lumineuse utilisée. Cette courbe montre l'existence d'un déphasage proche de 90° à 3,5 eV, signe d'un changement de type de semi-conductivité pour une différence de potentiel de -400 mV par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM). Dans le cas présent, ce déphasage correspond au changement de type de semi-conductivité de n à p lors de l'apparition de la troisième contribution.

A l'opposé, aucun déphasage n'est observé pour une différence de potentiel de 0 mV/ESM. Cette absence de déphasage est due à la forte polarisation de l'échantillon qui « éteint » la contribution p. En effet sur la représentation (Figure V-2 c)) du photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée à 4,509 eV (pour la contribution de type p), il est possible d'observer le potentiel de bande plate, de la contribution p, situé entre -200 et -100 mV/ESM.

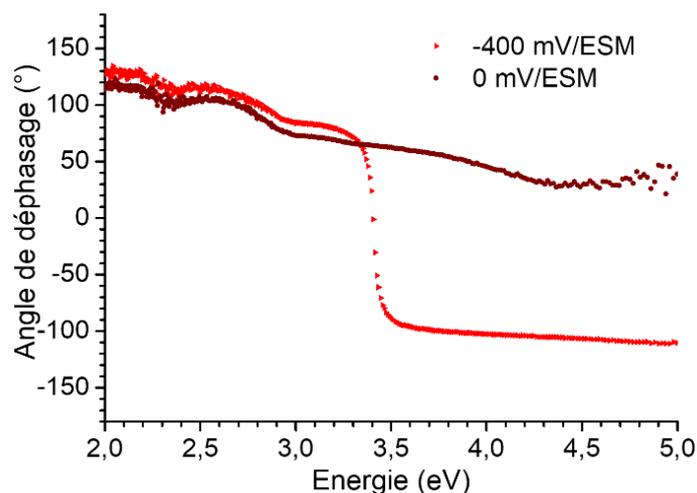


Figure V-3 : Suivi de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux enregistré aux différences de potentiel de -400 mV/ESM et de 0 mV/ESM pour un échantillon de Ni-25Cr oxydé 5 min sous air.

L'observation des deux contributions n et p est caractéristique d'un oxyde de chrome se formant sous forte pression partielle de dioxygène, que ce soit à la surface du chrome pur [1] ou sur un alliage Ni-Cr [2]. La seconde contribution dont le gap est d'environ 2,9 eV correspond à l'oxyde de chrome de type n présent proche de l'interface métal/oxyde [1], tandis que la contribution entre 3,4 et 3,85 eV correspond à l'oxyde de chrome de type p [3], localisé dans la partie externe de la couche d'oxyde comme l'a montré précédemment Parsa en éliminant cette zone par le biais d'un polissage léger. La première contribution de type n à 2,3 eV pourrait être attribuée à la présence d'hydroxydes tel que $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avec un gap de 2,25 eV [4] ou de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dont le gap est estimé à 2,45 eV [5].

La couche d'oxyde formée sur l'alliage témoin après 5 min d'oxydation sous air + 7,3% de vapeur d'eau possède les mêmes caractéristiques que celles des couches formées sous air sec comme le montre la Figure V-4. La transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse (Figure V-4 a)) met en évidence la présence des trois contributions. A l'énergie de 3,155 eV (Figure V-4 b)), le photocourant augmente en fonction de la différence de potentiel appliquée, la deuxième contribution avec un gap d'environ 2,95 eV est donc de type n. La troisième contribution avec un gap compris entre 3,3 et 3,7 eV est de type p puisque le photocourant diminue lorsque la différence de potentiel augmente (Figure V-4 c)) à une énergie de 4,105 eV. Pour ce qui est de la première contribution, celle-ci est de type n comme précédemment. L'angle de déphasage du photocourant montre un déphasage dû

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

au changement de type de semi-conductivité n vers p lors de l'augmentation de l'énergie lumineuse comme après une oxydation sous air sec. Les contributions sont donc parfaitement identiques à celles observées après oxydation sous air sec.

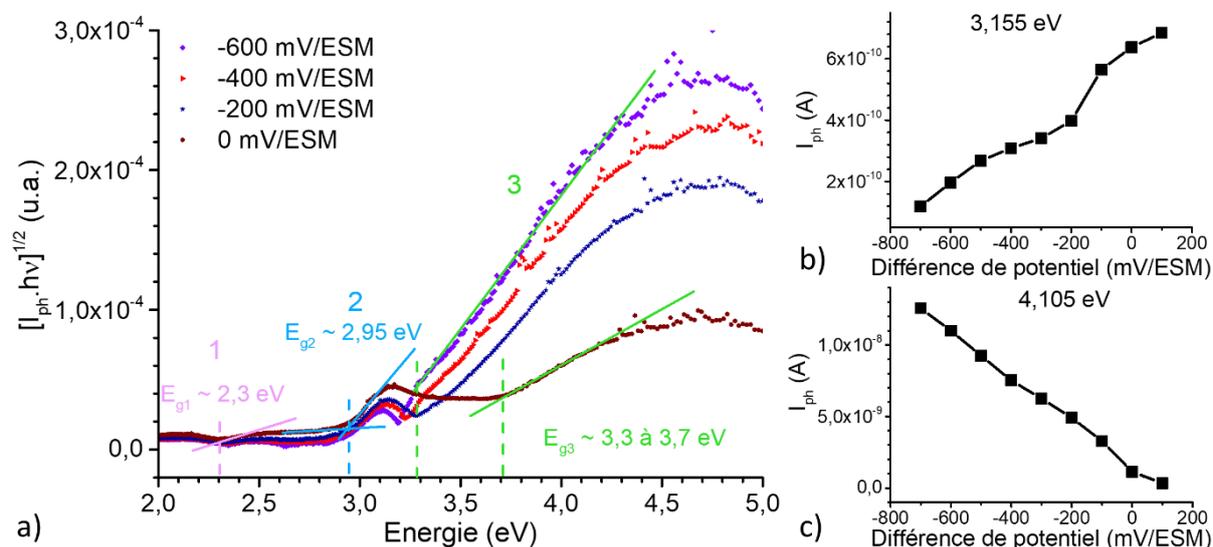


Figure V-4 : a) Représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr oxydé 5 min sous air + 7,3% de vapeur d'eau ; Evolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée à b) 3,155 eV et c) 4,105 eV.

V.1.3. Caractérisation photoélectrochimique des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium

A ce stade, les propriétés semi-conductrices de la couche d'oxyde formée sur l'alliage témoin après 5 min d'oxydation étant posées, l'effet de l'ajout de silicium à un alliage Ni-25Cr peut être évalué. Le gap de la silice étant aux alentours de 8,9 eV [6], la plage d'énergie analysée n'est pas suffisante pour observer une contribution liée à la présence de silice.

La Figure V-5 a) montre la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse. Deux contributions sont visibles, la première avec une bande interdite située entre 2,9 et 3 eV et la seconde avec une bande interdite comprise entre 3,5 et 3,7 eV. Cette seconde contribution est semblable en tout point à celle observée sur l'alliage témoin (largeur de bande interdite similaire, semi-conductivité de type p démontrée par l'évolution du

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée à la Figure V-5 c, et évolution de l'angle de déphasage en fonction de la différence de potentiel (Figure V-6)).

Par contre, la première contribution est légèrement différente. Le gap est comme précédemment compris entre 2,9 et 3 eV mais l'évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée à 3,002 eV (Figure V-5 b)) montre une courbe en V ne passant pas par un photocourant nul. Cette évolution est caractéristique de la présence de deux contributions n et p à cette énergie lumineuse.

Aussi, les deux contributions observées avec une bande interdite à 2,9 eV et entre 3,5 et 3,7 eV sont globalement identiques à celles observées pour l'oxyde de chrome se formant sous forte pression partielle de dioxygène.

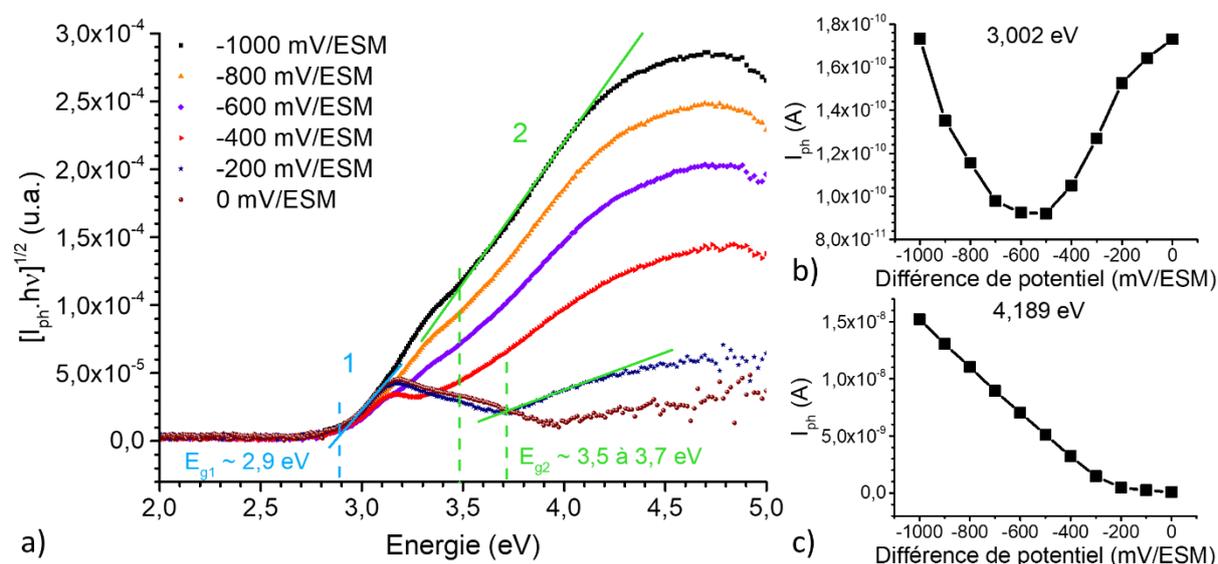


Figure V-5 : a) Représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-0,5Si oxydé 5 min sous air ; Evolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel b) à 3,002 eV et c) à 4,189 eV.

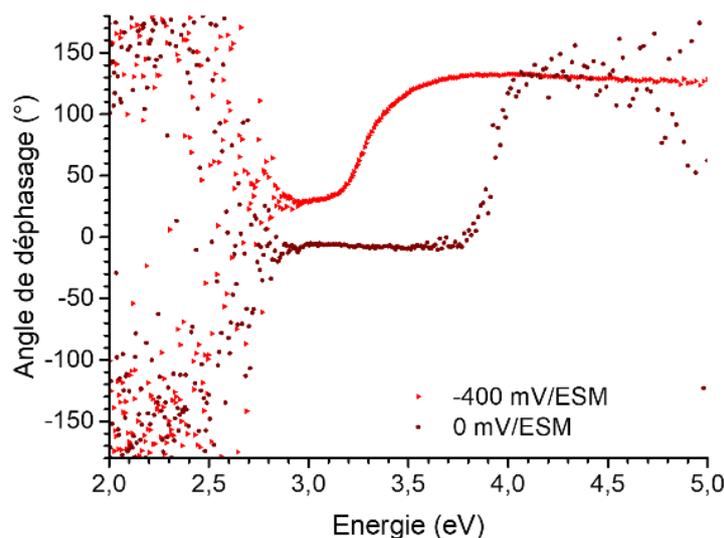


Figure V-6 : Suivi de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux enregistré aux différences de potentiel de 0 et - 400 mV/ESM pour un échantillon de Ni-25Cr-0,5Si oxydé 5 min sous air.

Les autres nuances contenant du silicium (Ni-25Cr-1Si et Ni-25Cr-2Si) possèdent des couches d'oxydes après 5 minutes d'oxydation ayant un comportement photoélectrochimique assez similaire à celui de l'alliage Ni-25Cr-0,5Si et sont reportées en Annexe 9.

Pour ces trois nuances contenant du silicium, la polarisation a été assez élevée pour observer les potentiels de bande plate des 3 échantillons qui se situent entre -300 et -200 mV/ESM pour l'alliage contenant 0,5% de silicium, entre -200 et -100 mV/ESM pour l'alliage contenant 1% de silicium et finalement entre -200 et 0 mV/ESM pour l'alliage contenant 2% de silicium.

La semi-conductivité des couches d'oxydes formées par 5 min d'oxydation sous air + 7,3% de vapeur d'eau des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium a aussi été sondée par photoélectrochimie. Comme précédemment, l'ajout de 0,5 à 2% de silicium conduit à des propriétés semi-conductrices similaires. Les résultats présentés seront donc uniquement ceux réalisés sur la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-0,5Si sous air + 7,3% de vapeur d'eau.

La Figure V-7 présente la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse et l'évolution du photocourant en fonction du potentiel pour les énergies de 3,1 eV et 4,203 eV. Comme précédemment, les contributions n à 2,9 eV et p à 3,4-3,5 eV

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

sont identifiées. La contribution à la fois n et p observée à 3 eV pour ces échantillons sous air n'est cette fois pas présente.

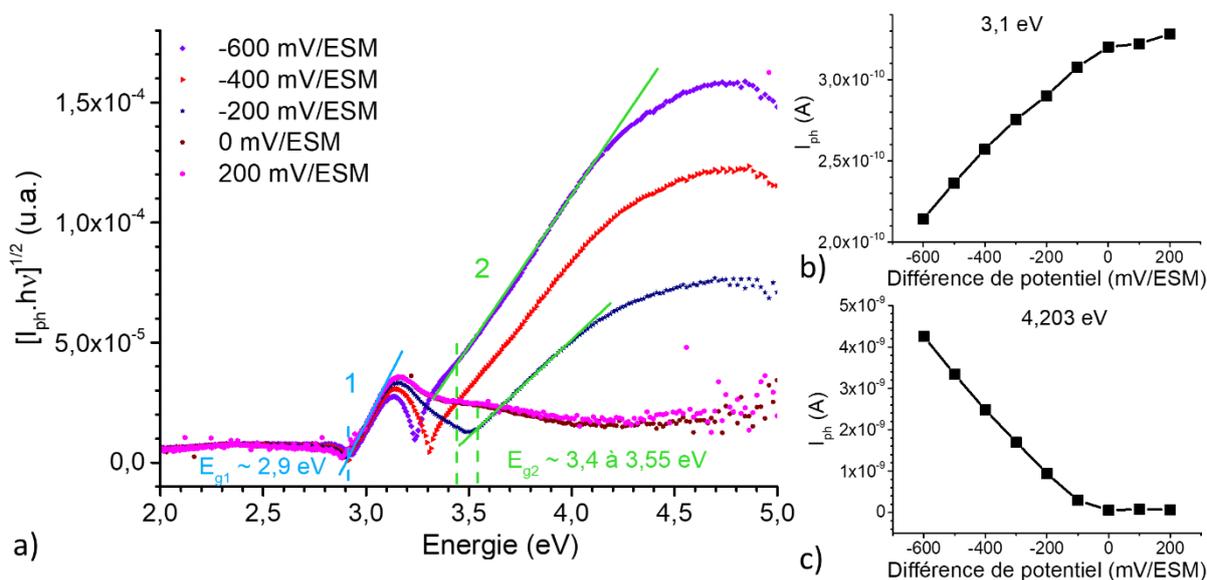


Figure V-7 : a) Représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-0,5Si oxydé 5 min sous air + 7,3% de vapeur d'eau ; Evolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel b) à 3,1 eV et c) à 4,203 eV.

V.1.4. Caractérisation photoélectrochimique des alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse

Les alliages contenant de 0,5 à 1,5% massique de manganèse ont des réponses photoélectrochimiques assez similaires. Les transformées linéaires du photocourant en fonction de l'énergie des couches d'oxydes formées sur les alliages Ni-25Cr-1Mn et Ni-25Cr-1,5Mn mettent en évidence la présence des trois mêmes contributions. La Figure V-8 illustre ce comportement où la réponse photoélectrochimique de l'alliage contenant 0,5% massique de manganèse est présentée. La première contribution possède une bande interdite d'environ 2,2 eV et pourrait être liée à la possible présence d'hydroxyde $Ni(OH)_2$ (gap à 2,25 eV) [4] ou $Cr(OH)_3$ (gap à 2,45 eV) [5] susceptible de se former lors de la mise en contact de la couche d'oxydes avec l'électrolyte. La contribution avec une bande interdite d'environ 3 eV est observée comme précédemment. Par contre la dernière contribution dont le gap se situe aux alentours de 3,2 eV est plus complexe à attribuer. Celle-ci pourrait correspondre une nouvelle

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

fois à la deuxième contribution de l'oxyde de chrome intervenant à plus haute énergie (de type p précédemment sur l'alliage Ni-25Cr) ou au composé $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ dont la valeur de bande interdite n'est pas renseignée dans la littérature.

L'évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel est étudié pour des énergies de 3,092 (Figure V-8 b)) et de 3,757 eV (Figure V-8 c)). Dans ces deux cas, le photocourant augmente lorsque la différence de potentiel augmente, les trois contributions sont donc des semi-conducteurs de type n.

Le suivi de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie lumineuse (Figure V-9) ne montre pas de déphasage. Toutes les contributions présentes ont donc le même type de semi-conductivité.

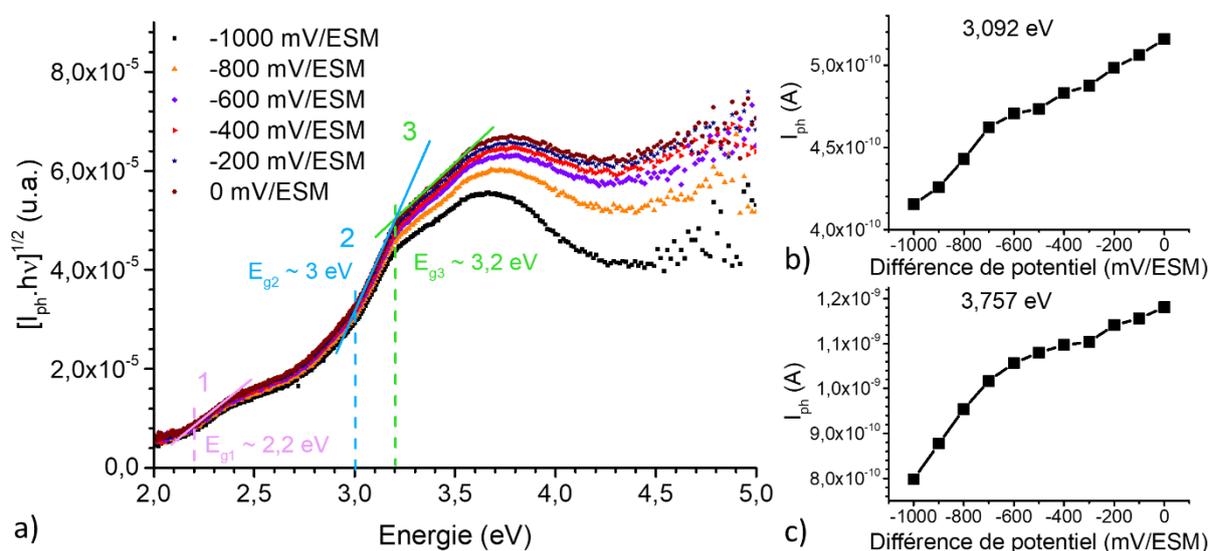


Figure V-8 : a) Représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-0,5Mn oxydé 5 min sous air ; Evolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel b) à 3,092 eV et c) à 3,757 eV.

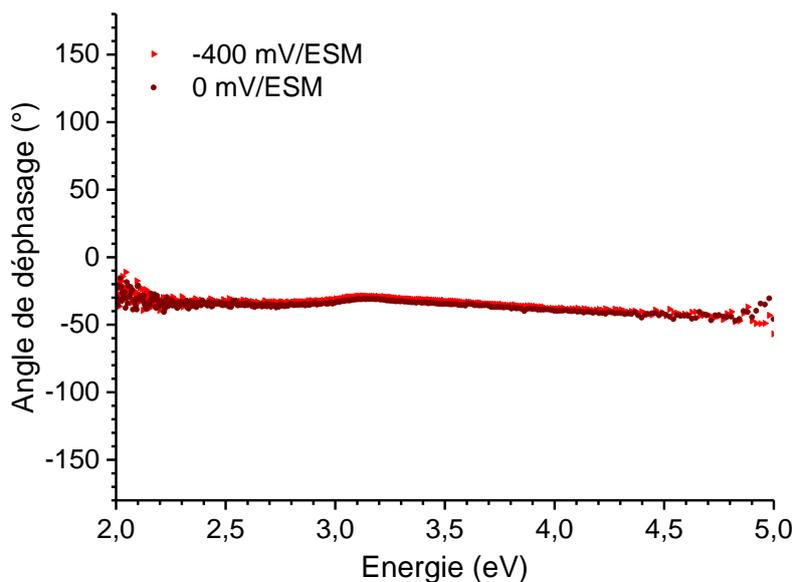


Figure V-9 : Suivi de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie du faisceau lumineux enregistré aux différences de potentiel de -400 et 0 mV/ESM sur un échantillon de Ni-25Cr-0,5Mn oxydé 5 min sous air.

Quelques différences légères ont été observées entre les trois nuances. En effet une diminution de l'influence de la polarisation est observée. Les transformées linéaires en fonction de l'énergie de la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn (Figure V-8 a)) ne se confondent pas alors que c'est pratiquement le cas (Annexe 10) pour celles de la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-1 et 1,5Mn.

Les essais ont également été menés sur des échantillons contenant du manganèse oxydés 5 min sous air + 7,3% de vapeur d'eau. Les résultats des alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse sont à nouveau très proches. La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante ne modifie pas le type de semi-conductivité des couches formées.

V.1.5. Caractérisation photoélectrochimique du spinelle au manganèse

La largeur de bande interdite du spinelle n'étant pas connu, nous avons cherché à savoir si la contribution à 3,2 eV pouvait être attribuée au spinelle de surface. Idéalement, il serait nécessaire de former uniquement cet oxyde de stoechiométrie $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ à la surface d'un alliage et de l'analyser par photoélectrochimie mais ceci n'est pas réalisable sans former de chromine. Par contre la formation du spinelle de stoechiométrie $MnCr_2O_4$ est possible.

En effet, au vu des données thermodynamiques (cf chapitre III), le spinelle MnCr_2O_4 possède une enthalpie libre de formation pour une mole de dioxygène plus faible que celle de l'oxyde de chrome ($-565,54 \text{ kJ/mol}$ contre $-527,05 \text{ kJ/mol}$). Il est donc théoriquement possible de former uniquement le spinelle MnCr_2O_4 lors de l'oxydation d'un substrat métallique contenant du chrome et du manganèse en imposant une pression partielle en dioxygène insuffisante pour former la chromine. La Figure V-10 présente les pressions partielles de dioxygène à l'équilibre de formation de la chromine et du spinelle sur les alliages Ni-25Cr et Ni-25Cr-1,5Mn.

Il est possible de former le spinelle MnCr_2O_4 sur l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn sous une pression partielle de dioxygène plus faible que celle d'équilibre de formation de la chromine c'est-à-dire $4,5 \cdot 10^{-21} \text{ atm}$. Il est aussi possible de voir que la pression partielle en dioxygène ($5 \cdot 10^{-21} \text{ atm}$) à l'équilibre entre le chrome présent dans l'alliage Ni-25Cr est très proche de cette valeur de $4,5 \cdot 10^{-21} \text{ atm}$.

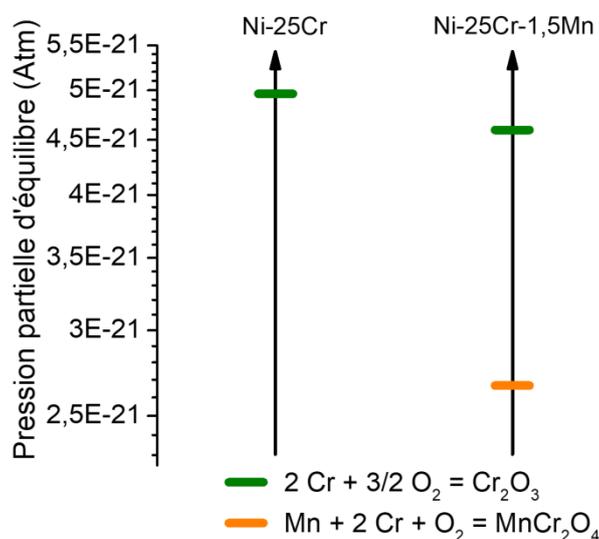


Figure V-10 : Pressions partielles de dioxygène d'équilibre de formation de l'oxyde de chrome et du spinelle MnCr_2O_4 sur les alliages Ni-25Cr et Ni-25Cr-1,5Mn déterminées grâce aux activités des éléments dans l'alliage et aux données thermodynamiques présentées au chapitre III.

Pour imposer la pression partielle de dioxygène nécessaire à la formation du spinelle MnCr_2O_4 , la méthode dite du « Rhynes Pack » [7] a été utilisée. Cette méthode consiste à utiliser un mélange de poudres d'un métal et de son oxyde de façon à imposer, dans un

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

système fermé (ampoule de silice scellée), la pression partielle de dioxygène correspond à cet équilibre. Dans notre cas, et au regard du calcul précédent, le mélange de poudre Ni-25Cr/Cr₂O₃ a été mis en œuvre puisqu'il permet d'imposer une pression partielle de dioxygène de 5.10^{-21} atm. Ainsi, un échantillon de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn a été introduit dans l'ampoule scellée puis l'ampoule a été portée à 1050 °C pendant 10 h.

Le diffractogramme de rayons X de la surface de l'échantillon après ces 10 heures d'oxydation (Figure V-11) montre que seul le spinelle de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ est présent.

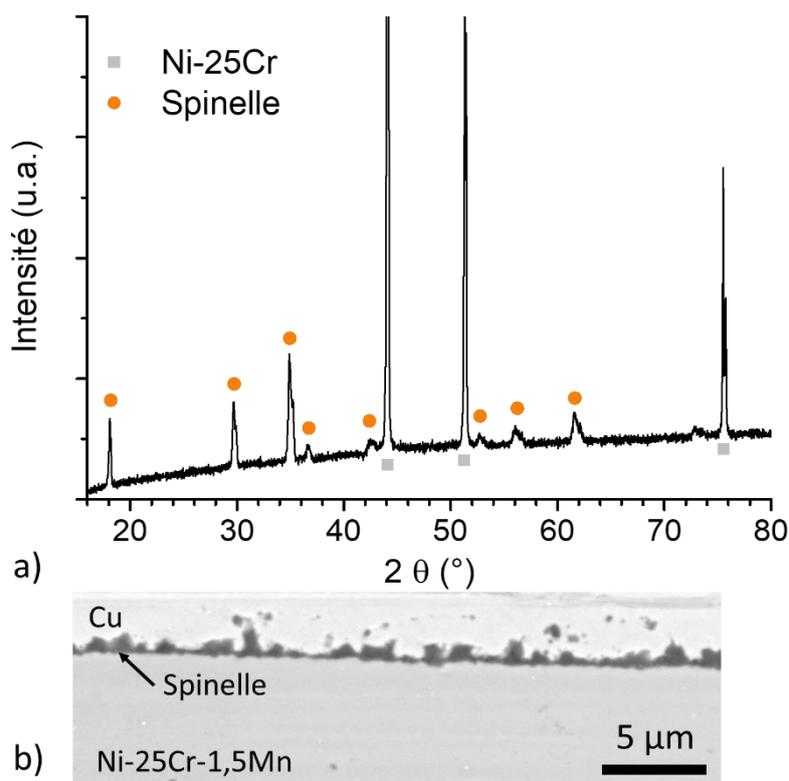


Figure V-11 : a) Diffractogramme de l'échantillon de Ni-25Cr-1,5Mn oxydé en ampoule scellée sous une pression partielle de dioxygène de l'ordre de 5.10^{-21} atm à 1050 °C pendant 10 heures et b) vue en coup de ce même échantillon.

Cette couche de spinelle MnCr₂O₄ synthétisée sous faible P_{O_2} a ensuite été analysée par photoélectrochimie. La Figure V-12 représente la réponse photoélectrochimique de cet échantillon. Sur la représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse (Figure V-12 a)), une seule contribution est visible avec une largeur de bande interdite d'environ 3,7 eV. L'évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 4,092 eV (Figure V-12 b)) montre une augmentation du photocourant en fonction

de la différence de potentiel. Cette évolution signe la présence d'un semi-conducteur de type n.

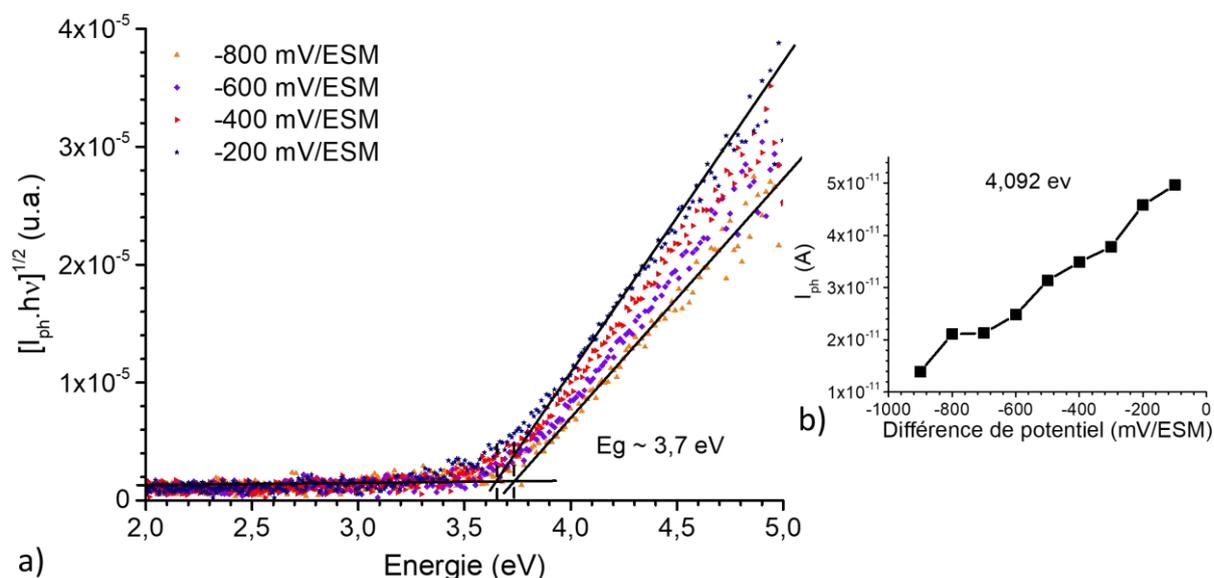


Figure V-12 : a) Représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-1,5Mn oxydé 10 h à 1050 °C sous faible P_{O_2} (Tampon Ni-25Cr/ Cr_2O_3), Evolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel b) à 4,092 eV.

Fort de ce constat, il est très probable que la troisième contribution observée sur les alliages contenant du manganèse soit à attribuer au spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ même si la valeur de la bande interdite de $MnCr_2O_4$ est un peu plus élevée (environ 3,7 eV) que celle identifiée à 3,2 eV. Cette différence peut éventuellement être due à la substitution du chrome par le manganèse dans le spinelle.

V.1.6. Les alliages contenant du manganèse et du silicium

En présence de manganèse et de silicium, la réponse photoélectrochimie de l'échantillon (Figure V-13) est semblable à la réponse photoélectrochimique des alliages contenant uniquement du manganèse. Les courbes se superposent montrant que l'influence sur le photocourant de la polarisation appliquée est faible. Les contributions observées sont les suivantes : une première observée à 2,3 eV, une seconde à 2,95 eV (attribuée précédemment à la chromine de type n). Pour la première contribution la détermination de son type de semi-conductivité s'avère plus complexe en analysant l'évolution du photocourant en

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

fonction de la différence de potentiel. Par contre, l'évolution de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie lumineuse (Figure V-14) montre un déphasage à 2,95 eV signe d'un changement de type de semi-conductivité. Comme la deuxième contribution est de type n, la première contribution serait de type p et le déphasage met en évidence ce changement de type de semi-conductivité de p vers n. La contribution comprise entre 3,2 et 3,4 eV observée pour les alliages contenant du manganèse et qui serait attribuable au spinelle n'est pas observée.

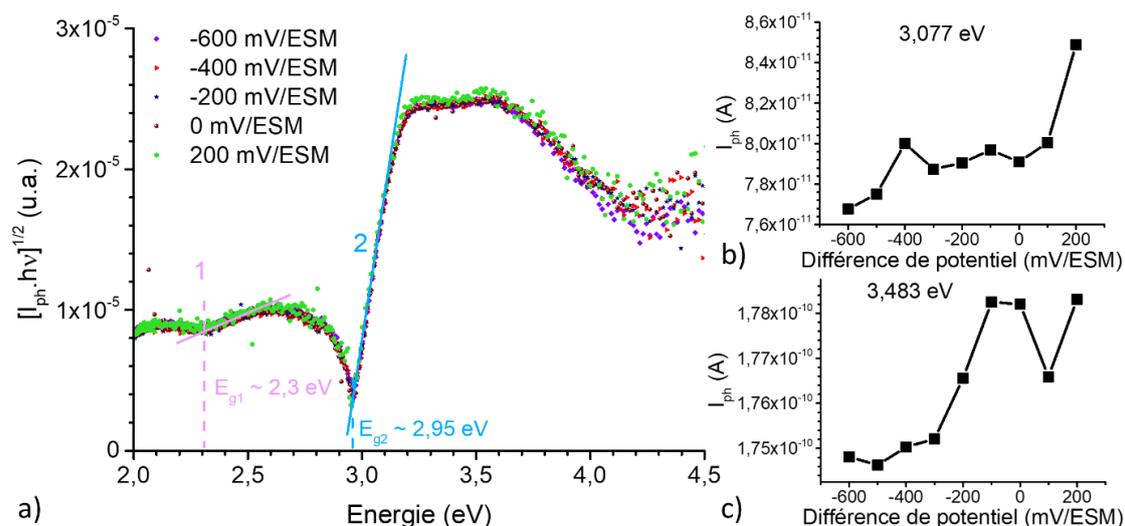


Figure V-13 : a) Représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si oxydé 5 min à 1050 °C sous faible P_{O_2} (Tampon Ni-25Cr/Cr₂O₃), évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel b) à 3,077 eV et c) à 3,484 eV

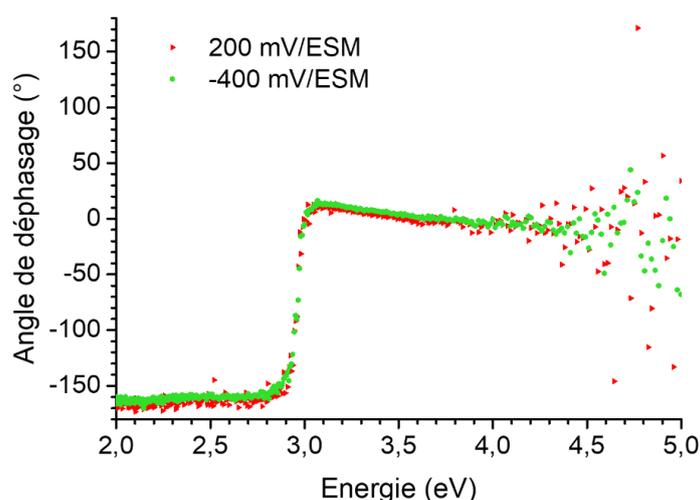


Figure V-14 : Angle de déphasage en fonction de l'énergie lumineuse enregistré des différences de potentiel de -400 et 200 mV/ESM pour un échantillon de Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si oxydé 5 min sous air.

Les autres alliages avec 0,5% de manganèse et 1 et 2%Si mettent en évidence des résultats similaires. La chromine observée est systématiquement de type n.

V.2. Sens de croissance des couches d'oxydes

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer le sens de croissance des couches d'oxydes formées sur les alliages modèles étudiés. La première, classiquement utilisée, consiste à placer, au préalable au traitement d'oxydation, des marqueurs inertes à l'interface initiale de façon à suivre le déplacement de ces marqueurs à l'issue du traitement. L'or est souvent utilisé pour servir de marqueur. Il est facile à déposer à la surface des échantillons par pulvérisation cathodique et le démouillage de ce film d'or de quelques nanomètres conduit à la formation de particules d'or dont la taille est généralement suffisante pour pouvoir être observées au MEB.

La seconde méthode consiste à identifier le sens de croissance des couches d'oxydes à partir des caractérisations réalisées en sections transverses. Dans le cas particulier de la chromine, les premiers grains de Cr_2O_3 se formant sur le chrome pur sont orientés perpendiculairement au plan de l'interface métal/oxyde selon l'axe c [8] (cf chapitre 1). La position de cette couche peut donc servir à marquer l'interface initiale et permettre d'identifier le sens de croissance de l'oxyde de chrome. Pour observer l'orientation cristallographique des différents grains présents dans une couche d'oxyde, deux techniques peuvent être utilisées : la technique ASTAR employée sur lames minces au MET et l'analyse EBSD au MEB.

V.2.1. Résultats des essais de marquage à l'or

Préalablement au dépôt d'or, les échantillons sont légèrement préoxydés à 700 °C pendant 3 h sous air. Ce traitement permet la formation d'une fine couche d'oxyde de l'ordre de 100 nm dont le rôle est d'empêcher par la suite la diffusion de l'or dans l'alliage.

Les alliages préoxydés sont ensuite recouverts d'environ 15 nm d'or par pulvérisation cathodique puis oxydés pendant 10 et 100 h à 1050 °C sous air.

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

La position des marqueurs d'or est analysée par le biais d'observations en surface et en section transverse. Des marqueurs à l'interface externe (oxyde/gaz) traduisent une croissance interne de l'oxyde tandis que des marqueurs placés à l'interface interne (métal/oxyde) sont le signe d'une croissance externe. Ces déductions peuvent être faites en considérant le marqueur inerte chimiquement et immobile au cours de l'oxydation.

La Figure V-15 présente à la surface des alliages Ni-25Cr, Ni-25Cr-1Mn, Ni-25Cr-0,5Si et Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si après 10 h (à gauche) et 100 h d'oxydation (à droite). Les particules d'or sont présentes en surface pour les 4 nuances après 10 h d'oxydation ; ce qui tend à montrer que la croissance des couches est anionique. Le même constat a été fait sur toutes les autres nuances étudiées. Par contre, après un temps d'oxydation plus long de 100 h, les particules d'or ne sont plus présentes à la surface de la couche d'oxydes mais au sein de la couche. La Figure V-16 montre la position des marqueurs d'or dans la couche d'oxydes formée sur les alliages Ni-25Cr, Ni-25Cr-1Mn et Ni-25Cr-0,5Si après 100 heures d'oxydation sous air à 1050 °C. Pour l'alliage Ni-25Cr (Figure V-16 a), les marqueurs d'or sont majoritairement présents dans la couche d'oxydes près de l'interface métal/oxyde mettant en évidence une croissance majoritairement externe avec une faible part interne. La position des marqueurs dans la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-1Mn est différente, la majorité des marqueurs sont présents à l'interface chromine/spinelle mais quelques marqueurs sont retrouvés au milieu de la couche ou près de l'interface métal/oxyde. Dans ce cas, en considérant la majorité des marqueurs présents à l'interface chromine/spinelle, la croissance de la chromine est interne. Et finalement pour la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ni-25Cr-0,5Si, les marqueurs d'or sont retrouvés près de l'interface métal/oxyde ou en surface externe. Dans ce cas-là aussi, l'identification du sens de croissance est délicate.

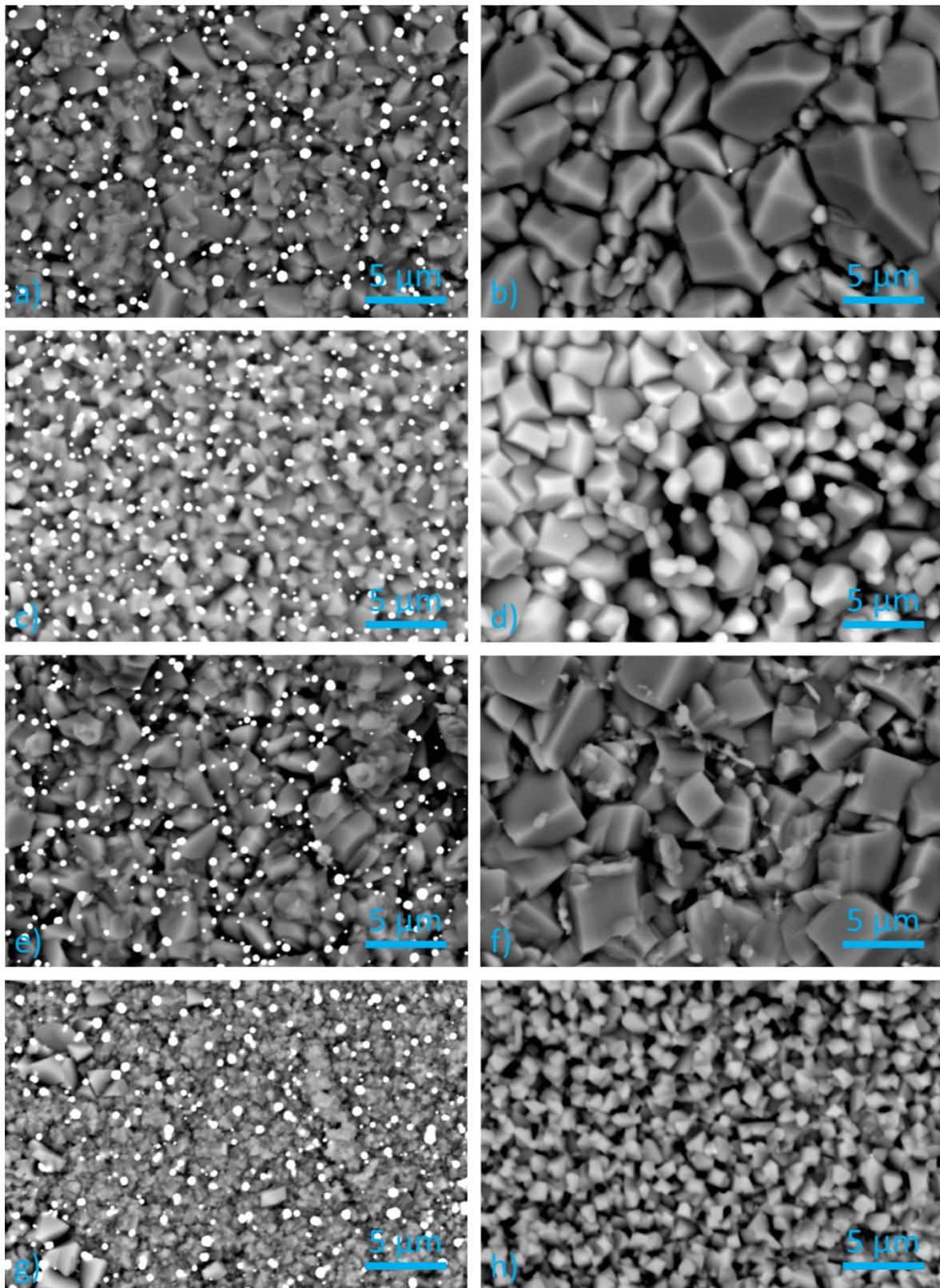


Figure V-15 : Observations de surface réalisées au MEB après 10 h (à gauche) et 100 h (à droite) d'oxydation sous air à 1050 °C : a) et b) Ni25Cr, c) et d) Ni-25Cr-1Mn, e) et f) Ni-25Cr-0,5Si, g) et h) Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si.

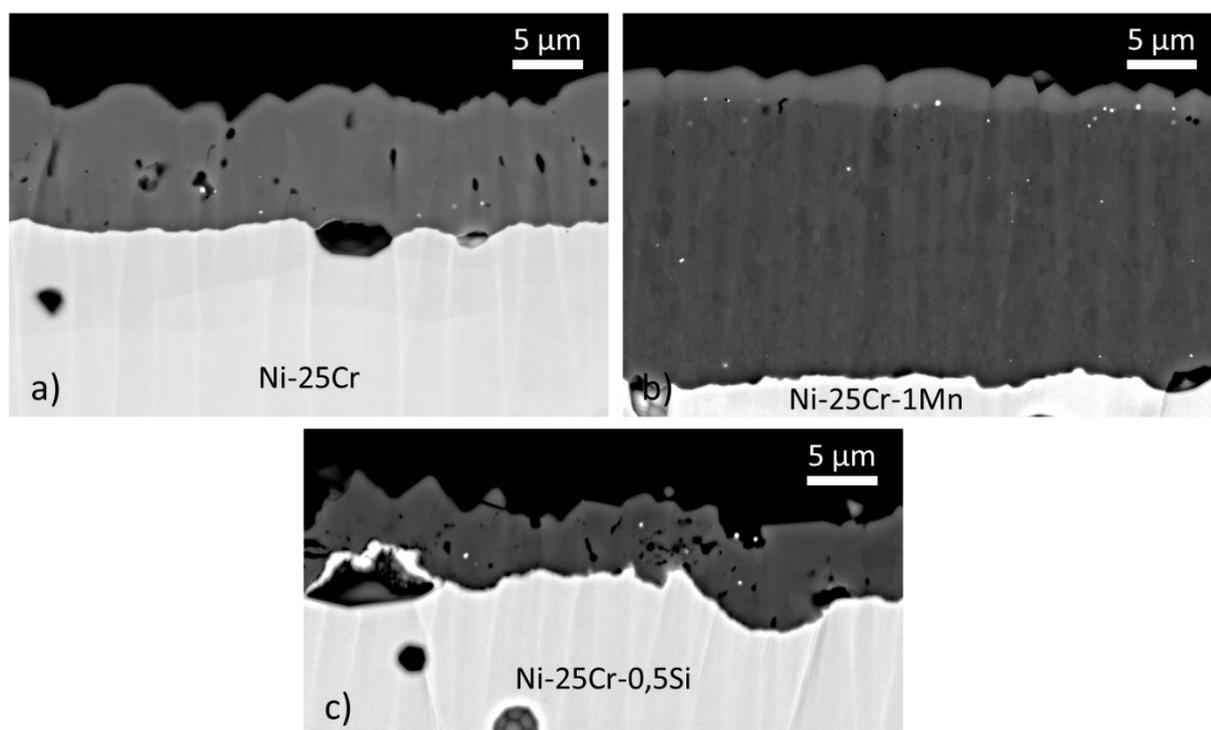


Figure V-16 : Observation en coupe de la position des marqueurs d'or après 100 heures d'oxydation sur les alliages a) Ni-25Cr, b) Ni-25Cr-1Mn, c) Ni-25Cr-0,5Si.

V.2.2. Marquage « interne »

La présence de marqueurs *in-situ* permet d'obtenir le sens de croissance de la couche d'oxyde en s'affranchissant de l'utilisation de marqueur externe pouvant éventuellement affecter la croissance de la couche d'oxyde.

L'ASTAR nécessitant des lames minces, ces analyses n'ont été réalisées que sur les alliages contenant du manganèse oxydé *in-situ* dans un MEB environnemental à 1050 °C pendant 1 heure sous 200 Pa de dioxygène. La Figure III-10 (chapitre III) montre les cartographies ASTAR réalisées sur l'échantillon Ni-25Cr-0,5Mn. Ces cartographies mettent en évidence l'orientation des grains perpendiculairement au plan de l'interface métal/oxyde. Il est possible de voir une couche de grains colorés en rouge sur ces deux cartographies au niveau de l'interface métal/oxyde traduisant l'orientation de ces grains selon l'axe c de la chromine. Cette couche de chromine orientée selon l'axe c constitue les premiers grains d'oxyde [8].

La position de cette couche nous permet donc de mettre en évidence une croissance externe de la chromine sur cet échantillon puisque cette couche formée dans les premiers instants reste localisée à l'interface métal/oxyde après 1 heure d'oxydation. Sur ces

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

cartographies, le substrat apparaît coloré en vert montrant que la couche d'oxydes observée repose sur un grain orienté selon la même direction [101].

Pour analyser la microstructure après des temps d'oxydation de 100 h, les couches d'oxyde ont été analysées par EBSD. Les cartographies de l'alliage témoin et de l'alliage Ni-25Cr-1Mn après oxydation sous air à 1050 °C sont présentées à la Figure IV-4 (chapitre IV). Ces cartographies mettent en évidence la présence de la couche de chromine majoritairement orientée selon l'axe c (en rouge) à l'interface métal/oxyde. La croissance de ces deux alliages apparaît donc une fois encore majoritairement cationique. Cette fois ci, l'orientation du métal est différente sur les deux cartographies montrant que la couche de chromine orientée selon l'axe c ne dépend pas de l'orientation du substrat.

Les couches d'oxydes formées à la surface des alliages Ni-25Cr et Ni-25Cr-1Mn, et plus généralement des alliages contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse, croissent donc majoritairement de façon cationique. Les alliages contenant du manganèse et du silicium ainsi que ceux contenant uniquement du silicium n'ont pu faire l'objet d'analyses ASTAR ou EBSD. Toutefois, l'ensemble des observations tend à montrer que le sens de croissance de ces couches reste majoritairement externe.

V.3. Discussion

V.3.1. Sens de croissance

La couche constituée des premiers grains d'oxyde formés lors de l'oxydation (orientés selon l'axe c) reste située au niveau de l'interface métal/oxyde pour tous les alliages au manganèse observés. Cette orientation particulière n'est pas associée à une relation cristallographique particulière (épitaxie) entre l'oxyde et le métal puisque le caractère orienté de cette couche est indépendant de l'orientation du grain sous-jacent.

Ainsi, les cartographies d'orientations cristallines obtenues après 1 h d'oxydation par analyse ASTAR et après 100 h d'oxydation par analyse EBSD montrent une croissance majoritairement externe pendant toute la durée de l'oxydation que ce soit pour l'alliage témoin ou pour les alliages contenant du manganèse.

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Ces résultats paraissent en contradiction avec la position des marqueurs d'or observée après 10 h d'oxydation. En effet, sur toutes les nuances étudiées les marqueurs d'or sont observés à l'interface oxyde/gaz après 10 h d'oxydation à 1050 °C. Si l'on considère l'alliage Ni-25Cr, les marqueurs d'or suggèrent une croissance totalement interne pendant les 10 premières heures d'oxydation qui deviendrait externe sur des temps plus longs (disparition des marqueurs d'or à l'interface externe après 100 h d'oxydation). Il y aurait donc un changement de sens de croissance au cours de l'oxydation.

Des observations similaires ont déjà été faites sur des alliages Ni-30Cr [9,10] oxydés à 1100 °C. En effet, Schmucker *et al.* [10] montrent que les marqueurs d'or se situent sur la surface externe d'une couche de chromine de 1 à 2 µm d'épaisseur après 10 minutes d'oxydation tandis qu'ils se trouvent dans la couche d'oxyde à environ 1 à 2 µm de l'interface métal/oxyde après 9 h d'exposition. Il en déduit que le mode de croissance est majoritairement anionique au temps courts et cationique aux temps longs.

Parsa [11] met en évidence sur du chrome pur oxydé à 800 °C que le type de semi-conductivité de la chromine formée en présence de marqueur d'or est modifié. L'oxydation du chrome pur pendant 1 heure sous une P_{O_2} de 10^{-14} atm conduit à la formation d'une chromine de type n tandis que dans les mêmes conditions avec des marqueurs d'or, la couche de chromine possède les deux types de semi-conductivité n et p. Ce résultat traduit le fait que l'or n'est pas totalement inerte et peut affecter le mécanisme d'oxydation.

Enfin la température de fusion de l'or (1064 °C) est relativement proche de celle employée dans la présente étude (1050 °C) et inférieure à celle employée par Schmucker (1150 °C). Dans ces conditions, il a déjà été observé lors d'essais d'oxydation en MEB environnemental que les marqueurs peuvent être mobiles au cours du temps. De plus pour l'alliage Ni-25Cr-1Mn après 100 h d'oxydation les marqueurs in-situ mettent en évidence une croissance majoritairement externe tandis que les marqueurs d'or mettent en évidence une croissance majoritairement interne. La détermination du sens de croissance par ce biais semble donc devoir être évitée à ces températures élevées.

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Ce sont donc les résultats obtenus à partir des marqueurs *in-situ* présents dans la couche d'oxyde qui seront considérés pour définir le sens de croissance.

L'observation de la microstructure de la couche d'oxydes formée sur l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn (Figure IV-4 du chapitre IV), confirme ces observations. En effet il a été observé que la taille des grains orientés selon c et situés à l'interface métal-oxyde continue légèrement à croître tandis que la taille de ceux situés au contact de cette couche sont du même ordre de grandeur entre 1 heure et 100 h d'exposition.

De plus, outre l'aspect colonnaire des grains formés, la présence d'un gradient de taille de grains entre l'interface métal/ oxyde et l'interface chromine/spinelle (Figure IV-5 du chapitre IV) traduit la formation d'une quantité moindre de grains à mesure que la couche croît, signe d'un flux de matière qui s'amenuise avec le temps. Ces observations confirmeraient donc la croissance majoritairement externe de la couche de chromine et une faible croissance anionique, traduite par la croissance de la couche de grains de chromine orientée selon l'axe c.

Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature pour les alliages Ni-25Cr. En effet, Zurek *et al.* [12] observent une croissance externe sur un alliage Ni25Cr oxydé à 1050 °C sous Ar-20% O₂ grâce à un marquage isotopique à l'oxygène 18 combiné à une analyse SIMS de la couche d'oxyde. Toujours pour l'oxydation d'un alliage Ni-25Cr à 1050 °C mais cette fois sous air, Beske *et al.* [13] est plus nuancé et montre grâce à un marquage isotopique dans une atmosphère enrichie en oxygène 18 une croissance majoritairement externe, mais possédant aussi une faible croissance anionique.

Pour ce qui est du sens de croissance des oxydes à la surface d'alliages chromino-formeurs contenant du manganèse, Ledoux *et al.* [14] rapportent une croissance interne suite à des expériences de marquage isotopique à l'oxygène 18 pour l'alliage HR-120¹ quand une croissance externe de la couche d'oxydes formée sur ces alliages est mentionnée par Guillou [15], sur la base d'analyses identiques d'un alliage K41X² oxydé à 800 °C. Comme montré dans le chapitre 1, l'exploitation des profils de concentration en oxygène 18 obtenus par SIMS peut se révéler trompeuse car ces profils sont moyennés sur une surface élevée dont le relief peut être accidenté.

¹ HR120 : Fe : balance, Ni : 37%, Cr : 25%, Co : 3%, Mo : 2,5%, W : 2,5%, Nb : 0,7%, Mn : 0,7%, Si : 0,6%

² K41X : Fe : balance, Cr : 17,8%, Si : 0,6%, Mn : 0,3%, (Nb + Ti) : 0,65%, C : 0,015

I.1.1. Mesures photoélectrochimiques

Les différentes contributions n et/ou p, mises en évidence au cours des mesures photoélectrochimiques menés sur les différents alliages oxydés 5 min sous air sec, sont rassemblées au Tableau V-1.

Tableau V-1 : Récapitulatif du type de semi-conductivité possible des oxydes formés sur les différents alliages modèles.

Contribution	Cr ₂ O ₃ de type n		Cr ₂ O ₃ de type p	Cr ₂ O ₃ isolante ³	MnCr ₂ O ₄
Valeur de bande interdite	≈ 2,9 eV		3,4 eV à 3,85 eV	3,85 eV [8]	≈ 3,7 eV
Ni-25Cr	n		p	/	/
Ni-25Cr-0,5Mn	n		/	/	n
Ni-25Cr-1Mn	n		/	/	n
Ni-25Cr-1,5Mn	n		/	/	n
Ni-25Cr-0,5Si	n	p	p	/	/
Ni-25Cr-1Si	n	p	p	/	/
Ni-25Cr-2Si	n	p	p	/	/
Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si	n		/	/	/
Ni-25Cr-0,5Mn-1Si	n		/	/	/
Ni-25Cr-0,5Mn-2Si	n		/	/	/

³ Contribution non observée dans cette étude

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Les résultats des essais photoélectrochimiques menés sur l'alliage Ni-25Cr oxydé 5 min sous air sont conformes aux attentes : les contributions n et p sont mises en évidence. Elles sont caractéristiques d'une chromine formée à une pression partielle d'oxygène élevée [16].

Ce résultat n'est pas modifié si les couches d'oxydes sont formées sous air sec ou sous air + 7,3% de vapeur d'eau. De manière générale, quel que soit l'alliage testé, la présence de vapeur d'eau ne change pas le type de semi-conductivité. Ce résultat est en bon accord avec les observations réalisées dans le chapitre IV où nous avons montré que les valeurs de k_p relatives à la croissance de la chromine ne sont pas impactées par la présence de 7,3% vapeur d'eau.

Au vu des résultats, la présence de manganèse dans l'alliage conduit à la formation d'une couche de chromine uniquement de type n alors que la présence de silicium ne semble pas avoir d'impact sur le type de semi-conductivité de la couche d'oxydes. La présence de manganèse dans l'alliage joue donc un rôle déterminant sur le changement de type de semi-conductivité de la chromine de n + p à n uniquement. Cet effet a déjà pu être observé sur des nuances industrielles comme l'ont mentionné Ledoux *et al.* [14] pour l'alliage HR120. Seule la signature de la chromine de type n a été identifiée après 20 min d'oxydation sous air à 1050 °C.

Enfin, force est de constater que les résultats, nombreux, obtenus par la mesure du courant photoélectrochimique sont parfaitement cohérents entre eux de sorte que cette technique, s'il fallait encore le démontrer, s'avère extrêmement pertinente pour définir la nature et le type de semiconductivité des oxydes formés au cours de l'oxydation.

V.3.2. Dopage des couches d'oxydes

Pour appréhender les mécanismes de formation des couches d'oxyde formées sur les alliages modèles étudiés et plus particulièrement la nature des défauts ponctuels, il est nécessaire de considérer le possible dopage des couches d'oxydes.

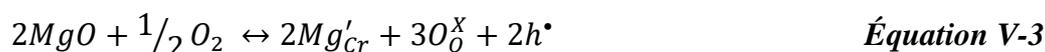
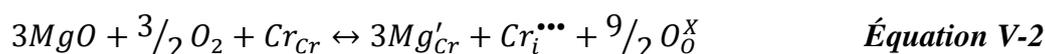
La présence d'impuretés dans un semi-conducteur peut en effet en modifier les propriétés électriques. Ce dopage dit extrinsèque peut accentuer, réduire, voire inverser le type de semi-

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

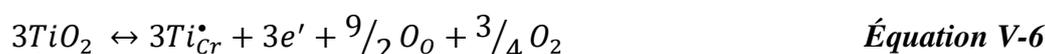
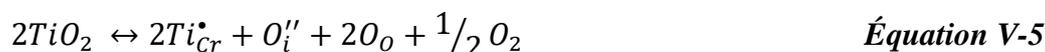
conductivité d'un oxyde. Par exemple, une impureté présentant une valence inférieure à celle de l'espèce dont elle prend la place entraîne un regain de trous dans le semi-conducteur de type p. L'atome dopant est dit accepteur puisqu'il va pouvoir recevoir un électron. Dans le cas d'un dopage de type n, l'impureté possède à l'inverse une valence supérieure ce qui provoque une augmentation de la quantité d'électron dans la structure, l'atome dopant est dit donneur. Dans ces deux exemples, l'impureté se situe dans le même site que l'espèce considérée.

La littérature rapporte le dopage de Cr_2O_3 par différents éléments tel que l'hydrogène [17,18,19], le lithium [20,21], le magnésium [17,20], le titane [18,22,23], etc.

Considérons le dopage de la chromine par un cation de valence inférieure tel que le magnésium. La substitution du chrome par du magnésium dans le sous réseau cationique peut produire un défaut de magnésium en site chrome noté Mg'_{Cr} comme le montre les Équations V-1 à V-3. La présence de ce défaut chargé négativement conduit à la formation de lacunes d'oxygène, d'atomes de chrome en position interstitiels et de trous de façon à tenir compte de l'électroneutralité ; la proportion de ces défauts étant régie par les constantes thermodynamiques associées à ces différents équilibres. Ce dopage conduit donc à la formation de trous et favorise le type de semi-conduction p. En outre, les équilibres V-2 et V-3 mettent en évidence que la quantité de ces défauts dépend de la pression partielle en oxygène.



Dans le cas d'un dopage par un cation de valence supérieure par exemple le titane, cette substitution produit un défaut de titane en site chrome Ti^{\bullet}_{Cr} (Équation V-4, Équation V-5, Équation V-6). Comme ce dopage conduit à la formation d'électrons, la substitution du chrome par un cation de valence supérieure favorise le type de semi-conductivité n. Ces équilibres sont aussi influencés par la pression partielle en oxygène.



Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Holt et Kofstad ont étudié le dopage de la chromine par ces deux éléments magnésium [17] et titane [18] en mesurant la conductivité électrique d'un fritté de chromine, en contenant une faible proportion (2% molaire de MgO ou de TiO₂) en fonction de la pression partielle de dioxygène à 1000 °C. Leurs mesures ont bien mis en évidence qu'en présence de magnésium la chromine est de type p pour des valeurs élevées de pression partielle en oxygène tandis qu'en présence de titane, la chromine est de type n pour de faibles pressions partielles de dioxygène et de type p sous fortes pressions partielles. Les diagrammes de Brouwer de la chromine dopée par du magnésium et par du titane en considérant une électroneutralité reposant sur une paire de défauts de Schottky (V_{Cr}''' et V_O^{**}) sont reportés à la Figure V-17. Ces résultats confirment la nature des défauts cationiques en substitution sur le sous réseau cationique.

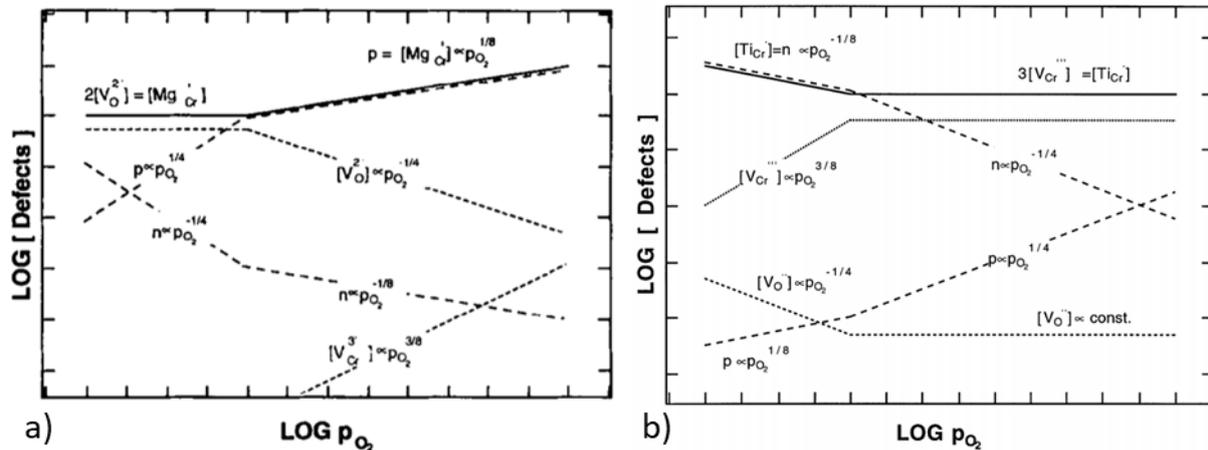


Figure V-17 : Diagramme de Brouwer de Cr₂O₃, a) dans le cas d'un dopage avec du magnésium [17] et b) dans le cas d'un dopage avec du titane [18].

Ainsi au regard des résultats des mesures photoélectrochimiques, le manganèse et le silicium seraient susceptibles de doper la couche de chromine respectivement de manière identique au magnésium et au titane. Ce n'est pas le constat qui a été fait puisqu'en présence de manganèse, seule la chromine n est identifiée. Dans ce cas, seule la présence de cations interstitiels peut expliquer ce type de semi-conductivité. L'accélération cinétique observée (chapitre IV) peut donc être associée à la présence de ce dernier type de défaut.

Dans le cas du silicium, il n'est pas possible d'évaluer un effet de dopage, ni en termes de semiconductivité (car celle-ci est identique à la chromine formée sous air), ni en termes de

modification des cinétiques de croissance puisqu'une vitesse d'oxydation plus faible que celle de l'alliage Ni-25Cr a été obtenue.

V.3.3. Mécanismes d'oxydation des alliages Ni-25Cr-xMn-ySi

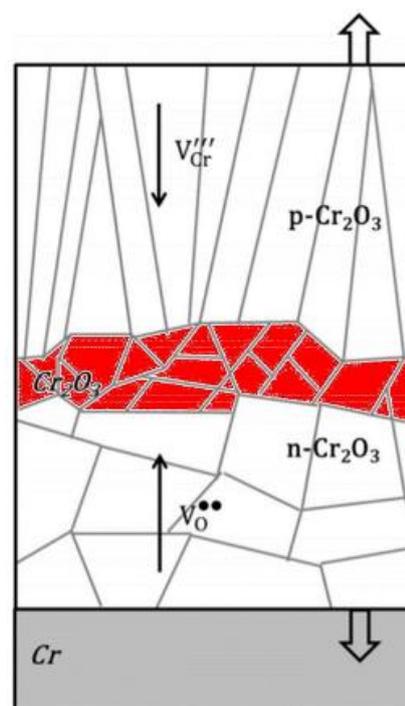
a. Mécanisme d'oxydation du chrome pur

L'oxydation du chrome pur sous une pression partielle de dioxygène supérieure à 10^{-13} atm conduit à une couche de chromine de type n et p possédant une croissance anionique et cationique comme l'a montré Latu-Romain *et al.* [1]. Il a été mis en évidence que la partie p de la couche d'oxyde se situe dans la partie externe de la couche d'oxyde en analysant par photoélectrochimie un échantillon avant et après un léger polissage de surface [1].

Ainsi, une couche de chromine de type n qui croît de façon interne implique la présence majoritaire de lacune d'oxygène dans la portion de la couche qui croît de manière interne. La présence de chrome interstitiel dans la partie qui croît de façon externe n'est pas exclue.

Pour la couche de type p qui croît de façon externe, le défaut ponctuel majoritairement présent est la lacune de chrome. La Figure V-18 schématise ces constatations.

Figure V-18 : Schéma, de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation du chrome pur sous une pression partielle de dioxygène supérieure à 10^{-13} atm présentant les défauts majoritaires ainsi que le sens de croissance [1].



b. Mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr

Les analyses photoélectrochimiques réalisées sur l'alliage Ni-25Cr ont montré comme pour le chrome pur une chromine de type n et p. L'observation de la microstructure de la couche d'oxyde et de la position de la couche de grains de chromine orientés selon l'axe c a révélé que la croissance est cette fois très majoritairement externe et que les grains orientés selon

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

l'axe c croissent légèrement de manière interne (la couche texturée reste localisée à l'interface métal-oxyde sur toute la durée d'un essai de 100 heures).

La combinaison de ces informations nous permet de déduire que les porteurs majoritaires sont les mêmes que ceux présents dans une couche de chromine formée sur du chrome pur : à savoir les lacunes de chrome et les lacunes d'oxygène. Néanmoins la présence de chrome interstitiel dans la partie de type n de la couche qui croît de façon externe n'est pas exclue.

Ces informations sont présentées sous forme schématique à la Figure V-19. La frontière entre les deux types de semi-conductivité a été placée arbitrairement ; celle-ci doit être positionnée à l'endroit dans la couche d'oxyde où l'activité de l'oxygène correspond à une pression partielle de dioxygène de $5 \cdot 10^{-14}$ atm, valeur de transition entre chromine n et p définie par Parsa [11].

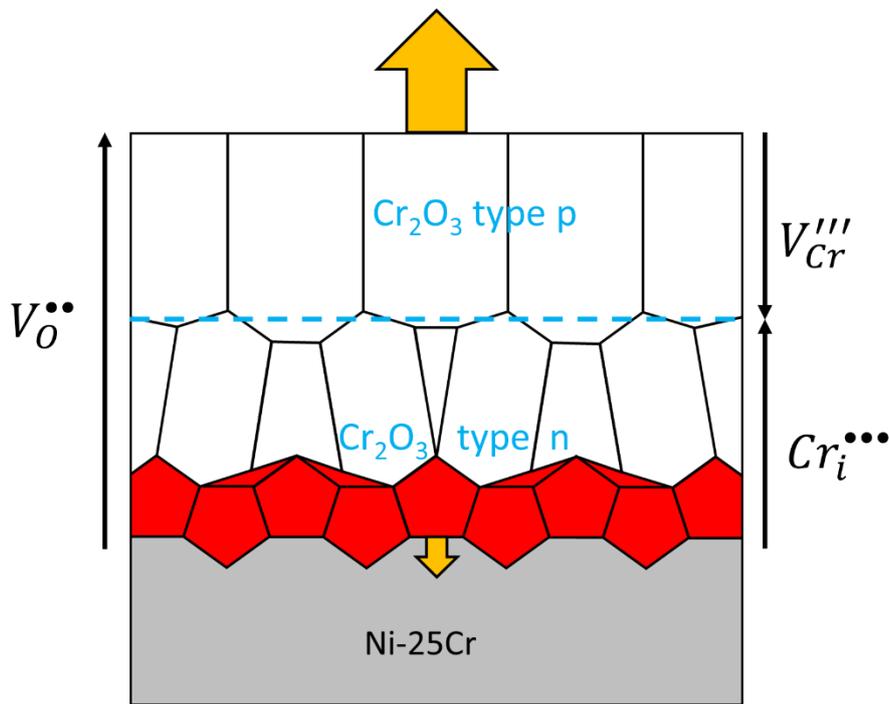
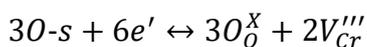
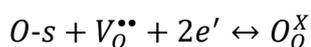


Figure V-19 : Schéma représentant la couche d'oxyde qui croît sur un alliage Ni-25Cr à 1050 °C sous air.

Ainsi à l'interface chromine/gaz, de nouvelles unités formulaires de chromine se forment selon l'Équation V-7 impliquant une certaine fraction des atomes d'oxygène adsorbés. La partie complémentaire de ces atomes d'oxygène adsorbés comblent les lacunes existantes dans l'oxyde selon l'Équation V-8.



Équation V-7



Équation V-8

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Les lacunes de chrome diffusent en direction de l'interface métal/oxyde et disparaissent quelque part au sein de la couche à croissance externe suite à la diffusion en sens opposé de chrome interstitiel de façon à respecter l'équilibre de défauts de Frenkel (Équation V-9) :



A l'interface métal/oxyde, les lacunes d'oxygène et les cations interstitiels contribuant respectivement à la croissance interne et à la croissance externe, se forment lorsque le chrome présent dans le métal s'oxyde (Équation V-11).



Ce mécanisme apparaît donc globalement similaire à celui proposé par Parsa [11] pour le chrome pur à la différence près, que la part de croissance interne est plus faible dans le cas de la croissance sur un alliage Ni-25Cr et que la présence de chrome interstitiel responsable en partie de la croissance de la couche externe n'est pas exclue.

c. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xSi

Les résultats des analyses photoélectrochimiques ont mis en évidence une chromine de type n et p. Le sens de croissance de la couche d'oxydes formée sur les alliages contenant du silicium n'a pas été clairement établi dans cette étude mais la similarité des faciès d'oxydation des alliages avec et sans silicium ne suggère pas de changement de sens de croissance.

Le sens de croissance des alliages contenant de 0,5 à 2% de silicium sera donc considéré comme majoritairement externe avec une faible croissance interne. Ces résultats étant similaires à ceux de l'alliage Ni-25Cr, les mêmes défauts ponctuels majoritaires sont proposés pour rendre compte de la croissance des couches.

La nature des défauts ponctuels majoritaires étant identiques, la diminution des vitesses d'oxydation observées en présence de silicium ne semble pas devoir être expliquée par une différence en termes de concentration en défauts ponctuels.

La différence de vitesse d'oxydation des alliages avec et sans silicium est donc vraisemblablement due à la présence de silice ralentissant le flux de diffusion des espèces au travers de la couche d'oxyde comme montré au chapitre IV. Ces résultats nous permettent donc de schématiser la couche d'oxydes formée après oxydation sous air à 1050 C° sur les

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

alliages contenant 0,5% de silicium (Figure V-20 a) et sur les alliages contenant une concentration en silicium entre 1 et 2% massique de silicium (Figure V-20 b).

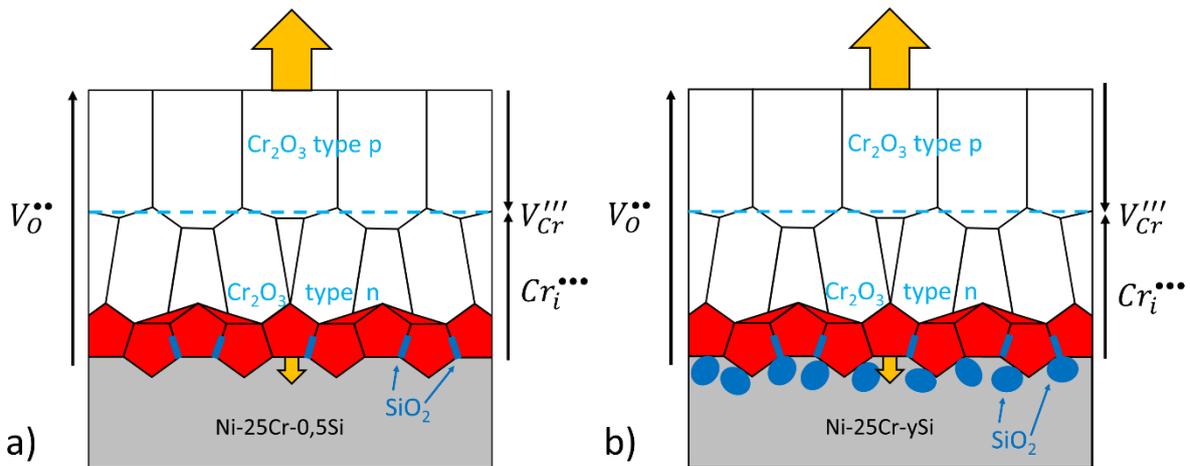


Figure V-20 : Schéma représentant la couche d'oxydes qui croît à 1050 °C sous air sur un alliage a) Ni-25Cr-0,5Si et b) Ni-25Cr-ySi avec y un pourcentage de silicium compris entre 1 et 2.

d. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-xMn

Comme montré précédemment, les alliages modèles étudiés contenant du manganèse possèdent une couche d'oxydes composée de chromine Cr_2O_3 et de spinelle $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$. Ces deux couches d'oxyde possèdent une semi-conductivité de type n. L'absence de la contribution de type p lors des mesures photoélectrochimiques réalisées sur les alliages contenant du manganèse doit être attribuée à l'équilibre fixé à l'interface spinelle/chromine. Cet équilibre, constaté au chapitre III sur plusieurs nuances, impose une pression partielle de dioxygène plus faible que la valeur de transition évaluée par Parsa [11, 24] de 5.10^{-14} atm. La chromine croît majoritairement de façon externe avec une faible part d'oxydation interne au regard de la position des grains orientés selon c. De ces constatations, il est possible de déterminer les défauts ponctuels majoritaires au sein de la couche de chromine. Une chromine de type n possède comme porteur majoritaire des défauts ponctuels chargés positivement, soit des lacunes d'oxygènes $V_{\text{O}}^{..}$ et/ou des atomes de chrome interstitiels $\text{Cr}_i^{...}$. Les défauts majoritaires qui contribuent à la croissance externe sont les atomes de chrome interstitiels et ceux qui contribuent à la faible croissance interne sont les lacunes d'oxygène.

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Pour faire croître la couche de spinelle, le manganèse doit diffuser dans la couche de Cr_2O_3 . Ce n'est pas possible via le sous réseau cationique (qui impliquerait une semi-conductivité de type p) et doit nécessairement être assuré par des atomes de manganèse interstitiel au vue du type de semi-conductivité n mesuré. La présence de manganèse au degré d'oxydation +II sous forme d'atomes interstiels dans la chromine est plausible au regard de la proximité des rayons ioniques de Cr^{3+} et de Mn^{2+} respectivement 0,62 Å et 0,66 Å [25].

En ce qui concerne les défauts majoritaires dans le spinelle de semi-conductivité n les défauts possibles sont les cations en position interstitiel ($\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ et $\text{Mn}_i^{\bullet\bullet}$) ou les lacunes d'oxygène $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$, comme pour la chromine. Guillou [15] a mis en évidence une croissance externe du spinelle ; ce qui suppose que les défauts ponctuels majoritaires dans la couche de spinelle sont les cations en position interstitiel ($\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ et $\text{Mn}_i^{\bullet\bullet}$). Ce qui conduit au mécanisme (Figure V-21) proposé par Guillou [15]. Suite à nos observations, la présence d'un flux de lacunes d'oxygène permettant une faible croissance interne de la chromine est ajoutée à cette figure.

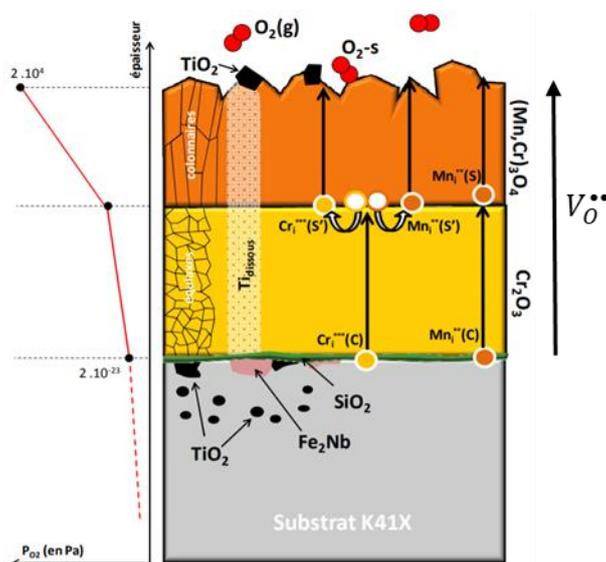


Figure V-21 : Proposition de mécanisme de croissance de l'alliage K41X contenant 0,3% massique de manganèse [15].

Néanmoins, ce mécanisme n'explique pas la présence du gradient de concentration en manganèse et réciproquement en chrome dans le spinelle comme présenté au chapitre III. Ce gradient peut être expliqué si la croissance du spinelle est supposée interne, celui-ci

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

s'appauvrissant en chrome soit via la formation de CrO_3 soit via un apport en manganèse important. Ce mécanisme est présenté sur la Figure V-22.

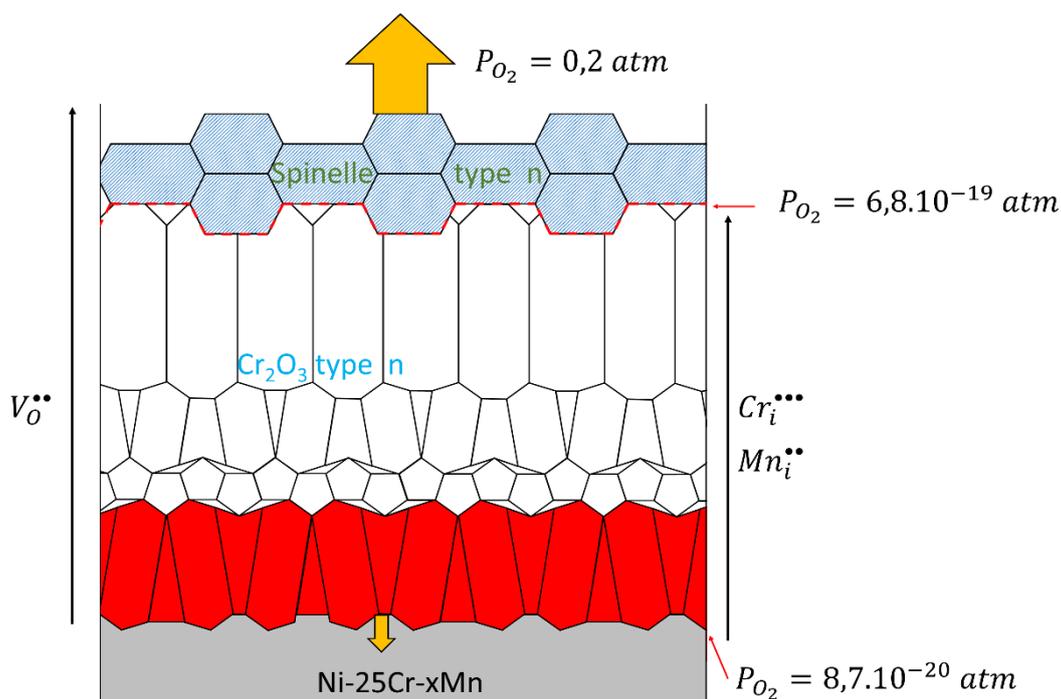
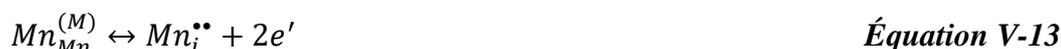


Figure V-22 : Schéma du mécanisme de croissance possible pour les oxydes développés à la surface d'alliages modèles contenant du manganèse (exemple pris pour l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn)

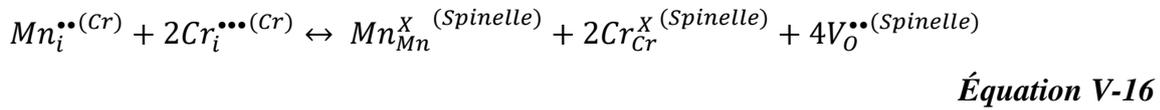
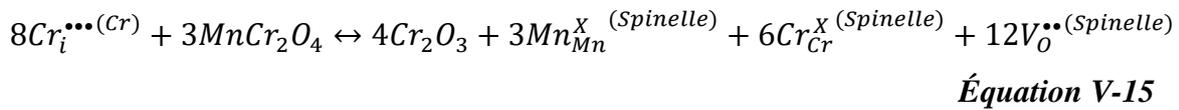
A l'interface métal/oxyde, le chrome et le manganèse dans l'alliage forment des atomes interstitiels dans la chromine selon les Équations V-12 et V-13. La formation d'unité structurale de la faible part de la croissance interne se fait selon l'Équation V-14 à l'interface métal/oxyde.



Ces trois types de défauts diffusent vers l'interface spinelle/chromine. A cette interface, la chromine croît via la formation de lacunes d'oxygène dans le spinelle selon l'Équation V-15, le lieu d'édification du spinelle est donc cette interface. Elle est aussi le lieu de formation du spinelle via les atomes de manganèse et de chrome interstitiels (Équation V-16). Dans ce cas comme cette interface impose un équilibre thermodynamique, le spinelle considéré est celui

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

en équilibre avec la chromine : $MnCr_2O_4$. Les lacunes d'oxygène, poursuivent leur chemin à travers le spinelle selon l'Équation V-17 pour disparaître à l'interface oxyde gaz selon l'Équation V-18.



Dans ces conditions, de nombreuses lacunes seraient présentes dans le spinelle et permettrait d'établir un fort flux d'oxygène qui ne limiterait pas la formation de la chromine. Dans ce mécanisme, le lieu d'édification du spinelle ainsi que de la chromine est identique : l'interface chromine/spinelle. Ce phénomène est possible par l'apport important d'atomes de chrome et de manganèse interstitiels à cette interface.

Dans ces mécanismes, l'augmentation des vitesses d'oxydation pourrait être causée par la présence d'atomes de manganèse interstitiels dans la chromine.

d. Proposition du mécanisme d'oxydation d'un alliage Ni-25Cr-0,5Mn-xSi

Les résultats collectés sur les alliages contenant du manganèse et du silicium ont mis en évidence une chromine de type n. Le sens de croissance de la couche d'oxydes formée sur les alliages contenant du manganèse et du silicium n'a pas été clairement établi dans cette étude mais la similarité des faciès d'oxydation des alliages avec et sans silicium ne suggère pas de changement de sens de croissance par rapport aux autres alliages testés.

Le sens de croissance des alliages contenant 0,5% de manganèse et de 0,5 à 2% de silicium sera donc considéré comme majoritairement externe avec une faible contribution de croissance interne. Les défauts ponctuels majoritaires mis en jeu sont donc de même nature que dans le cas précédent.

Dans ce cas, les vitesses d'oxydation de l'alliage modèle et des alliages contenant du manganèse et du silicium sont similaires. Ce résultat est vraisemblablement dû à la présence de silice réduisant le flux de cations interstitiels ($Cr_i^{\bullet\bullet}$ et $Mn_i^{\bullet\bullet}$) aux joints de grains de la couche d'oxydes.

Conclusions

Les analyses photoélectrochimiques réalisées ont permis de mettre en évidence le type de semi-conductivité des couches d'oxydes formées sur les différents alliages modèles. La comparaison du type de semi-conductivité de la chromine formé sous air sec ou sous air +7,3% de vapeur d'eau à 1050 °C a montré que la présence de vapeur d'eau dans de l'air dans ces proportions ne modifie pas le type de semi-conductivité de la chromine.

Sur l'alliage témoin, cette chromine est de type n et p comme sur les alliages contenant uniquement du silicium. Par contre en présence de manganèse, que ce soit pour les alliages contenant du manganèse ou manganèse + silicium, la couche de chromine est uniquement de type n. Cette caractéristique est associée à la présence du spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ dont la présence réduit la pression partielle en oxygène à l'interface externe de la chromine en dessous de 5.10^{-14} atm.

Le type de semi-conductivité du spinelle a été déterminé via l'oxydation de l'alliage Ni-25Cr-1,5Mn sous faible P_{O_2} (imposée grâce à un tampon composé de Ni-25Cr et de chromine). Le spinelle $MnCr_2O_4$ est un oxyde semi-conducteur de type n et de largeur de bande interdite 3,7 eV.

La détermination du sens de croissance a été réalisée par l'étude microstructurale des couches d'oxyde. La position après des temps longs (100 heures) de la couche de grains de chromine orientés selon l'axe c (présente à l'interface métal/oxyde dès les premiers instants) suggère une croissance majoritairement externe.

La combinaison de ces données (type de semi-conductivité et sens de croissance) a permis de déterminer les défauts ponctuels majoritaires responsables de la croissance de la couche d'oxyde. Dans le cas de l'alliage modèle et des alliages contenant du silicium, les défauts ponctuels majoritaires sont les lacunes de chrome et les cations chrome interstitiels pour la croissance externe de la couche d'oxyde et les lacunes d'oxygène pour la faible part de croissance interne.

Chapitre V : Etude des mécanismes de croissance des couches protectrices en présence de manganèse et de silicium.

Dans le cas des alliages contenant du manganèse, les défauts ponctuels majoritaires sont les atomes de chrome et de manganèse en position interstitiels pour la croissance externe et les lacunes d'oxygène pour la faible part de croissance interne.

Références :

- [1] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., Ollivier, M., Galerie, A., and Wouters, Y. (2016). Duplex n- and p-Type Chromia Grown on Pure Chromium: A Photoelectrochemical and Microscopic Study. *Oxidation of Metals* 86, 497–509.
- [2] Latu-Romain, L., Mathieu, S., Vilasi, M., Renou, G., Coindeau, S., Galerie, A., and Wouters, Y. (2017). The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy. *Oxidation of Metals* 88, 481–493.
- [3] Henry, S., Mouglin, J., Wouters, Y., Petit, J.-P., and Galerie, A. (2000). Characterization of Chromia Scales Grown on Pure Chromium in Different Oxidizing Atmospheres. *Materials at High Temperatures* 17, 231–234.
- [4] Di Quarto, F., Romano, M.C., Santamaria, M., Piazza, S., and Sunseri, C. (2000). A semiempirical correlation between the optical band gap of hydroxides and the electronegativity of their constituents. *Russian Journal of Electrochemistry* 36, 1203–1208.
- [5] Sunseri, C. (1990). Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive Films on Chromium. *Journal of The Electrochemical Society* 137, 2411.
- [6] El-Kareh, B. (1995). *Fundamentals of Semiconductor Processing Technologies*, Kluwer Academic Publishers, Norwell.
- [7] F.N. Rhines, A metallographic study of internal oxidation in the alpha solid solutions of copper, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 137 (1940) 246–286.
- [8] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., Galerie, A., and Wouters, Y. (2017). Towards the growth of stoichiometric chromia on pure chromium by the control of temperature and oxygen partial pressure. *Corrosion Science* 126, 238–246.
- [9] Schmucker, E., Petitjean, C., Martinelli, L., Panteix, P.-J., Ben Lagha, S., and Vilasi, M. (2016). Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. *Corrosion Science* 111, 474–485.
- [10] Schmucker E., Thèse, Université de Lorraine (2016)
- [11] Parsa Y., Thèse, Université de Grenoble-Alpes (2018).
- [12] Zurek, J., Young, D.J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H.J., Niewolak, L., and Quadackers, W.J. (2008). Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases. *Materials Science and Engineering: A* 477, 259–270.
- [13] Beske, H., Quadackers, W.J., Holzbrecher, H., Schuster, H., and Nickel, H. (1990). SIMS investigations on the growth mechanisms of protective chromia and alumina surface scales. *Mikrochim Acta* 101, 109–119.
- [14] Ledoux, X., Mathieu, S., Vilasi, M., Wouters, Y., Del-Gallo, P., and Wagner, M. (2013). Oxide Growth Characterization During Short-Time Oxidation of a Commercially Available Chromia-Forming Alloy (HR-120) in Air at 1,050 °C. *Oxidation of Metals* 80, 25–35.
- [15] Guillou S., Thèse, Université de Bourgogne (2011)
- [16] Latu-Romain, L., Mathieu, S., Vilasi, M., Renou, G., Coindeau, S., Galerie, A., and Wouters, Y. (2017). The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy. *Oxidation of Metals* 88, 481–493.
- [17] Holt, A., and Kofstad, P. (1997). Electrical conductivity and defect structure of Mg-doped cr203. *Solid State Ionics* 100, 201–209.

- [18] Holt, A. (1999). Electrical conductivity of Cr₂O₃ doped with TiO₂. *Solid State Ionics* 117, 21–25.
- [19] Hänsel, M., Quadackers, W.J., and Young, D.J. (2003). Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure. *Oxidation of Metals* 59, 285–301.
- [20] Crosbie, G.M., Tennenhouse, G.J., Tischer, R.P., and Wroblowa, H.S. (1984). Electronically conducting doped chromium oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 67, 498–503.
- [21] Carey, J.J., and Nolan, M. (2017). Enhancing the oxygen vacancy formation and migration in bulk chromium(III) oxide by alkali metal doping: a change from isotropic to anisotropic oxygen diffusion. *Journal of Materials Chemistry A* 5, 15613–15630.
- [22] Pérez-González, F.A., Ramírez-Ramírez, J.H., Terock, M., Garza-Montes-de-Oca, N.F., Glatzel, U., and Colás, R. (2016). High-temperature oxidation of a nickel base superalloy at different oxygen partial pressures. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 51, 513–521.
- [23] Cruchley, S., Evans, H.E., Taylor, M.P., Hardy, M.C., and Stekovic, S. (2013). Chromia layer growth on a Ni-based superalloy: Sub-parabolic kinetics and the role of titanium. *Corrosion Science* 75, 58–66.
- [24] Parsa, Y., Latu-Romain, L., Wouters, Y., Mathieu, S., Perez, T., and Vilasi, M. (2018). Effect of oxygen partial pressure on the semiconducting properties of thermally grown chromia on pure chromium. *Corrosion Science* 141, 46–52.
- [25] Lide D. R., *Handbook of chemistry and physics* 90th edition, Taylor & Francis, 2009

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont eu pour objectif d'étudier l'effet des éléments mineurs manganèse et silicium sur le comportement en oxydation d'alliages base nickel chromino-formeurs. L'utilisation d'alliages modèles Ni-25Cr contenant de 0,5% à 2% d'éléments mineurs (Mn, Si) a permis de simplifier le problème et d'affiner la compréhension du rôle de ces éléments dans le processus d'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs.

L'observation de l'oxydation des alliages modèles Ni-25Cr et Ni-25Cr-xMn (avec $x = 0,5; 1$ et $1,5$) *in-situ* dans un MEB environnemental grâce à une collaboration avec l'ICSM de Marcoule a permis de mettre en évidence le premier oxyde se formant sur ces alliages. La morphologie particulière de la chromine formée dans les conditions imposées dans le MEB a permis cette identification.

Les analyses MET réalisées post-oxydation sur les alliages contenant du manganèse ont permis d'observer la structure une couche d'oxydes composée de trois sous-couches : une couche continue de spinelle à l'interface oxyde/gaz, une couche de chromine avec des grains équiaxes à l'interface métal/oxyde et une couche intermédiaire de chromine avec des grains colonnaires. Les analyses EDS réalisées à travers la couche de spinelle ont révélé la présence d'un gradient de concentration en manganèse et réciproquement en chrome dans la spinelle. La teneur en manganèse est plus élevée à l'interface oxyde/gaz qu'à l'interface chromine/spinelle où la stoechiométrie tend vers MnCr_2O_4 mettant en évidence un équilibre thermodynamique potentiel entre Cr_2O_3 et MnCr_2O_4 à cette interface.

L'étude cinétique rapportée au chapitre IV a montré l'effet délétère du manganèse sur les vitesses d'oxydation à 1050 °C (augmentation de la constante k_p d'un facteur 3) ainsi que l'effet positif du silicium (diminution de la constante k_p d'un facteur 5). L'ajout à la fois de manganèse et de silicium conduit à des vitesses d'oxydation similaires à celle de l'alliage sans addition.

Conclusion générale et perspectives

La diminution de la vitesse d'oxydation en présence de silicium peut être expliquée par la présence de silice à l'interface métal/oxyde comme cela a pu être observé sur l'alliage contenant 0,5% de silicium par MET. Néanmoins, nul besoin que la couche de silice soit continue pour que la vitesse d'oxydation soit diminuée de manière significative. Même une très faible quantité de silice au niveau des joints de grains de la chromine assure le ralentissement cinétique montrant indirectement le rôle des joints de grains dans la diffusion du chrome à travers les couches de chromine. En condition d'oxydation cyclique, les alliages contenant l'élément silicium possèdent une résistance nettement plus élevée que celle de l'alliage témoin et la présence de cet élément dans ces alliages revêt, au regard des résultats obtenus lors de ce travail, une importance capitale.

Les essais d'oxydation menés sous air humide (air +7,3% de vapeur d'eau) ont mis en évidence une augmentation de la volatilisation du chrome que ce soit de la chromine ou du spinelle mais aucun effet de la vapeur d'eau sur les constantes paraboliques d'oxydation n'a été observé.

Les profils de concentrations élémentaires dans l'alliage ont mis en évidence que la présence des éléments mineurs n'impacte pas le coefficient d'interdiffusion du chrome dans l'alliage. Le coefficient d'interdiffusion du manganèse a aussi pu être déterminé, celui-ci est environ deux fois plus important que celui du chrome.

Les analyses de la microstructure des couches d'oxydes par cartographies ASTAR et EBSD ont permis de mettre en évidence le sens de croissance de la couche de chromine se formant sur l'alliage Ni-25Cr et sur les alliages Ni-25Cr contenant de 0,5 à 1,5% de manganèse. La chromine sur ces alliages croît majoritairement par diffusion des espèces métalliques avec une légère contribution interne. La photoélectrochimie réalisée en collaboration avec le SIMAP à Grenoble a permis de mettre en évidence le type de semi-conductivité des couches d'oxydes formées sur les différents alliages modèles étudiés. Il a été montré que sous air, l'alliage Ni-25Cr et les alliages contenant uniquement du silicium se recouvrent d'une chromine de type n et p, tandis qu'en présence de manganèse, la chromine est uniquement de type n.

Ces travaux ont permis d'identifier la nature des défauts ponctuels majoritaires assurant la formation de la couche d'oxydes. Pour l'alliage Ni-25Cr et les alliages contenant uniquement

Conclusion générale et perspectives

du silicium, les défauts ponctuels provoquant la croissance externe de la couche de chromine sont les lacunes de chrome et les atomes de chrome interstitiels. Pour ce qui est de la croissance interne de la couche d'oxydes, ce sont les lacunes d'oxygène qui provoquent la croissance interne de la couche d'oxydes. Dans le cas des alliages contenant du manganèse, les défauts ponctuels majoritaires sont les atomes de chrome et de manganèse interstitiels pour la croissance externe, les lacunes d'oxygène pour la faible contribution interne.

Les analyses de taille de grains menées au cours de cette étude ont montré de fortes disparités entre ces alliages alors que les vitesses d'oxydation ne sont accélérées, notamment pour les alliages au manganèse, que d'un facteur 2. Lorsque les vitesses sont diminuées, une taille de grains assez élevée après 100 heures a été relevée. Aussi, la microstructure de la couche de chromine semble refléter l'important flux de matière lié à la croissance rapide. La contribution de la diffusion aux joints de grains est un sujet qui se cache derrière cette constatation et il serait intéressant d'évaluer cette contribution au regard des microstructures obtenues. Dans cette étude nous n'avons pas mis en évidence de changement de la valeur de k_p avec le temps comme suggéré par l'article de Bataillou *et al.* [1] alors qu'il a été observé une variation de la taille des grains de chromine.

Enfn, cette étude a été réalisée à 1050 °C, soit à la température limite d'utilisation de ce type d'alliage, de façon à amplifier les cinétiques d'oxydation. Néanmoins, il serait nécessaire d'évaluer aux températures plus basses si les effets observés sont similaires.

Références :

[1] Bataillou, L., Desgranges, C., Martinelli, L. and Monceau, D. (2018). Modelling of the effect of grain boundary diffusion on the oxidation of Ni-Cr alloys at high temperature. *Corrosion Science* 136, 148-160.

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des différents paramètres utilisés pour déterminer les coefficients de diffusion des espèces Cr, O, Mn et Ni dans Cr₂O₃ issus de la littérature.

Elément	T (°C)	P _{O₂} (atm)	Atmosphère	D	Type de film	Remarque	Réf
Cr	1045-1550	≈10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶	N ₂ impure	D _{app}	Pressage à chaud		[1]
	1490-1570	8.10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻⁵	CO/CO ₂	D _{réseau}	Monocristaux	D _⊥ ou l à l'axe c	[2]
	1100-1300	10 ⁻²⁰ à 0,2	Air, tampon métal/oxyde	D _{réseau}	Monocristaux	Joint de grains légèrement désorienté	[3]
				D _{gb}			
	1200-1300	5.10 ⁻⁵	O ₂	D _{réseau}	Pressage à chaud		[4]
				D _{gb}			
	1200-1450	3.10 ⁻¹³ à 5.10 ⁻⁵	CO/CO ₂	D _{réseau}	Monocristaux		[5]
	900	0,1	O ₂	D _{réseau}	Film sur Ni-30Cr	Présence de Y	[6]
D _{gb}							
1300	5.10 ⁻⁵	Ar-O ₂	D _{réseau}	Pressage à chaud		[7]	
			D _{gb}				
900	10 ⁻²¹	H ₂ /H ₂ O	D _{réseau}	Film sur Fe-Cr et Fe-Ni-Cr	Recuit en ampoule	[8]	
			D _{gb}				
Ni	900	10 ⁻²¹	H ₂ /H ₂ O	D _{réseau}	Film sur Fe-Cr et Fe-Ni-Cr	Recuit en ampoule	[8]
				D _{gb}			
900-1100	10 ⁻⁴	Ar-O ₂	D _{réseau}	Pressage à chaud et monocristaux		[9]	
			D _{gb}				
Mn	900	10 ⁻²¹	H ₂ /H ₂ O	D _{réseau}	Film sur Fe-Cr et Fe-Ni-Cr	Recuit en ampoule	[8]
				D _{gb}			
700-1100	10 ⁻⁴	Ar-O ₂	D _{réseau}	Pressage à chaud ou Film sur Ni-30Cr		[10]	
			D _{gb}				
O	900	0,1	O ₂	D _{réseau}	Film sur Ni-30Cr	Présence de Y	[6]
				D _{gb}			
	1100-1450	0,17	O ₂	D _{app}	Polycristallin	Sphère de Cr ₂ O ₃	[11]
	1100	1,6.10 ⁻¹⁶ à 10 ⁻⁹	H ₂ /H ₂ O	D _{réseau}	Monocristaux		[12]
	1100	1,6.10 ⁻¹⁶ à 0,2	H ₂ /H ₂ O	D _{réseau}	Pressage à chaud		[12]
				D _{gb}			
850-1050	????	????	D _{réseau}	Polycristallin (plasma spray)		[13]	
			D _{gb}				
1050-1400			D _{réseau}	????		[14]	

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des différents paramètres utilisés pour déterminer les coefficients de diffusion des espèces Cr, O, Mn et Ni dans Cr_2O_3 issus de la littérature.

Références :

- [1] Hagel, W.C., Seybolt, A.U. (1961) Cation Diffusion in Cr_2O_3 Journal of The Electrochemical Society 12, 1146-1152.
- [2] Hoshino, K., and Peterson, N.L. (1983). Cation Self-Diffusion in Cr_2O_3 . Journal of the American Ceramic Society 66, 202–203.
- [3] Atkinson A., Taylor R.I. (1985). Diffusion of ^{51}Cr tracer in Cr_2O_3 and the growth of Cr_2O_3 films, dans G. Simkovich, V.S. Stubican (Eds.), Transport in Non-Stoichiometric Compounds, Springer, 93–113.
- [4] Sabioni, A.C.S., Lesage, B., Huntz, A.M., Besson, J., Dolin, C., and Monty, C. (1990). Cr GRAIN BOUNDARY DIFFUSION IN Cr_2O_3 . Le Journal de Physique Colloques 51, 611-616.
- [5] Sabioni, A.C.S., Lesage, B., Huntz, A.M., Pivin, J.C., and Monty, C. (1992). Self-diffusion in Cr_2O_3 I. Chromium diffusion in single crystals. Philosophical Magazine A 66, 333–350.
- [6] Tsai, S.C., Huntz, A.M., and Philibert, J. (1997). Diffusion of ^{54}Cr and ^{18}O in Cr_2O_3 Scales and Growth Mechanism. Defect and Diffusion Forum 143–147, 1195–1200.
- [7] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Millot, F., and Monty, C. (1992). Self-diffusion in Cr_2O_3 III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals. Philosophical Magazine A 66, 361–374.
- [8] Lobnig, R.E., Schmidt, H.P., Hennesen, K., and Grabke, H.J. (1992). Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys. Oxidation of Metals 37, 81–93.
- [9] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Souza, J.N.V., Martins, M.D., and Jomard, F. (2008). Diffusion of nickel in single- and polycrystalline Cr_2O_3 . Philosophical Magazine 88, 391–405.
- [10] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Borges, L.C., and Jomard, F. (2007). First study of manganese diffusion in Cr_2O_3 polycrystals and thin films by SIMS. Philosophical Magazine 87, 1921–1937.
- [11] Hagel, W.C. (1965). Anion Diffusion in $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Journal of the American Ceramic Society 48, 70–75.
- [12] Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., Millot, F., and Monty, C. (1992). Self-diffusion in Cr_2O_3 II. Oxygen diffusion in single crystals. Philosophical Magazine A 66, 351–360.
- [13] Sockel, H.G., Saal, B., and Heilmaier, M. (1988). Determination of the grain boundary diffusion coefficient of oxygen in Cr_2O_3 . Surface and Interface Analysis 12, 531–533.
- [14] Schwanke D., Thesis, University of Erlangen-Nurnberg (1986).

Annexe 2 : Compilation de différentes valeurs de constante parabolique k_p issues de la littérature.

Alliage	T (°C)	P_{O_2} (Atm)	Atmosphère	$k_p \times 10^{12}$ ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Remarque	Réf
Ni	600-1200					[1]
	1200			1900		[2]
Ni-5Cr	1200	0,1	O ₂	6000		[2]
Ni-10Cr	1000-1200			1000-9000		[2]
	1050	0,2	Ar-20%O ₂	1900		[3]
Ni-15Cr	1200	0,1	O ₂	11000		[2]
Ni-20Cr	1050	0,2	Ar-20%O ₂	56		[3]
	1000-1200		Air	0,33-110	Présence de Si, LiO, La ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	[4]
	1000-1200	0,1	O ₂	30-190		[2]
	800-1300	1		0,13-400	Taille de grain variable	[5]
	900-1200			0,7-370		[6]
Ni-25Cr	900	$6,6.10^{-6}$		0,097-2,8	Implantation de Ce et Y	[7]
	1000	$\approx 10^{-6}$	Ar-7%H ₂ O	3,9-14	Epaisseur des échantillons variable de 0,2 à 2 mm	[8]
			N ₂ -1%O ₂	2,5-11		
		10 ⁻²	N ₂ -1%O ₂ -7%H ₂ O	0,72-1,1		
			Ar-1%O ₂	1,7-6,9		
			Ar-1%O ₂ -4%H ₂ O	0,56-2,8		
			10 ⁻⁴	Ar-0,01%O ₂		2,5-7,8
	Ar-0,01%O ₂ -4%H ₂ O	0,56-5				
		$2,7.10^{-13}$	CO ₂ -15%CO	15		[10]
	1050	0,2	Ar-20%O ₂	28		[3]
	1200		Air	64-170	Présence de Ti et/ou de C	[11]
1000-1300			9,6-470		[12]	
1000-1300	Air-6%H ₂ O		7-340			
1000-1300	Air-18%H ₂ O		6,4-460		[13]	
			Air	2,6-19	Présence de Fe, Co et Si	[14]
Ni-28Cr	1000					
Ni-30Cr	1000-1300		Air	5,6-490		[15]
	1150	$2,8.10^{-13}$	FeO/FeO	15	Oxydation en ampoule	[16]
	1150	$5,8.10^{-12}$	Fe ₃ O ₄ /FeO	24		[16]
	1150	$4,2.10^{-10}$	Fe ₃ O ₄ +SiO ₂ /Fe ₂ SiO ₄	18		[16]
	1150	0,0059	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	13		[16]
	1200	0,1	O ₂	340		[2]

Annexe 2 : Compilation de différentes valeurs de constante parabolique k_p
issues de la littérature.

	900-1200	1		2,8-220		[5]
Ni-34Cr	850-1200			1,1-370		[6]
Ni-40Cr	1200	0,1		270		[2]
	900-1200	1		2,9-220		[5]
	800-1000		1,9-45		[17]	
Ni-44Cr	1100		65		[18]	
Ni-50Cr			130		[18]	
Ni-70Cr	800-1000		0,83-68	Présence de Ce	[19]	
			2,3-48		[20]	
Cr	1200		0,2	Ar-20%O ₂	190	
	950-1200	3-500				[22]
	1000	Ar-20%O ₂		15		[23]
Haynes 230	1050	Air		2,6		[24]
Hastelloy X	800-1100			0,00013-8,1		[25]
				0,00057-33		[25]
0,00056-60					[25]	
Inco 718			0,0028-64		[25]	
Inco 625			3,8		[24]	
HR 120	1050		6,1-55		[26]	
Inco 601	1000-1150					

Références :

- [1] Peraldi, R., Monceau, D., Jean, S., and Pieraggi, B. (2003). High temperature oxidation of high purity nickel: oxide scale morphology and growth kinetics. *Materials at High Temperatures* 20, 649–655.
- [2] Giggins C.S., Pettit F.S. (1969). Oxidation of Ni–Cr alloys between 800 and 1200°C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245, 2495–2507.
- [3] Essuman, E., Meier, G.H., Zurek, J., Hänsel, M., Norby, T., Singheiser, L., and Quadackers, W.J. (2008). Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low-pO₂ gases. *Corrosion Science* 50, 1753–1760.
- [4] Michels, H.T. (1976). The effect of dispersed reactive metal oxides on the oxidation resistance of nickel-20 Wt pct chromium alloys. *Metallurgical Transactions A* 7, 379–388.
- [5] Moulin, P., Huntz, A.M., and Lacombe, P. (1980). Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr. *Acta Metallurgica* 28, 745–756.
- [6] Abderrazik, G.B., Moulin, G., and Huntz, A.M. (1990). Relation between impurities and oxide-scale growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. I. Influence of C, Mn, and Si. *Oxidation of Metals* 33, 191–235.
- [7] Hussey, R.J., and Graham, M.J. (1996). The influence of reactive-element coatings on the high-temperature oxidation of pure-Cr and high-Cr-content alloys. *Oxidation of Metals* 45, 349–374.

Annexe 2 : Compilation de différentes valeurs de constante parabolique k_p
issues de la littérature.

- [8] Hänsel, M., Shemet, V., Turan, E., Kijatkin, I., Simon, D., Gorr, B., and Christ, H.-J. (2015). Scaling Kinetics and Scale Microstructure of Chromia Scales Formed on Ni-25%Cr Model Alloy during Oxidation in H₂O-Containing High and Low pO₂ Test Gas at 1000°C. *ECS Transactions* 66, 1-21.
- [9] Simon, D., Gorr, B., and Christ, H.J. (2017). Effect of Atmosphere and Sample Thickness on Kinetics, Microstructure, and Compressive Stresses of Chromia Scale Grown on Ni-25Cr. *Oxidation of Metals* 87, 417-429.
- [10] Hindam, H., Whittle, D.P. (1983). Evidence for the Growth Mechanism of Cr₂O₃ at Low Oxygen Potentials. *Journal of The Electrochemical Society* 130, 1519-1522
- [11] Berthod, P., Allègre, F., and Kretz, E. (2016). Influence of Titanium on the High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization of Ternary Ni-Cr-C Alloys. *Oxidation of Metals* 86, 581-595.
- [12] Berthod, P., Aranda, L., Mathieu, S., and Vilasi, M. (2013). Influence of Water Vapour on the Rate of Oxidation of a Ni-25wt.%Cr Alloy at High Temperature. *Oxidation of Metals* 79, 517-527.
- [13] Aranda, L., Schweitzer, T., Mouton, L., Mathieu, S., Rouer, O., Villeger, P., Berthod, P., and Conrath, E. (2015). Kinetic and metallographic study of oxidation at high temperature of cast Ni 25Cr alloy in water vapour rich air. *Materials at High Temperatures* 32, 530-538.
- [14] Li, B., and Gleeson, B. (2006). Effects of Silicon on the Oxidation Behavior of Ni-Base Chromia-Forming Alloys. *Oxidation of Metals* 65, 101-122.
- [15] Berthod, P. (2005). Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni-Cr Alloy. *Oxidation of Metals* 64, 235-252.
- [16] Schmucker, E., Petitjean, C., Martinelli, L., Panteix, P.-J., Ben Lagha, S., and Vilasi, M. (2016). Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. *Corrosion Science* 111, 474-485.
- [17] Hodgkiess T., Thesis, University of Manchester (1967).
- [18] Ecer, G.M., and Meier, G.H. (1979). Oxidation of high-chromium Ni-Cr alloys. *Oxidation of Metals* 13, 119-158.
- [19] Ecer, G.M., and Meier, G.H. (1979). The effect of cerium on the oxidation of Ni-50Cr alloys. *Oxidation of Metals* 13, 159-180.
- [20] Hodgkiess, T., Wood, G.C., Whittle, D.P., and Bastow, B.D. (1980). The oxidation of Ni-70 wt.%Cr in oxygen between 1073 and 1473°K. *Oxidation of Metals* 14, 263-277.
- [21] Paidassi, J., Cadiou, L., and Berry, L. (1968). Reaction of Chromium with Oxygen at High Temperatures. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* 266, 413-16.
- [22] Dorcheh, A.S., Schütze, M., and Galetz, M.C. (2018). Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air. *Corrosion Science* 130, 261-269.
- [23] Jacob, Y.P., Haanappel, V.A.C., Stroosnijder, M.F., Buscail, H., Fielitz, P., and Borchardt, G. (2002). The effect of gas composition on the isothermal oxidation behaviour of PM chromium. *Corrosion Science* 44, 2027-2039.
- [24] Ledoux X., Thèse, Université de Lorraine (2012).
- [25] England, D.M. (1999). Oxidation Kinetics of Some Nickel-Based Superalloy Foils and Electronic Resistance of the Oxide Scale Formed in Air Part I. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 3196.

Annexe 2 : Compilation de différentes valeurs de constante parabolique k_p
issues de la littérature.

[26] Buscail, H., Perrier, S., and Josse, C. (2011). Oxidation mechanism of the Inconel 601 alloy at high temperatures. *Materials and Corrosion* 62, 416–422.

Annexe 3 : Certificats d'analyse des matières premières

❖ Pour le chrome :

Alfa Aesar

Certificate of analysis

Chromium pieces, 3-8mm (0.1-0.31in), 99.99% (metals basis)

Stock Number: 14760

Lot Number: A04R004

Analysis

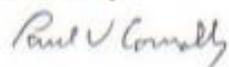
Fe	< 0.06	Al	0.28	Si	0.01	Ti	0.26
Ag	3.55	Pb	0.34	Na	0.15	K	< 0.05
Li	< 0.005	B	< 0.01	Mg	< 0.01	Ca	0.05
V	< 0.05	Mn	< 0.01	Co	< 0.005	Ni	0.04
Cu	< 0.05	Zn	< 0.1	As	< 0.1	Se	< 0.5
Zr	0.79	Mo	< 0.05	Cd	< 0.1	Sn	< 0.05
Sb	0.20	Ba	< 0.01	W	< 0.05	Bi	< 0.01
C	< 5	S	< 5	F	< 0.05	P	0.01
Cl	1.2	H	207	O	247	N	16

Values given in ppm unless otherwise noted

Carbon, sulfur, hydrogen, oxygen and nitrogen determined by LECO

All other elements determined by GDMS

Certified by:



Quality Control

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online www.alfa.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC

❖ Pour le manganèse :

Alfa Aesar

Certificate of analysis

Manganese pieces, irregular, 99.9% (metals basis)

Item Number: 10236

Lot Number: 45345

Element	Percentage
Manganese (Met)	99.9
Manganese	99.7
C Carbon	0.002
H Hydrogen	0.0004
Fe Iron	0.002
Pb Lead	0.001
N Nitrogen	0.03
O Oxygen	0.3
S Sulphur	0.04

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online www.alfa.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC

❖ Pour le nickel :

Alfa Aesar

Certificate of analysis

Product No.: 42326
 Product: Nickel slug, 3.175mm (0.125in) dia x 6.35mm (0.25in) length, 99.98% (metals basis)
 Lot No.: U01A052

Ni 99.98 %

Ag	< 0.05	Al	0.03	As	< 0.05	Au	< 0.05
B	< 0.005	Ba	< 0.05	Be	< 0.005	Bi	< 0.01
Br	< 0.05	C	39	Ca	< 0.05	Cd	< 0.05
Ce	< 0.05	Cl	< 0.05	Co	< 0.05	Cr	0.18
Cs	< 0.01	Cu	0.17	Dy	< 0.01	Er	< 0.01
Eu	< 0.01	F	< 0.05	Fe	20	Ga	< 0.05
Gd	< 0.01	Ge	< 0.05	H	5.9	Hf	< 0.01
Hg	< 0.05	Ho	< 0.01	I	< 0.01	In	< 0.05
Ir	< 0.05	K	0.2	La	< 0.01	Li	< 0.005
Lu	< 0.01	Mg	0.02	Mn	0.09	Mo	< 0.05
N	< 5	Na	0.16	Nb	< 0.01	Nd	< 0.01
O	15	Os	< 0.01	P	0.02	Pb	< 0.005
Pd	< 0.05	Pr	< 0.01	Pt	< 0.05	Rb	< 0.05
Re	< 0.01	Rh	< 0.05	Ru	< 0.05	S	0.43
Sb	< 0.01	Sc	< 0.001	Se	< 0.05	Si	0.17
Sm	< 0.01	Sn	< 0.05	Sr	< 0.05	Ta	< 1
Tb	< 0.01	Te	< 0.05	Th	< 0.001	Ti	0.007
Tl	< 0.01	Tm	< 0.01	U	< 0.001	V	0.004
W	83	Y	< 0.05	Yb	< 0.01	Zn	0.01
Zr	< 0.05						

Values given in ppm unless otherwise noted

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online www.alfa.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Alfa Aesar

Certificate of analysis

Product No.: 10251
Product: Nickel shot, 3-25mm (0.1-0.98in), 99.95+% (metals basis)
Lot No.: W10A025

Ni	> 99.95 %
Fe	< 0.02 %
C	< 0.015 %
Co	< 0.005 %
Cu	< 0.001 %
S	< 0.001 %
Pb	< 0.0001 %
Zn	< 0.0001 %

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online www.alfa.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC

❖ Pour le silicium :

Alfa Aesar

Certificate of analysis

Silicon lump, 0.1-2.5cm (0.04-1.0in), 99.9999% (metals basis)

Stock Number: 43006

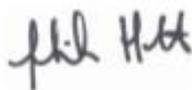
Lot Number: 4365889

Analysis

	Purity (n-side)	50 ohm cm		
	Purity (p-side)	500 ohm cm		
	Size	0.1 - 2.5 cm		
Li	< 0.01		Be	< 0.01
Na	0.014		Mg	< 0.01
S	< 0.05		Cl	0.67
Sc	ND		Ti	0.002
Mn	< 0.05		Fe	0.074
Cu	< 0.05		Zn	< 0.05
As	< 0.1		Se	< 0.1
Sr	ND		Y	ND
Mo	< 0.01		Ru	ND
Ag	< 0.1		Cd	< 0.1
Sb	< 0.1		Te	ND
Ba	ND		La	ND
Nd	ND		Sm	ND
Tb	ND		Dy	ND
Tm	ND		Yb	ND
W	ND		Re	ND
Pt	ND		Au	ND
Pb	< 0.03		Bi	< 0.03
			B	< 0.01
			Al	0.026
			K	0.017
			V	< 0.001
			Co	< 0.01
			Ga	ND
			Br	ND
			Zr	< 0.01
			Rh	ND
			In	ND
			I	ND
			Ce	ND
			Eu	ND
			Ho	ND
			Lu	ND
			Os	ND
			Hg	ND
			Th	< 0.01
			F	< 0.3
			P	38
			Ca	< 0.05
			Cr	0.013
			Ni	< 0.05
			Ge	< 0.1
			Rb	ND
			Nb	< 0.01
			Pd	ND
			Sn	< 0.1
			Cs	ND
			Pr	ND
			Gd	ND
			Er	ND
			Hf	ND
			Ir	ND
			Tl	ND
			U	< 0.01

Values given in ppm unless otherwise noted
 ND: Not detected at a detection limit of 0.05 ppm
 Analysis method: GDMS

Certified by:



Quality Control

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online www.alfa.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Annexe 4 : Diagrammes de phases réduits

Les différents diagrammes de phases réduits mettent en évidence qu'avec une concentration en chrome de 25% massique, tous les alliages synthétisés cristallisent dans la structure cubique faces centrées et sont monophasés à la température d'étude (1050 °C).

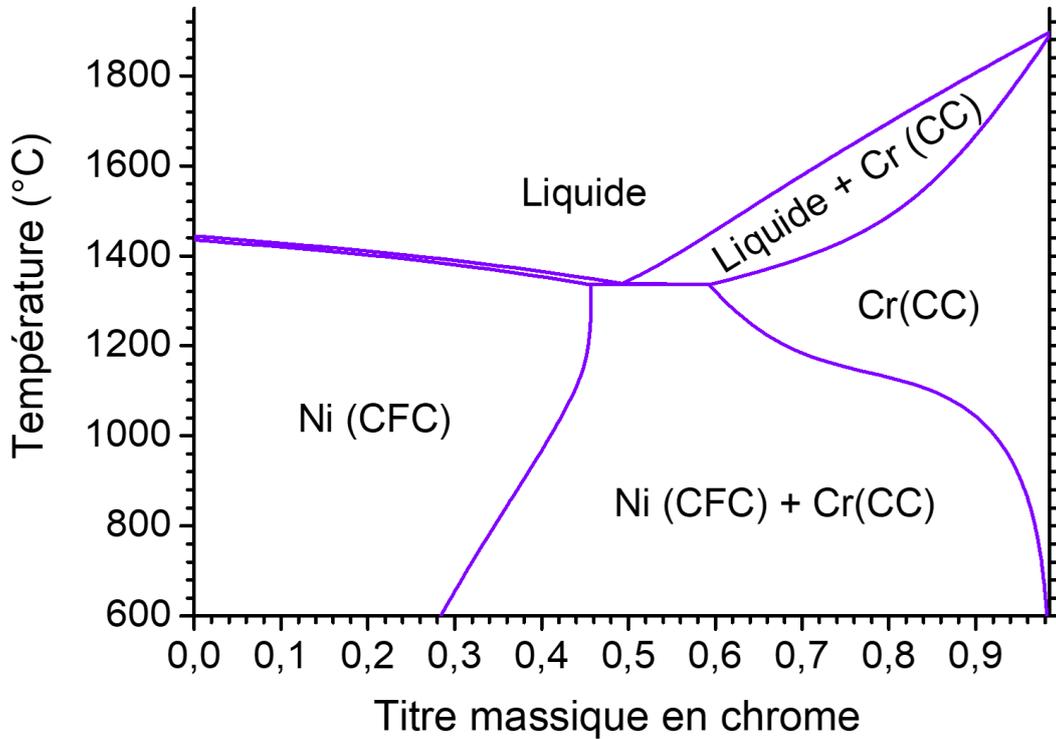


Figure 1 : Diagramme Ni-Cr-Mn avec une concentration en manganèse fixée à 1,5% massique

Annexe 4 : Diagrammes de phases réduits

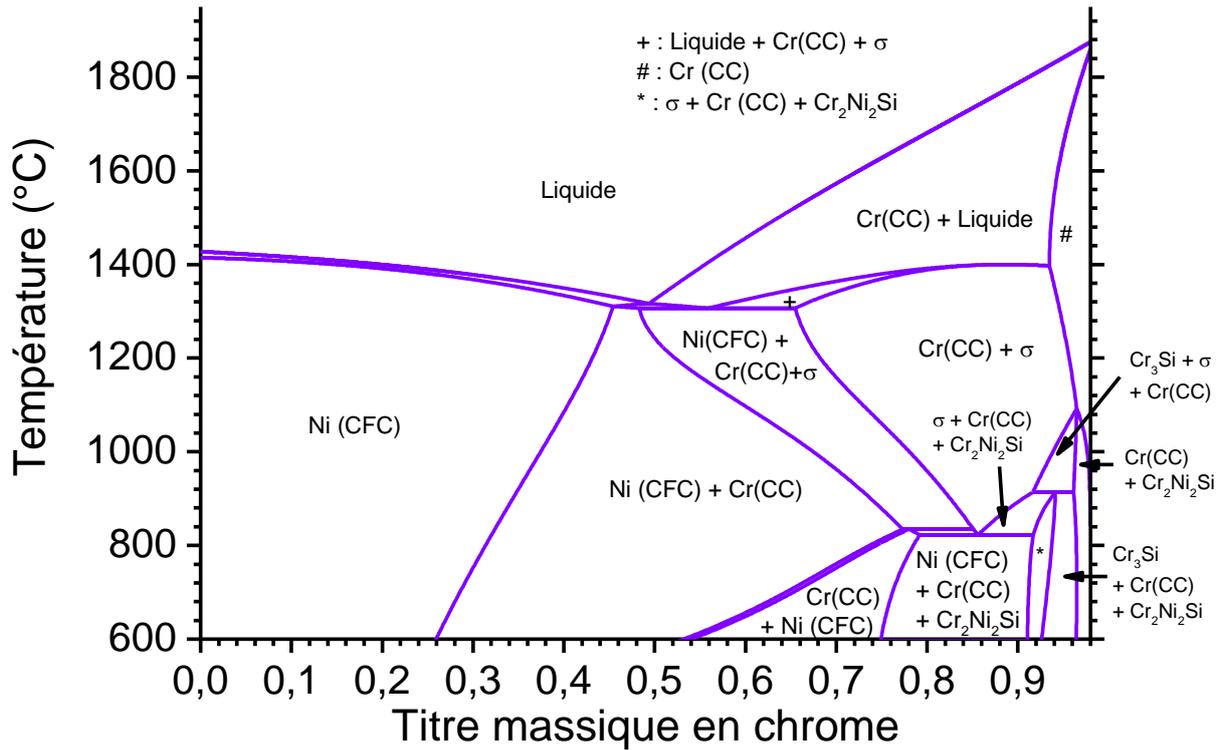


Figure 2 : Diagramme Ni-Cr-Si avec une concentration en silicium fixée à 2% massique

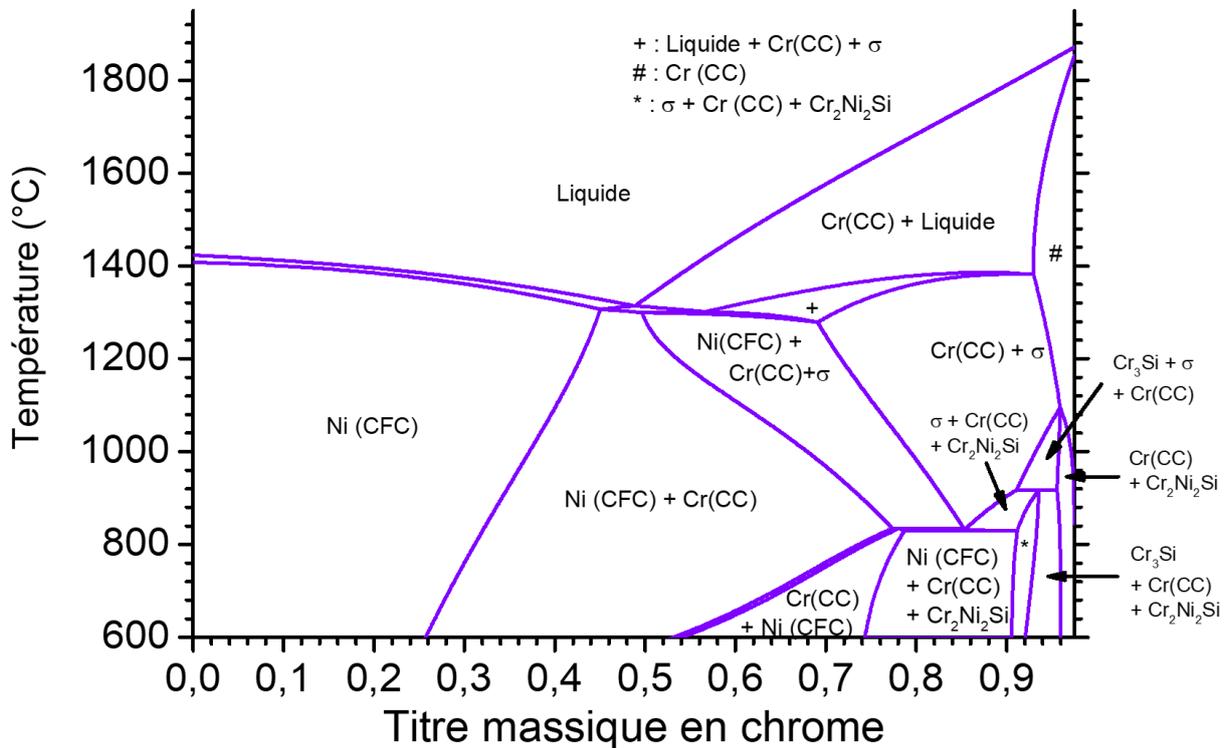


Figure 3 : Diagramme Ni-Cr-Mn-Si avec une concentration en manganèse fixée à 0,5% et une concentration en silicium fixée à 2% massique.

Annexe 5 : Macro utilisée pour calculer l'activité de l'alliage modèle Ni-25Cr-0,5Mn-0,5Si grâce à la base de données TCNI8 du logiciel Thermocalc.

```
1 go dat
2 sw_dat TCNI8
3 def-syst Cr Ni Si Mn
4 Restore phases *
5 get-dat
6
7
8 go p-3
9
10 set-cond n=1 P=101325 T=1323.15
11
12 set-cond W(Cr)=0.25 W(Si)=0.005 W(Mn)=0.005
13
14
15 s-r-s Cr BCC_B2 * 101325
16
17 s-r-s Ni FCC_L12 * 101325
18
19 s-r-s Si Diamond_A4 * 101325
20
21 s-r-s Mn CUB_A13 * 101325
22
23 c-e
24
25 l-e
26
27
28
29
30
31
32 Set-interactive
33
```

Annexe 6 : Clichés haute résolution HAADF et ABF réalisés sur l'oxyde de chrome dans deux directions différentes

Des clichés ABF et HAADF en très haute résolution ont été effectués sur deux grains de chromine orientés selon l'axe de zone $[12\bar{3}1]$ (Figure 4) et $[0001]$ (Figure 5). Les zones observées de ces deux grains ne comportent pas de défaut de type dislocations. Sur les clichés ABF, les atomes lourds sont visibles en noir tandis que sur les clichés HAADF, les atomes lourds sont visibles en blanc. La comparaison des clichés ABF et HAADF avec les structures cristallographiques sont en très bon accord. Le motif entouré en bleu est à chaque fois retrouvé sur les schémas des structures cristallographiques.

Annexe 6 : Clichés haute résolution HAADF et ABF réalisés sur l'oxyde de chrome dans deux directions différentes

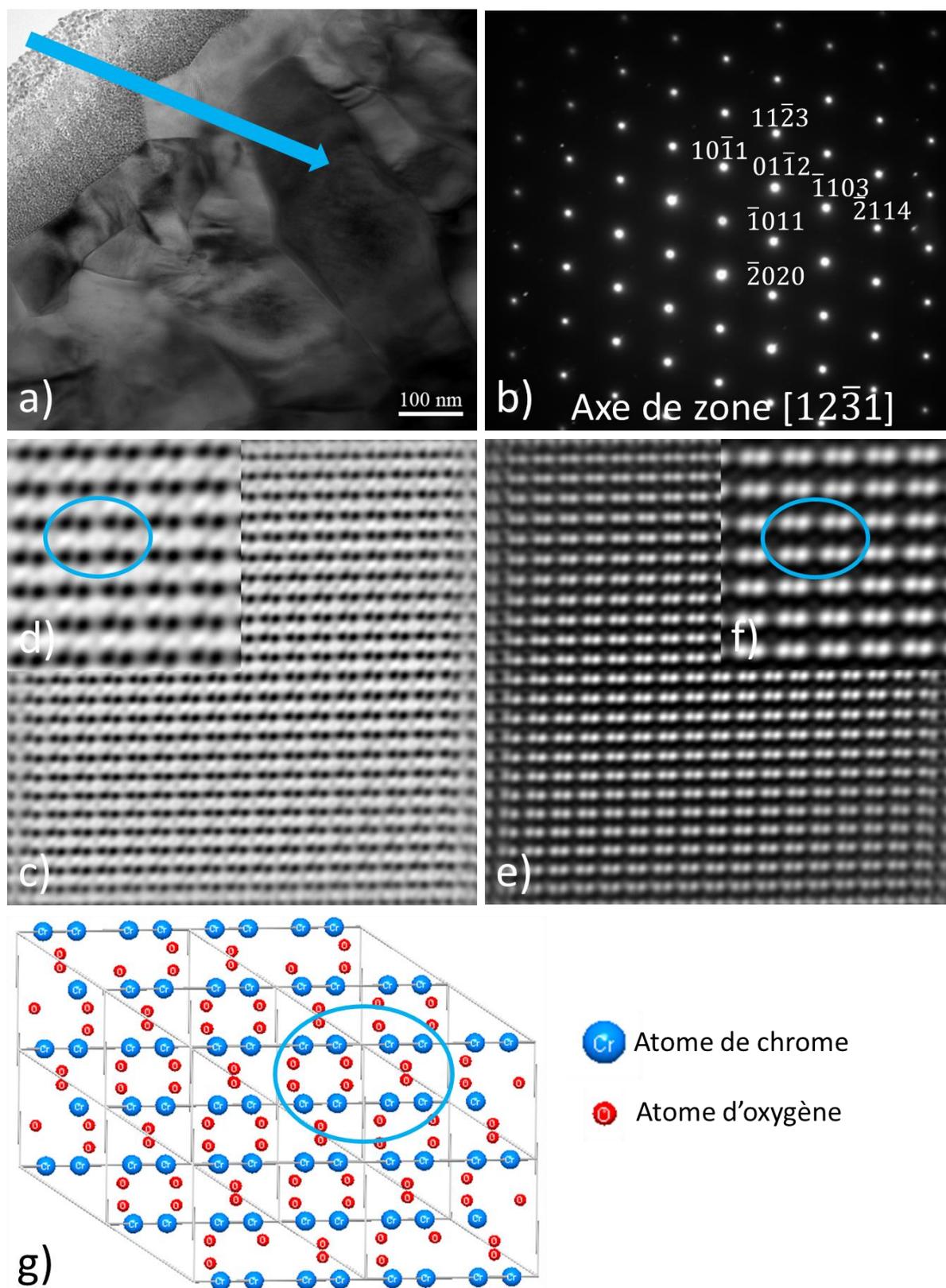


Figure 4 : a) Cliché MET en fond clair montrant la zone analysée, b) Cliché de diffraction électronique (SAED) indexé pour la Chromine ($R\bar{3}ch$) selon l'axe de zone $[12\bar{3}1]$, c) et d) Micrographie filtrée haute résolution en mode STEM obtenue grâce au détecteur annulaire en fond clair (ABF), e) et f) Micrographie filtrée haute résolution en mode STEM obtenue

Annexe 6 : Clichés haute résolution HAADF et ABF réalisés sur l'oxyde de chrome dans deux directions différentes

grâce au détecteur annulaire à grand angle en fond sombre (HAADF) et g) schéma de la structure du spinelle le long de la direction $[12\bar{3}1]$.

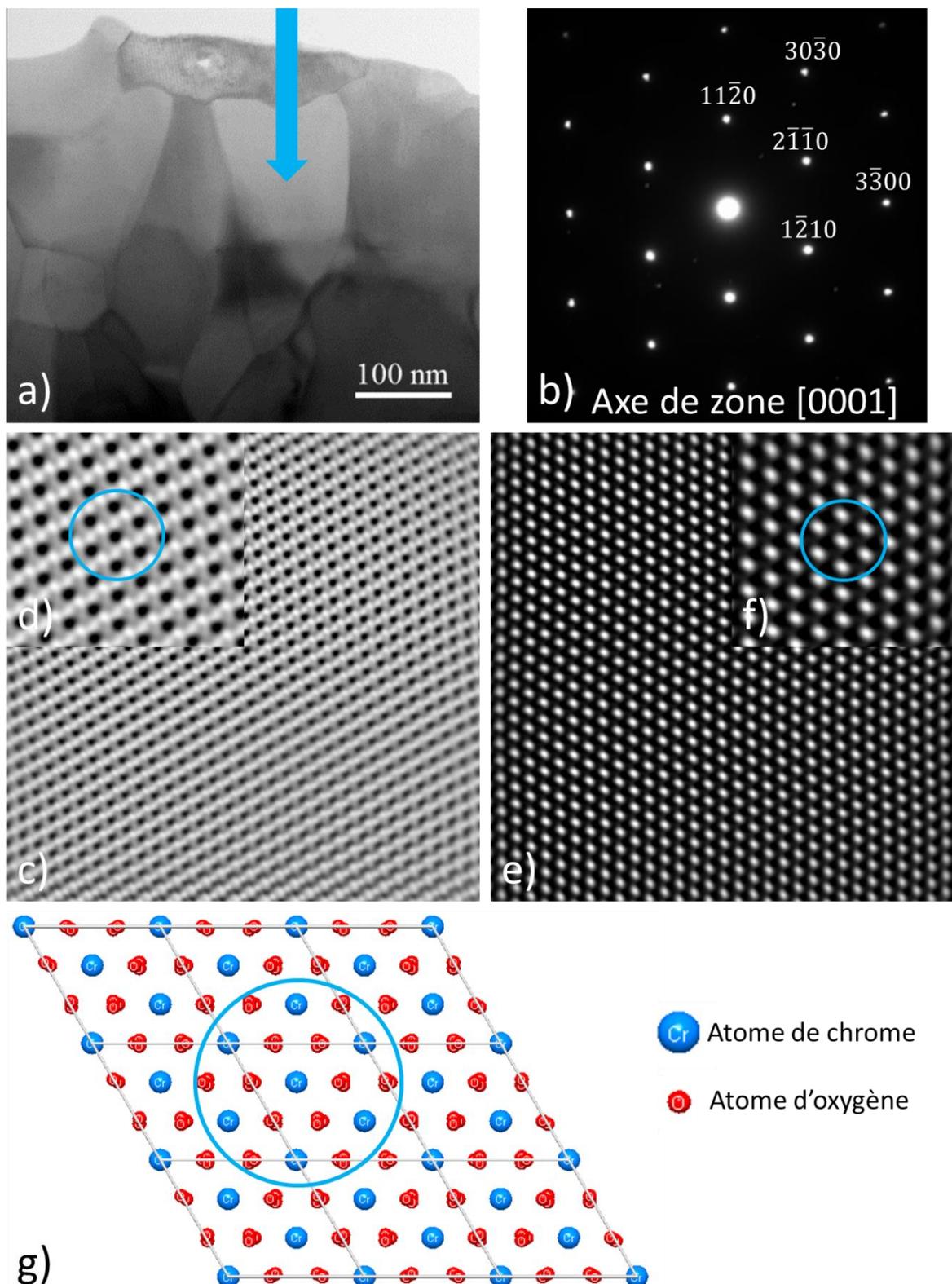


Figure 5 : a) Cliché MET en fond clair montrant la zone analysée, b) Cliché de diffraction électronique (SAED) indexé pour la Chromine ($R\bar{3}ch$) selon l'axe de zone $[0001]$, c) et d) Micrographie filtrée haute résolution en mode STEM obtenue grâce au détecteur annulaire en fond clair (ABF), e) et f) Micrographie filtrée haute résolution en mode STEM obtenue

Annexe 6 : Clichés haute résolution HAADF et ABF réalisés sur l'oxyde de chrome dans deux directions différentes

grâce au détecteur annulaire à grand angle en fond sombre (HAADF) et g) schéma de la structure du spinelle le long de la direction [0001].

Annexe 7 : Script python utilise pour déterminer les k_p locaux des analyses thermogravimétriques réalisées

```
1 import numpy as np
2 from scipy.optimize import curve_fit
3 from matplotlib.pyplot import *
4
5 data = np.genfromtxt('Ni-25Cr-1,5Mn.txt', delimiter=' ')
6
7 kp = []
8
9 tps = []
10
11 timetotal = data[:,0]
12
13 imin = 0
14
15 ifinal = len(data)
16
17 deltai = 1500
18
19 initialGuess=[100, 100, 3e-11]
20
21 while (imin + 1 + deltai) <= ifinal:
22
23     imax = imin + deltai
24
25     time = data[:,imin:imax,0]
26
27     mass = data[:,imin:imax,1]
28
29
30     def model(m, A, B, Kp):
31         t = (A + B * m + ((m**2) / Kp ))
32
33         return t
34
35     popt, pcov = curve_fit(model, mass, time, p0=(initialGuess), maxfev=1000000)
36
37     print (popt)
38
39     kp.append(popt[2])
40
41     tfit = (timetotal[imin] + timetotal[imax])/2
42
43     tps.append(tfit)
44
45     plot(mass, time, 'rp')
46     plot(mass, model(mass,popt[0],popt[1],popt[2]), "b")
47
48     imin = imin + 1
49
```

Annexe 7 : Script python utilise pour déterminer les k_p locaux des analyses thermogravimétriques réalisées

```
50 print (tps)
51 print (kp)
52
53 tps1 = np.asarray(tps)
54 kp1 = np.asarray(kp)
55
56 tps_col = tps1.reshape(-1,1)
57 kp_col = kp1.reshape(-1,1)
58
59 dataexport = np.concatenate((tps_col,kp_col), axis=1)
60
61 np.savetxt('Ni-25Cr-1,5Mnfit1500',dataexport,delimiter=' ')
62
```

Annexe 8 : Nitruration des alliages Ni-25Cr-2Si et Ni-25Cr-0,5Mn-2Si

L'observation globale du cœur des alliages Ni-25Cr-2Si et Ni-25Cr-0,5Mn-2Si après 986 heures d'oxydation met en évidence la présence de précipité. Sur l'alliage Ni-25Cr-0,5Mn-2Si, les précipités sont plus nombreux, c'est donc sur cet alliage que seront analysés ces précipités. La présentée sur la Figure 6, met en évidence la présence de précipité aux joints de grain de l'alliage. L'interface métal/oxyde n'est pas visible mais celle-ci est situé vers le haut l'image. Les précipités semblent donc se formés à une certaine distance de l'interface métal/oxyde. En observant les contrastes des précipités, il est possible d'observer deux types de précipités différents. Le précipité plus claire semble se former plus proche de l'interface métal/oxyde que le précipité foncé, présent plus à cœur de l'alliage.

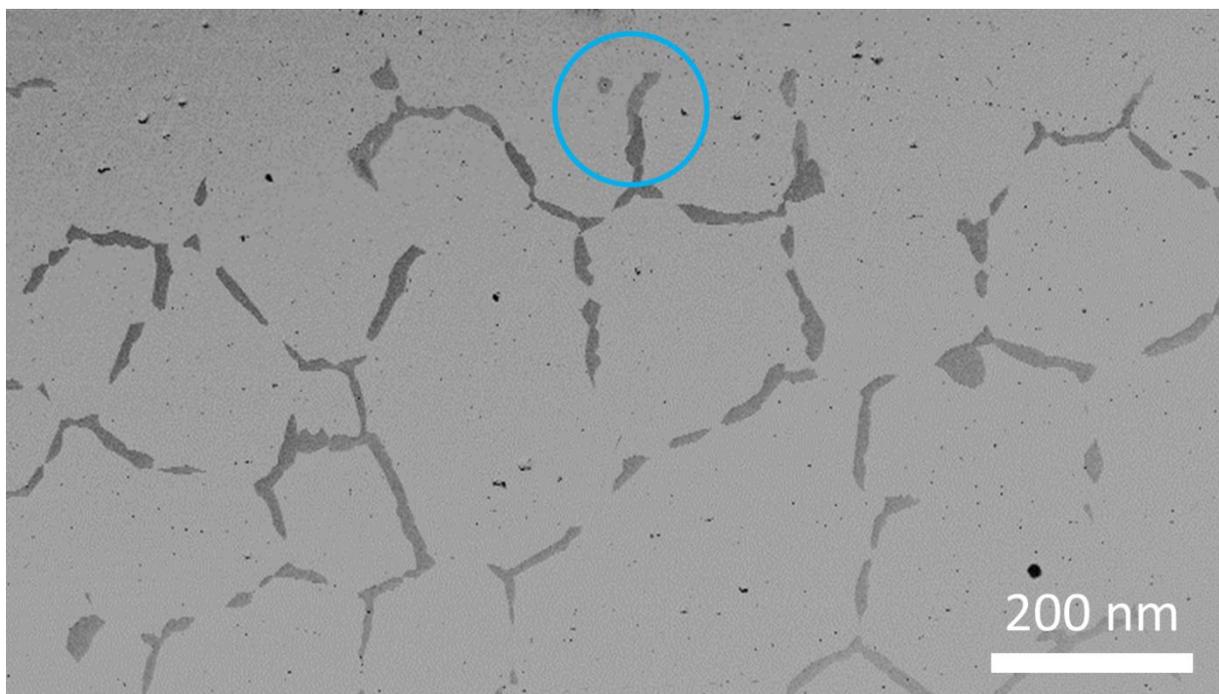


Figure 6 : Observation globale des précipités, la zone entouré en bleu montre la zone analysée.

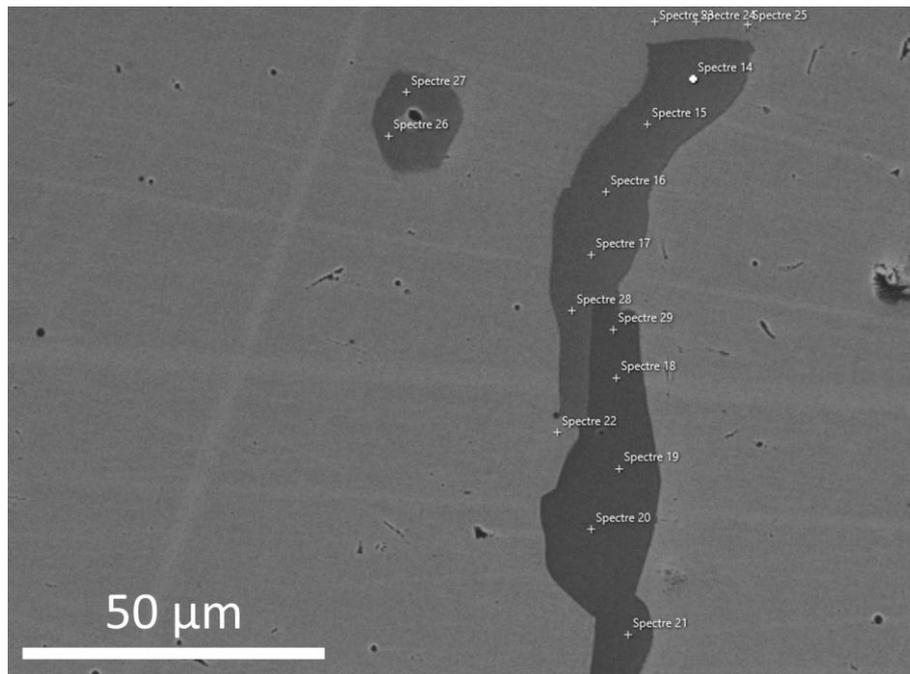


Figure 7 : Observations des précipités présents aux joints de grain de l'alliage

Sur la Figure 7, il est possible d'observer les deux précipités différents. Des analyses EDS ont donc été réalisées dans le but de déterminer la composition approximative des deux types de précipités, les composition moyennes obtenues sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition des précipités observés en pourcentage molaire.

% molaire	N	Si	Cr	Ni	Mn
Phase gris claire	$14,0 \pm 0,6$	$2,94 \pm 0,1$	$51,5 \pm 0,7$	$31,5 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$
Phase gris Foncée	$12,2 \pm 0,6$	$13,2 \pm 0,2$	$44,5 \pm 0,3$	$30,0 \pm 0,4$	$0,1 \pm 0,1$
Alliage	$0,5 \pm 0,8$	$3,8 \pm 1,8$	$22,5 \pm 0,4$	$72,8 \pm 2,2$	$0,4 \pm 0,1$

Les précipités observés semblent donc être des nitrures de nickel, chrome et silicium. Ces nitrures ont déjà été observés dans le cas du brasage d'un revêtement de Si_3N_4 sur un alliage base nickel néanmoins leur structure cristalline n'est pas bien mis en évidence [1].

Ces échantillons étant particulièrement sujet à l'écaillage, au cours de l'essai d'oxydation isotherme, la couche d'oxyde c'est probablement écaillé et a laissé ainsi l'azote pénétré dans l'alliage pour former les nitrures observés.

Références :

[1] Ceccone, G., Nicholas, M.G., Peteves, S.D., Kodentsov, A.A., Kivilahti, J.K., and Van Loo, F.J.J. The Brazing of Si_3N_4 with Ni-Cr-Si Alloys. *Journal of the European Ceramic Society* 15, 563–572.

Annexe 9 : Résultats photoélectrochimiques obtenus sur les alliages Ni-25Cr-1Si et Ni-25Cr-2Si oxydés 5 min sous air.

Les deux autres nuances contenant du silicium (Ni-25Cr-1Si et Ni-25Cr-2Si) possèdent des couches d'oxydes après 5 minutes d'oxydation ayant un comportement photoélectrochimie assez similaire à celui de l'alliage Ni-25Cr-0,5Si. En effet, sur les transformées linéaires du photocourant (Figure 8 a) et Figure 9 a)), les deux mêmes contributions sont observées avec des valeurs de bande interdite similaires. La première contribution aux alentours de 2,9 eV possède la même caractéristique de courbe en V ne passant pas par un photocourant nul lors de la représentation du photocourant en fonction de la différence de potentiel appliquée (Figure 8 b) et Figure 9 b)). Même constatation pour la contribution possédant un gap entre 3,4 et 3,7 eV, cette contribution est de type p puisque le photocourant diminue lorsque la différence de potentiel augmente (Figure 8 c) et Figure 9 c)). Quant à l'évolution de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie lumineuse (non présenté), elle est similaire à l'évolution observé sur l'alliage contenant 0,5% de silicium. Comme précédemment les deux contributions observées sont celles de la chromine se formant sous forte pression partielle de dioxygène.

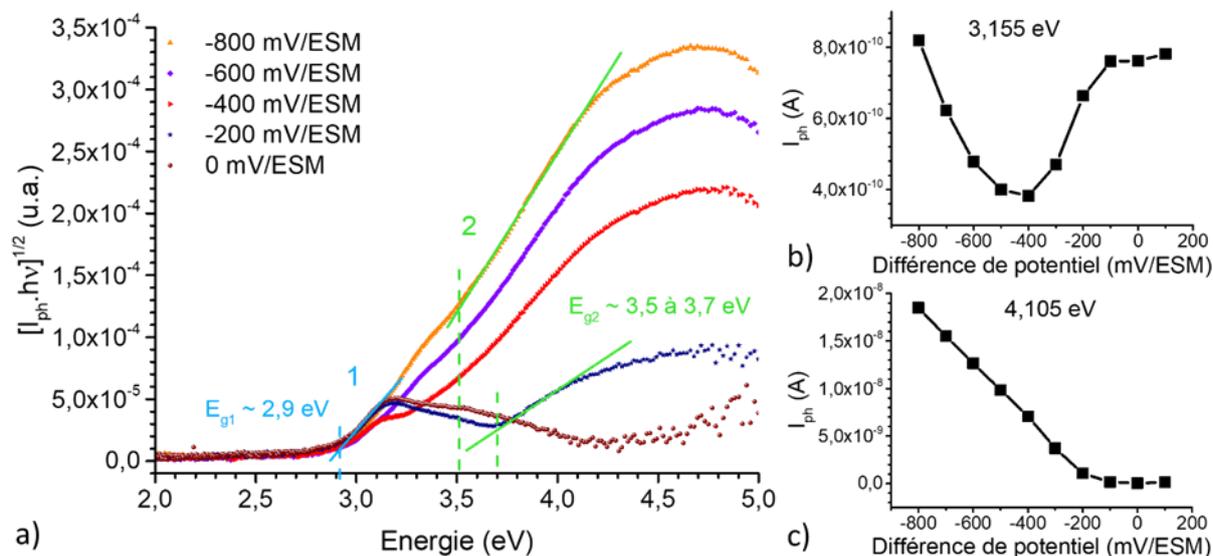


Figure 8 : a) représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-1Si oxydé 5 min sous air, b) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 3,155 eV et c) b) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 4,105 eV.

Annexe 9 : Résultats photoélectrochimiques obtenus sur les alliages
Ni-25Cr-1Si et Ni-25Cr-2Si oxydés 5 min sous air.

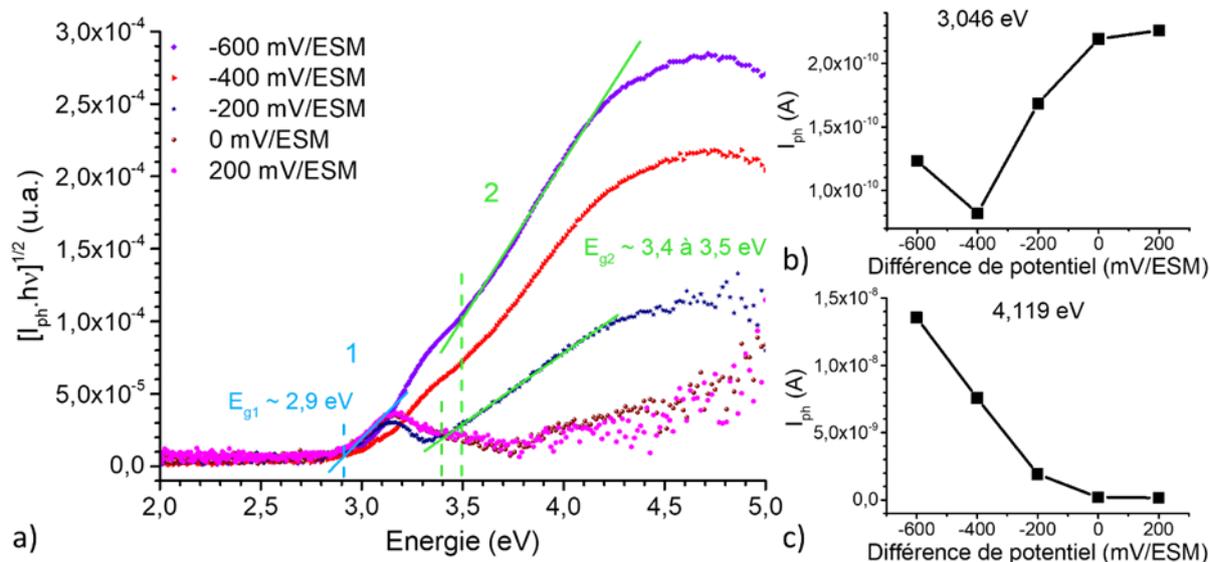


Figure 9 : a) représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-2Si oxydé 5 min sous air, b) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 3,046 eV et c) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 4,119 eV.

Annexe 10 : Résultats photoélectrochimiques obtenus sur les alliages Ni-25Cr-1Mn et Ni-25Cr-1,5Mn oxydés 5 min sous air.

Les alliages contenant de 0,5 à 1,5% massique de manganèse ont des réponses photoélectrochimiques assez similaires. Les transformées linéaires du photocourant en fonction de l'énergie des couches d'oxydes formées sur les alliages Ni-25Cr-1Mn et Ni-25Cr-1,5Mn mettent en évidence la présence des trois mêmes contributions. La première contribution possède un gap de 2,2 eV, la deuxième correspond à la contribution de la chromine à 3eV et la dernière possède un gap de 3,2 eV. Ces trois contributions sont de type n et la représentation de l'angle de déphasage en fonction du temps (non présenté) ne montre pas de déphasage.

Il est quand même possible de remarquer quelques différences, en effet une diminution de l'effet de la polarisation sur l'échantillon est observée, plus l'alliage contient du manganèse, plus ses transformées linéaires en fonction de l'énergie lumineuse se superposent.

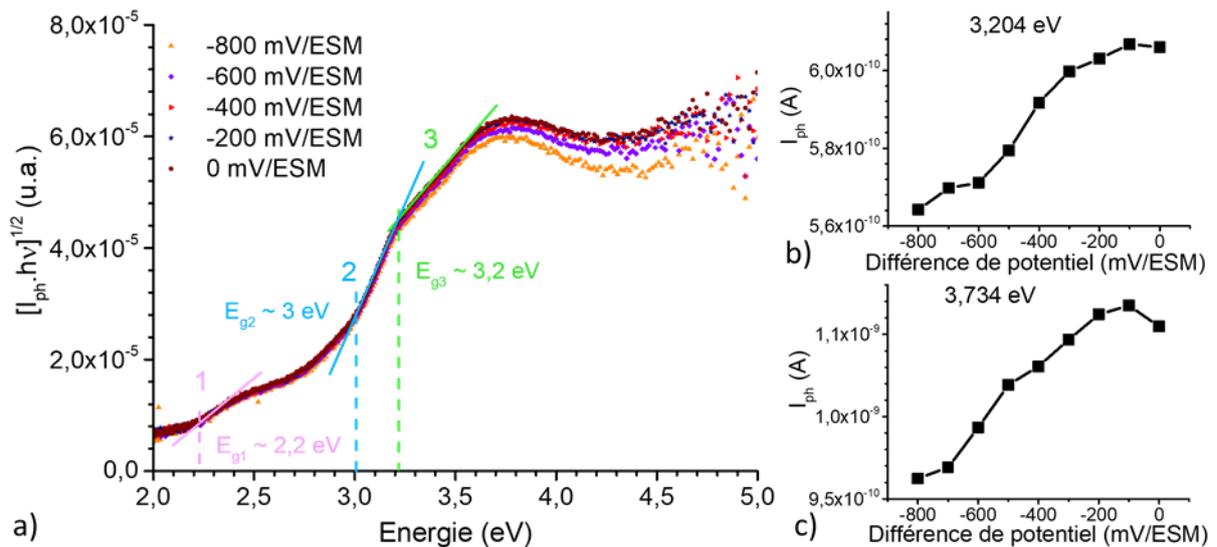


Figure 10 : a) représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-1Mn oxydé 5 min sous air, b) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 3,204 eV et c) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 3,734 eV.

Annexe 10 : Résultats photoélectrochimiques obtenus sur les alliages
Ni-25Cr-1Mn et Ni-25Cr-1,5Mn oxydés 5 min sous air.

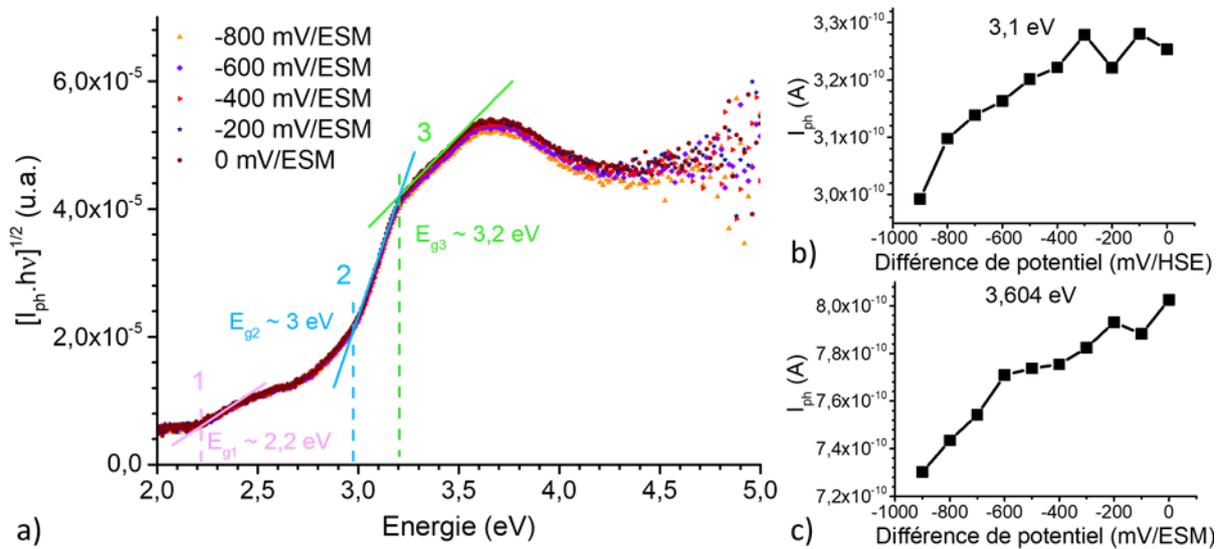


Figure 11 : a) représentation de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour plusieurs différences de potentiel d'un échantillon de Ni-25Cr-1,5Mn oxydé 5 min sous air, b) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 3,1 eV et c) évolution du photocourant en fonction de la différence de potentiel à 3,604 eV.

Les alliages réfractaires à base de nickel et de chrome sont parmi les plus utilisés à haute température en atmosphère oxydante sur le domaine de température de 700 à 1100 °C. Ils sont généralement capables de développer des couches à base de chromine dont la vitesse de croissance est suffisamment lente pour limiter cinétiquement la dégradation des pièces. L'addition d'éléments d'alliage peut modifier considérablement leur comportement en oxydation et/ou leurs propriétés mécaniques.

Si des relations entre la composition, la microstructure et la cinétique d'oxydation sont aujourd'hui connues, l'évaluation du comportement en oxydation des nouvelles nuances industrielles demeure systématique car le rôle des différentes additions et leur synergie éventuelle sont mal compris. Aussi, cette thèse vise à affiner la compréhension des relations existant entre la composition chimique et la réactivité chimique des matériaux métalliques en milieu oxydant dans le but de contribuer au design d'alliages aux propriétés en oxydation optimisées. Pour cela, ce travail repose sur l'étude du comportement d'alliages modèles, simplifiés par rapport à ceux proposés aujourd'hui par l'industrie. Ils sont traités en atmosphères oxydantes, puis caractérisés à l'aide des techniques actuellement disponibles (EBSD, SEM-FIB, MET-HR) de façon à évaluer les mécanismes d'oxydation et le rôle des éléments manganèse et silicium présents dans ces alliages en quantités mineures (~ 1% massique).

Les premiers stades de l'oxydation des alliages modèles au manganèse ont été suivis *in-situ* en MEB environnemental (Collaboration ICSM de Marcoule) et ont permis d'observer que le spinelle $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ est l'oxyde se formant le plus tôt à 1050 °C quelle que soit la teneur en Mn dans l'alliage. Ces ajouts à un alliage de référence Ni-25Cr (% massique) conduisent d'une part à une augmentation de la vitesse d'oxydation et d'autre part à une diminution de la vitesse de volatilisation de l'oxyde de chrome suite à la formation d'une couche continue de spinelle à l'interface oxyde/gaz. A l'opposé, l'ajout de silicium diminue d'un facteur cinq la constante parabolique d'oxydation, suite à la formation de silice aux joints de grains de la couche de chromine. L'ajout à la fois de manganèse et de silicium conduit à des vitesses d'oxydation, en condition isotherme, similaires à celle de l'alliage de référence. Par contre, la durée de vie de tels alliages est considérablement augmentée en condition cyclique d'utilisation. La connaissance du sens de croissance des couches d'oxyde et de leur type de semi-conductivité, par le biais de mesures photo-électrochimiques réalisées en collaboration avec le laboratoire SIMaP de Grenoble, a permis d'identifier les défauts ponctuels majoritaires au sein des couches d'oxyde étudiées. Les mécanismes diffusionnels à l'œuvre lors de la croissance des oxydes ont ainsi pu être caractérisés.

Mots-clés : Alliages base nickel, oxydation à haute température, diffusion, défauts ponctuels

Nickel-based refractory alloys are mainly used in oxidizing atmosphere at high temperature. These alloys are generally capable to form chromia oxide scales at temperature between 700 and 1100 °C. A few relationships between composition, microstructure and kinetic are known, but the systematic study of the oxidation behaviour of new industrial alloys is required because the impact of minor elements and their possible synergy are not fully understood. Thus, this PhD thesis aims to refine the understanding of the relationship between the chemical composition and the chemical reactivity of metallic materials in an oxidizing atmosphere in order to contribute to the design of alloys with optimized oxidation properties.

To reach this purpose, the oxidation behaviour of model alloys, simplified compared to those proposed today by industry, was studied. The techniques available nowadays (EBSD, SEM-FIB, MET-HR) were used in order to determine the oxidation mechanism and the effect of manganese and silicon additions on these mechanisms.

The characterization of the first oxidation step was performed *in-situ* in an environmental SEM (Collaboration with the ICSN in Marcoule) and allowed the observation of the former oxide, the $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ spinel regardless the alloy Mn content. Manganese addition led to an increase of the oxidation rate in comparison to the one of a Ni25Cr (% wt.) and to a decrease of the chromia oxidation rate thanks to the presence of the spinel $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ at the oxide/gaz interface. In opposite, the silicon addition decreased the parabolic constant by a factor 5. This dramatic effect was attributed to the presence of silica at chromia grain boundaries which decreased the chromium diffusion rate across the oxide scale. The addition of both manganese and silicon led to the same oxidation rate than the reference alloy in isothermal condition whereas, the lifetime in cyclic oxidation was considerably increased.

The knowledge of the growth direction coupled to that of the semiconductivity type, determined by photoelectrochemical measurements at SiMaP laboratory in Grenoble, allowed the identification of the major point defects in formed oxide scales. Based on the collected results, the involved solid state diffusion mechanisms responsible of the oxide layer growth were proposed.

Keywords: Nickel based alloys, High temperature oxidation, Solid state diffusion, Point defects