



HAL
open science

Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance

A. Huntz

► **To cite this version:**

A. Huntz. Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance. Journal de Physique III, 1995, 5 (11), pp.1729-1757. 10.1051/jp3:1995221 . jpa-00249411

HAL Id: jpa-00249411

<https://hal.science/jpa-00249411>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification

Physics Abstracts

66.30H — 81.60B — 82.65N

Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance

A.M. Huntz

Laboratoire de Métallurgie Structurale, CNRS URA 1107, Université Paris XI, 91405 Orsay, France

(Reçu le 23 janvier 1995, révisé le 26 avril 1995, accepté le 6 juin 1995)

Résumé. — Bien que la croissance de couches d'oxyde sur des substrats métalliques à haute température mette en jeu de nombreux processus compétitifs, décrits dans une première partie, il est possible d'analyser les lois de croissance paraboliques par des processus diffusionnels. Cette analyse nécessite des données de diffusion sur les oxydes en question, et de préférence directement sur couches d'oxyde. Une analyse correcte des phénomènes diffusionnels dans les couches d'oxyde ou les polycristaux nécessite en premier lieu de considérer que le premier domaine des profils de pénétration correspond à une diffusion apparente et le second est relatif à la diffusion intergranulaire. C'est le coefficient de diffusion apparente qui doit être pris en compte pour calculer la constante d'oxydation. En second lieu, il faut prendre en considération la rugosité de la couche, ce qui entraîne une modification de la valeur de f , fraction de sites associés aux joints de grains, par rapport à la valeur traditionnellement prise. C'est ce qui a été fait dans l'étude de diffusion sur couches de Cr_2O_3 présentée dans cet article. Enfin, l'ensemble des résultats compilés montre que la microstructure et la microchimie des joints doit être différente dans les polycristaux et dans les couches.

Abstract. — Though the growth of oxide scales on metallic substrates can be limited by many processes, which are described in a first part, it is possible to analyse the parabolic growth laws by diffusionnal processes. Such an analysis needs diffusion data in oxides, preferentially obtained on oxide scales. In order to obtain an available analysis of the diffusionnal phenomena in polycrystals or oxide scales, it is necessary, at first, to consider that the first part of the penetration profiles corresponds to an apparent diffusion and the second part to intergranular diffusion. The apparent diffusion coefficient must be taken into account for the calculation of the oxidation constant. Secondly, the roughness of the oxide scale surface must be evaluated and it induces a modification of the f value, fraction of sites associated with the grain boundaries, compared to the traditionnal value taken for smooth surfaces. These two points have been considered in the diffusionnal study in Cr_2O_3 scales presented in this paper. Finally, the compilation of the results indicate that the microstructure and the microchemistry of grain boundaries must differ in massive polycrystals and in scales.

1. Introduction

Le caractère protecteur de couches d'oxyde développées sur des matériaux métalliques par oxydation à haute température dépend en premier lieu de la cinétique de croissance de ces couches. Pour assurer une bonne protection, une couche doit croître selon une cinétique parabolique, c'est-à-dire contrôlée par la diffusion des espèces cationique et/ou anionique dans la couche. Alors, la vitesse de croissance décroît avec le temps. Malheureusement, les phénomènes intervenant lors de la croissance d'une couche d'oxyde sont complexes et peuvent mettre en jeu simultanément beaucoup d'autres processus.

Dans le cas où la cinétique de croissance d'une couche est parabolique, il n'est pas toujours aisé de déterminer la nature du phénomène diffusionnel qui contrôle cette croissance. Pour ce faire, il est courant de faire appel aux coefficients d'autodiffusion déterminés sur le même oxyde massif. Mais, là aussi, des difficultés apparaissent et il n'est pas évident que la *transposition des phénomènes d'autodiffusion dans les oxydes massifs au cas des couches d'oxyde* soit valable.

Il s'est donc avéré nécessaire de procéder à des déterminations de coefficients d'autodiffusion directement sur couches d'oxyde. Ces tentatives n'ont été envisagées que depuis peu et soulèvent de nouveaux problèmes.

L'objectif de cet article sera donc, tout d'abord, de montrer la complexité des phénomènes qui interviennent lors de la croissance d'une couche d'oxyde, en ne considérant que l'aspect cinétique, c'est-à-dire en ne s'attachant pas aux problèmes mécaniques reliés à l'adhérence de ces couches. Dans un second temps, les résultats les plus récents obtenus à propos des coefficients d'autodiffusion dans les oxydes massifs Cr_2O_3 , Al_2O_3 , voire SiO_2 , oxydes qui sont parmi les plus protecteurs à haute température, seront recensés. Puis, les résultats obtenus actuellement sur des couches d'oxyde, principalement Cr_2O_3 seront présentés et discutés.

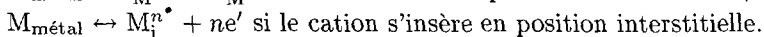
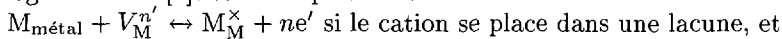
2. Complexité des phénomènes intervenant dans la croissance des couches d'oxyde

2.1. ETAPES LIMITANTES ET THÉORIES DES COUCHES D'OXYDE. — La croissance des couches d'oxyde *compactes* formées par oxydation à haute température d'alliages métalliques met en jeu des processus complexes de diffusion et de réactions chimiques et est contrôlée par "le processus le plus lent de la chaîne dominante", c'est-à-dire l'étape la plus lente de la chaîne la plus rapide [1].

Le schéma de la figure 1 rend compte des processus complexes : la chaîne 1 est relative aux processus mettant en jeu le cation, alors que la chaîne 2 est relative aux processus mettant en jeu l'anion.

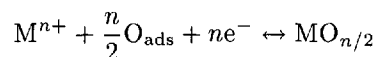
Au total, sept étapes peuvent être limitantes. Pour la chaîne 1, ce sont :

- une étape d'injection du cation dans la couche d'oxyde selon $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + ne^-$ le cation se localisant soit dans une lacune de cation, soit en position interstitielle. Dans l'écriture de Kröger et Vink [2], cette étape s'écrit :

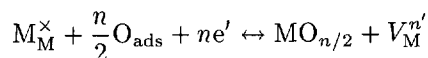


- une étape de diffusion du cation dans l'oxyde,

- une étape de réaction d'oxydation entre le cation qui débouche à l'interface externe et l'oxygène de l'atmosphère qui s'est adsorbé sur la surface de l'échantillon :



Ce qui en notation de Kröger donne



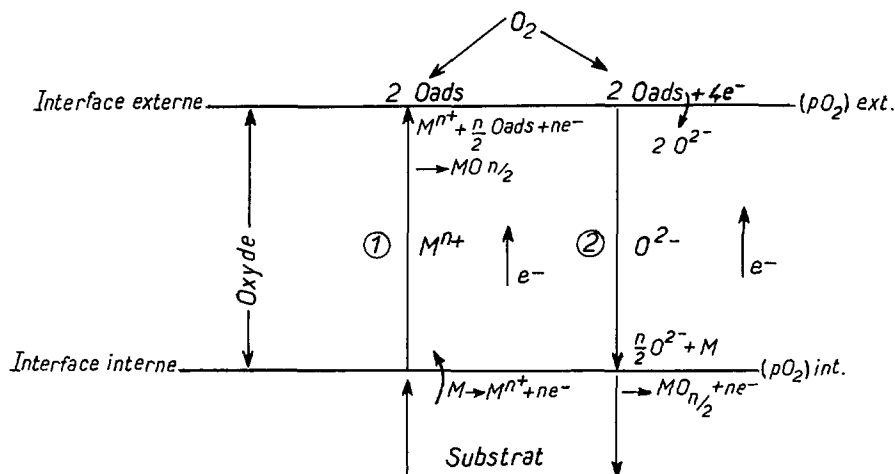
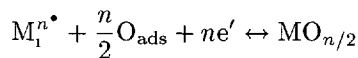


Fig. 1. — Schéma des processus mis en jeu lors de la croissance d'une couche d'oxyde compacte. [Scheme of the various processes which can ensure the growth of a compact oxide scale.]

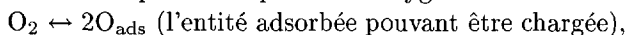
ou



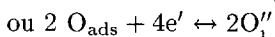
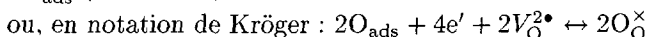
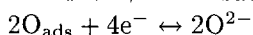
selon que le cation diffuse par lacunes ou par interstitiels.

Pour la chaîne 2, 4 étapes peuvent être *a priori* limitantes :

- une étape d'adsorption de l'oxygène :



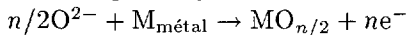
- une étape d'injection de l'oxygène dans le réseau de l'oxyde; cette injection correspond, le plus souvent, à l'ionisation de l'oxygène (sauf pour SiO₂ amorphe). On peut l'écrire :



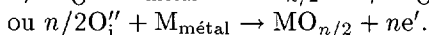
selon que l'oxygène se place en site de substitution ou en site d'insertion.

- une étape de diffusion de l'oxygène,

- une étape d'oxydation, à l'interface interne :



ce qui, en notation de Kröger, s'écrit :



A ces 7 étapes s'ajoutent encore d'autres étapes pouvant éventuellement avoir un rôle dans la cinétique de croissance de la couche :

- diffusion du métal dans le substrat sous-jacent pour alimenter la croissance de la couche,

- diffusion de l'oxygène dans le substrat sous-jacent pour former soit une solution solide, soit de l'oxydation interne.

Donc, outre les phénomènes diffusionnels, les réactions d'adsorption de l'oxygène à la surface de l'alliage, d'injection (ionisation) des ions dans la couche, d'oxydation à l'une ou l'autre des interfaces selon que l'on considère la chaîne 1 ou 2 peuvent aussi limiter la vitesse de croissance de la couche. D'une façon générale, on considère que les réactions d'adsorption sont rapides

par rapport aux autres étapes et donc non limitantes. De ce fait,

(i) si la croissance est contrôlée par un (ou plusieurs) phénomène (s) diffusionnel (s) (chaîne 1 ou 2), la loi d'oxydation sera parabolique :

$$(\Delta M/S)^2 = \text{cte} + k_p t \quad \text{ou} \quad x_{\text{ox}}^2 = \text{cte} + k_c t \quad (1)$$

avec k_p et k_c les constantes paraboliques d'oxydation, exprimées respectivement en $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ et cm^2s^{-1} , reliées aux coefficients de diffusion de l'espèce qui assure la croissance.

(ii) Si la croissance de la couche est contrôlée par une réaction chimique, une loi linéaire est observée :

$$(\Delta M/S) = k_l' t \quad \text{ou} \quad x_{\text{ox}} = k_l t \quad (2)$$

où k_l est la constante de vitesse de la réaction chimique concernée.

(iii) Si le produit de la constante de vitesse k_l de réaction chimique concernée par l'épaisseur x de la couche (soit $k_l x$) est du même ordre de grandeur que k_c , c'est-à-dire le même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion de l'espèce qui assure la croissance, alors la loi de croissance est dite *complète* et s'exprime par :

$$t = \frac{1}{k_l} x + \frac{1}{k_c} x^2 \quad (3)$$

Dans le cas où seule la diffusion contrôle la croissance (loi parabolique), de très nombreux phénomènes diffusionnels peuvent être mis en jeu :

- pour le cation et pour l'anion : *diffusion en volume et dans les joints de grains* de l'oxyde,
- de plus, pour le cation, et dans le cas d'un alliage AB où l'élément B est le plus oxydable, la croissance de la couche peut être limitée par le flux de cations provenant du substrat. On détermine ainsi une teneur minimale en B nécessaire pour former une couche continue de l'oxyde protecteur $B_a O_b$ [3] :

$$N_{\text{Min}}^B = F\left[\left(\frac{1}{2} \frac{k_c}{\tilde{D}}\right)^{1/2}\right] \quad (4)$$

où $F(u) = \pi^{1/2} u (1 - \text{erf } u) \exp(u^2)$, k_c est la constante de croissance de l'oxyde $B_a O_b$, et \tilde{D} est le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage.

Si la teneur en B est inférieure à N_{Min}^B , alors la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion de B dans le substrat et, de ce fait, dépendra de la taille de grains de l'alliage (plus ou moins grande intervention de la diffusion intergranulaire).

- Pour l'anion, la diffusion de l'oxygène dans le substrat sous-jacent à la couche peut intervenir dans la loi de croissance, soit que l'oxygène rentre en solution solide dans le substrat (cas des alliages base Ti, Zr...), soit que l'oxygène forme de l'oxydation interne (base Fe, Ni...).

- Enfin, la diffusion dans la couche va être complexe à analyser puisque la diffusion de l'espèce (cationique ou anionique) se fait dans un oxyde où un fort de gradient de potentiel chimique de l'oxygène μ_O existe entre l'interface externe (μ_O imposé par l'atmosphère dans laquelle l'oxydation est faite) et l'interface interne (μ_O correspondant *a priori* à la pression d'équilibre $M/M_a O_b$ à la température de l'oxydation). Or, les coefficients de diffusion dans les oxydes dépendent de μ_O par l'intermédiaire de la nature et de la concentration en défauts qui assurent la diffusion. En effet, le coefficient de diffusion s'exprime selon :

$$D = f N_d D_d \quad (5)$$

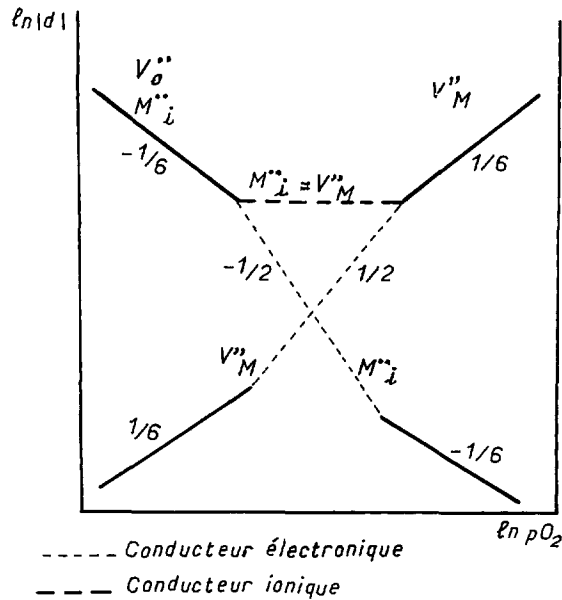


Fig. 2. — Schéma d'un exemple de variation de la nature et de la concentration en défauts ponctuels en fonction de pO_2 pour un oxyde MO.
 [Scheme of the variation of the point defect nature and concentration *versus* pO_2 for an MO oxide.]

N_d étant la fraction de défauts qui assurent la diffusion et D_d le coefficient de diffusion du défaut. D'une façon générale, on peut écrire :

$$N_d = ApO_2^\alpha \exp\left(\frac{-\Delta\tilde{G}_f^d}{kT}\right) \tag{6}$$

où α peut être nul, positif ou négatif, entier ou fractionnaire, et dépend de la nature et de la charge du défaut ponctuel qui assure la diffusion ; $\Delta\tilde{G}_f^d$ est l'enthalpie libre de formation du défaut.

Le schéma de la figure 2 montre un exemple de variation de la concentration en défauts avec pO_2 dans un oxyde de formule MO. Il apparaît donc que, dans une couche d'oxyde où le potentiel chimique de l'oxygène est faible à l'interface interne et élevé à l'interface externe, non seulement la concentration en défauts va varier dans l'épaisseur de la couche mais même la nature des défauts peut changer, ce qui implique que les grandeurs de transport (nombre de transport ionique [4], coefficients de diffusion, etc) vont varier dans l'épaisseur de la couche.

La théorie de Wagner [5] a pour objectif de relier la constante d'oxydation parabolique k_c aux coefficients de diffusion D des espèces dans la couche. La relation générale à laquelle aboutit Wagner, adaptée à notre définition de k_c , est :

$$k_c = \int_i^e \left(\frac{z_1}{[z_2]} D_1 + D_2 \right) d \ln pO_2 \tag{7}$$

1 et 2 étant relatif respectivement au cation et à l'anion. Ceci indique qu'en toute rigueur, pour relier k_c aux coefficients de diffusion, il faudrait connaître les évolutions de D et de pO_2 dans l'épaisseur de la couche...

Deux cas se présentent alors :

(i) la concentration des défauts ne dépend pas de pO_2 , soit $\alpha = 0$:

$$k_c = \left(\frac{z_1}{[z_2]} D_{\text{cat}} + D_O \right) \ln \frac{(pO_2)_e}{(pO_2)_i} \quad (8)$$

(ii) la concentration des défauts dépend de pO_2 (mais la nature du défaut ne change pas dans l'épaisseur de la couche) :

D_{cat} et D_O peuvent se mettre sous la forme :

$D_{\text{cat}} = D_{\text{cat}}^0 pO_2^{\alpha_1}$ et $D_O = D_O^0 pO_2^{\alpha_2}$, avec D^0 le coefficient de diffusion sous une atmosphère.

Alors :

$$k_c = \int_i^e \frac{z_1}{[z_2]} D_1^0 pO_2^{\alpha_1} d \ln pO_2 + \int_i^e D_2^0 pO_2^{\alpha_2} d \ln pO_2$$

$$\text{soit } k_c = \frac{z_1}{[z_2]} \frac{D_1^0}{\alpha_1} [(pO_2^{\alpha_1})_e - (pO_2^{\alpha_1})_i] + \frac{D_2^0}{\alpha_2} [(pO_2^{\alpha_2})_e - (pO_2^{\alpha_2})_i] \quad (9)$$

Relation qui se simplifie si l'on néglige les termes $(D^0 pO_2^\alpha)$ à l'interface où la quantité de défauts concernés est faible :

$$k_c = \frac{z_1}{[z_2]} \frac{D_{\text{cat}}^{(\text{interf. où max. défauts})}}{\alpha_1} + \frac{D_O^{(\text{interf. où max. défauts})}}{\alpha_2} \quad (10)$$

L'interface concernée sera :

- l'interface externe pour les diffusions cationique par lacunes et anionique par interstitiels,
- l'interface interne pour les diffusions cationique par interstitiels et anionique par lacunes.

Dans l'application de ces formules, il est nécessaire de considérer le coefficient de diffusion apparent D_{app} [6] qui prend en compte la diffusion en volume et dans les joints de grains :

$$D_{\text{app}} = (1 - f)D_v + fD_j \quad (11)$$

où f est la fraction de sites associée aux joints de grains, traditionnellement prise égale à $f = \frac{3\delta}{\Phi}$, avec δ la largeur des joints et Φ la taille des grains.

Les phénomènes diffusionnels mis en jeu lors de la croissance d'une couche d'oxyde sont déjà fort complexes, mais la réalité l'est encore plus en raison des défauts particuliers des couches d'oxyde "réelles".

2.2. LA RÉALITÉ SUR LES COUCHES D'OXYDE. — (i) En premier lieu, les couches formées par oxydation à haute température sont généralement cristallines. Il en résulte une rugosité non négligeable qui gêne les analyses de profils par SIMS (ou toute méthode mettant en jeu l'abrasion).

Outre cette rugosité et comme le montre la figure 3 [7], l'aspect en surface des couches diffère notablement de celui d'un polycristal classique : les grains semblent plus accolés que contigus, des espaces entre grains apparaissent, il y a des porosités...

Les choses se compliquent souvent si l'on regarde la coupe d'une couche d'oxyde, même constituée d'un seul oxyde. Dans de nombreux cas, morphologiquement on a affaire à une multicouche ou à une couche duplex par exemple constituée d'une strate de grains équiaxes et de petite taille et d'une strate de grains colonnaires.

La croissance des couches implique-t-elle une migration des joints ? les impuretés sont-elles drainées par cette migration ? Autant de questions actuellement sans réponses.



Fig. 3. — Surface de la couche de Cr_2O_3 formée sur un alliage $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$ oxydé sous O_2 à $900\text{ }^\circ\text{C}$ [7].
 [Surface of the Cr_2O_3 scale formed on an $\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$ alloy oxidized at $900\text{ }^\circ\text{C}$ [7].]

(ii) Les couches sont *contaminées* par des impuretés. Plusieurs types de contamination interviennent, les unes généralement involontaires et inévitables, d'autres volontaires.

- La première contamination inévitable va être liée à l'incorporation des *éléments de l'alliage* dans la couche protectrice. Ces contaminations conduisent à des phénomènes complexes :

- l'incorporation des éléments de base n'est pas homogène dans l'épaisseur de la couche et peut varier avec le temps, donc l'épaisseur de la couche.

- La localisation des éléments en relation avec la microstructure n'est pas définie ; sont-ils dans le volume ou dans les joints de grains ? De même, sont-ils en solution solide ou sous forme précipitée ?

On conçoit alors qu'il n'est pas aisé d'interpréter l'effet de ces impuretés.

- Les *impuretés* d'alliages, même à un taux faible, vont aussi s'incorporer dans la couche d'oxyde et modifier ses propriétés de transport. L'impureté la plus générale concerne le carbone qui a une forte tendance en présence d'oxygène à diffuser au travers de la couche pour s'oxyder à l'interface externe sous forme CO/CO_2 . Si l'élimination du carbone est généralement observée, son état et sa localisation dans les couches ne sont ni clairs ni simples comme l'indique la figure 4, relative au spectre XPS du chrome dans une couche d'oxyde formée sur un acier inoxydable, spectre qui montre que le chrome outre des liaisons Cr-O présente des liaisons avec le carbone sous forme carbure ou oxycarbure.

De plus, pour un alliage donné, l'incorporation du carbone dans la couche va dépendre du traitement thermique qu'a subi préalablement l'alliage [8].

- Dans le domaine de l'oxydation, les alliages vont souvent être volontairement *dopés* en vue d'améliorer l'adhérence des couches, voire de ralentir la cinétique d'oxydation. C'est le cas des *éléments dits actifs* qui font l'objet, depuis 20 ans, de nombreuses recherches [9]. Dans les couches de Cr_2O_3 , les auteurs s'accordent pour dire que les éléments actifs inversent le sens de croissance des couches de Cr_2O_3 . pour les matériaux non dopés, la couche de Cr_2O_3 se formerait par diffusion cationique prépondérante, tandis que si l'alliage est dopé en Y, Ce..., la couche se formerait par diffusion anionique majoritaire, ces éléments ralentissant la diffusion cationique. Les choses sont moins claires pour les couches d'alumine. Les mécanismes d'action sont peu élucidés car la répartition des contaminants dans l'épaisseur de la couche, leur localisation en relation avec la microstructure, leur état chimique, l'évolution de ces paramètres avec le temps

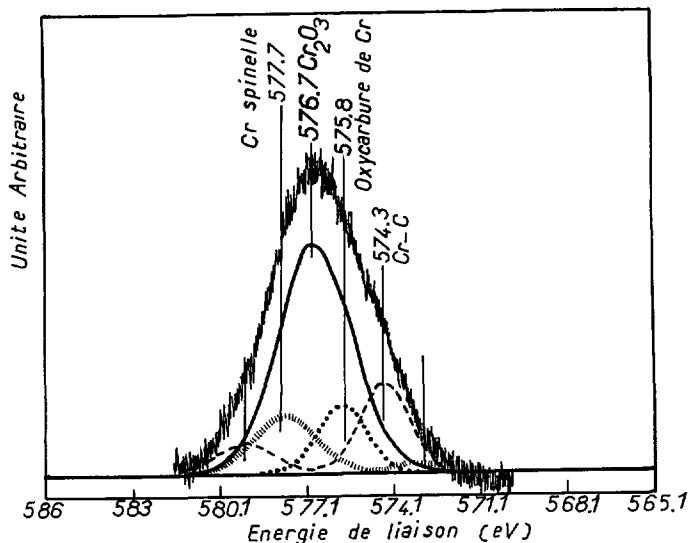


Fig. 4. — Reconstitution du pic XPS de Cr 2p_{3/2} obtenu dans une couche de Cr₂O₃ formée sur un acier inoxydable oxydé à 500 °C : pics d'oxyde, de carbure et d'oxycarbure de chrome.

[Reconstitution of the XPS peak Cr 2p_{3/2} obtained on a Cr₂O₃ scale developed on a stainless steel at 500 °C: peaks of oxide, carbide and oxycarbide of chromium.]

d'oxydation sont autant de cas particuliers et de problèmes à résoudre.

(iii) Si tous les auteurs s'accordent à dire que les couches d'oxyde doivent être le siège de *contraintes* et probablement de *gradients de contraintes*, pour autant c'est aussi un domaine peu clair. Les contraintes peuvent provenir de deux origines :

- les *contraintes dites de croissance*, créées pendant la croissance des couches du fait de la différence de volume molaire de l'oxyde et du métal qui lui a donné naissance, de relations d'épitaxie, de précipitation d'une seconde phase oxydée ou de l'oxydation interne du substrat...
- les *contraintes dites thermiques* générées lors de séquence de refroidissement ou de chauffage du fait de la différence de coefficients de dilatation thermique du substrat et de l'oxyde.
- Les contraintes résiduelles vont bien sûr dépendre des possibilités de *relaxation* du substrat et de la couche.

De l'état actuel des connaissances [10, 11], il semble que les contraintes de croissance dans les couches microniques sont surtout reliées au mécanisme de croissance. Pour les couches qui se développent par diffusion cationique majoritaire (NiO, Cr₂O₃ non dopé), les contraintes de croissance sont pratiquement nulles, car la couche se forme librement à la surface externe et sans relation d'épitaxie avec le métal (du moins, une fois la première couche formée). Pour les couches qui croissent par diffusion anionique majoritaire (Al₂O₃), la couche est soumise, lors de sa croissance, à des contraintes de compression car elle se forme dans le carcan du substrat. Pour tous les matériaux haute température, les différences de dilatation entre l'oxyde et le substrat sont telles que des contraintes de compression sont générées lors du refroidissement et *l'amplitude des contraintes thermiques est nettement plus grande que celle des contraintes de croissance*. Ce qui implique que, lors du refroidissement, des microfissures sont susceptibles de s'amorcer et de se propager.

Ainsi, des études de diffusion anionique par échange isotopique, (effectué soit directement après croissance de la couche, soit après refroidissement intermédiaire de la couche), dans des

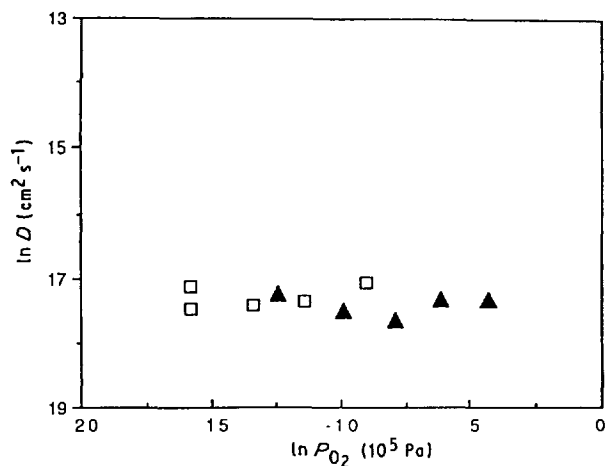


Fig. 5. — Dépendance en p_{O_2} des coefficients de diffusion en volume de Cr à 1300 °C (▲) et de O (□) à 1100 °C dans des monocristaux de Cr_2O_3 [15, 16].

[p_{O_2} dependence of the lattice diffusion coefficients of Cr at 1300 °C (▲) and O (□) in single crystals of Cr_2O_3 [15, 16].]

couches de Cr_2O_3 ont montré qu'il pouvait y avoir un effet du refroidissement, du moins au delà d'une certaine vitesse de refroidissement [12]. Pour des vitesses allant jusqu'à 240°/h. il n'y a pas d'artéfacts liés à la formation de microfissures lors du refroidissement, mais au delà il y a augmentation de la diffusivité liée à la formation de microfissures. Une autre preuve de la présence de fissures (et de pores, d'ailleurs) est donnée par la pénétration de traceur liquide au travers de la couche à la température ambiante [13,14]. L'analyse des profils de pénétration après simple séchage, si elle est faite en terme de diffusion, conduit à des coefficients de diffusion de l'ordre de grandeur de ceux déterminés par d'autres techniques à haute température (~ 900 °C).

Il faut donc, pour mener à bien des expériences de diffusion dans les couches d'oxyde, éviter un refroidissement intermédiaire ou, au moins, vérifier que la vitesse de refroidissement est suffisamment lente pour ne pas créer de dégâts dans la couche. L'idéal, pour obtenir des coefficients d'autodiffusion dans une couche d'oxyde, serait de procéder à la diffusion *in situ* et simultanée de l'oxygène et du cation.

3. Résultats les plus récents sur l'autodiffusion dans les oxydes massifs (Cr_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2)

3.1. OXYDE DE CHROME. — Les travaux les plus récents sont ceux de Sabioni [15–17] qui a étudié l'autodiffusion cationique et anionique (par échange isotopique) en volume et dans les joints de grains. L'impureté dominante de ses mono et polycristaux était le silicium.

- En premier lieu, il a montré qu'à haute température (1100 – 1400 °C), il n'est pas possible de négliger l'évaporation de cet oxyde lorsqu'il s'agit de déterminer des coefficients de diffusion aussi faibles que ceux obtenus dans Cr_2O_3 .

(i) Dans le volume :

• la diffusion de l'oxygène et celle du chrome sont indépendantes de p_{O_2} (Fig. 5). Ceci a été expliqué par un comportement extrinsèque lié à la présence de Si.

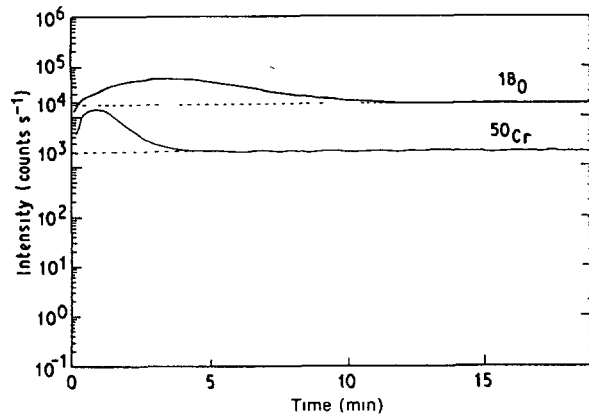


Fig. 6. — Comparaison des profils de pénétration de Cr et de O dans un monocristal de Cr_2O_3 (abscisses : temps de pulvérisation en SIMS). Diffusion à 1300°C sous $p_{\text{O}_2} = 3,8 \times 10^{-8}$ Pa [16]. Abondance naturelle : ^{18}O : 0,2% et ^{50}Cr : 4,31%.

[Comparison of the penetration profiles of Cr and O versus the sputtering time by SIMS in a single crystal of Cr_2O_3 . Diffusion at 1300°C in $p_{\text{O}_2} = 3.8 \times 10^{-8}$ Pa [16]. Natural abundance: ^{18}O : 0.2% and ^{50}Cr : 4.31%.]

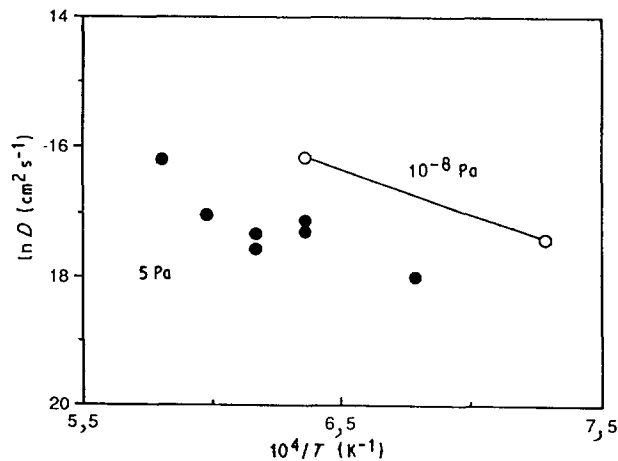


Fig. 7. — Dépendance en température des coefficients de diffusion en volume de Cr (●) et de O (○) dans des monocristaux d'oxyde de chrome [15, 16].

[Temperature dependence of the lattice diffusion coefficients of Cr (●) and O (○) in single crystals of Cr_2O_3 [15, 16].]

• Cette même figure montre que l'oxygène diffuse plus rapidement que le chrome. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par King *et al.* [18], mais semble en désaccord avec les prévisions effectuées sur des couches d'oxyde [5].

• La figure 6 est une preuve directe de la plus grande diffusivité de l'oxygène puisque dans ce cas la diffusion de l'oxygène et du chrome a été étudiée simultanément sur un même monocristal, dans les mêmes conditions thermiques, et l'on voit clairement que le profil de pénétration de l'oxygène s'étend plus profondément que celui du chrome.

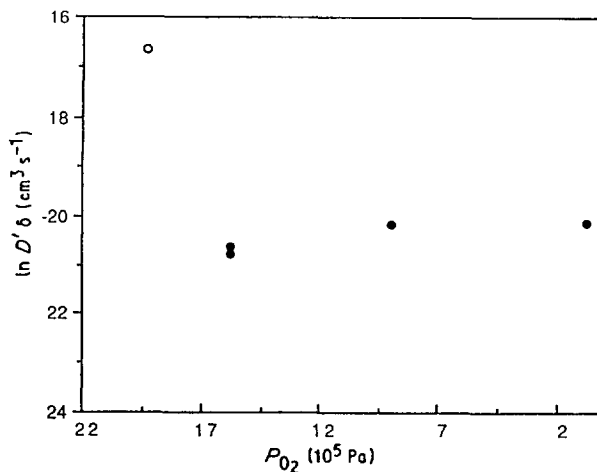


Fig. 8. — Dépendance en p_{O_2} des coefficients de diffusion intergranulaire de O dans Cr_2O_3 (●) et résultat de King *et al.* (o) à 1100 °C [17]. L'analyse de diffusion conduit au produit $D'\delta$ où δ est la largeur du joint de grain.

[p_{O_2} dependence of the intergranular diffusion coefficients of O in Cr_2O_3 (●) and results of King *et al.* (o) at 1100 °C [17]. The diffusion analysis leads to the product $D'\delta$ where δ is the grain boundary width.]

- La dépendance en température de l'autodiffusion en volume est montrée sur la figure 7. Malgré le nombre de points limités, si l'on estime l'énergie d'activation de diffusion cationique, elle est égale à 280 kJ mol^{-1} et l'énergie d'activation de diffusion anionique n'est pas éloignée. Ces faibles valeurs sont liées au régime extrinsèque de diffusion et correspondraient seulement à l'enthalpie de migration du défaut responsable de la diffusion, soit V_{Cr}''' pour la diffusion cationique et O_i'' pour la diffusion anionique.

- Les coefficients d'autodiffusion en volume sont nettement plus faibles que ceux antérieurement déterminés, souvent parce que les auteurs précédents ont travaillé sur des polycristaux ou sur des matériaux présentant des dislocations, des micropores ou des microfissures, comme en témoignent certaines queues de courbe sur des profils de pénétration.

(ii) Pour la *diffusion intergranulaire* :

- les figures 8 et 9 montrent qu'il n'y a pas non plus dépendance en p_{O_2} et que l'oxygène diffuse plus vite que le chrome dans les joints de grains, comme en volume.

- A nouveau, il est observé que les coefficients d'autodiffusion intergranulaires sont nettement plus faibles que ceux antérieurement déterminés.

- Si, à partir du nombre limité de valeurs, l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de diffusion cationique est estimée, on obtient 675 kJ mol^{-1} . Cette valeur est nettement plus élevée que celle obtenue pour la diffusion en volume... Nous retrouverons le même type de résultats dans l'alumine et ces résultats *a priori* surprenants sont interprétés en suggérant qu'au terme d'enthalpie de migration s'ajoute un terme d'interaction entre l'élément diffusant dans les joints et les impuretés qui y sont ségréguées ou précipitées.

(iii) Le calcul des constantes d'oxydation à partir de l'équation simplifiée de Wagner (Eq. (10)), en prenant pour D le coefficient de diffusion apparent :

$$D_{\text{app}} = (1 - f)D_v + fD_j, \text{ voire } D_{\text{app}} = (1 - \lambda - f)D_v + \lambda D_{sj} + fD_j$$

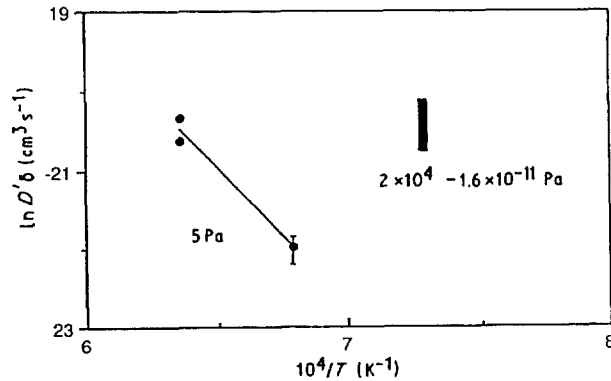


Fig. 9. — Dépendance en température des coefficients de diffusion intergranulaire de Cr (●) et de O (I) dans Cr_2O_3 polycristallin [17]. L'analyse de diffusion conduit au produit $D'\delta$ où δ est la largeur du joint de grain.

[Temperature dependence of the intergranular diffusion coefficients of Cr (●) and O (I) in polycrystalline Cr_2O_3 [17]. The diffusion analysis leads to the product $D'\delta$ where δ is the grain boundary width.]

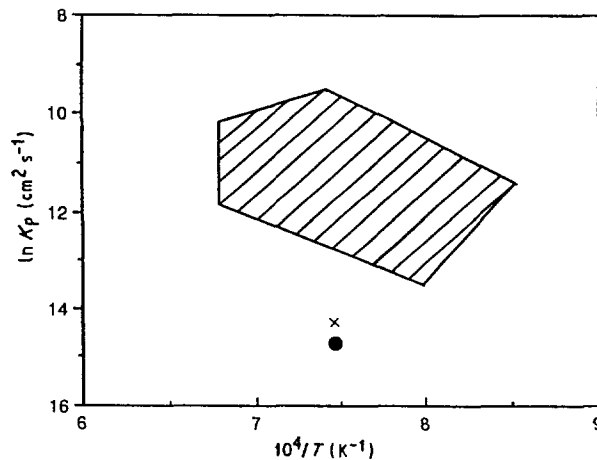


Fig. 10. — Comparaison des constantes paraboliques obtenues par expériences d'oxydation d'alliages formeurs de Cr_2O_3 (zone hachurée) et calculées à partir des résultats d'autodiffusion de Sabioni soit (●) en considérant que D ne varie pas avec $p\text{O}_2$, soit (×) en extrapolant les résultats de diffusion sur la base d'une dépendance en $p\text{O}_2^{1/6}$ [19].

[Comparison of the parabolic oxidation constants obtained on Cr_2O_3 former alloys (dashed area) and calculated from the selfdiffusion results of Sabioni either (●) by considering that D does not vary with the $p\text{O}_2$, or (×) by extrapolation of the diffusion results on the basis of a $p\text{O}_2^{1/6}$ dependence [19].]

où λ serait la fraction d'atomes qui diffusent dans les sous-joints, conduit à des valeurs toujours plus faibles que les constantes déterminées expérimentalement, comme le montre la figure 10 [19].

3.2. ALUMINE. — L'autodiffusion dans l'alumine a fait l'objet de deux thèses assez récentes [20–24] effectuées sur les mêmes matériaux, ce qui permet la comparaison des diffusions cationique et anionique. En outre, l'effet du dopant yttrium sur l'autodiffusion anionique a été

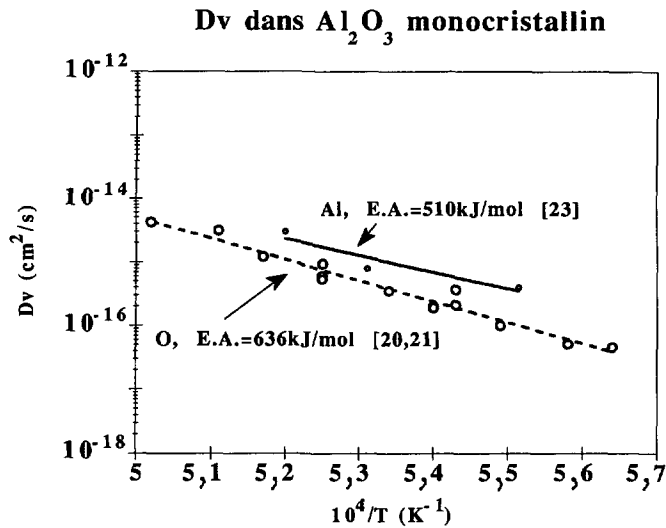


Fig. 11. — Dépendance en température des coefficients de diffusion en volume de O et Al dans l'alumine α [20-24].

[Temperature dependence of the lattice diffusion coefficients of O and Al in α alumina [20-24].]

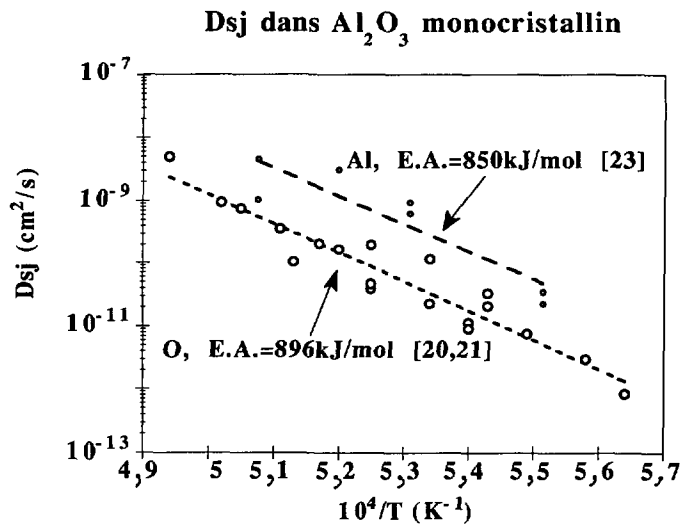


Fig. 12. — Graphe d'Arrhenius de l'autodiffusion de O et Al dans les sous-joints de l'alumine α [20-24].

[Arrhenius graph of the sub-boundary selfdiffusion of O and Al in α alumina [20-24].]

étudié. L'impureté dominante, tant dans les monocristaux que dans les polycristaux est le silicium.

Les figures 11 à 13 rassemblent l'ensemble des résultats obtenus récemment par Prot et Le Gall, et la figure 14 est relative à la comparaison de l'ensemble des résultats de la littérature pour la diffusion en volume.

(i) Dans le volume de l'alumine non dopée (Fig. 11), Al et O diffusent sensiblement à la

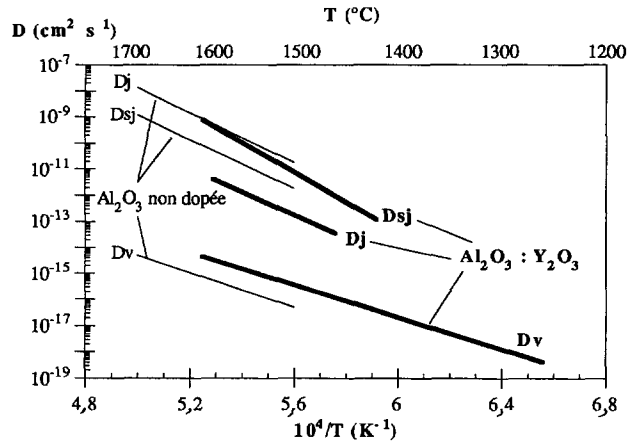


Fig. 13. — Comparaison de la diffusion de l'oxygène en volume, dans les sous-joints de grains et dans les joints de grains de l'alumine α non dopée ou dopée en yttrium (300 ppm pds Y_2O_3 pour les monocristaux et 500 ppm pour les polycristaux) [20-24].
 [Comparison of the oxygen diffusion in lattice, sub-boundaries and grain boundaries of α alumina undoped or yttrium doped (300 wt.ppm Y_2O_3 for single crystals and 500 ppm for polycrystals) [20-24].]

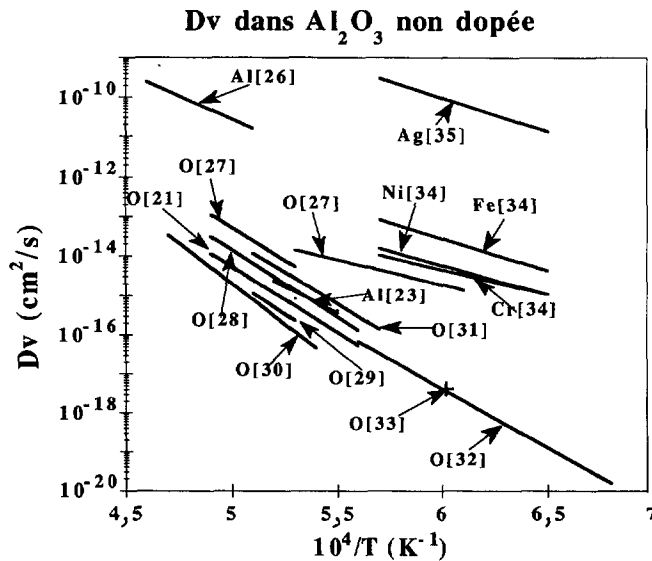


Fig. 14. — Graphe d'Arrhenius des résultats de la littérature sur la diffusion en volume dans l'alumine α .
 [Arrhenius graph of the literature data for the lattice diffusion in α alumina.]

même vitesse, la diffusion cationique étant légèrement plus rapide. Ceci est tout à fait différent des prévisions faites antérieurement sur la base des résultats obtenus par Paladino *et al.* [25] (voir Fig. 14).

L'ensemble des résultats de diffusion en volume (cf. Fig. 14) ne peut pas s'expliquer par

un modèle de défauts ponctuels simples. En particulier, dans le cas de la diffusion anionique il est suggéré que l'impureté silicium induit des défauts complexes du type $(\text{Si}_{\text{Al}}^{\bullet} + \text{O}_i'')$ dont la constante d'association ne serait pas très forte [24]. Ceci expliquerait que les résultats de diffusion de l'oxygène obtenus avec ces alumines se situent sensiblement au niveau de ceux obtenus par d'autres auteurs pour des alumines non dopées. En revanche, le titane donnerait des complexes du même type mais de plus forte association, ce qui justifierait la diminution des coefficients de diffusion de l'oxygène observée par certains auteurs dans des alumines dopées au titane. De toute façon, tous les résultats de diffusion en volume dans l'alumine correspondent à une diffusion en *régime extrinsèque*. Pour la diffusion de l'aluminium, Le Gall *et al.* [23] suggèrent une diffusion par la lacune d'aluminium V_{Al}''' .

D'après les résultats antérieurs de Paladino, il peut paraître étonnant de trouver des coefficients de diffusion en volume de Al voisins de ceux de O. Mais Paladino *et al.* ont travaillé sur des polycristaux, et, probablement, ont-ils déterminé non pas un coefficient de diffusion en volume, mais un coefficient de diffusion apparent.

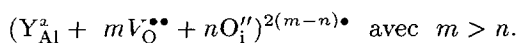
(ii) Dans les *sous-joints de l'alumine non dopée* (Fig. 12), les diffusions cationique et anionique sont encore du même ordre de grandeur, mais Al diffuse légèrement plus rapidement que O. On constate que l'énergie d'activation de diffusion dans les sous-joints est plus grande que l'énergie d'activation de diffusion dans le volume (Figs. 11 et 12). Cette observation se retrouve pour les joints de grains (Fig. 13).

(iii) En ce qui concerne la diffusion de l'oxygène dans *l'alumine dopée en Y_2O_3* (Fig. 13), les coefficients de diffusion en volume et dans les sous-joints de l'oxygène dans l'alumine non dopée et dans l'alumine dopée en Y_2O_3 sont assez voisins, avec une légère augmentation de la diffusion de l'oxygène dans l'alumine dopée. En revanche, dans les joints de grains, la diffusion de l'oxygène est moins rapide dans l'alumine dopée en yttrium que dans l'alumine non dopée.

A nouveau, on constate que l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains est plus élevée que celle correspondant à la diffusion en volume. Les valeurs d'énergie d'activation de diffusion dans les sous-joints et joints de grains seraient plus élevées que celles de diffusion en volume, en raison d'un terme supplémentaire d'interaction entre l'élément diffusant et les impuretés ségréguées dans les courts-circuits.

A propos de *l'influence de l'yttrium* sur la diffusion de l'oxygène dans l'alumine :

- l'augmentation de la diffusivité de l'oxygène en volume s'explique par l'effet donneur de l'yttrium. En effet, cet élément, bien qu'isoélectronique de l'aluminium donne, du fait de sa forte taille, des complexes de défauts, caractérisés par Loudjani en EXAFS [36], du type :



- L'augmentation de la diffusion de l'oxygène dans les sous-joints serait liée au fait que, lors de l'élaboration, l'ion Y^{3+} , du fait de sa forte taille, induit une densité de dislocations plus grande que dans l'alumine non dopée. Ceci provoque une augmentation de l'énergie des sous-joints et donc de la diffusivité.

- Dans les joints, la diminution des coefficients de diffusion de l'oxygène est due au fait que, selon la température et la $p\text{O}_2$, l'yttrium est précipité ou ségrégué dans les joints de grains [36,37].

(iv) *Le calcul des constantes d'oxydation*, à partir de l'équation simplifiée de Wagner (Eq. (10)), conduit à un écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales qui est encore plus marqué avec l'alumine qu'avec Cr_2O_3 . En effet, en faisant l'approximation que $D^{\text{O}} \sim D^{\text{Al}}$, et en considérant comme défauts ponctuels respectivement O_i'' et V_{Al}''' , on aboutit à $k_c \sim 14D_{\text{app}}^{\text{O}}$. Avec les valeurs obtenues par Prot à 1300 °C, et en prenant $f \sim 3 \times 10^{-3}$ et $\lambda \sim 3 \times 10^{-4}$, on obtient : $k_{c(\text{calc})} \sim 4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour $k_{c(\text{exp})} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$!

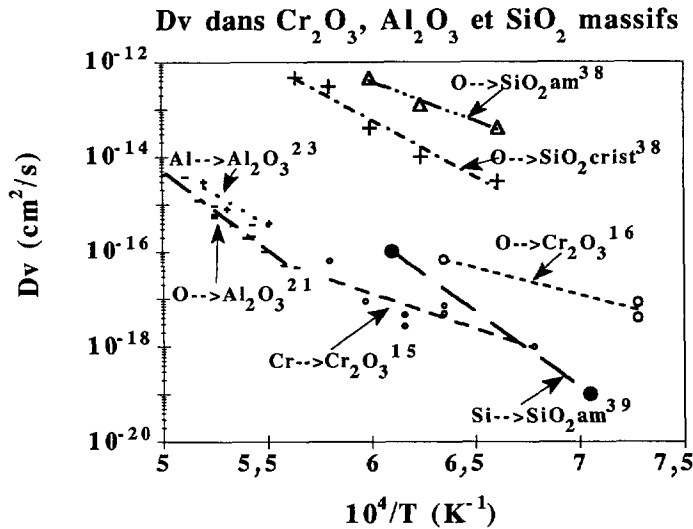


Fig. 15. — Graphe d'Arrhenius de l'autodiffusion en volume dans Al₂O₃, Cr₂O₃ et SiO₂. [Arrhenius graph of the lattice selfdiffusion in Al₂O₃, Cr₂O₃ and SiO₂.]

3.3. COMPARAISON DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION DANS Al₂O₃, Cr₂O₃ ET SiO₂

La comparaison des résultats récents d'autodiffusion obtenus dans Al₂O₃, Cr₂O₃ et SiO₂ apparaît sur les figures 15 et 16 et donne une idée du caractère protecteur relatif de ces couches. En volume (Fig. 15), l'autodiffusion anionique obéit à la séquence :

$$D_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{O}} < D_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{O}} < D_{\text{SiO}_2}^{\text{O}}$$

tandis que l'autodiffusion cationique est du même ordre de grandeur pour les trois oxydes. Il n'y a pas de grande différence entre la diffusion ionique de l'oxygène dans SiO₂ cristallin et la diffusion de l'oxygène moléculaire dans SiO₂ amorphe.

Dans les joints de grains (Fig. 16), les résultats ne sont pas assez nombreux pour conclure. Mais, on peut remarquer que l'oxyde SiO₂ n'a pas de raison d'être protecteur vis-à-vis de l'oxyde de chrome, sauf s'il empêche la diffusion de cations tels que le nickel ou le fer qui rentrent dans la constitution des substrats.

Les énergies d'activation d'autodiffusion en volume sont très différentes pour les deux oxydes Al₂O₃ et Cr₂O₃. Peut-on en déduire que les complexes de défauts n'interviennent que dans l'alumine ? En revanche, dans les deux cas, l'énergie d'activation de diffusion dans les joints est supérieure à celle dans le volume.

4. Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance

4.1. SENS DE CROISSANCE DE COUCHES D'OXYDE. — Un grand nombre d'essais de diffusion par échange isotopique de l'oxygène ont servi, dans les dernières années, à déterminer le sens de croissance de couches d'oxyde d'après des schémas théoriques de profils attendus selon le mécanisme de croissance [40].

Mais, l'interprétation des profils de pénétration n'est pas toujours évidente. Ainsi la figure 17 [41], qui correspond au profil de pénétration de ¹⁶O dans une couche de Cr₂O₃ développée sur

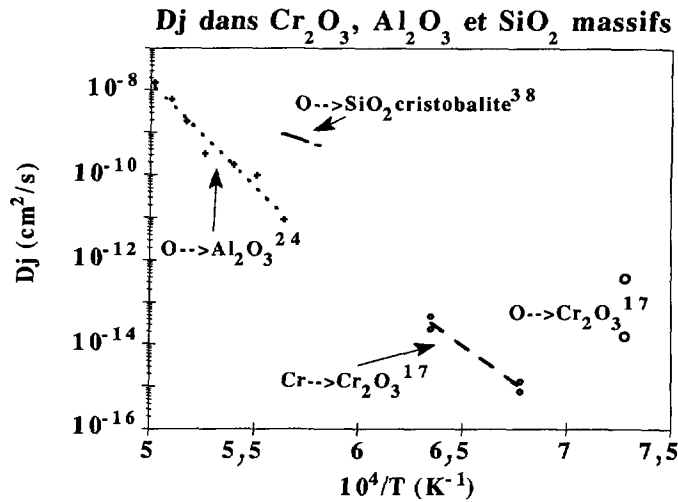


Fig. 16. — Graphe d'Arrhenius de l'autodiffusion intergranulaire dans Al_2O_3 , Cr_2O_3 et SiO_2 .
[Arrhenius graph of the intergranular selfdiffusion in Al_2O_3 , Cr_2O_3 and SiO_2 .]

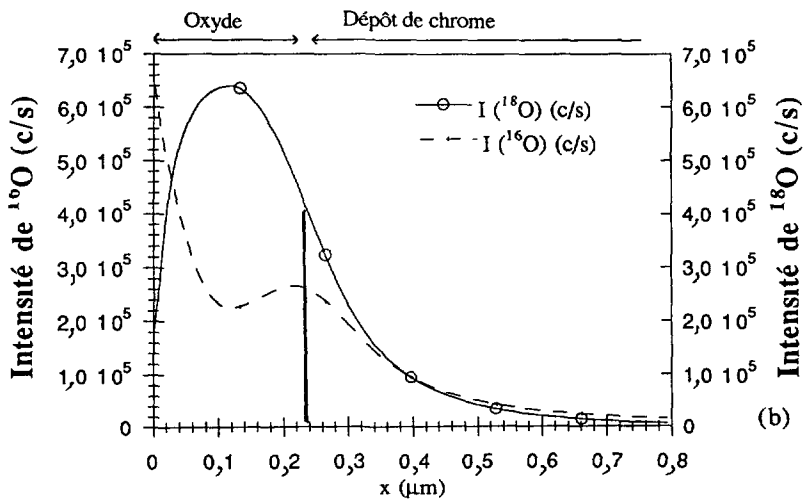


Fig. 17. — Profil de pénétration de ^{18}O et de ^{16}O dans une couche de Cr_2O_3 sur dépôt de chrome [41]. Oxydation à 700°C sous $^{18}\text{O}_2$ pendant 55 min puis sous $^{16}\text{O}_2$ pendant 30 min.
[Penetration profile of ^{18}O and ^{16}O in a Cr_2O_3 scale developed on a chromium coating [41]. Oxidation at 700°C in $^{18}\text{O}_2$ for 55 min then $^{16}\text{O}_2$ for 30 min.]

un dépôt de chrome après oxydation à 700°C sous oxygène 18, montre que ^{16}O a traversé la couche et pénétré dans le substrat en 30 min alors que cette couche s'est construite en 85 min... Mais l'allure du profil ^{18}O montre aussi que la couche croît par diffusion cationique et anionique.

Dans d'autres cas, comme le montre la figure 18, les interprétations sont claires [42]. Il s'agit là d'une couche de SiO_2 développée sur SiC monocristallin implanté en ^{29}Si , entre autres.

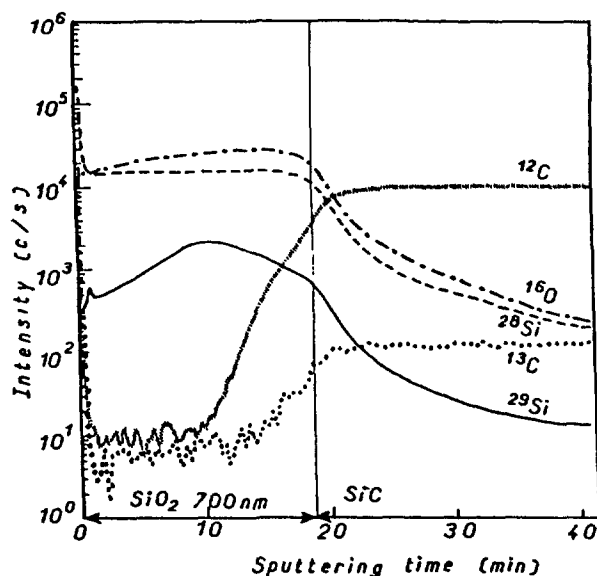


Fig. 18. — Distribution des atomes ^{13}C et ^{29}Si préalablement implantés dans SiC monocristallin, après oxydation sous air de 13 h à $1356\text{ }^\circ\text{C}$ [42]. Le profil de ^{29}Si montre clairement que la couche de SiO_2 s'est développée par diffusion anionique prépondérante.

[Distribution of the ^{13}C and ^{29}Si atoms previously implanted in single crystal of SiC, after oxidation in air for 13 h at $1356\text{ }^\circ\text{C}$ [42]. The ^{29}Si profile clearly indicates that the SiO_2 scale has grown by preponderant anionic diffusion.]

La Gaussienne en ^{29}Si obtenue après implantation se retrouve dans la couche d'oxyde, ce qui indique sans ambiguïté que cette couche s'est développée par diffusion prépondérante de l'oxygène.

A partir de ces profils, il est aussi possible de calculer des coefficients de diffusion.

4.2. COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS LES COUCHES D'OXYDE. — Les essais qui ont été menés sur les couches d'oxyde concernent essentiellement la diffusion de l'oxygène par échange isotopique. Seuls, récemment Lobnig *et al.* [43] ont étudié la diffusion cationique dans des couches d'oxyde de chrome. Avec cet oxyde, les travaux les plus récents concernant la diffusion anionique sont ceux de Graham *et al.* [44] Dans tous les cas, on peut considérer que l'étape de diffusion a lieu sur une couche dont la croissance est négligeable. Il y a moins de données à propos de l'alumine et uniquement en diffusion anionique. aussi, la discussion sera t-elle restreinte à Cr_2O_3 .

Concernant le "sens de croissance" des couches d'oxyde de chrome, les auteurs s'accordent pour dire qu'en l'absence de dopants, (éléments actifs tels que Y, Ce...), les couches d'oxyde de chrome croissent par diffusion cationique prépondérante. Or, nous avons vu précédemment (travaux de Sabioni [15-17]) que la diffusion de l'oxygène dans Cr_2O_3 massif est plus rapide que la diffusion cationique...

Par ailleurs, si l'on compare les résultats les plus récents concernant la diffusion dans Cr_2O_3 , rassemblés dans le tableau I, il apparaît que les valeurs déterminées sur l'oxyde de chrome massif sont de plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles obtenues dans les couches tant pour la diffusion en volume qu'intergranulaire. et que diffusions cationique et anionique sont

Tableau I. — Résultats de diffusion anionique ou cationique à 900 °C dans Cr₂O₃ [42].
 [Cationic or anionic diffusion results at 900 °C in Cr₂O₃ [42].]

900 °C	D_V (cm ² /s)	D_j (cm ² /s)
Graham <i>et al.</i> [44] Cr ₂ O ₃ /Cr, D^O	1,68 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻¹²
Lobnig <i>et al.</i> [43] Cr ₂ O ₃ /FeCrNi, D^{Fe}	4 × 10 ⁻¹⁵ 7 × 10 ⁻¹⁶	1 × 10 ⁻¹⁰
Cr ₂ O ₃ /FeCrNi, D^{Cr}	7 × 10 ⁻¹⁵ 8 × 10 ⁻¹⁶	2 × 10 ⁻¹⁰ 5 × 10 ⁻¹¹
Cr ₂ O ₃ /FeCrNi, D^{Ni}	5 × 10 ⁻¹⁵ 4 × 10 ⁻¹⁶	5 × 10 ⁻¹² 1 × 10 ⁻¹²
Lobnig <i>et al.</i> [43] Cr ₂ O ₃ /FeCr, D^{Fe}	2 × 10 ⁻¹⁴ 3 × 10 ⁻¹⁵	1 × 10 ⁻⁹
Cr ₂ O ₃ /FeCr, D^{Cr}	1 × 10 ⁻¹⁴ 4 × 10 ⁻¹⁶	1 × 10 ⁻⁹ 2 × 10 ⁻¹⁰
Cr ₂ O ₃ /FeCr, D^{Ni}	3 × 10 ⁻¹⁵ 8 × 10 ⁻¹⁶	2 × 10 ⁻¹² 2 × 10 ⁻¹²
Sabioni <i>et al.</i> [15-17] $*D^{Cr}$ Cr ₂ O ₃	2 × 10 ⁻²¹	1 × 10 ⁻²¹
D^O Cr ₂ O ₃	~1 × 10 ⁻¹⁹ à 1100 °C, $p_{O_2} = 0,2$ atm	~1 × 10 ⁻¹³ à 1100 °C, $p_{O_2} = 0,2$ atm

* Valeurs extrapolées à partir de résultats obtenus à plus haute température et basse p_{O_2} .

du même ordre de grandeur. De plus, les résultats de Lobnig montrent une variation de D avec le temps de diffusion...

Compte tenu de ces problèmes, Tsai a donc reconsidéré ces systèmes (oxyde de chrome massif et en couches) et repris la mesure des coefficients d'autodiffusion à 900 °C et 0,1 atm d'oxygène dans des monocristaux, des polycristaux (de même provenance que ceux de Sabioni) et des couches de Cr₂O₃ [12,45]. A l'heure actuelle, les résultats de diffusion de l'oxygène sont disponibles et les essais concernant l'autodiffusion cationique sont en cours. Les conditions expérimentales des travaux de Tsai sont portées dans le tableau II et ses résultats récents dans les tableaux III à VI.

(i) Les valeurs des coefficients de diffusion en volume de l'oxygène, déterminées sur monocristal (Tab. III), sont un peu plus élevées que celles de Sabioni (cf. Tab. I). Mais, si l'on considère que l'oxyde de chrome se comporte comme un semi-conducteur de type p, ce que Tsai a vérifié dans le domaine des hautes pressions d'oxygène, alors on peut tenir compte de la variation de concentration du défaut O_i'' avec p_{O_2} . En extrapolant les résultats de Sabioni à 900 °C et à $p_{O_2} = 0,1$ atm, le coefficient de diffusion en volume de l'oxygène de Sabioni devient alors égal à 3×10^{-18} cm²/s, valeur analogue à celle trouvée par Tsai.

(ii) Une des originalités du travail de Tsai réside dans l'analyse des profils de pénétration de l'oxygène dans les polycristaux et dans les couches d'oxyde [45]. Il considère que la diffusion dans ces matériaux polycristallins s'effectue dans un régime intermédiaire entre les régimes B et

Tableau II. — Conditions expérimentales pour les expériences récentes de Tsai concernant la diffusion de ^{18}O dans Cr_2O_3 ($T_{\text{diff}} = 900^\circ\text{C}$) [12, 45].
 [Experimental conditions for the ^{18}O diffusion in Cr_2O_3 ($T_{\text{diff}} = 900^\circ\text{C}$), by Tsai [12, 45].]

éch.	matériau	conditions expérimentales	
1	monocristal	pré-recuit + ^{18}O - 0,1 atm, 1 h	A
2	monocristal	pré-recuit + ^{18}O - 0,1 atm, 1 h	A
3	monocristal	pré-recuit + ^{18}O - 0,1 atm, 5 h	A
4	polycristal	pré-recuit + ^{18}O - 0,1 atm, 1 h	A
5	polycristal	pré-recuit + ^{18}O - 0,1 atm, 5 h	A
6	couche	^{16}O , 1 atm, 15 h + ^{18}O - 0,1 atm, 1 h	B
7	couche	^{16}O , 1 atm, 165 h + refroidissement (240°C/h) + ^{18}O - 0,1 atm, 1 h	B
8	couche	^{16}O , 1 atm, 165 h + refroidissement (40°C/h) + ^{18}O - 0,1 atm, 1 h	B
9	couche	^{16}O , 1 atm, 15 h + ^{18}O - 0,1 atm, 5 h	B

* A : poli diamant jusqu'à $3\mu\text{m}$

* B : poli SiC jusqu'à 1200

Tableau III. — Valeurs de D_v de l'oxygène dans un monocristal de Cr_2O_3 , $T_{\text{diff}} = 900^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0,1\text{ atm}$ [12, 45].
 [Oxygen D_L values in Cr_2O_3 single crystals, $T_{\text{diff}} = 900^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.1\text{ atm}$ [12, 45].]

échantillon	$D_v(\text{cm}^2/\text{s})$
1	$8,8 \times 10^{-18}$
2	$1,2 \times 10^{-17}$
3	$1,3 \times 10^{-17}$

Tableau IV. — Valeurs de D_{app} , D_v et D_j de l'oxygène déterminées dans des polycristaux de Cr_2O_3 , $T_{\text{diff}} = 900^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0,1\text{ atm}$ et $f = 0,00034$ [12, 45].
 [Oxygen D_{app} , D_L and D_{gb} values determined in polycrystalline Cr_2O_3 , $T_{\text{diff}} = 900^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.1\text{ atm}$ and $f = 0.00034$ [12, 45].]

échantillon	$D_{\text{app}}(\text{cm}^2/\text{s})$	$D_v(\text{cm}^2/\text{s})$	$D_j(\text{cm}^2/\text{s})$
4	$1,5 \times 10^{-16}$	$7,4 \times 10^{-18}$	$4,3 \times 10^{-13}$
5	$6,0 \times 10^{-17}$	$8,1 \times 10^{-18}$	$1,6 \times 10^{-13}$

C [46], et la première partie des profils correspondrait alors non pas à une diffusion en volume mais à une *diffusion apparente* comme le schématise la figure 19. La solution de l'équation de Fick correspondant aux conditions d'échange isotopique s'écrit alors :

$$[C(x) - C_S]/[C_0 - C_S] = \text{erf} (x/2(D_{\text{app}}t)^{1/2}) \quad (12)$$

Tableau V. — Valeurs de D_{app} , D_v , D_j de l'oxygène dans une couche de Cr_2O_3 , $T_{diff} = 900^\circ C$, $f = 0,003$ et $pO_2 = 0,1 atm$ [12, 45].

[Oxygen D_{app} , D_L , D_{gb} values in Cr_2O_3 scales. $T_{diff} = 900^\circ C$, $f = 0.003$ et $pO_2 = 0.1 atm$ [12, 45].]

échantillon	$D_{app}(cm^2/s)$	$D_v(cm^2/s)$ $f = 0,003$	$D_j(cm^2/s)$ $f = 0,003$
6	$1,0 \times 10^{-15}$	$8,3 \times 10^{-19}$	$3,3 \times 10^{-13}$
7	$1,6 \times 10^{-15}$	$3,4 \times 10^{-19}$	$5,3 \times 10^{-13}$
8	$1,2 \times 10^{-15}$	$2,6 \times 10^{-19}$	$4,0 \times 10^{-13}$
9	$2,9 \times 10^{-15}$	$4,0 \times 10^{-20}$	$4,3 \times 10^{-13}$

Tableau VI. — Valeurs de D_{app} , D_v et D_j de l'oxygène déterminées dans les couches de Cr_2O_3 , $T_{diff} = 900^\circ C$, $pO_2 = 0,1 atm$ et la nouvelle valeur de $f = 0,0006$ [12, 45].

[Oxygen D_{app} , D_L et D_{gb} values determined in Cr_2O_3 scales, $T_{diff} = 900^\circ C$, $pO_2 = 0.1 atm$ and new value of $f = 0.0006$ [12, 45].]

échantillon	$D_{app}(cm^2/s)$	$D_v(cm^2/s)$ $f=0,0006$	$D_j(cm^2/s)$ $f=0,0006$
6	$1,0 \times 10^{-15}$	$2,0 \times 10^{-17}$	$1,6 \times 10^{-12}$
7	$1,6 \times 10^{-15}$	$8,4 \times 10^{-18}$	$2,7 \times 10^{-12}$
8	$1,2 \times 10^{-15}$	$8,9 \times 10^{-18}$	$2,9 \times 10^{-12}$
9	$2,9 \times 10^{-15}$	$5,1 \times 10^{-18}$	$4,8 \times 10^{-12}$

Comme l'équation de Whipple-Le Claire pour la diffusion intergranulaire s'écrit :

$$D_j = 10^7 \times 0,661 \times (P_j)^{-5/3} \times (4D_v/t)^{1/2} \quad (13)$$

avec P_j , la pente des courbes $\ln C = f(x^{6/5})$ tracées dans le second domaine des courbes de pénétration, et en prenant pour δ la valeur $10^{-7} cm$.

En combinant cette équation avec celle donnant D_{app} (Eq. 11), on obtient :

$$(1 - f)D_v + 1,322 \times 10^7 f t^{-1/2} (P_j)^{-5/3} (D_v)^{1/2} - D_{app} = 0 \quad (14)$$

Cette dernière équation permet de calculer le coefficient de diffusion en volume, puis l'équation de Whipple-LeClaire permet de calculer le coefficient de diffusion intergranulaire.

Les tableaux IV et V donnent les résultats obtenus pour la diffusion de l'oxygène dans les polycristaux et dans une couche de Cr_2O_3 formée sur un alliage $Ni_{70}Cr_{30}$ [12, 45]. Dans les polycristaux $f = \frac{3\delta}{\Phi}$ est pris égal à $f = 0,00034$ compte tenu de la taille des grains égale à $\Phi = 9 \mu m$, alors que, pour la couche de Cr_2O_3 , $f = 0,003$ en raison d'une taille moyenne de grains égale à $\sim 1 \mu m$.

Dans les polycristaux (Tab. IV), les coefficients de diffusion en volume sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans les monocristaux (cf. Tab. III), mais les coefficients de diffusion intergranulaire sont plus élevés que ceux de Sabioni (cf. Tab. I). En effet, ce dernier trouvait un coefficient de diffusion intergranulaire de l'oxygène à $1100^\circ C$, soit $200^\circ C$ de plus que les essais de Tsai, sous $pO_2 = 0,2 atm$, compris entre $7,8 \times 10^{-14}$ et $3,8 \times 10^{-13} cm^2/s$ [17].

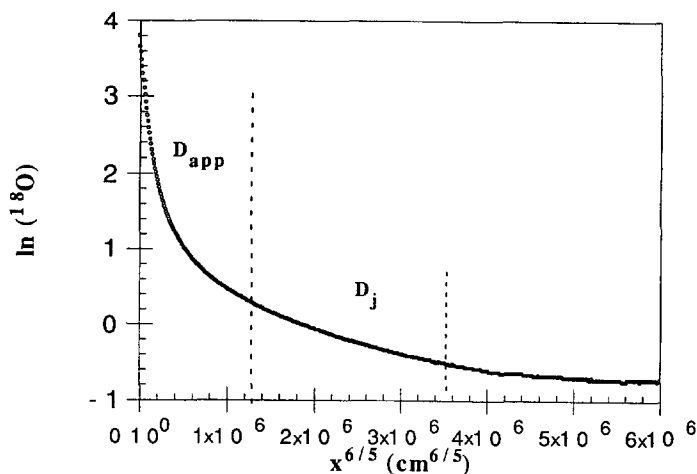


Fig. 19. — Schématisation de la signification des deux domaines de diffusion obtenus dans un profil de pénétration de ^{18}O [45]. Diffusion de ^{18}O dans une couche de Cr_2O_3 , 1 h à 900°C . [Schematization of the physical meaning of the two diffusion domains obtained on a ^{18}O penetration profile [45]. Diffusion of ^{18}O in a Cr_2O_3 scale, 1 h at 900°C .]

Sabioni, rappelons-le, ne considérait pas que la première partie du profil correspondait à un coefficient de diffusion apparent. Par ailleurs, contrairement à Lobnig [43], Tsai ne trouve pas de variation du coefficient de diffusion avec le temps de diffusion (pour les échantillons n°4 et 5, le temps de diffusion diffère, cf Tab. II).

Dans les couches de Cr_2O_3 (Tab. V), les valeurs du coefficient de diffusion en volume sont d'un ordre de grandeur inférieures à celles obtenues sur les polycristaux (cf. Tab. IV) ; mais, les coefficients de diffusion intergranulaire sont sensiblement identiques (comparer Tab. IV et V), bien sûr toujours supérieurs à ceux déterminés par Sabioni (Tab. I).

(iii) Considérant la *rugosité* des couches d'oxyde (cf. Fig. 3), Tsai a développé un modèle pour avoir une meilleure estimation de f dans les couches. La rugosité des couches est schématisée sur la figure 20 : $Ra \sim 1 \mu\text{m}$, comme la taille Φ des grains. Alors chaque grain correspond à un cylindre et, comme le montre la figure 20, la surface de diffusion en volume dans le cas d'une surface lisse A_l est égale à :

$$A_l = \pi(0,5)^2 \text{ soit } 0,25\pi \mu\text{m}^2, \text{ alors qu'elle devient égale à :}$$

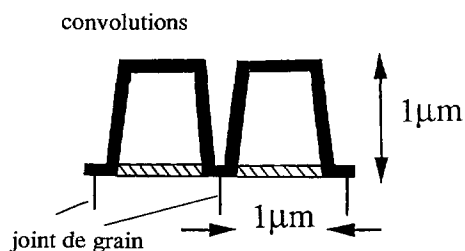
$$A_r = [\pi(0,5)^2 + 2\pi(0,5) \times 1] = 1,25\pi \mu\text{m}^2, \text{ dans le cas d'une surface rugueuse.}$$

$$A_r = 5A_l \text{ et, dans le cas réel des couches, } f \text{ devient égal à } 0,0006.$$

Les résultats de diffusion de l'oxygène dans les couches de Cr_2O_3 obtenus avec cette nouvelle valeur de f sont portés dans le tableau VI.

Ce qui conforte cette nouvelle analyse apparaît dans la comparaison des tableaux III à VI. Les valeurs des coefficients de diffusion en volume de l'oxygène sont alors en parfait accord avec celles déterminées sur les monocristaux ou polycristaux. Néanmoins, les valeurs des coefficients de diffusion intergranulaire sont un peu plus élevées que celles déterminées sur les polycristaux, en raison, probablement, de courts-circuits un peu plus rapides dans les couches que dans les oxydes massifs.

(iv) En dépit des différents traitements effectués pour développer la couche d'oxyde de chrome, les valeurs de coefficients de diffusion apparents, en volume et intergranulaire sont en très bon accord entre eux. Ceci prouve qu'il n'y a pas d'effet de la vitesse de refroidissement



surface de diffusion en volume

■ surface rugueuse (couche)

▨ surface lisse (polycristaux massifs)

Fig. 20. — Schéma de la rugosité de la couche permettant une estimation plus représentative de la réalité de la valeur de f , fraction d'atomes qui diffusent dans les joints de grains [12].

[Scheme of the scale roughness allowing to estimate a realistic value of f , fraction of sites associated to grain boundaries [12].]

(si elle n'est pas trop rapide, soit comprise entre 40 et 240 °C/h), ni du temps d'oxydation ou du temps de diffusion.

(v) Les figures 21 et 22 montrent les variations du coefficient de diffusion de l'oxygène dans les couches de Cr_2O_3 en fonction de la température, respectivement en volume et dans les joints de grains. Un point relatif à la diffusion du chrome y a aussi été porté. Contrairement aux résultats de Sabioni [15,16], le chrome diffuse plus vite dans le volume des grains de la couche d'oxyde que l'oxygène. Dans les joints de grains, il n'apparaît pas de différence significative entre la diffusion anionique et la diffusion cationique, du moins à ce stade des résultats.

L'énergie d'activation de la diffusion anionique dans la couche d'oxyde de chrome est du même ordre de grandeur pour la diffusion en volume ($\sim 239 \text{ kJ mol}^{-1}$) et pour la diffusion intergranulaire ($\sim 233 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer en considérant que, dans les deux cas, le régime de diffusion est extrinsèque et cette énergie correspondrait alors à l'enthalpie de migration du défaut qui assure la diffusion. La similitude des valeurs tend à suggérer que le même défaut est responsable de la diffusion dans le volume et dans les joints. Ces valeurs sont aussi en accord avec celles trouvées par Sabioni pour la diffusion en volume du chrome et de l'oxygène dans Cr_2O_3 , à savoir respectivement 280 et 250 kJ mol^{-1} [15,16]. Sabioni suggérait aussi une diffusion en régime extrinsèque. La figure 23 rassemble les résultats de diffusion en volume de Sabioni sur monocristaux et ceux de Tsai sur couches de Cr_2O_3 , ces derniers résultats ayant été extrapolés à $p\text{O}_2 \cdot 10^{-11} \text{ atm}$, pression sous laquelle travaillait Sabioni (en considérant une loi de variation de D_v en $p\text{O}_2^{1/6}$). Il y a un assez bon accord pour la diffusion de l'oxygène. L'accord est moins bon pour la diffusion intergranulaire, comme nous l'avons déjà signalé (Fig. 24).

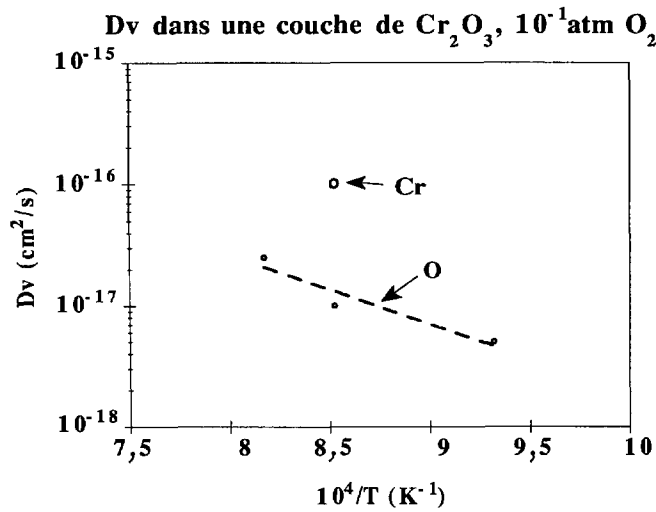


Fig. 21. — Graphe d'Arrhenius de l'autodiffusion en volume dans une couche de Cr_2O_3 , $p\text{O}_2 = 10^{-1}$ atm [12].

[Arrhenius graph of the lattice selfdiffusion in a Cr_2O_3 scale, $p\text{O}_2 = 10^{-1}$ atm [12].]

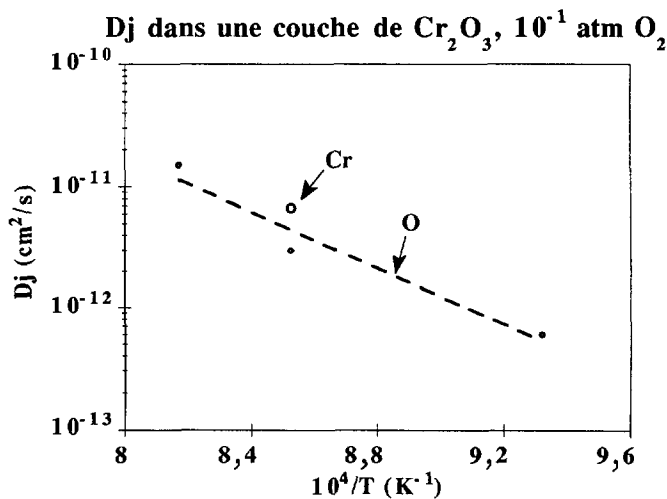


Fig. 22. — Graphe d'Arrhenius de l'autodiffusion intergranulaire dans une couche de Cr_2O_3 , $p\text{O}_2 = 10^{-1}$ atm [12].

[Arrhenius graph of the intergranular selfdiffusion in a Cr_2O_3 scale, $p\text{O}_2 = 10^{-1}$ atm [12].]

De plus, il est curieux de constater que la valeur de l'énergie d'activation obtenue par Tsai pour la diffusion intergranulaire de l'oxygène dans la couche d'oxyde de chrome ($\sim 233 \text{ kJ mol}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celle obtenue par Sabioni ($\sim 675 \text{ kJ mol}^{-1}$) pour la diffusion intergranulaire du chrome dans des polycristaux massifs (Fig. 24). Graham, dans des couches de Cr_2O_3 , trouve une énergie d'activation du même ordre de grandeur que la nôtre, à savoir $\sim 200 \text{ kJ mol}^{-1}$. Il était suggéré que la valeur obtenue dans les polycristaux, *a priori*

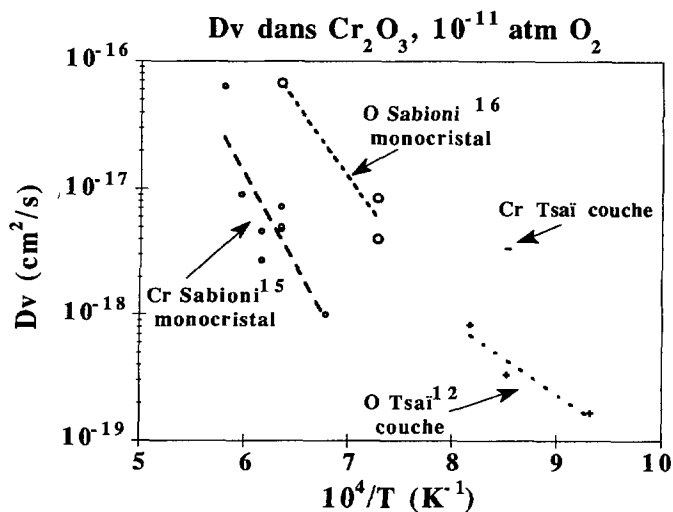


Fig. 23. — Comparaison de l'autodiffusion en volume dans Cr_2O_3 massif (Sabioni) et en couche (Tsai) à $p\text{O}_2 = 10^{-11}$ atm.

[Comparison of the lattice selfdiffusion in massive Cr_2O_3 (Sabioni) and in scale (Tsai) at $p\text{O}_2 = 10^{-11}$ atm.]

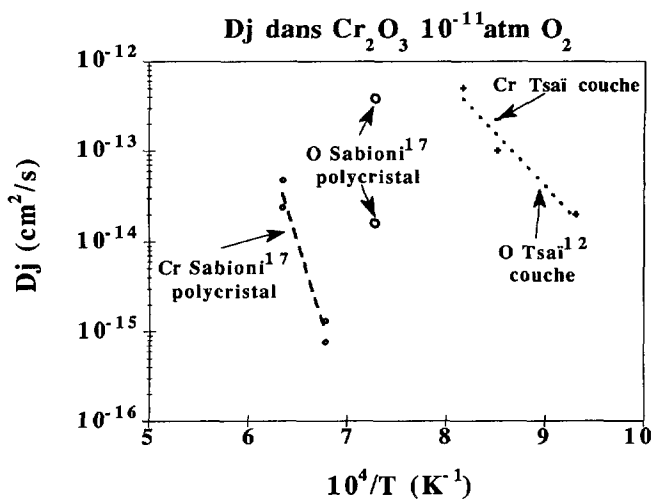


Fig. 24. — Comparaison de l'autodiffusion intergranulaire dans Cr_2O_3 massif (Sabioni) et en couche (Tsai) à $p\text{O}_2 = 10^{-11}$ atm.

[Comparison of the intergranular selfdiffusion in massive Cr_2O_3 (Sabioni) and in scale (Tsai) at $p\text{O}_2 = 10^{-11}$ atm.]

anormalement élevée, était due à la ségrégation ou précipitation d'impuretés dans les joints de grains dont la conséquence était d'ajouter à l'énergie d'activation un terme d'enthalpie d'interaction entre l'impureté et l'élément diffusant. La comparaison des deux types d'oxyde, polycristaux massifs et couches, suggère que les joints de grains des couches sont nettement plus propres que ceux des oxydes massifs.

Tableau VII. — Calculs de k_c à partir des données d'autodiffusion dans les couches d'oxyde de chrome obtenues par Tsai à 900 °C et $pO_2 = 0,1$ atm. k_c expérimental = $4,4 \times 10^{-14}$ cm²/s [12, 45].

[Calculation of k_c from selfdiffusion data in Cr₂O₃ scales obtained by Tsai at 900 °C and $pO_2 = 0.1$ atm. Experimental $k_c = 4.4 \times 10^{-14}$ cm²/s [12, 45].]

Mécanisme de Diffusion	Diffusion en volume	Diffusion intergranulaire	Diffusion mixte $D_{app} = (1-f)D_v + fD_j$
D_O	1×10^{-17}	3×10^{-12}	$1,8 \times 10^{-15}$
D_{Cr} (cm ² s ⁻¹)	$1,1 \times 10^{-16}$	$6,7 \times 10^{-12}$	$4,2 \times 10^{-15}$
k_c (cm ² s ⁻¹)	$9,4 \times 10^{-16}$	$7,2 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-14}$

4.3. COMPARAISON AVEC LES CONSTANTES D'OXYDATION. — Si maintenant, sur la base des résultats obtenus par Tsai, on calcule la constante d'oxydation en considérant un mécanisme de croissance par diffusion soit en volume, soit intergranulaire, soit mixte, on obtient les valeurs données dans le tableau VII pour la constante d'oxydation k_c . Ces valeurs ont été calculées en considérant les valeurs respectives de D_O et D_{Cr} (cf. Figs. 21 et 22). Par ailleurs, nous avons considéré que la diffusion du chrome et de l'oxygène se font par l'intermédiaire des défauts V_{Cr}''' et de O_i' respectivement, puisque le caractère semi-conducteur p a été vérifié.

$$\text{Ainsi } k_c \sim 8D_{Cr}^{O_3} + 6D_{Cr_2O_3}^O.$$

La constante d'oxydation expérimentale, à 900 °C, pour la croissance de la couche de Cr₂O₃ sur l'alliage Ni₇₀Cr₃₀ est égale à : $k_c = 4,4 \times 10^{-14}$ cm²/s.

Il y a un parfait accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée de k_c pour un mécanisme de croissance par diffusion mixte, c'est-à-dire en volume et par les joints de grains. La couche d'oxyde de chrome croît donc par diffusion à contre-courant de l'oxygène et du chrome en volume et surtout par les joints de grains, la diffusion du chrome étant prépondérante. Cette conclusion est d'ailleurs tout-à-fait en accord avec le profil de l'oxygène 18 de la figure 17.

Conclusions

Bien que la croissance de couches d'oxyde sur des substrats métalliques à haute température mette en jeu de nombreux processus compétitifs qui sont analysés dans la première partie, il est possible d'analyser les lois de croissance paraboliques par des processus diffusionnels. Cette analyse nécessite soit des données de diffusion sur les oxydes en question à l'état massif, soit des déterminations de coefficients de diffusion directement sur couches d'oxyde.

Si l'on se concentre sur les trois oxydes Cr₂O₃, Al₂O₃ et SiO₂, et plus particulièrement sur Cr₂O₃ pour lequel il existe, à l'heure actuelle, plus de données, un certain nombre de remarques peuvent être émises :

- Dans le cas de matériau polycristallin, oxyde massif ou couche d'oxyde, les profils de pénétration d'un élément diffusant (cation ou anion) présentent deux domaines, le premier relatif à une diffusion apparente $D_{app} = (1-f)D_v + fD_j$, le second relatif à de la diffusion intergranulaire.

- C'est ce coefficient de diffusion apparent qui doit être pris en compte pour estimer k_c .

- Avec une telle analyse, les coefficients de diffusion en volume, qu'ils soient déterminés dans

des monocristaux, dans des polycristaux massifs ou dans des couches d'oxyde, sont du même ordre de grandeur.

- Néanmoins, une analyse correcte des phénomènes diffusionnels dans les couches d'oxyde nécessite de prendre en considération la rugosité de la couche, ce qui entraîne une modification de la valeur de f , fraction de sites associés aux joints de grains, par rapport à relation traditionnelle $f = \frac{3\delta}{\Phi}$ considérée pour les surfaces lisses.

- En revanche, il existe un certain écart entre les coefficients de diffusion intergranulaire selon qu'ils soient déterminés sur oxydes massifs ou sur des couches. Ils sont plus élevés dans les couches où il semblerait que les courts-circuits soient plus rapides.

- En même temps, les énergies d'activation de diffusion intergranulaire diffèrent selon qu'elles soient déterminées sur oxydes massifs ou sur couches. Dans les couches, l'énergie d'activation est plus faible que dans les oxydes massifs, du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de diffusion en volume. Cette énergie d'activation serait alors représentative de la seule enthalpie de migration du défaut assurant la diffusion dans un régime extrinsèque, défaut qui serait identique dans le volume et dans les joints. Le fait qu'il n'y ait plus de terme d'enthalpie d'interaction dans l'énergie d'activation, comme c'est le cas pour les oxydes massifs, semble indiquer que les couches d'oxyde sont plus "propres" que les oxydes massifs.

- On observe aussi que k_c calculé sur la base des coefficients de diffusion déterminés sur couches est en parfait accord avec la valeur expérimentale de k_c .

- Curieusement, pour Cr_2O_3 , on observe que D_{Cr} est supérieur à D_{O} dans les couches, alors que c'est l'inverse dans les monocristaux. Ceci pourrait traduire des différences de microstructure et de microchimie entre les oxydes massifs et les couches d'oxyde.

- Enfin, on peut remarquer qu'un dopage en silicium d'un alliage formeur de Cr_2O_3 , de telle sorte qu'une fine couche de SiO_2 se forme à l'interface interne, ne devrait pas avoir d'effet protecteur, encore que le rôle de SiO_2 sur la diffusion de cations tels que Fe, Ni... n'est pas connu.

- Sur la base des données qui existent actuellement à propos de la diffusion dans l'alumine α , il serait intéressant de faire des comparaisons avec les coefficients de diffusion déterminés sur ce même oxyde mais développé en couche sur un matériau métallique.

Remerciements

L'auteur remercie les étudiants doctorants qui lui ont donné matière à écrire ces quelques pages, et plus particulièrement S.C. Tsai.

Bibliographie

- [1] Philibert J., L'oxydation à chaud des métaux. *La Revue de Métallurgie/Science et Génie des Matériaux* (1993) 1601.
- [2] Kröger F.A. et Vink H.J., in *Solid State Physics* **3** (F. Seitz et D. Turnbull Eds., Academic Press New York, 1956) 307.
- [3] Moulin P., Huntz A.M. et Lacombe P., Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr, *Acta Met.* **28** (1980) 745.
- [4] Balmain J., Loudjani M.K. et Huntz A.M., Influence of yttrium on transport properties of α alumina scales developed on yttrium implanted β NiAl, Proc. of EURODIM (Lyon, juillet 1994), to be published in *Rad. Effects and Defects in Solids* (1995).

- [5] Kofstad P., High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Pub. LTD (1988).
- [6] Hart E.W., On the role of dislocations in bulk diffusion, *Acta Metall.* **5** (1957) 597.
- [7] Tsai S.C., Huntz A.M., Dolin C. et Monty C., Diffusion of ^{18}O in Cr_2O_3 : massive and scales, and relation with oxidation kinetics, Proc. of EURODIM (Lyon, juillet, 1994), to be published in *Rad. Effects and Defects in Solids* (1995).
- [8] Ben Abderrazik G., Moulin G., Huntz A.M. et Berneron R., Influence of impurities, such as C and S, on the high temperature oxidation behaviour of $\text{FeCr}_{23}\text{Al}_5$ alloys, *J. Mat. Sci.* **19** (1984) 3173.
- [9] The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys, E. Lang. Ed., Elsevier Applied Science (1989).
- [10] Huntz A.M., Stresses in NiO , Cr_2O_3 and Al_2O_3 oxide scales, to be published in *Mat. Sci & Eng.* (1995).
- [11] Corrosion des Matériaux à Haute Température, G. Béranger, J.C. Colson et F. Dabosi, Eds. (Les Editions de Physique, Ecole d'Hiver 1985 du CNRS, Piau-Engaly).
- [12] Tsai S.C., Huntz A.M. et Dolin C., Diffusion of ^{18}O in massive Cr_2O_3 and in Cr_2O_3 scales at 900°C and relation with oxidation kinetics, *Oxid. Met.* **43** (1995) 581.
- [13] Bousquet V., Mise au point d'essais de diffusion sur des couches d'oxyde de chrome développées par oxydation, Rapport de stage. Université Paris XI, Orsay (France, 1993).
- [14] Lesage B. et Déchamps M., Oxidation of nickel: influence of microstructural defects, Proc. of DIMAT 92, Defect and Diffusion Forum, Vol. 95-98 (1993) p. 1077.
- [15] Sabioni A.C.S., Lesage B., Huntz A.M., Pivin J.C. et Monty C., Self-diffusion in Cr_2O_3 , part I- Chromium diffusion in single crystals, *Phil. Mag. A* **66** (1992) 333.
- [16] Sabioni A.C.S., Huntz A.M., Millot F. et Monty C., Self-diffusion in Cr_2O_3 , part II- Oxygen diffusion in single crystals, *Phil. Mag. A* **66** (1992) 351.
- [17] Sabioni A.C.S., Huntz A.M., Millot F. et Monty C., Self-diffusion in Cr_2O_3 , part III- Chromium and oxygen grain boundary diffusion in polycrystals, *Phil. Mag. A* **66** (1992) 361.
- [18] King W.E. et Park J.H., Anion grain boundary diffusion in Cr_2O_3 and Cr_2O_3 -0.09 weight percent Y_2O_3 , Proc. Materials Research Society Spring Meeting, M.H. Yoo, W.A.T. Clark, C.L. Briant, Eds. (Reno, Nevada: Materials Research Society) (1988) p. 193.
- [19] Sabioni A.C.S., Huntz A.M., Philibert J., Lesage B. et Monty C., Relation between the oxidation growth rate of chromia scales and self-diffusion in Cr_2O_3 , *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 4782.
- [20] Prot D., Autodiffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grains de l'alumine alpha, Thèse, Université Paris VI (France, 1991).
- [21] Prot D. et Monty C., Self-diffusion in a Al_2O_3 , part II: Oxygen diffusion in undoped single crystals, to be published in *Phil. Mag. A* (1995).
- [22] Le Gall M., Contribution à l'étude de l'autodiffusion anionique et cationique dans l'alumine α mono- et poly-cristalline. Rôle du dopant yttrium, Thèse, Université Paris XI, Orsay (France, 1992).
- [23] Le Gall M., Lesage B. et Bernardini J., Self-diffusion in a Al_2O_3 , Aluminium diffusion in single crystals, *Phil. Mag. A* **70** (1994) 761.
- [24] Le Gall M., Huntz A.M., Lesage B., Monty C. et Bernardini J., Selfdiffusion in α Al_2O_3 and growth rate of alumina scales formed by oxidation. Effect of Y_2O_3 doping, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 201.
- [25] Le Gall M., Lesage B., Huntz A.M. et Monty C., Self-diffusion in α Al_2O_3 , part III: Oxygen diffusion in single crystals doped with Y_2O_3 , to be published in *Phil. Mag. A* (1995).
- [26] Paladino A.E. et Kingery W.D., Aluminium ion diffusion in aluminium oxide, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 957.
- [27] Oishi Y. et Kingery W.D., Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminium oxide, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 480.

- [28] Oishi Y., Ando K. et Kubota Y., Self-diffusion of oxygen in single crystal of alumina, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 1410.
- [29] Oishi Y., Ando K., Suga N. et Kingery W.D., Effect of surface condition on oxygen self-diffusion coefficients for single crystal Al_2O_3 , *J. Amer. Ceram. Soc.* **66** (1983) C130.
- [30] Reed D.J. et Wuench B.J., Ion probe measurement of oxygen self-diffusion in single crystal Al_2O_3 , *J. Am. Ceram.Soc.* **63** (1980) 88.
- [31] Reddy K.P.R. et Cooper R.A., Oxygen diffusion in sapphire, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 634.
- [32] Lagerlof K.D.D., Pletka B.J., Mitchell T.E. et Heuer A.H., Deformation and diffusion in sapphire, *Radiat. effects* **74** (1983) 87.
- [33] Cadoz J.L., Etude de la déformation plastique de l'alumine α suivant le système prismatique, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris XI (1978).
- [34] Lesage B., Contribution à l'étude des mécanismes de transport dans l'oxyde de nickel NiO et l'alumine Al_2O_3 . Influence de dopants, Thèse, Université Paris XI, Orsay (1984).
- [35] Badroul L., Diffusion volumique et intergranulaire de l'argent dans l'alumine alpha, Thèse, Université Aix-Marseille III (1986).
- [36] Loudjani M.K., Huntz A.M. et Cortès R., Influence of yttrium on microstructure and point defects in α Al_2O_3 . Relation with oxidation, *J. Mat. Sci.* **28** (1993) 6466.
- [37] Bouchet D., Dupau F. et Lartigue-Korinek S., Structure and chemistry of grain boundaries in yttria doped aluminas, *Micros. Microanal. Microstrut.* **4** (1993) 561.
- [38] Rodriguez Viejo J., Sibieude F. et Clavaguera-Mora M.T., High-temperature oxidation of CVD β -SiC, part II: Relation between oxygen diffusion coefficients and parabolic rate constants, *J. Eur. Ceram. Soc.* **13**(1994) 177.
- [39] Brebec G., Seguin R., Sella C., Bevenot J. et Martin J.C., Diffusion du silicium dans la silice amorphe, *Acta Met.* **28** (1980) 327.
- [40] Philibert J., Oxidation of high technology materials, *Defect and Diffusion* **59** (1988) 63.
- [41] Beauvais Réveillon S., Huntz A.M. et Moulin G., Comparison of classical oxidation and laser oxidation of a chromium PVD coating on a pure iron substrate, *Oxid. Met.* **43** (1995) 279.
- [42] Li J., Eveno P. et Huntz A.M., Oxidation of SiC, *Werkstoffe und Korrosion* **41** (1990) 716.
- [43] Lobnig R.E., Schmidt H.P., Hennesen K. et Grabke H.J., Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys, *Oxid. Met.* **37** (1992) 81.
- [44] Graham M.J., Elridge J.I. Mitchell D.F. et Hussey R.J., Anion transport in growing Cr_2O_3 and Al_2O_3 scales, *Mat. Sci. Forum* **43**, Trans Tech. Pub., Switzerland (1989) 207.
- [45] Huntz A.M. et Tsai S.C., Diffusion in oxide scales: application to Cr_2O_3 scales, *J. Mat. Sci. Lett.* **13** (1994) 821.
- [46] Harrison L.G., *Trans Faraday Soc.* **57** (1961) 7.