



**HAL**  
open science

# Le nickel, matériau modèle pour les études d'oxydation à haute température : premiers pas vers une modélisation prédictive du phénomène

Raphaëlle Peraldi, Daniel Monceau, Bernard Pieraggi

## ► To cite this version:

Raphaëlle Peraldi, Daniel Monceau, Bernard Pieraggi. Le nickel, matériau modèle pour les études d'oxydation à haute température : premiers pas vers une modélisation prédictive du phénomène. Revue de Métallurgie, 2005, n° 2, pp. 135-146. 10.1051/metal:2005115 . hal-01688439

**HAL Id: hal-01688439**

**<https://hal.science/hal-01688439>**

Submitted on 19 Jan 2018

**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.



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID : 2738

**To link to this article :**

URL : <http://dx.doi.org/10.1051/metal:2005115>

**To cite this version :** Peraldi, R. and Monceau, Daniel and Pieraggi , B. ( 2005) [\*Le nickel, matériau modèle pour les études d'oxydation à haute température : premiers pas vers une modélisation prédictive du phénomène.\*](#) Revue de Métallurgie (n° 2). pp. 135-146. ISSN 0035-1563

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@inp-toulouse.fr)

# **Le nickel, matériau modèle pour les études d'oxydation à haute température : premiers pas vers une modélisation prédictive du phénomène**

R. Peraldi\*, D. Monceau\*<sup>+</sup>, B. Pieraggi\*\*

\* CIRIMAT, INPT-ENSIACET, Toulouse

\*\* CROMEP, ENSTIMAC, Albi

+ Adresse actuelle : MSE, University of New South Wales, Australie

**Les corrélations entre les cinétiques de croissance et les évolutions morphologiques et microstructurales des couches de NiO formées lors de l'oxydation du nickel de haute pureté ont été établies à partir d'essais d'oxydation isothermes et anisothermes. La complexité des mécanismes de transport qui entrent en jeu lors de la croissance de telles couches est démontrée et un modèle de croissance est proposé prenant en compte la diffusion des espèces cationiques (en volume et par courts-circuits), le transport de l'oxygène et les réactions interfaciales.**

## **■ INTRODUCTION**

Lors de l'oxydation d'un métal, la croissance du produit de réaction va généralement séparer les deux réactifs que sont le métal et l'oxygène. L'un, au moins, des deux réactifs doit donc être transporté à travers la couche d'oxyde pour que la réaction se poursuive. Suivant le signe et la charge des défauts majoritaires qui diffusent à travers la couche d'oxyde, on distingue la croissance des couches par diffusion cationique de celle par diffusion anionique. Dans les deux cas, la consommation du métal se fait à l'interface métal/oxyde. En revanche, la création du réseau oxyde se fait à l'interface métal/oxyde dans le cas de la diffusion anionique, alors que cette création de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/gaz dans le cas de la diffusion cationique. Ainsi, lorsque la réaction de formation de l'oxyde est thermodynamiquement possible, la croissance d'une couche d'oxyde compacte sera fonction des phénomènes de diffusion, des défauts ponctuels majoritaires et des réactions aux interfaces.

L'étude cinétique de cette réaction et la caractérisation des produits de corrosion permettent de mieux appréhender les mécanismes de croissance des couches d'oxyde et par conséquent de mieux définir les applications possibles des matériaux en termes de fonctionnalité et de durabilité. Pourtant, malgré de nombreuses études faites depuis 1950, aucune relation générale et quantitative ne peut être établie entre les mécanismes de croissance, la cinétique de formation et la microstructure de la couche d'oxyde même dans le cas de systèmes simples tels que l'oxydation des métaux purs.

L'oxydation à haute température du nickel donne un seul oxyde NiO de structure de type NaCl. En outre, le système Ni/NiO/O<sub>2</sub> est considéré comme un cas d'école puisque la cinétique de croissance de la couche d'oxyde suit une loi approximativement parabolique en accord avec la théorie de Wagner datant de 1933 (1). Les données trouvées dans la littérature (2-12) relatives aux cinétiques de croissance de NiO peuvent être regroupées dans un même domaine (zone grisée de la *figure 1*) dans un diagramme d'Arrhenius représentant l'évolution de la constante parabolique d'oxydation  $k_p$  en fonction de l'inverse de la température. Pour les températures supérieures à 1 000°C, les valeurs des constantes  $k_p$  sont en bon accord les unes avec les autres (13). La comparaison des données des coefficients de diffusion du nickel et de l'oxygène dans NiO (2, 14-29) avec les valeurs des constantes  $k_p$  (*fig. 1*) permet d'affirmer que la cinétique de croissance de NiO est contrôlée, pour les plus hautes températures, par la diffusion des lacunes cationiques en volume (2, 4).

Pour les températures inférieures à 1 000°C, les valeurs des constantes  $k_p$  peuvent différer, suivant les études, d'environ un ordre de grandeur. Ces écarts peuvent être attribués à la différence de pureté du matériau (4), de la préparation de surface (6-8, 30-31), de l'orientation cristallographique du nickel (9, 32-35), de la technique expérimentale mise en œuvre. Les cinétiques de croissance des couches d'oxyde pour les températures intermédiaires sont plus rapides que celle prévues à partir des données de la diffusion en volume (*fig. 1*). La plupart des auteurs (6, 32, 36-39) attribuent cet effet à une participation importante de la diffusion des cations le long des courts-circuits de diffusion tels que les joints de grains ou le long des dislocations (*fig. 1*). Cette explication a posteriori est difficile à tester quantitativement. En effet, suivant la préparation de surface, la pureté du matériau et les conditions expérimentales d'oxydation, la

High temperature oxidation of metals and alloys is a rather complex phenomena involving several mass transport and interfacial processes. Such a complexity of oxidation processes is well illustrated by the oxidation of pure nickel that can be considered as a model case. Indeed, despite the numerous works devoted to the oxidation of pure nickel between 500 and 1,200°C, the oxidation behaviour of pure nickel at temperature lower than 1,000°C is not yet fully understood. Therefore, the goal of the present work was to analyse, over a large temperature range, the growth kinetics and the morphological and microstructural evolutions of NiO scales grown on high purity nickel.

The observed large diversity in nickel oxide scale microstructures and morphologies, and the complexity of their evolution clearly demonstrate the difficulty to predict the evolution of oxide microstructure and oxidation kinetics. Although the mechanisms controlling the oxide microstructure formation are not precisely known, this work shows that the microstructural features can be organized in a consistent manner through the use of temperature-time-oxide thickness maps where microstructure and morphology types occur within unique and convex domains.

The oxidation tests performed between 500 and 1,200°C in pure oxygen at atmospheric pressure were stopped at given scale thicknesses ranging from 1 to 30  $\mu\text{m}$ . To avoid artifacts that could influence the morphology and the microstructure of the oxide scales, all the tests were performed by rigorously following the same specimen preparation and test procedure. All the observed surface morphologies (faceted grains, cellular, platelets) and internal microstructures (simplex porous or compact and duplex) of NiO scales were previously reported in the literature, but for different Ni purities and oxidation procedures. The present investigation demonstrated that all these typical morphologies and microstructures can be observed, depending only on the test temperature and test duration. They were brought together in an Arrhenius diagram.

For temperatures higher than 1,000°C, growth kinetics are parabolic. At 800 and 700°C, oxidation kinetics are parabolic and cubic when oxide scale thickness increases. Three kinds of surface morphologies are detailed : faceted grains, cellular and platelets ; and three kinds of internal microstructure are analyzed : simplex (compact or

porous) and duplex. The substrate orientation effect on microstructures is important whatever the oxidation temperature. Anisotherm oxidation tests were performed by starting the oxidation at a given temperature followed by a sudden change in temperature for a given oxide scale thickness. These tests were performed from low (700°C) to high (1,100°C) temperatures or the reverse. These tests confirm that the growth is purely cationic at 1,100°C and demonstrate that the oxide growth occurs simultaneously at the oxide gas interface and at the oxide metal interface at 700°C.

High temperature kinetics growth models are not taking into account the growth of the inner scale of the duplex microstructure and the effect of substrate orientation on this scale. In the model of duplex growth proposed in this study, the effect of grain boundaries and surface diffusion, even for highest temperatures, is discussed. The oxygen transport through a part or the totality of the oxide scale, interfacial reaction, and then, vacancy injection and annihilation might to be take into account to explain the growth of such scales.

Despite its apparent simplicity (as reported in textbooks), the pure Ni/NiO/O<sub>2</sub> system is still a good candidate to pursue this basic research where the oxide microstructure prediction now needs a better understanding of the basic mechanisms controlling its formation and development. As shown in this study, microstructure maps appears to be a quite useful tool to highlight the correlation between scale growth kinetics and scale morphology or microstructure. Such maps can provide data base permitting a better modelling of the oxidation behaviour. This approach could be extended to the oxidation behaviour of alloys, which would permit a better estimate of their lifetime.

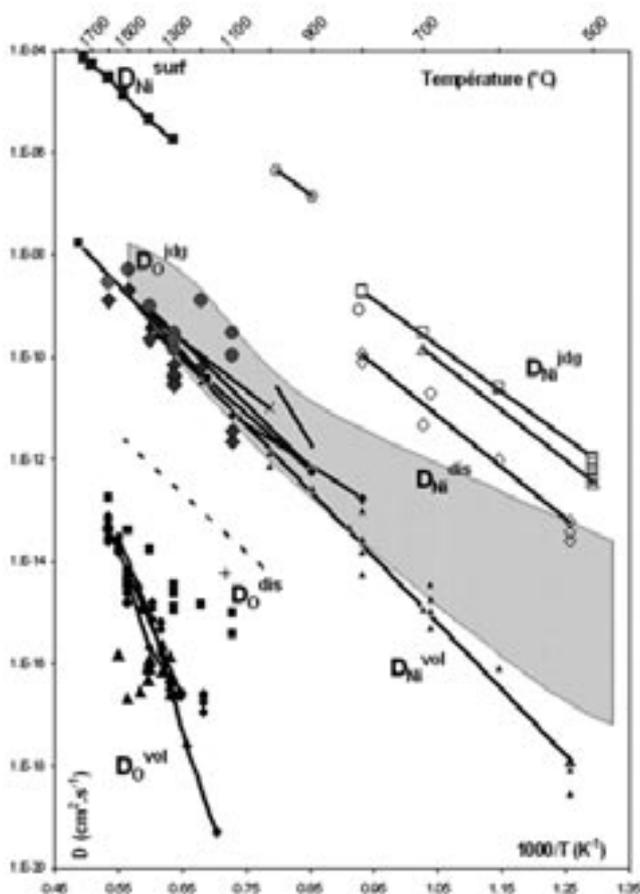


Figure 1 – Revue bibliographique des constantes paraboliques  $k_p$  (2-12) (relation de Wagner (1)  $D-k_p$ ) synthétisées ici par le domaine grisé (13) et des coefficients de diffusion du nickel et de l'oxygène en volume, le long des joints de grains et des dislocations dans NiO et en surface (2, 14-29).

Figure 1 – Correlations (using Wagner's relationship (1)  $D-k_p$ ), from the relevant data reported in the literature, between parabolic rate constants  $k_p$  values (2-12) represented here as a gray surface (13) and diffusion coefficients values in NiO (2, 14-29) along grain boundaries and dislocations, and on the surface.



puis polis mécaniquement jusqu'au  $1/4 \mu\text{m}$  à la pâte diamantée, nettoyés, séchés, puis introduits dans la thermobalance SETARAM TAG 24 S. Ils y subissent un traitement de recuit à  $1350^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous flux d'argon à 5 % en volume d'hydrogène avant d'être oxydés. Le but du traitement de recuit est :

- de fixer la microstructure du nickel conduisant à une taille de grains d'environ  $1,5$  à  $2 \text{ mm}$  (une centaine de grains présents à la surface, ce qui permet de moyennner l'effet de l'orientation cristalline) ;
- d'éliminer une partie des impuretés métalloïdes ;
- de supprimer les contraintes induites par le polissage mécanique ;
- d'obtenir un état de surface reproductible exempt d'oxyde.

Après le recuit, les fours sont purgés et un flux d'argon est établi pendant toute la durée du chauffage ( $60^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ). Le début de l'oxydation correspond à l'introduction de l'oxygène dans les fours de la thermobalance lorsque la température est parfaitement stabilisée. Pendant tout la durée du test d'oxydation, les échantillons sont oxydés sous flux d'oxygène pur.

La comparaison des cinétiques d'oxydation dans différentes conditions a été effectuée à épaisseur d'oxyde constante. Pour cela, le traitement d'oxydation est interrompu pour un gain de masse déterminé à l'avance ( $0,145 \text{ mg}.\text{cm}^{-2}$  correspondant à  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur moyenne de couche d'oxyde). Les épaisseurs moyennes des couches d'oxydes étudiées sont  $1, 5, 10$  et  $30 \mu\text{m}$ . Les courbes expérimentales de prise de masse  $\Delta m$  en fonction du temps sont d'allure parabolique (13) et traitées numériquement par une loi parabolique complète (59). Parallèlement à l'étude cinétique, les morphologies et les microstructures internes des couches d'oxyde sont caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). La dissolution anodique du nickel dans  $\text{HNO}_3$  permet de récupérer des écailles de couches de NiO sans les endommager. Ces écailles sont observées après fracture en MEB. Cette technique présente l'avantage de permettre l'observation simultanée des interfaces interne (Ni/NiO) et externe (NiO/ $\text{O}_2$ ), et de la fracture de la couche d'oxyde. Toutes les micrographies dans cette étude montrent les fractures des couches de NiO avec l'interface NiO/ $\text{O}_2$  et l'interface NiO/Ni simultanément en haut et en bas des photographies.

microstructure des couches pourra être de type cellulaire (11-12, 40-41) ou duplex (36, 42-44). En outre, la formation de nombreuses caractéristiques morphologiques (plaquettes (45-47)) ou microstructurales (pores (48-55), fissures (56-58)) restent à ce jour inexplorées.

C'est pourquoi, une étude systématique de l'oxydation isotherme (entre  $450$  et  $1200^\circ\text{C}$ ) du nickel de haute pureté a été de nouveau entreprise afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance mis en jeu. Les comparaisons des microstructures et des cinétiques de croissance des couches de NiO formées dans l'oxygène en fonction de la température sont faites pour des couches de mêmes épaisseurs (entre  $0,5$  et  $70 \mu\text{m}$ ), ce qui permet leur comparaison pour des quantités de matière transportées identiques. De plus, des oxydations successives à différentes températures ont été entreprises afin de mieux cerner l'effet de la microstructure de la couche d'oxyde sur sa cinétique de croissance.

## ■ MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans cette étude, tous les échantillons utilisés proviennent d'une même plaque de nickel polycristallin de très haute pureté (99,998 %) fournie par Material Research Company. Les échantillons sont découpés à partir de cette plaque,

## ■ RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### Corrélations entre cinétiques de croissance et microstructures des couches de NiO obtenues en condition isotherme

Dans le domaine de température étudié et pour des couches d'oxyde d'épaisseurs comprises entre 1 et 30  $\mu\text{m}$ , trois types de microstructures associées à différentes morphologies de surface sont observés (fig. 2) (40, 60) :

- Pour les températures comprises entre 1 000 et 1 200°C, les couches d'oxyde sont caractérisées par une microstructure « simplex compacte » à laquelle correspond une morphologie de surface de type « grains facettés ». L'effet de l'orientation du substrat est important sur la taille des grains et sur l'épaisseur de la couche d'oxyde (61).

- Entre 450 et 800°C et pour des couches d'oxyde d'une épaisseur moyenne d'environ 1  $\mu\text{m}$ , la morphologie de surface est cellulaire. À cette morphologie correspond une microstructure « simplex poreuse ». L'effet de l'orientation du substrat est important : les grains peuvent être sous forme de petits cristallites ou de cellules.

- Entre 600 et 800°C et pour des épaisseurs de couches d'oxyde comprises entre 3 et 30  $\mu\text{m}$ , la microstructure est « duplex ». L'effet de l'orientation du substrat est important sur cette microstructure. Des amas d'oxyde croissent simultanément aux deux interfaces interne et externe. Entre ces amas, la fine couche d'oxyde correspond à la surface initiale du métal (60). Suivant l'orientation du substrat, la densité surfacique des amas varie. Le rapport des épaisseurs couche externe sur couche interne est constant quelles que soient la température et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. La microstructure duplex se développe à partir de la microstructure cellulaire (simplex poreuse). La couche cellulaire est à l'origine de la couche externe de la microstructure duplex (40). À la surface de ces couches d'oxyde, la croissance de plaquettes peut être observée. Aucune particularité observable dans la microstructure interne de la couche d'oxyde n'est associée à la présence des plaquettes (60).

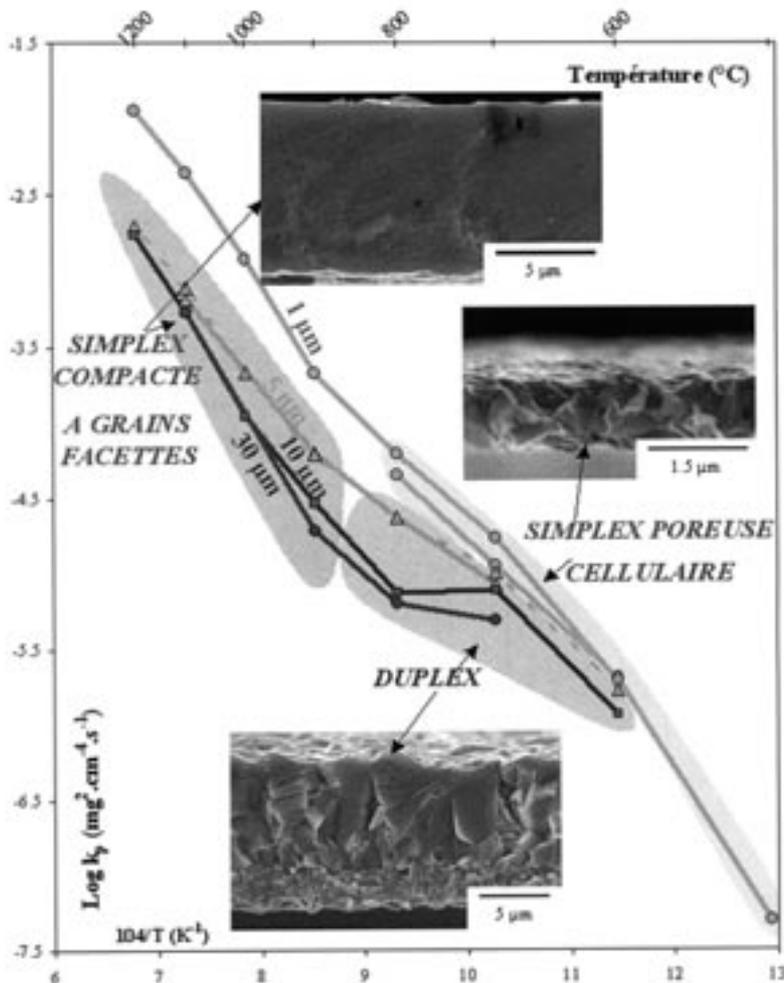


Figure 2 – Constantes  $k_p$  et microstructures des couches d'oxyde obtenues à iso-épaisseurs de 1, 5, 10 et 30  $\mu\text{m}$  reportées dans un diagramme d'Arrhenius.

Figure 2 – Arrhenius diagram illustrating the correspondence between parabolic rate constants  $k_p$  and oxide scale microstructures obtained for oxide scale thicknesses of 1, 5, 10 and 30  $\mu\text{m}$ .

La mise en parallèle des microstructures des couches d'oxyde obtenues à iso-épaisseurs de 1, 5, 10 et 30  $\mu\text{m}$  avec leur cinétique de croissance est faite sur un même diagramme d'Arrhenius (fig. 2). Toutes les valeurs de ces constantes  $k_p$  sont en bon accord avec celles de la revue bibliographique (fig. 1). Cependant, l'allure générale de la variation du  $\text{Log}(k_p)$  en fonction de l'inverse de la température est plus complexe que celle généralement reportée dans la littérature. En effet, deux changements de pente sont observés : le premier à environ 900°C et le second à environ 700°C.

- Entre 1 000 et 1 200°C,  $k_p$  diminue fortement entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  (d'un ordre de grandeur) puis se stabilise pour des épaisseurs de couches supérieures à 5  $\mu\text{m}$ . L'énergie d'activation calculée pour ces hautes températures à partir des constantes paraboliques obtenues pour les couches les plus épaisses est égale à  $200 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est comprise dans l'intervalle des énergies d'activation calculées à partir des coefficients de diffusion en volume du nickel dans NiO ( $150\text{-}250 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (2, 14-18)). Les microstructures compactes des couches d'oxyde à gros grains semblent correspondre typiquement à des couches dont la cinétique de croissance est contrôlée par la diffusion en volume. Mais, l'effet de l'orientation du substrat sur l'épaisseur des couches d'oxyde (40, 61) démontre que la diffusion en volume ne peut être le seul mécanisme à

prendre en compte pour expliquer la formation de telles couches. Les microstructures des couches d'oxyde les plus fines ( $< 5 \mu\text{m}$ ) restent non caractérisées pour les hautes températures car les durées nécessaires à la croissance de ces couches sont trop courtes.

- La température de  $900^\circ\text{C}$  correspond à une température de transition. D'un point de vue cinétique, un changement de pente est observé à cette température, dans le diagramme d'Arrhenius. La microstructure correspond à une couche simple compacte caractéristique des plus hautes températures mais la porosité y est très élevée.

- Pour les températures inférieures à  $900^\circ\text{C}$  et des couches d'oxyde d'épaisseur moyenne de l'ordre du micromètre, la microstructure est « simple poreuse ». Les valeurs des cinétiques d'oxydation correspondantes sont élevées par rapport à celles obtenues par prolongement des hautes températures (fig. 2). Pour les couches d'oxyde d'épaisseur supérieure au micromètre obtenues dans l'intervalle de température  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , les cinétiques de croissance ne sont pas purement paraboliques comme le montre les fortes variations des valeurs des  $k_p$  avec l'épaisseur de la couche d'oxyde.

- Les données microstructurales et cinétiques aux températures inférieures ou égales à  $600^\circ\text{C}$  sont peu nombreuses étant donné les durées importantes des temps d'oxydation. Pour ces températures, les microstructures des couches d'oxyde sont semblables à celles obtenues à  $700^\circ\text{C}$  (sim-

plex poreuse). La diminution de la valeur de la constante  $k_p$  à  $600^\circ\text{C}$  quand l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente est moins importante qu'à  $700^\circ\text{C}$  (fig. 2).

Ainsi, même dans le cas simple de l'oxydation du nickel de haute pureté présentant un état de surface parfaitement reproductible, la diversité des microstructures des couches d'oxyde et la complexité de leur cinétique de croissance démontrent que les mécanismes réactionnels et diffusionnels mis en jeu restent mal compris. Afin de mieux cerner les relations qui existent entre les microstructures de ces couches et leur vitesse de croissance, des oxydations « multi-températures » ont été entreprises. L'effet d'une première couche d'oxyde formée à haute température (couche compacte) sur la cinétique et la microstructure d'une seconde couche qui se développe à plus basse température peut ainsi être analysé. Inversement, on peut se demander ce que devient la microstructure cellulaire ou duplex quand une seconde couche d'oxyde se forme sur celles-ci à haute température.

### Oxydations multi-températures

La microstructure cellulaire obtenue pour une couche d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  à  $700^\circ\text{C}$  en condition isotherme est comparée à la microstructure de la couche d'oxyde développée sur l'échantillon C oxydé simultanément à  $700^\circ\text{C}$  ( $1 \mu\text{m}$ ) puis à  $1100^\circ\text{C}$  ( $3 \mu\text{m}$ ) (fig. 3). La microstructure cellulaire obtenue à  $700^\circ\text{C}$  est identifiable à proximité de l'interface interne malgré l'aug-

mentation de la taille des grains (flèches sur la figure 3). La croissance de la couche d'oxyde à  $1100^\circ\text{C}$  sur la microstructure cellulaire provoque le comblement des pores ouverts des cellules. La couche formée à  $1100^\circ\text{C}$  se développe au-dessus de la première couche d'oxyde formée à  $700^\circ\text{C}$  indiquant vraisemblablement un mécanisme de croissance de type cationique.

L'échantillon D est oxydé successivement à  $700^\circ\text{C}$  ( $6 \mu\text{m}$ ) puis ( $1100^\circ\text{C}$  ( $4 \mu\text{m}$ )). La microstructure duplex obtenue à  $700^\circ\text{C}$  pour une épaisseur de l'ordre de  $6 \mu\text{m}$  est discernable du reste de la couche d'oxyde (fig. 3). La couche interne poreuse à petits grains de la microstructure duplex s'est densifiée. Par ailleurs, une partie des pores formés pendant l'oxydation à  $700^\circ\text{C}$  se retrouve dans la partie supérieure de la couche d'oxyde formée à  $1100^\circ\text{C}$ . Certains de ces pores peuvent déboucher à la surface de la couche. La taille de grain a augmenté pendant l'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$ . En outre, les grains de la couche externe de la microstructure duplex se sont développés. La couche d'oxyde formée à  $1100^\circ\text{C}$  croît au-dessus de la couche duplex obtenue à  $700^\circ\text{C}$  indiquant un processus de croissance cationique.

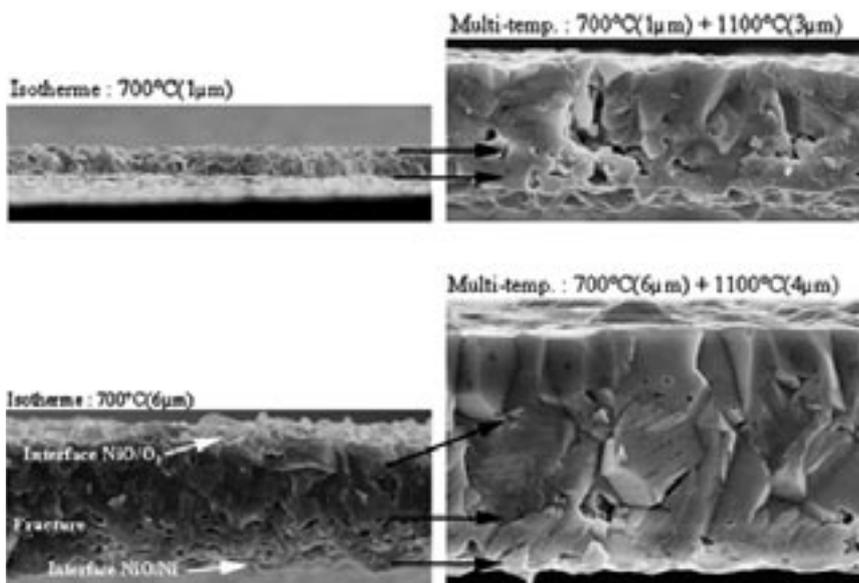


Figure 3 – En haut : à droite : microstructure de l'échantillon C oxydé successivement à  $700^\circ\text{C}$  ( $1 \mu\text{m}$ ) et  $1100^\circ\text{C}$  ( $3 \mu\text{m}$ ). Cette microstructure est comparée à celle obtenue à  $700^\circ\text{C}$  ( $1 \mu\text{m}$ ) en condition isotherme (à gauche). En bas : à droite : microstructure de l'échantillon D oxydé successivement à  $700^\circ\text{C}$  ( $6 \mu\text{m}$ ) et  $1100^\circ\text{C}$  ( $4 \mu\text{m}$ ). Cette microstructure est comparée à celle obtenue à  $700^\circ\text{C}$  ( $6 \mu\text{m}$ ) en condition isotherme (à gauche).

Figure 3 – Top right : sample C oxide's microstructure with first  $1 \mu\text{m}$  thickness formed at  $700^\circ\text{C}$  and next  $3 \mu\text{m}$  formed at  $1,100^\circ\text{C}$ . This microstructure is compared with the one obtained at  $700^\circ\text{C}$  ( $1 \mu\text{m}$  thick scale) ; top left, bottom right : sample D oxide's microstructure with first  $6 \mu\text{m}$  formed at  $700^\circ\text{C}$  and next  $4 \mu\text{m}$  formed at  $1,100^\circ\text{C}$ . This last microstructure is compared to the one of a  $6 \mu\text{m}$  thick scale formed at  $700^\circ\text{C}$  (bottom, left).

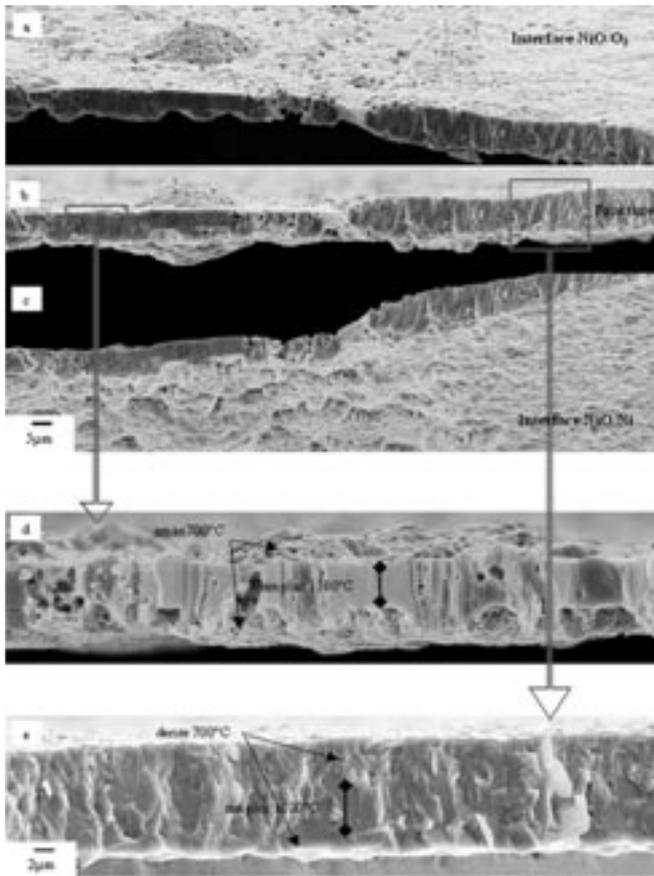


Figure 4 – Effet de l'orientation du substrat sur la microstructure de la couche d'oxyde de l'échantillon F oxydé successivement à 1 100°C (5 μm) et 700°C (5 μm). Cet effet de l'orientation du substrat est apparent aux deux interfaces internes et externes ainsi que dans l'épaisseur de la couche d'oxyde (a, b et c). Ainsi, suivant cette orientation, des amas croissent à 700°C aux deux interfaces autour de la couche simplex formée à 1 100°C (d), ou la croissance de deux couches plus denses se fait simultanément aux deux interfaces autour de la couche formée à 1 100°C (e).

Figure 4 – Effect of the substrate crystallographic orientation, on the microstructure of the oxide layer F, successively oxidized at 1,100°C (5 μm) and 700°C (5 μm). This effect of the orientation of the substrate is apparent at both internal and external interfaces, and also inside the oxide layer (a, b and c). Depending on the substrate crystallographic orientation, oxide protrusions grow at 700°C at both interfaces of the simplex dense scale, initially formed at 1,100°C (d), or for some other substrate orientation, denser scales grow at both interfaces (e).



Ainsi des basses aux hautes températures (successivement 700 et 1 100°C), les microstructures simplex poreuse (cellulaire) et duplex se sont densifiées, et se retrouvent en dessous de la couche formée à haute température indiquant, pour cette dernière, un mécanisme de croissance de type cationique (fig. 5). En revanche, des hautes températures aux basses températures (successivement 1 100 et 700°C), la couche formée à 700°C croît au-dessus et en dessous de la première couche d'oxyde simplex compacte indiquant un mécanisme de croissance de type mixte pour la couche formée à 700°C (fig. 5).

Dans une troisième expérience (F), la microstructure de départ est fixée à haute température (1 100°C), puis est poursuivie à 700°C. La couche compacte formée à 1 100°C pour une épaisseur moyenne d'environ 5 μm reste parfaitement discernable du reste de la couche d'oxyde ayant crû à plus basse température (flèches noires de la figure 4). La croissance de la couche formée à 700°C a lieu simultanément au-dessus et en dessous de la couche compacte. Suivant l'orientation du substrat, la croissance de couche de type « duplex dense » où la croissance d'amas aux interfaces interne et externe peuvent être observées. Pour les couches d'oxyde les plus fines, la croissance de la couche externe est caractérisée par des amas d'oxyde à l'interface NiO/O<sub>2</sub> auxquels correspondent des amas à l'interface Ni/NiO. Cependant, la densité des amas à l'interface interne est beaucoup plus importante (fig. 4). La couche d'oxyde formée à 1 100 °C est initialement faiblement poreuse. Or, après croissance de la couche à 700°C, de nombreux pores sont présents dans l'ancienne couche compacte (fig. 4). La densité des pores est élevée à l'aplomb des amas. Cela illustre bien la complexité du phénomène d'oxydation à haute température, puisque même une couche formée à très haute température peut voir sa microstructure modifiée à plus basse température.

Les microstructures des couches d'oxyde dépendent donc fortement de l'histoire thermique de celles-ci. À la recherche de corrélations entre les cinétiques de croissance et les microstructures des couches d'oxyde, il paraît intéressant de voir si les valeurs des constantes paraboliques  $k_p$  sont modifiées par rapport à celles obtenues en condition d'oxydation isotherme. Les cinétiques de croissance des couches développées successivement à 700 puis 1 100°C sont déterminées sur les deux paliers de températures :

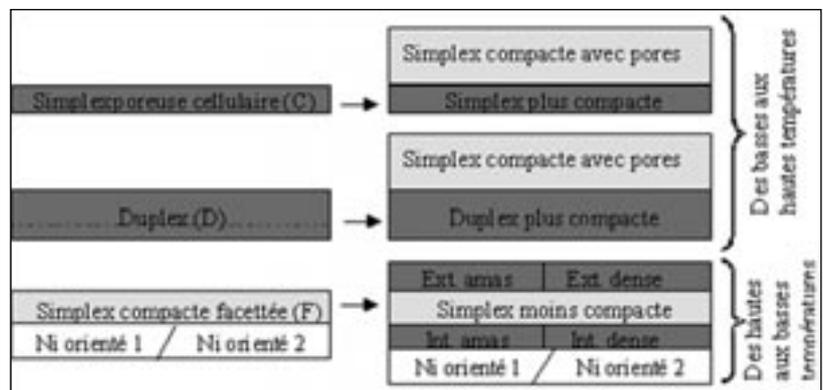


Figure 5 – Représentation schématique de l'évolution des couches d'oxyde formées en condition anisotherme.

Figure 5 – Schematic drawing of the microstructural oxide scale evolution in anisotherm conditions.

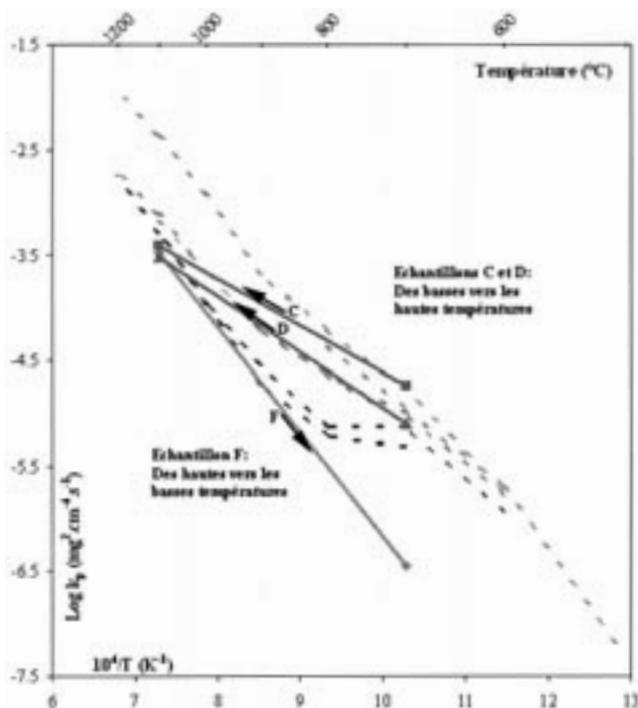


Figure 6 – Comparaison des constantes paraboliques obtenues en condition isotherme et anisotherme (les lignes pointillées font référence aux données cinétiques reportées de la figure 2).

Figure 6 – Comparison between parabolic constant values obtained in isothermal or anisothermal conditions (dotted lines refer to kinetics data from figure 2).

- Les valeurs des constantes paraboliques relatives aux premières couches d'oxyde formées à 700°C sont en très bon accord avec celles précédemment calculées en condition isotherme (fig. 6, éch. C et D). De la même façon, les constantes  $k_p$  relatives aux secondes couches d'oxyde formées à haute température ont des valeurs identiques à celles obtenues pour les mêmes épaisseurs en condition isotherme à 1 100°C. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde à 1 100°C ne dépend donc pas de la microstructure de cette première couche, ou bien cette dernière est rapidement modifiée.

- Pour l'échantillon F oxydé successivement à 1 100 puis 700°C, deux valeurs de constantes paraboliques  $k_p$  relatives à chacun des paliers de température sont calculées. La cinétique de croissance de la première couche d'oxyde formée à 1 100°C est identique à celle obtenue en condition isotherme (fig. 6). En revanche, la valeur de la constante parabolique  $k_p$  correspondant à la cinétique de croissance de la seconde couche d'oxyde formée à 700°C est plus petite d'un facteur 15 que celle obtenue en isotherme à 700°C. Dans le diagramme d'Arrhenius, la valeur de la constante parabolique se trouve alors dans le prolongement des valeurs obtenues aux plus hautes températures. Fixer une microstructure de la couche d'oxyde de type compact induit donc une forte diminution des cinétiques de croissance des couches d'oxyde qui se développent à plus basses températures.

## ■ DISCUSSION

### Influence des courts-circuits de diffusion

Les résultats de l'étude cinétique présentés ici sont en bon accord avec la littérature :

- les valeurs des constantes  $k_p$  se superposent au domaine bibliographique (fig. 1 et 2) ;
- la courbe d'Arrhenius présente des changements de pente indiquant que les processus contrôlant la cinétique de croissance peuvent différer suivant la température d'oxydation ;
- d'une façon générale, les valeurs des  $k_p$  diminuent quand l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, et la rapidité de cette diminution dépend elle-même de la température.

L'effet possible de la diffusion aux joints de grains sur les cinétiques de croissance des couches d'oxyde pourrait permettre d'expliquer l'ensemble de ces observations. À partir des données de diffusion, un  $k_p$  effectif tenant compte de la diffusion en volume et aux joints de grains (26, 39, 62) peut être calculé à partir de la relation utilisée par Atkinson et al. Ce calcul permet de montrer que la diffusion aux joints de grains peut avoir un effet sur les cinétiques de croissance même à 1 200°C (61). Ainsi, les variations des valeurs de  $k_p$  avec l'épaisseur de la couche d'oxyde peuvent être utilisées pour calculer l'évolution de la taille de grain à différentes températures à l'aide du modèle et des données de diffusion d'Atkinson et al. Cependant, la détermination de la taille des grains de l'oxyde ne peut être effectuée avec précision du fait de la nature duplex des couches, et du fait du fort effet de l'orientation du substrat sur la taille de grain et sur l'épaisseur de la couche d'oxyde. Ainsi, avec les données de la diffusion aux joints de grains extrapolées à partir des mesures faites à basses températures, les écarts sur les valeurs des tailles de grains (ou des épaisseurs de couche) calculées à partir du modèle et des données d'Atkinson et al. avec celles obtenues dans ce travail ne permettent pas une conclusion définitive (61). De plus, les valeurs des coefficients de diffusion aux joints de grains déterminées par la technique des traceurs dans des feuilles de nickel complètement oxydées peuvent être sujettes à des artefacts (63-64).

La diminution de la constante parabolique  $k_p$  avec l'épaisseur de la couche d'oxyde indique que la loi parabolique n'est pas appropriée à l'analyse des cinétiques de croissance dans cet intervalle de température. Rhines et al. (65-66) ont montré que, dans leur cas, l'épaisseur de la couche d'oxyde paraissait directement proportionnelle à la taille de grain. À partir de cette constatation, les auteurs ont proposé un modèle cinétique de type cubique prenant en compte la diffusion aux joints de grains et en volume, mais aussi la relation de proportionnalité qui existe entre la taille de grains et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cependant, le caractère cubique des cinétiques d'oxydation évolue en fonction de la température et de l'épaisseur de la couche d'oxyde, ce qui indique que la loi cinétique cubique n'est pas plus appropriée que la loi parabolique (13, 61).

L'augmentation des cinétiques, par rapport à celles prévues par la diffusion en volume (*fig. 1 et 2*), correspond à des intervalles de températures et d'épaisseurs de couches, pour lesquels les microstructures sont compliquées (de types « cellulaire » ou « duplex »). Comme les croissances des couches externe et interne de la microstructure duplex sont corrélées (67), l'hypothèse du transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde doit être envisagée pour expliquer la formation de la couche interne. En effet, en ne considérant que des mécanismes de diffusion cationique en volume et le long des joints de grains, les différences de tailles de grains entre ces deux couches devraient conduire à des épaisseurs de couches externe et interne qui évolueraient différemment avec l'épaisseur totale. Or, le rapport des épaisseurs des couches externe sur interne est constant dans le temps (67). Les données de diffusion de l'oxygène en volume permettent d'éliminer ce mécanisme du fait des très faibles valeurs des coefficients de diffusion (*fig. 1*). Les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains sont du même ordre de grandeur que celles de la diffusion en volume du nickel, et ne peuvent donc pas expliquer l'augmentation des cinétiques observée aux températures intermédiaires. Le transport de l'oxygène sous forme gazeuse doit donc être envisagé. Cet oxygène peut être transporté à travers les pores ou le long des fissures de la couche d'oxyde (57). L'extrapolation des valeurs de diffusion du nickel en surface vers les basses températures indique que ce mécanisme de diffusion pourrait conduire à des flux aussi importants que ceux présents aux joints de grains. La diffusion du nickel le long des parois des pores ou des fissures pourrait donc aussi expliquer l'augmentation des cinétiques de croissance observée aux basses températures.

### Mécanismes de croissance mis en jeu

Les cinétiques de croissance des couches de NiO supérieures à 5  $\mu\text{m}$  obtenues aux températures supérieures à 1 100°C sont purement paraboliques. La microstructure simple compacte correspond à un mécanisme de croissance contrôlé par la diffusion en volume. La localisation de la couche formée à haute température à partir d'une microstructure cellulaire ou duplex démontre que le mécanisme de croissance est cationique puisque la dernière couche formée est visible à l'interface externe (*fig. 3 et 5*). L'effet de l'orientation du substrat sur les épaisseurs des couches d'oxyde et sur la taille de grain (61) est cohérent avec une participation de la diffusion du nickel le long des joints de grains même à ces hautes températures. Pourtant, cet effet ne peut être vérifié quantitativement. En outre, l'effet de l'orientation du substrat pourrait aussi être expliqué par l'effet des réactions interfaciales (68).

Entre 450 et 800°C et pour des couches d'oxyde d'épaisseur moyenne d'environ 1  $\mu\text{m}$ , la morphologie de surface est cellulaire. À cette morphologie correspond une microstructure simple poreuse. L'effet de l'orientation du substrat est important : les grains sont sous forme de petits cristallites ou s'organisent en cellules. La croissance d'une couche d'oxyde texturée peut dépendre de la densité et de la nature

des joints de grains de NiO (34, 69). Les réactions interfaciales dépendant de l'orientation du nickel peuvent aussi jouer un rôle sur les cinétiques de croissance des couches (68). Par exemple, la croissance de « bourrelets » à l'aplomb des joints de grains de nickel (11, 40) peut être expliquée par une annihilation des lacunes facilitée aux joints de grains du nickel ou par un nombre plus élevé de courts-circuits de diffusion dans l'oxyde. En outre, la germination peut être plus rapide à l'aplomb des joints de grains du nickel. Le processus de transport responsable de la formation de la couche cellulaire est certainement de type cationique (diffusion en volume et le long de courts-circuits de diffusion). La planéité de l'interface interne par rapport à l'interface externe plaide pour une croissance de l'oxyde à l'interface NiO/O<sub>2</sub> (40).

Entre 600 et 800°C, et pour des épaisseurs de couches d'oxyde comprises entre 3 et 30  $\mu\text{m}$ , la microstructure est duplex. Deux types de microstructures duplex, « duplex de type amas » et « duplex dense », peuvent être observés suivant l'orientation du substrat (60). La microstructure « duplex de type amas » est caractérisée par des amas d'oxyde qui croissent simultanément aux deux interfaces interne et externe, et qui sont entourés d'une fine couche d'oxyde dont l'épaisseur est inférieure au micromètre. Cette fine couche d'oxyde serait la résultante d'une couche constituée de petits cristallites dont la taille aurait fortement augmenté latéralement alors que la croissance normale à la surface aurait été négligeable (40). Les amas aux deux interfaces pourraient constituer des points d'ancrage de l'interface Ni/NiO et ainsi diminuer la croissance de la couche d'oxyde avoisinante. La possibilité d'ancrage de l'interface métal/oxyde aux joints de grains du métal a déjà été évoquée dans l'étude de l'oxydation d'alliage 80-20 de Ni-Cr où des îlots de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serviraient de points d'ancrage au mouvement de l'interface interne, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la croissance du reste de l'oxyde constitué de NiO (70-71). En outre, lorsque la croissance d'une couche est imposée à 700°C sur une microstructure simple compacte obtenue à 1 100°C, la croissance d'amas en interne et en externe est observée (*fig. 4 et 5*). La cinétique de croissance de la couche d'oxyde est alors dans le prolongement des  $k_p$  obtenus pour les hautes températures (*fig. 6*). Outre l'effet de la diminution de la diffusion aux joints de grains (du fait de la taille de grain élevée de la couche compacte formée à 1 100°C), un effet de blocage sur la croissance des couches peut être envisagé. La croissance des amas avec l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde se traduit par une augmentation de la densité surfacique de ceux-ci par croissance latérale ou par augmentation du nombre d'amas. La microstructure en amas est en fait une étape transitoire avant la formation d'une microstructure duplex.

Suivant l'orientation des grains de nickel, la couche « duplex dense » peut se former à partir d'une microstructure cellulaire ou à partir d'une microstructure constituée de cristallites et d'amas d'oxyde. La croissance de la couche interne dépend de la pureté du métal, certaines impuretés facilitant la germination de nouveaux grains à l'interface interne (65).

Cependant la croissance de couches duplex a déjà été observée pour du nickel de haute pureté aux températures inférieures à 900°C (8, 72). La présente étude confirme aussi que l'oxydation du nickel de haute pureté peut conduire à la formation d'une microstructure duplex. Mrowec (58) propose que les contraintes induites par la présence des coins et des arêtes des échantillons puissent conduire à la formation d'une telle couche. Cependant, dans notre étude, la croissance de telles couches ne peut être attribuée à l'influence de la géométrie de l'échantillon ; en effet, une couche duplex de 3 µm d'épaisseur est observée sur des échantillons de 2,5 mm d'épaisseur, et ceci loin des arêtes et coins de l'échantillon.

L'évolution de la microstructure duplex « dense » avec l'épaisseur de la couche d'oxyde peut être étudiée à partir de deux caractéristiques microstructurales importantes :

- le rapport des épaisseurs des couches externe sur interne est constant ( $\cong 2 \pm 0.2$ ) quelles que soient la température et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (67) ; les croissances respectives de ces deux couches sont donc corrélées ;
- l'interface entre les deux couches correspond à la surface initiale du métal.

À partir de ces caractéristiques microstructurales, il est possible de positionner la couche d'oxyde par rapport à la surface initiale du métal. Les mécanismes de croissance de la couche duplex peuvent alors être discutés. Dans un premier temps, la couche de NiO est supposée croître de façon purement cationique. Dans ce modèle, les lacunes cationiques sont créées à l'interface NiO/O<sub>2</sub> et diffusent à travers la couche jusqu'à l'interface NiO/Ni. Deux cas extrêmes peuvent être considérés :

- toutes les lacunes cationiques sont injectées dans le métal, et aucune n'est annihilée, de sorte que l'interface NiO/Ni se trouve toujours à la position marquée par la surface initiale du métal ;
- toutes les lacunes sont annihilées par réactions à l'interface ou par des défauts dans le métal pour celles qui seraient éventuellement injectées dans le métal.

Alors, l'interface Ni/NiO peut suivre la récession du métal. Cependant, la seule considération de la diffusion des cations à travers la couche d'oxyde ne permet pas d'expliquer la formation des nouveaux grains de la couche interne. Ainsi, le transport de l'oxygène à travers une partie ou la totalité de la couche doit être envisagé. Cette hypothèse est démontrée en observant les croissances simultanées aux interfaces interne et externe d'une couche d'oxyde à 700°C de part et d'autre d'une couche compacte formée à 1 100°C (fig. 4).

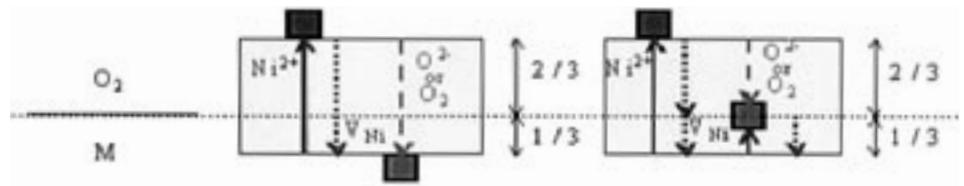


Figure 7 – Les deux modèles de croissance de la microstructure duplex par diffusion cationique et transport de l'oxygène. À gauche : la couche interne croît à l'interface NiO/Ni ; à droite : la couche interne croît à l'interface entre les couches interne et externe.

Figure 7 – Two models for the formation of duplex oxide scale by cationic diffusion coupled to oxygen transport. Left : the internal oxide scale grows at the internal NiO/Ni interface ; right : the internal oxide scale grows at the interface between inner and outer NiO subscale.

Le mécanisme de transport de l'oxygène, gazeux ou sous forme ionique, reste incertain. Quel que soit ce mécanisme, il est possible d'envisager deux types de croissance de la couche interne (fig. 7). Dans le premier cas, la couche externe croît à l'interface externe NiO/O<sub>2</sub> par diffusion des cations alors que la couche interne croît à l'interface NiO/Ni grâce à l'apport de l'oxygène. Dans le second cas, la couche externe croît à l'interface NiO/O<sub>2</sub> par diffusion des cations et la couche interne croît à l'interface constituée par les couches externe et interne de la microstructure duplex.

Dans les deux cas, la croissance de la couche interne est limitée par la quantité d'espace nécessaire à sa formation. Les modèles fondés sur ce concept proposent que cet espace soit créé à l'interface NiO/Ni par condensation des lacunes cationiques (42-44). Ainsi, comme le propose Harris et al. (43), la quantité d'espace nécessaire ne dépend pas seulement de la quantité de lacunes cationiques créées mais aussi des mécanismes par lesquels certaines lacunes sont annihilées et/ou injectées. Cependant, à partir du bilan des volumes correspondant à la croissance des couches de NiO et à la consommation du métal, les quantités déterminées des lacunes annihilées et injectées sont identiques quel que soit le mécanisme de croissance des couches (cationique seul et/ou cationique avec transport de l'oxygène) (67). Dans tous les cas, la quantité de lacunes injectées paraît trop importante. Deux hypothèses peuvent être formulées :

- les lacunes peuvent former des pores dans le métal, mais ce mécanisme reste discuté ;
- l'ensemble de la couche d'oxyde peut être translaté par rapport au réseau métallique par des mouvements de dislocation (durant lesquels des lacunes injectées peuvent être annihilées), ce qui induirait une consommation du réseau métallique au cœur de l'échantillon et donc une réduction de l'ensemble des dimensions du noyau de métal non oxydé. Ceci fausserait l'hypothèse que l'interface entre la couche interne et la couche externe de la microstructure duplex, qui correspond à la fine couche d'oxyde entourant les amas, se trouve localisée au niveau de la surface initiale du métal.

L'augmentation de la température d'oxydation n'a pas d'effet sur le rapport des épaisseurs des couches externe sur interne puisque celui-ci est constant dans l'intervalle de tem-

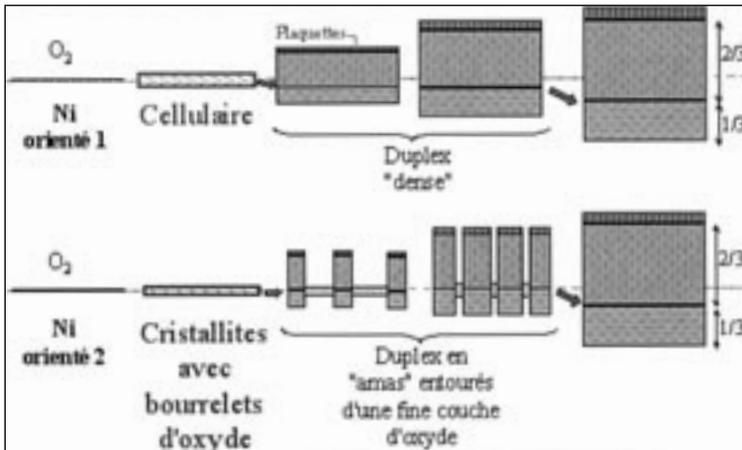


Figure 8 – Évolution des microstructures des couches d'oxyde aux températures intermédiaires suivant l'orientation du substrat et la microstructure de la première couche d'oxyde formée (type cellulaire ou cristallites). La position des couches par rapport à la surface initiale du métal est donnée.

Figure 8 – Change in oxide scale microstructure at intermediate temperatures depending on substrate orientation and microstructure of the first-grown oxide scale (cellular or faceted). The position of the oxide subscale relatively to the initial substrate surface is reported.

température 600-800°C. Pour les températures supérieures à 900°C, la croissance de couches compactes est observée. Si dans un tel cas, le rapport des couches est supposé infini, alors l'évolution de ce rapport n'est pas continue avec la température. Entre 800 et 900°C, il existe donc une température de transition pour laquelle la microstructure varie de manière brutale. Pourtant, la taille des grains de la couche externe varie de façon continue avec la température (47). Ils sont plus gros et plus colonnaires quand la température augmente (pour une même épaisseur de couche d'oxyde). Dans l'hypothèse où la croissance de la microstructure duplex dépend de la quantité d'espace libre nécessaire à la formation de la couche interne, les quantités respectives des lacunes créées et annihilées ou injectées peuvent modifier l'épaisseur de la couche interne. Ainsi, si l'énergie d'activation relative à l'annihilation des lacunes est supérieure à celle relative à leur création, alors l'espace laissé libre sera plus important pour les basses températures que pour les hautes températures (43). Des couches duplex seront formées aux basses températures et des couches simplex seront formées aux hautes températures. Si ces deux mécanismes de création et d'annihilation des lacunes ont des vitesses proches aux alentours de 600-800°C, le rapport des couches d'oxyde devrait être faiblement affecté.

En outre, l'importante porosité présente à 900°C dans la couche simplex (40, 47) peut s'expliquer en considérant que lors de la croissance des premiers micromètres de cette couche, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est plus rapide, et donc le flux de lacunes est plus important. Dans ces conditions, la formation des pores dans la couche d'oxyde pourrait s'expliquer par condensation des lacunes cationiques non annihilées lors de la croissance rapide des premiers micromètres. Pour des couches d'oxyde plus épaisses, la cinétique est ralentie et la vitesse d'annihilation

des lacunes est suffisamment rapide pour éviter la formation de nouveaux pores ou d'une couche interne. Les pores peuvent remonter dans la couche d'oxyde pour déboucher en surface (73). L'hypothèse de la montée des pores à travers la couche d'oxyde a déjà été montrée grâce aux oxydations multi-températures (fig. 3 et 4).

### Modèle de croissance des couches d'oxydes proposé

L'évolution complète des microstructures des couches obtenues aux températures intermédiaires peut être schématisée pour différentes orientations du grain de nickel (fig. 8).

Pour le grain de nickel orienté (1), la croissance de la couche cellulaire se fait de façon cationique (en volume et par courts-circuits). La récession du métal d'environ 0.60  $\mu\text{m}$  (calculé à partir du rapport de Pilling et Bedworth) doit accompagner la croissance de cette couche de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (étape a). Pour des couches de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la croissance des plaquettes peut être observée à la surface de la couche d'oxyde (67) parallèlement à la croissance de la couche interne qui se fait grâce au transport de l'oxygène à travers la totalité ou une partie de l'épaisseur de la couche (étape b). La couche duplex se développe pour des épaisseurs de 3 à 10  $\mu\text{m}$ , en respectant le rapport des épaisseurs des couches externe sur interne. La position de l'interface entre la couche externe et la couche interne correspond (à 0,60  $\mu\text{m}$  près) à la position de la surface initiale du métal (fig. 8). Le transport de l'oxygène doit être pris en compte pour expliquer la formation de cette couche même si le contrôle de la cinétique peut rester de type cationique. Il n'y a pas de récession supplémentaire du métal pour ces épaisseurs de couches d'oxyde car les couches duplex peuvent être ancrées par d'autres couches duplex de type amas croissant à l'aplomb des grains orientés (2) et se trouvant à côté du grain orienté (1). Pour des couches plus épaisses (étape d), le mouvement de l'interface Ni/NiO par rapport à la surface initiale du métal peut être observé car, pour des épaisseurs de 30  $\mu\text{m}$ , les couches de type amas ne sont plus observées. Toute l'évolution schématisée des couches cellulaires et duplex denses peut être ainsi corrélée avec les observations des micrographies des couches.

Pour le grain de nickel orienté (2), la première couche d'oxyde qui se forme, de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est composée de fins cristallites et de bourrelets d'oxydes en surface (étape a de la figure 8). Le mécanisme de croissance de cette couche est de type cationique (en volume et par courts-circuits). La croissance des bourrelets en externe entraîne la création d'espace libre permettant la croissance d'une couche interne grâce au transport de l'oxygène à travers le bourrelet. La présence de la fine couche d'oxyde compacte induit le blocage du mouvement de l'interface impliquant la condensation des lacunes nécessaires à la formation et à la croissance de la couche interne (étape b). La fine couche

d'oxyde compacte croît par diffusion cationique en volume et sa cinétique peut être ralentie par l'effet des réactions aux interfaces. Pour des épaisseurs de couches comprises entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ , la densité surfacique des amas d'oxyde augmente par croissance latérale et/ou augmentation du nombre d'amas (étapes b et c). Pour des épaisseurs supérieures à 10  $\mu\text{m}$ , la couche duplex dense est observée (étape d). La consommation du réseau métallique peut alors être compensée par le mouvement de l'interface afin de maintenir un bon contact Ni/NiO (*fig. 8*).

## ■ CONCLUSION

L'oxydation isotherme du nickel sous flux d'oxygène est souvent considérée comme l'un des cas les plus simples de l'oxydation à haute température. Pourtant, l'étude de la bibliographie montre que de nombreux facteurs peuvent modifier les cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures. Cet article présente un extrait de la caractérisation critique et systématique des cinétiques d'oxydation et des microstructures des couches obtenues, qui a été faite dans un large domaine de températures (450-1 200°C) et pour des épaisseurs moyennes de couches d'oxyde comprises entre 1 et 30  $\mu\text{m}$ . L'allure générale des variations des constantes globales  $k_p$  en fonction de la température est plus complexe que celle reportée dans la littérature. Deux changements de pentes sont observés et liés à la diminution des  $k_p$  quand l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. Trois microstructures internes de couches d'oxyde sont distinguées : simplex compacte, simplex poreuse et duplex. Pour les températures comprises entre 1 000 et 1 200°C, les couches d'oxyde sont caractérisées par une microstructure simplex compacte. Entre 600 et 800°C, la microstructure duplex se développe à partir de la microstructure cellulaire simplex poreuse. L'influence de la microstructure sur la cinétique de croissance des couches est démontrée par les oxydations anisothermes. En outre, les positions respectives des différentes couches formées aux différentes températures démontrent que :

- à 1 100°C, la croissance est purement cationique,
- à 700°C, la croissance de l'oxyde se fait conjointement aux interfaces interne et externe de la couche.

De ce fait, le transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde doit être envisagé.

Le modèle de croissance des couches de NiO proposé dans cette étude permet d'expliquer l'effet de l'orientation du substrat sur les microstructures des couches d'oxyde formées aux températures intermédiaires pour des épaisseurs variant de 1 à 30  $\mu\text{m}$ . La complexité des mécanismes de transport qui entrent en jeu lors de la croissance de telles couches est démontrée : la diffusion des espèces cationiques (en volume et par courts-circuits), le transport de l'oxygène, et les réactions interfaciales doivent être pris en compte pour l'élaboration d'un modèle cinétique adapté à la croissance de ces couches. De la même façon, la prédiction générale des microstructures des couches, à partir de l'état de surface du matériau et des conditions d'oxydation, reste

difficile même dans un cas simple tel que l'oxydation du nickel pur. Nous avons démontré ici qu'il n'y a pas de domaine de températures où celles-ci seraient « innocentes », et ceci notamment grâce aux expériences « multi-températures ». L'élaboration de cartes de microstructures et la mise en corrélation microstructure-cinétique telles que proposées dans cette étude peuvent servir de base de données permettant une meilleure modélisation des systèmes étudiés.

## bibliographie

- (1) WAGNER (C.) – **Z. Phys. Chem.**, B21 (1933), p. 25.
- (2) FUEKI (K.), WAGNER Jr. (J.B.) – **J. Electrochem. Soc.**, 112 (1965), p. 384.
- (3) MOORE (W.J.), LEE (J.K.) – **Trans. Faraday Soc.**, 48, (1952), p. 916
- (4) BERRY (L.), PAIDASSI (J.) – **Mém. Sci. Rev. Mét.**, 65, n°9 (1968), p. 651.
- (5) ELREFAIE (F.A.), MANOLESCU (A.), SMELTZER (W.W.) – **J. Electrochem. Soc.**, 132(10) (1985), p. 2489.
- (6) GULBRANSEN (E.A.), ANDREW (K.F.) – **J. Electrochem. Soc.**, 101(3) (1954), p. 128.
- (7) CZERWINSKI (F.), SMELTZER (W.W.) – **J. Electrochem. Soc.**, 140(9) (1993), p. 2606.
- (8) CZERWINSKI (F.), SPROULE (G.I.), GRAHAM (M.J.), SMELTZER (W.W.) – **Corrosion Sci.**, 37(4), (1995), p. 541.
- (9) LAWLESS (K.R.), YOUNG (F.W.), GWATHMEY (A.T.) – **J. Chim. Phys.**, 53 (1956), p. 667.
- (10) ATKINSON (A.), TAYLOR (R.I.), GOODE (P.D.) – **Oxid. Met.**, 13(6) (1979), p. 519.
- (11) CAPLAN (D.), GRAHAM (M.J.), COHEN (M.) – **J. Electrochem. Soc.**, 119(9) (1972), p. 1205.
- (12) GONZALEZ-BAJANCHI (J.J.) – Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (1995).
- (13) PERALDI (R.), MONCEAU (D.), PIERAGGI (B.) – **Oxid. Met.**, 58(3-4) (2002), p. 275.
- (14) SHIM (M.T.), MOORE (W.J.) – **J. Chem. Phys.**, 26(4) (1957), p. 802.
- (15) LINDNER (R.), AKERSTOM (A.) – **Dis. Far. Soc.**, 23 (1957), p. 133.
- (16) VOLPE (M.L.), REDDY (J.) – **J. Chem. Phys.**, 53 (1970), p. 1117.
- (17) ATKINSON (A.), TAYLOR (R.I.) – **J. Mater. Sci.**, 13 (1978), p. 427.
- (18) ATKINSON (A.), TAYLOR (R.I.) – **Phil. Mag. A**, 39(5) (1979), p. 581.
- (19) LESAGE (B.), HUNTZ (A.M.), LACOMBE (P.) – **Solid State Ionics**, 12 (1984), p. 359.
- (20) O'KEEFE (M.), MOORE (W.J.) – **J. of Physical Chemistry**, 65 (1961), p. 1438.
- (21) MEYER (M.), BARBEZAT (S.), EL HOUGH (C.), TALON (R.) – **J. de Physique**, 41(C6) (1980), p. 327.
- (22) DUBOIS (C.), MONTY (C.), PHILIBERT (J.) – **Phil. Mag. A**, 46(3) (1982), p. 419.

- (23) CABRERA-CANO (J.), DOMINGUEZ-RODRIGUEZ (A.), MARQUEZ (R.), CASTAING (J.), PHILIBERT (J.) – **Phil. Mag. A**, 46(3) (1982), p. 397.
- (24) DUBOIS (C.), MONTY (C.), PHILIBERT (J.) – **Solid State Ionics**, 12 (1984), p. 75.
- (25) ATKINSON (A.), PUMMERY (F.C.W.), MONTY (C.) – in transport in nonstoichiometric compounds, G. Simkovitch, V.S. Stubican, Editors. Plenum publishing corporation (1985), p. 359.
- (26) ATKINSON (A.), TAYLOR (R.I.) – **Phil. Mag. A**, 43(4) (1981), p. 979.
- (27) MOOSA (A.A.), ROTHMAN (S.J.), NOWICKI (L.J.) – **Oxid. Met.**, 24(3/4) (1985), p. 151.
- (28) MOYA (E.G.), DEYME (G.), MOYA (F.) – **Scr. Metall. Mat.**, 24 (1990), p. 2447.
- (29) DHALENNE (G.), REVCOLEVSKI (S.), MONTY (C.), SIMKOVITCH – Stubican (Eds), NATO, 129 (1985), p. 371.
- (30) GRAHAM (M.J.), SPROULE (G.I.), CAPLAN (D.), COHEN (M.J.) – **J. Electrochem. Soc.**, 119(7) (1972), p. 883.
- (31) PIVIN (J.C.), MORVAN (J.), MAIREY (D.) – **Acta Metall.**, 32(12) (1984), p. 2203.
- (32) HERCHL (R.), KHOI (N.N.), HOMMA (T.), SMELTZER (W.W.) – **Oxid. Met.**, 4(1) (1972), p. 35.
- (33) KHOI (N.N.), SMELTZER (W.W.), EMBURY (J.D.) – **J. Electrochem. Soc.**, 122 (1975), p. 1495.
- (34) GRAHAM (M.J.), HUSSEY (R.J.), COHEN (M.J.) – **J. Electrochem. Soc.**, 120(11) (1973), p. 1523.
- (35) CZERWINSKI (F.), SZPUNAR (J.A.) – **Acta Mater.**, 46(4) (1998), p. 1403.
- (36) BERRY (L.), PAIDASSI (J.) – **C.R. Acad. Sci. Paris** (1962), p. 2253.
- (37) ATKINSON (A.), TAYLOR (R.I.), GOODE (P.D.) – **Oxid. Met.**, 13(6) (1979), p. 519.
- (38) PERROW (J.), SMELTZER (W.W.), EMBURY (J.O.) – **Acta Metall.**, 16 (1968), p. 1209.
- (39) ATKINSON (A.), TAYLOR (R.I.), HUGHES (A.E.) – High temperature corrosion, NACE 6 (1981).
- (40) PERALDI (R.) – Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2000).
- (41) RAYNAUD (G.M.), BROSSARD (L.) – Congrès international de corrosion métallique. Toronto (1984).
- (42) ATKINSON (A.), SMART (D.W.) – **J. Electrochem. Soc.**, 11 (1988), p. 2886.
- (43) HARRIS (A.W.), ATKINSON (A.) – **Oxid. Met.**, 34 (1990), p. 229.
- (44) ROBERTSON (J.), MANNING (M.I.) – **J. Mat. Sci. Technol.**, 4 (1988), p. 1064.
- (45) MORIN (F.), DUFOUR (L.C.), TRUDEL (G.) – **Oxid. Met.**, 37(1/2) (1992), p. 39.
- (46) DUFOUR (L.C.), MORIN (F.) – **Oxid. Met.**, 39(1/2) (1993), p. 137.
- (47) PERALDI (R.), MONCEAU (D.), PIERAGGI (B.) – **Electrochem. Soc. Proc.**, 99-38 (2000), p. 166.
- (48) BIRKS (N.), MEIER (G.H.) – Intro. to high temperature oxidation of metals, Edward Arnold Ltd (1983).
- (49) STRINGER (J.) – **Corrosion Sci.**, 10 (1970), p. 513.
- (50) KOFSTAD (P.) – **Oxid. Met.**, 24(5/6) (1985), p. 265.
- (51) DEACON (C.), LORETTO (M.H.), SMALLMAN (R.E.) – **J. Mat. Sci. Technol.**, 1 (1985), p. 344.
- (52) BRICKNELL (R.H.), WOODFORD (D.A.) – **Acta Metall.**, 30 (1982), p. 257.
- (53) HALES (R.), HILLS (A.C.) – **Corrosion Sci.**, 12 (1972), p. 843.
- (54) GIBBS (G.B.), HALES (R.) – **Corrosion Sci.**, 17 (1977), p. 487.
- (55) GRAHAM (M.J.), CAPLAN (D.) – **J. Electrochem. Soc.**, 120(6) (1973).
- (56) QUINN (D.), LEATHERMAN (G.L.), MACCRONE (R.K.), SHATYNSKI (S.R.) – **J. Electrochem. Soc.**, 130(4) (1983), p. 907.
- (57) KOFSTAD (P.) – High temperature corrosion, ed. E.A. Science, London and New York (1988).
- (58) MROWEC (S.) – **Corrosion Sci.**, 7 (1967), p. 563.
- (59) MONCEAU (D.), PIERAGGI (B.) – **Oxid. Met.**, 50(5/6) (1998), p. 477.
- (60) PERALDI (R.), MONCEAU (D.), JEAN (S.), PIERAGGI (B.) – **Mater. at High Temp.**, 20 (2003), p. 649.
- (61) PERALDI (R.), MONCEAU (D.), PIERAGGI (B.) – **Oxid. Met.**, 58(3-4) (2002), p. 249.
- (62) ATKINSON (A.), TAYLOR (R.I.), HUGUES (A.E.) – **Phil. Mag. A**, 45(5) (1982), p. 823.
- (63) DECHAMPS (M.), BERNARDINI (J.), MOYA (F.), BARBIER (F.) – Ceramic Microstructures'86 (1986).
- (64) BARBIER (F.), BERNARDINI (J.), MOYA (F.), DECHAMPS (M.) – **Mater. Sci. Research**, 21 (1987), p. 549.
- (65) RHINES (F.N.), WOLF (J.) – **Metall. Trans.**, 1 (1970), p. 1701.
- (66) RHINES (F.N.), CONNELL (R.G.), CHOI (M.S.) – **J. Electrochem. Soc.**, 126(6) (1979), p. 1061.
- (67) PERALDI (R.), MONCEAU (D.), PIERAGGI (B.) – **Mat. Sci. Forum**, 369-372(1) (2001), p. 189.
- (68) PIERAGGI (B.), RAPP (R.A.) – **Acta Met.**, 36(5) (1988), p. 1281.
- (69) SMELTZER (W.W.) – **Mat. Sci. Forum**, 29 (1988), p. 151.
- (70) ANDRIEU (E.), PIERAGGI (B.), GOURGUES (A.F.) – **Scripta Materialia**, 39(4-5) (1998), p. 597.
- (71) GOURGUES (A.F.), ANDRIEU (E.) – **J. de Physique IV**, 9 (1998), p. 297.
- (72) CAPLAN (D.), COHEN (M.) – In Fifth International congress on metallic corrosion, NACE (1974).
- (73) MARTIN (M.), SCHMALZRIED (H.) – **Ber Bunsenges Phys. Chem.**, 89 (1985), p. 124.

