



HAL
open science

Contributions à l'étude de la corrosion à haute température par le dialogue essais-calculs: données, modèles, outils

Thomas Gheno

► To cite this version:

Thomas Gheno. Contributions à l'étude de la corrosion à haute température par le dialogue essais-calculs: données, modèles, outils. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paris-Saclay, 2024. <tel-04659007>

HAL Id: tel-04659007

<https://hal.science/tel-04659007v1>

Submitted on 22 Jul 2024

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

Contributions à l'étude de la
corrosion à haute température
par le dialogue essais-calculs:
données, modèles, outils

Habilitation à diriger des recherches
de l'Université Paris-Saclay

présentée et soutenue à Châtillon, le 14 mai 2024, par

Thomas GHENO

Composition du jury

Olivier DEZELLUS Maitre de conférences HDR, Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
Marie-Laurence GIORGI Professeure des universités, CentraleSupélec	Rapporteuse
Michel VILASI Professeur des universités, Université de Lorraine	Rapporteur
Dominique MANGELINCK Directeur de recherche CNRS, IM2NP	Président
Laure MARTINELLI Ingénieure de recherche HDR, CEA	Examinatrice
Daniel MONCEAU Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT	Examineur
Michel PEREZ Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur


Contributions à l'étude de la corrosion à haute température par le dialogue essais-calculs : données, modèles, outils

par
Thomas Gheno

Manuscrit préparé pour l'habilitation à diriger des recherches de l'université Paris-Saclay, soutenue le 14 mai 2024 à l'ONERA Châtillon.

Version révisée, après évaluation par le jury.

Juillet 2024

This work © 2024 by Thomas Gheno is licensed under CC BY 4.0 . To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

All models are wrong, but some are useful.

George E.P. Box, 1979

Remerciements

Préparer l'HDR fut un long chemin semé d'embûches administratives ; l'occasion aussi de me replonger avec plaisir dans des travaux plus ou moins anciens, et d'imaginer les travaux à venir. Alors que les dernières corrections ont été apportées, j'aimerais remercier les personnes qui m'ont aidé dans cette quête, et plus largement dans mon parcours de chercheur.

Je remercie vivement les rapporteurs : Olivier Dezellus, Marie-Laurence Giorgi et Michel Vilasi, d'avoir étudié en détail la première version de ce manuscrit et pris la peine de rédiger de copieux rapports, sésames vers la soutenance. Merci à vous ainsi qu'à Dominique Mangelinck, Laure Martinelli, Daniel Monceau et Michel Perez, à l'ensemble du jury donc, pour l'attention portée à mes travaux, à la lecture du manuscrit et lors de la soutenance. J'ai apprécié parler avec vous de ma trajectoire scientifique, de la pratique de la recherche et du sens que nous donnons à notre activité. Merci enfin pour vos encouragements, qui me sont précieux.

Mon parcours en recherche doit beaucoup à trois personnes qui m'ont particulièrement influencé à mes débuts : Daniel Monceau, qui m'a recruté en M2, accompagné en thèse et guidé depuis ; David Young, qui m'a formé à la corrosion en thèse ; et Brian Gleeson, qui m'a appris les ficelles du métier en post-doc. Merci pour tout.

Je dois également à Clara Desgranges et à Laure Martinelli de m'avoir confié un sujet passionnant et donné l'opportunité de poursuivre mes intérêts lors de mon passage au CEA. Une partie de ce manuscrit est issue de cette graine ; merci.

Mes travaux bénéficient de mille manières des interactions du quotidien avec mes collègues de l'ONERA : métallurgistes, chimistes, physiciens, mécaniciens ; expérimentateurs, théoriciens, orchestrateurs, facilitateurs ; étudiants et permanents ; amateurs de thé et de café... Merci à tous de faire vivre ce compagnonnage, et merci en particulier à Catherine Rio, à qui je dois la plupart des données expérimentales qui alimentent mes calculs. Une partie des travaux présentés ici est liée à la thèse de Camille Salsi : merci d'avoir persévéré, et répondu à mes questions posées en préparant le manuscrit, malgré tout. Merci aux collègues qui ont bien voulu me donner leur avis sur l'oral, à Sophie Garabedian et à Isabelle Aurenche de m'avoir aidé à organiser la soutenance.

Mon expérience de chercheur se nourrit aussi d'échanges avec les membres de la communauté française de la recherche en corrosion à haute température, que je salue. Je suis reconnaissant des apports scientifiques que nos échanges suscitent, ainsi que des réflexions partagées sur la pratique de notre métier, qui m'aident à trouver des repères dans ce dédale qu'est le monde académique. Je salue en particulier Damien Texier et Fabien Rouillard : notre camaraderie est source de motivation et de soutien.

Enfin, même s'ils ne liront pas ces lignes, je remercie les développeurs de logiciels libres, les rédacteurs de documentations et autres tutoriels librement accessibles, les contributeurs de forums, ... en somme, les personnes dévouées aux arts de la programmation informatique, de la composition des figures et des documents, qui partagent généreusement leur savoir-faire et grâce à qui il est rare de rester sans solution : ce manuscrit vous doit beaucoup.

Titre : Contributions à l'étude de la corrosion à haute température par le dialogue essais-calculs : données, modèles, outils

Mots clés : oxydation, diffusion, thermodynamique, microstructure, matériaux métalliques

Résumé : Mes travaux visent à mieux comprendre les évolutions chimiques et microstructurales associées à la corrosion des matériaux métalliques à haute température, et à fournir des outils à même d'anticiper ces évolutions. Après une présentation de mon parcours, le manuscrit illustre mes contributions à ce domaine d'étude par le dialogue essais-calculs à travers trois sujets. Le premier chapitre concerne la corrosion d'alliages NiCoCrAlY sous des dépôts contenant des oxydes, des silicates et des sulfates. On analyse les modes de dégradation associés aux constituants des dépôts, et la manière dont la réaction de l'alumine thermique pour former des aluminates et sa dissolution dans des silicates fondus affectent la consommation de l'aluminium. Le deuxième chapitre traite du rôle de la microstructure des matériaux dans leur capacité à former une couche d'oxyde protectrice. Les cinétiques d'appauvrissement en chrome liées à son oxydation sélective sont étudiées dans les cas de polycristaux lamellaires et d'alliages écrouis. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'interdiffusion dans les solutions solides. Nos travaux précisent les mécanismes de développement de la porosité Kirkendall et permettent d'évaluer les forces de puits associées à la montée de dislocation en combinant simulations et mesures de déformation du réseau. Enfin, une dernière partie présente mes perspectives de recherche à court et moyen terme. Celles-ci concernent le développement d'outils de simulation dans les domaines de la diffusion multicomposants (couplage diffusion-équilibres de phases, optimisation des données de mobilité) et de la diffusion dans les polycristaux (effet de la morphologie des grains, recristallisation). Des applications sont présentées en lien avec le développement de revêtements protecteurs et avec l'étude de phénomènes de fragilisation impliquant des couplages corrosion-mécanique.

Title: Combining experiments and simulations to study high temperature corrosion: data, models, tools

Keywords: oxidation, diffusion, thermodynamics, microstructure, metallic materials

Abstract: The aim of my work is to gain a better understanding of the chemical and microstructural changes associated with the high temperature corrosion of metallic materials, and to provide tools capable of anticipating these changes. After a summary of my career, the manuscript illustrates my contributions to this field through a dialogue between experiments and simulations across three topics. The first chapter addresses the corrosion of NiCoCrAlY alloys under deposits containing oxides, silicates and sulfates. We analyze the degradation modes associated with the deposit constituents, and the way in which the reaction of thermally grown alumina to form aluminates and its dissolution in molten silicates affect aluminum consumption. The second chapter focuses on the role of the microstructure of materials in their ability to form a protective oxide scale. Chromium depletion kinetics due to its selective oxidation are studied in the cases of lamellar polycrystals and cold-worked alloys. The third chapter concerns interdiffusion in solid solutions. Our work provides insight into the development of Kirkendall porosity and an evaluation of the sink strength associated with dislocation climb by combining simulations and lattice deformation measurements. A last part presents my short- and medium-term research prospects. These relate to the development of simulation tools in the fields of multicomponent diffusion (diffusion-phase equilibrium, optimization of mobility data) and diffusion in polycrystals (effect of grain morphology, recrystallization). Applications are presented in connection with the development of protective coatings and the study of embrittlement problems involving interactions between corrosion and mechanics.

Table des matières

Introduction	1
A Parcours	5
A.1 Curriculum vitæ	7
A.2 Résumé de mes travaux	10
A.3 Publications	17
B Travaux sélectionnés	21
B.1 Corrosion sous dépôts mixtes	23
B.1.1 Introduction	24
B.1.2 Modes de dégradation	26
B.1.3 Modélisation cinétique	44
B.1.4 Bilan	61
B.2 Microstructure et oxydation sélective	65
B.2.1 Introduction	66
B.2.2 Oxydation sélective dans les polycristaux	69
B.2.3 Effet de l'écroûissage de surface	82
B.2.4 Bilan	92
B.3 Effet Kirkendall	95
B.3.1 Introduction	96
B.3.2 Travaux expérimentaux	99
B.3.3 Modélisation	115
B.3.4 Bilan	127
C Perspectives	129
C.1 Modélisation de l'interdiffusion	132
C.2 Microstructure et oxydation	136
C.3 Diffusion, microstructure et mécanique	142
Bibliographie	149
Annexes	169
I Présentations orales et posters	171
II Flux et coefficients de diffusion	183
III Relations géométriques entre une population de pores sphériques et les disques observés en coupe	189

Introduction

Contexte technologique

La corrosion à haute température concerne de nombreux procédés industriels, notamment dans les domaines de l'énergie et des transports. Elle affecte les matériaux lors de leur utilisation en service mais également lors de leur élaboration, ce qui en étend encore la portée. L'une des principales finalités de la recherche en corrosion, et plus généralement en science des matériaux, est la conception de matériaux plus performants, à durée de vie accrue. En cela, elle contribue au développement de technologies moins consommatrices en matières premières et en énergie, donc moins polluantes, à *usage donné* — si une diminution de 10 % de la consommation des avions est accompagnée par un triplement du trafic aérien, le résultat net est une hausse de la consommation. Il reste que la recherche en science des matériaux constitue un levier important pour le développement de technologies plus efficaces, dont on peut espérer qu'elles rendront des services utiles à l'humanité sans en compromettre l'existence.

Les éléments chimiques constitutifs des matériaux métalliques sont généralement présents à l'état naturel sous forme d'oxydes. Ils tendent à retourner à cette forme lorsqu'ils sont exposés à un environnement oxydant comme l'air : l'enjeu n'est pas d'empêcher la corrosion, mais de la contrôler. Les matériaux de structure tels que les aciers et les alliages à base de nickel résistent aux environnements agressifs grâce à la formation d'une couche d'oxyde à croissance lente, obtenue par l'oxydation préférentielle d'un élément d'alliage, généralement le chrome ou l'aluminium, plutôt que de l'élément de base. À titre d'exemple, les épaisseurs formées en 10 h à 1000 °C sont d'environ 1.5 mm pour les oxydes de fer [1], 20 µm pour l'oxyde de nickel [2], 2 µm pour la chromine et 300 nm pour l'alumine α [3] : l'oxydation sélective est un enjeu essentiel pour l'utilisation de ce type de matériaux à haute température.

Les matériaux métalliques sont employés pour remplir des fonctions telles que la transmission d'une action mécanique, de chaleur ou de courant électrique ; leur composition et leur microstructure sont optimisées en conséquence. La résistance à la corrosion, quant à elle, peut être intégrée dans la conception d'un alliage, ou assurée par un revêtement ou un autre traitement de surface protecteur. Les changements de composition du matériau liés à la corrosion (croissance d'une couche d'oxyde, consommation préférentielle d'un élément d'alliage, oxydation ou carburation interne, ...), et à l'interdiffusion alliage-revêtement le cas échéant, affectent l'ensemble de ses propriétés et doivent donc être pris en compte en amont dans sa conception.

Questions scientifiques et démarche

Les questions auxquelles j'ai d'abord cherché à répondre concernaient les effets de l'environnement (mélange gazeux, dépôt liquide ou solide) sur les mécanismes d'oxydation : comment la présence d'un oxydant secondaire (carbone et soufre en particulier) modifie-t-elle la capacité d'un alliage à former une couche d'oxyde protectrice ? les propriétés des couches d'oxyde ? Par la suite, je me suis davantage intéressé aux évolutions de composition du matériau en sous-surface : comment simuler

les évolutions de composition liées à l'oxydation dans des systèmes multicomposants, polyphasés, polycristallins ? Comment estimer la durée de vie en oxydation d'un matériau mince ? Ces questions m'ont amené à travailler sur la diffusion, comme phénomène associé à l'oxydation puis comme sujet d'étude à part entière, avec de nouvelles questions : quels effets les contraintes mécaniques ont-elles sur la diffusion ? Comment les défauts étendus (joints de grain, dislocations) contribuent-ils au mécanisme de diffusion lacunaire ?

En abordant ces questions, mes travaux visent à comprendre les évolutions de composition et de microstructure des matériaux métalliques en lien avec leur environnement, et à fournir des outils numériques permettant de les anticiper. Ma pratique de la recherche s'appuie sur un dialogue étroit entre essais et calculs : les calculs pour préparer et exploiter les essais, les essais pour valider les calculs et obtenir des données quantitatives. La volonté de disposer de comparaisons directes entre résultats expérimentaux et simulés guide le choix des matériaux d'étude, la conception des essais et des modèles, ces derniers devant mobiliser des quantités mesurables en entrée et en sortie — en particulier, il me semble important de mettre en balance le degré de sophistication des modèles avec les incertitudes expérimentales des données associées.

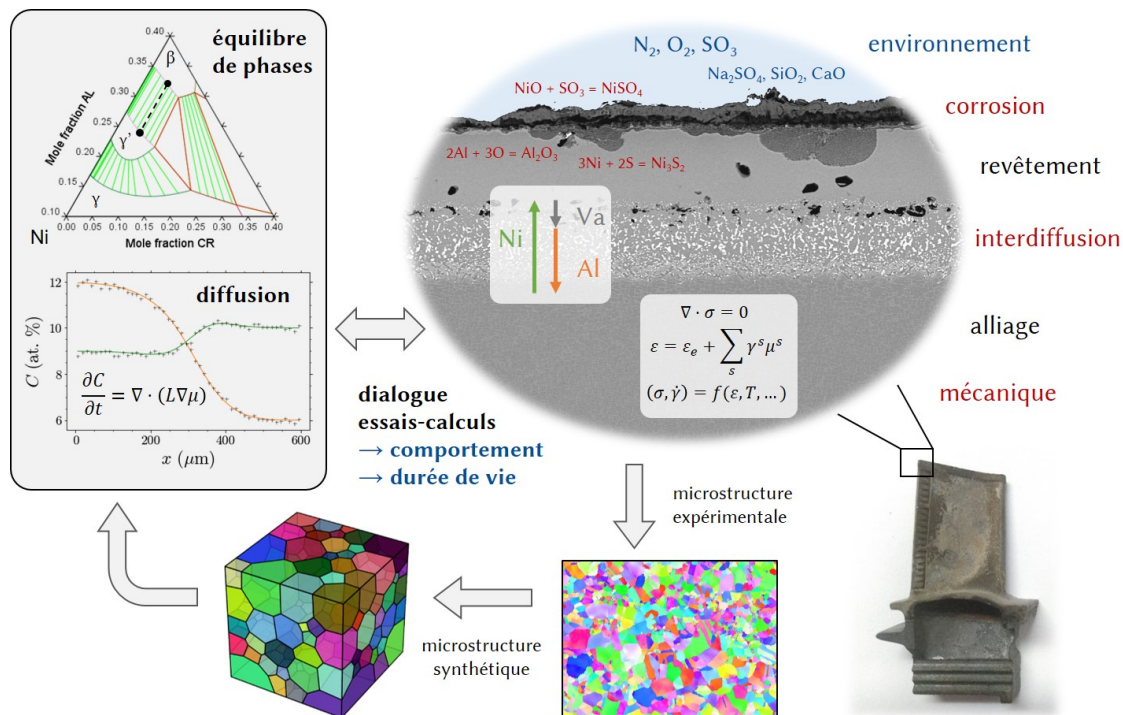


Illustration des matériaux et phénomènes d'intérêt dans mes travaux. La micrographie au centre figure un revêtement β -(Ni,Pt)Al sur un superalliage à base de nickel. La photographie en bas à droite montre une aube de turbine haute pression.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est divisé en trois parties. La première présente une synthèse de mon parcours : elle comporte un CV, un résumé chronologique de mes activités de recherche, et la liste de mes publications. La deuxième partie comprend une description plus détaillée de certains de mes travaux, sélectionnés pour illustrer ma démarche et l'évolution des thèmes que j'ai abordés, depuis la corrosion dans des environnements complexes vers la modélisation de la diffusion. Il s'agit de travaux passés et en majorité publiés, mais revisités pour ce manuscrit. Cette partie contient trois chapitres :

Le chapitre **B.1** concerne la corrosion d'alliages à base de nickel sous des dépôts contenant des oxydes, des silicates et des sulfates. L'analyse des modes de dégradation associés aux constituants des dépôts permet de comprendre la sensibilité des alliages à la corrosion accélérée, en fonction de leur composition. On s'intéresse ensuite à la manière dont la réaction de l'alumine thermique pour former des aluminates et sa dissolution dans des silicates fondus affectent la consommation de l'aluminium dans l'alliage.

Le chapitre **B.2** porte sur le rôle de la microstructure de l'alliage dans ses propriétés de diffusion et dans sa capacité à maintenir la croissance d'une couche d'oxyde protectrice. Une première étude s'appuie sur des simulations pour analyser les cinétiques d'appauvrissement en chrome résultant de son oxydation sélective dans des polycristaux lamellaires. Une deuxième étude, davantage expérimentale, aborde le cas plus complexe des microstructures issues de l'écroûissage de surface, qui évoluent à mesure que l'oxydation procède.

Le chapitre **B.3** est consacré à des travaux plus « amont » sur l'interdiffusion dans les solutions solides. On y examine les mécanismes de développement de la porosité Kirkendall, en lien avec la microstructure des alliages. Nos travaux permettent également d'évaluer les forces de puits associées à la montée de dislocation en combinant simulations et mesures de déformation du réseau.

Enfin, la troisième partie présente mes perspectives de recherche à court et moyen terme. Celles-ci s'appuient sur mes travaux précédents et intègrent également des sujets plus nouveaux pour moi, en lien avec la métallurgie physique et la mécanique des matériaux.

*
* *

La première version de ce manuscrit a été préparée entre août 2023 et janvier 2024 ; la version révisée entre juin et juillet 2024.

Première partie

Parcours

A.1 Curriculum vitæ

Parcours professionnel

- 2017 – présent Département des matériaux et structures, ONERA, Châtillon
Ingénieur, chargé de recherche : diffusion et oxydation à haute température, modélisation thermocinétique, interactions diffusion-mécanique.
- 2015 – 2017 Service de corrosion, département de physico-chimie, CEA, Saclay
Post-doc : diffusion de traceur, influence de la déformation plastique sur l'oxydation à haute température. Financement : Horizon 2020.
- 2012 – 2015 *Department of Mechanical Engineering and Materials Science*, université de Pittsburgh, États-Unis
Post-doc : propriétés thermodynamiques et corrosion à haute température de revêtements à base de nickel. Financement : *Department of Energy, Office of Naval Research*.
- 2009 – 2012 *School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales*, Sydney, Australie
CIRIMAT, Institut National Polytechnique de Toulouse
Doctorant : oxydation et carburation d'alliages modèles chromino-formeurs dans le dioxyde de carbone. Financement : *Australian Research Council*.
- 2008 CIRIMAT, Institut National Polytechnique de Toulouse
Stagiaire (6 mois) : caractérisation par analyses SIMS de la ségrégation du soufre dans les systèmes barrière thermique. Financement : SNECMA.

Parcours académique

- 2009 – 2012 *University of New South Wales*, Sydney, Australie
Institut National Polytechnique de Toulouse
Doctorat en science des matériaux (cotutelle).
Thèse soutenue le 31 août 2012 à Toulouse.
Jury : Philippe Marcus (président), Gerald H. Meier (rapporteur), Willem J. Quadackers (rapporteur), Fabien Rouillard (examineur), Pascal Lamesle (examineur), Daniel Monceau (co-directeur), David J. Young (co-directeur).
- 2005 – 2008 INP-ENSIACET, Toulouse
Master recherche en science des matériaux, multimatériaux et nanomatériaux (mention très bien).
Diplôme d'ingénieur matériaux, spécialité : durabilité des matériaux de structure.
- 2003 – 2005 Lycée Fénélon, Paris
Classes préparatoires PCSI-PC*

Animation scientifique

2023–2024 Conférence *High Temperature Corrosion and Protection of Materials* (HTCPM 2024, Les Embiez) : membre du comité d'organisation local.

Depuis 2021 [Commission corrosion à haute température et protection](#) du CEFRA-COR : responsable communication et GT couplages oxydation-mécanique.

Depuis 2019 GDR CNRS 2081 [CONCORD](#) (couplage mécanique-oxydation-diffusion) : membre du GDR, membre du comité scientifique de l'école thématique IMOH-TEM 2024.

Depuis 2019 GDR CNRS 3584 [TherMatHT](#) puis association [AFTherMat](#) sur la thermodynamique des matériaux : membre.

2015 Coordinateur de l'organisation du *Gordon Research Seminar on High Temperature Corrosion*, 25–26 juillet 2015, New London, États-Unis

Expertise

- Relecteur pour *Oxidation of Metals / High Temperature Corrosion of Materials*, *Corrosion Science*, *Acta Materialia*, *Calphad*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Materials and Corrosion*, *Surface and Coatings Technology*, ...
41 articles sur la période 2018–2023, soit ~ 7 par an
- Expert pour un projet ANR MRSEI

Montage et gestion de projet

2023–2027 Responsable d'un lot, projet DGAC PHYDROMAT sur le comportement des matériaux aéronautiques pour la combustion hydrogène.

2021–2025 Responsable du projet DGAC PHYDOM sur les couplages diffusion-oxydation-mécanique dans les alliages de titane (2 thèses, 1 post-doc ; collaboration avec CIRIMAT et LASIE).

2020–2023 Responsable d'un lot, PR MATNUM (projet ONERA sur les matériaux numériques).

2020–2022 Responsable d'un lot, PR EPICEA (projet ONERA sur la durabilité des matériaux issus de fabrication additive).

2019–2024 Responsable du projet ANR JCJC LEMONADE ([ANR-19-CE08-0004](#)) sur l'interdiffusion dans les alliages métalliques (1 thèse, 1 post-doc ; collaboration avec CIRIMAT et Safran Tech).

Encadrement

Post-doc

- Victor Szczepan (ONERA 2021–2022) : modélisation de la porosité Kirkendall par méthode champ de phase. Co-encadrant.

Thèses

- Kevin Gautier (INP Toulouse 2021–2024) : effet des éléments d’alliage sur l’oxydation des alliages de titane. Co-encadrant.
- Camille Salsi (ONERA/INP Toulouse 2019–2023) : [étude de l’interdiffusion et de l’effet Kirkendall dans les alliages métalliques à base de nickel](#). Co-directeur.
- Nathaniel Bohna (U. Pittsburgh 2012–2015) : *degradation of TBC systems in environments relevant to advanced gas turbines for IGCC systems*. Co-encadrant.

Stages Master 2

- Walid Djedaa (ONERA 2024) : modélisation du rôle de la microstructure dans l’oxydation sélective des alliages polycristallins. Encadrant.
- Émile Nastar (ONERA 2024) : nouvelles méthodes pour l’optimisation de bases de données de mobilité dans les alliages. Encadrant.
- Joan Delpech (ONERA 2023) : effet de l’écrouissage sur la diffusion et le piégeage de l’hydrogène dans les alliages de nickel. Encadrant.
- Yona Ait-Meddour (ONERA 2022) : influence du procédé de grenailage sur la microstructure, le comportement en oxydation et en fatigue de l’Inconel 718 issu de fabrication additive. Co-encadrant.
- Camille Salsi (ONERA 2019) : interdiffusion sous chargement mécanique dans les alliages de nickel. Encadrant.

Stages Licence

- Morgan Skapik (U. Pittsburgh 2015). Encadrant.
- Kevin Glorius-Patrick (U. Pittsburgh 2014). Encadrant.

Accompagnement de la formation doctorale

Jurys de thèse

- Wajih Jbara, Mines Paris / université PSL, 2024. Examineur.
- Victor Szczepan, IJL / université de Lorraine, 2020. Examineur.
- Marie Romedenne, CEA Saclay/INP Toulouse, 2018. Examineur.

Comités de suivi de thèse

- Grégoire Breyton, université Paris-Cité 2019–2022
- Romain Malacarne, université de Lorraine 2018–2021

Divers

2021 Ambassadeur [DECLICS](#) (dialogues entre chercheurs et lycéens pour les intéresser à la construction des savoirs) : intervention au lycée Edgar Quinet, Paris.

2019 Diplôme d’honneur du CEFRACOR (cf. [communiqué en ligne](#))

A.2 Résumé de mes travaux

Les articles cités ici se réfèrent à ma liste de publications, section [A.3](#).

A.2.1 Doctorat et post-doctorats

Les projets auxquels j'ai contribué lors de mon doctorat et de mes post-doctorats s'inscrivent dans le contexte de technologies de production d'électricité à partir de combustibles fossiles avec capture du carbone (oxycombustion, cycle combiné à gazéification intégrée), et à partir d'énergie nucléaire. Mon rôle a été essentiellement scientifique : conception et réalisation des travaux. Ces travaux ont reposé sur des bases expérimentales. J'ai utilisé un large éventail de techniques, depuis l'élaboration d'alliages au four à arc jusqu'à l'analyse de lames minces en microscopie électronique en transmission, en passant par la conception de bancs de corrosion en atmosphère contrôlée et la réalisation des essais. J'ai également utilisé des outils de simulation numérique pour traiter et interpréter mes résultats.

A.2.1.1 Doctorat à l'UNSW et au CIRIMAT, 2009–2012

J'ai effectué mon doctorat sous la direction de David Young et Daniel Monceau. Mes travaux ont porté sur la corrosion des aciers dans des gaz riches en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau, typiques des procédés de combustion avec séparation préalable de l'azote. J'ai étudié l'oxydation et la carburation de 11 alliages Fe-Cr et Fe-Ni-Cr dans divers mélanges Ar-CO₂-H₂O à 650 °C et 800 °C, avec une attention particulière à la transition entre régimes protecteur (couche de chromine) et non-protecteur (nodules d'oxydes de fer à croissance rapide), ou *breakaway*. Nos principales contributions peuvent être résumées de la manière suivante :

Thermodynamique de la carburation. En combinant mesures des cinétiques de carburation sous des couches d'oxyde et calculs d'équilibre, nous avons pu montrer que l'activité en carbone augmentait à travers l'oxyde en vertu de l'équilibre O₂-CO₂ et de la faible p_{O_2} locale, et ainsi expliquer comment des alliages pouvaient être carburés dans des atmosphères à basse activité en carbone, intrinsèquement non carburantes [\[A2\]](#).

Mécanisme de la transition. L'analyse des profils d'appauvrissement en chrome sous des couches de chromine et leur comparaison avec des calculs de diffusion ont permis d'examiner les liens entre carburation et stabilité de la chromine, et de montrer que le rôle du carbone dans l'oxydation non-protectrice sous CO₂ devait être recherché dans la modification de la couche de chromine, plutôt que dans l'immobilisation du chrome dans les carbures internes [\[A3\]](#).

Cinétique de la transition. En décrivant le développement des nodules d'oxyde de fer par un modèle de germination-croissance, nous avons exploité les fractions de surface de nodules et les gains de masse mesurés expérimentalement pour évaluer les effets des compositions du gaz et des alliages sur la fréquence de germination, et mettre en évidence le rôle néfaste de la vapeur d'eau [\[A4\]](#).

Articles

[A2](#), [A3](#), [A4](#)

A.2.1.2 Post-doctorat à l’université de Pittsburgh, 2012–2015

Mes travaux avec Brian Gleeson à l’université de Pittsburgh peuvent être divisés en deux thèmes : la corrosion en environnements complexes et l’étude des propriétés thermodynamiques d’alliages à base de nickel.

Nous avons étudié la corrosion d’alliages NiCoCrAlY dans des mélanges gazeux (CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , SO_2) et sous des dépôts mixtes (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3). Ces dépôts représentent des cendres de combustion issues de centrales thermiques, et ont des similarités avec les dépôts issus des cendres volcaniques et autres particules ingérées par les moteurs d’avion. Notre étude a permis d’identifier les mécanismes réactionnels associés aux composants des dépôts et de proposer une typologie des modes de dégradation [A11, A12]. Nous avons développé des modèles décrivant deux phénomènes dans lesquels l’alumine protectrice est consommée à mesure qu’elle croît, via la formation d’aluminates de calcium par réaction avec CaO [A6] et la dissolution dans un silicate liquide [A14]. J’ai également co-encadré une thèse sur la dégradation de revêtements de zircone yttrée (utilisés comme isolant thermique dans les systèmes barrière thermique) dans les mêmes environnements.

En collaboration avec le groupe d’Arthur Heuer de *Case Western Reserve University*, nous avons mené une étude sur la corrosion du nickel et d’aluminiums de nickel par des sulfates fondus dans O_2 – SO_2 . Nos travaux ont examiné les mécanismes intervenant dans les premiers instants du fluxage acido-basique [A15], le rôle de la p_{SO_3} ambiante sur les mécanismes d’oxydation-sulfuration [A9], ou encore les effets d’éléments d’alliage (Co, Cr, Pt) sur le comportement en corrosion. Nous avons notamment mobilisé des concepts de chimie analytique pour analyser la dissolution couplée des éléments d’alliage dans le sulfate, et ainsi expliquer le rôle délétère du chrome dans la corrosion chaude de NiAl [A8].

Articles

A6, A8, A9, A11, A12, A14, A15

Encadrement

1 thèse, 2 stages licence

Avec le groupe de Zi-Kui Liu de *Pennsylvania State University*, nous avons travaillé à l’optimisation de bases de données thermodynamiques pour les systèmes Ni-Co-Cr-Al et Ni-Cr-Al-Hf [A5, A7, A10, A16]. J’ai mené une étude expérimentale des équilibres de phase, tandis que le groupe de PSU a effectué la modélisation. Par ailleurs, dans le cadre d’un contrat avec *Directed Vapor Technologies International* visant à optimiser des compositions de revêtements, j’ai étudié l’interdiffusion dans un système à base de nickel par la méthode des couples de diffusion.

La collaboration avec PSU a permis d’exploiter la modélisation thermodynamique dans l’étude du comportement en corrosion des alliages de nickel. D’une part, nous avons utilisé les calculs d’équilibre dans le système Ni-Co-Cr-Al pour concevoir une série d’alliages modèles permettant de mettre en évidence les rôles des fractions et compositions de phase dans le comportement en corrosion d’alliages biphasés [A12]. D’autre part, nous avons développé une méthode pour optimiser le dopage en hafnium de revêtements NiCrAl vis-à-vis de la résistance à l’oxydation, à partir de calculs d’équilibre dans le système Ni-Cr-Al-Hf + O [A13].

Articles

A5, A7, A10, A13, A16

A.2.1.3 Post-doctorat au CEA Saclay, 2015–2017

Mon post-doc au CEA avec Laure Martinelli et Clara Desgranges a porté sur la diffusion du chrome et le rôle de l'écroissage dans l'oxydation des alliages Ni-Cr.

Nous avons étudié la diffusion du chrome dans le nickel et un alliage Ni-20Cr par des expériences de traceur et des mesures par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) avec François Jomard à l'Université de Versailles Saint-Quentin. Nous avons ainsi mesuré la diffusion dans des grains [A17] et des joints de grains individuels [A18] d'échantillons polycristallins. Nos résultats ont montré que la diffusion en volume était peu sensible à l'orientation cristalline, alors que la diffusion aux joints de grains était très sensible à la désorientation. L'excellente résolution en profondeur du SIMS nous a permis d'obtenir des données à des températures beaucoup plus basses que celles des données disponibles jusqu'alors dans la littérature, correspondant aux conditions de service de nombreuses applications.

Nous avons également étudié les effets de la déformation plastique sur l'oxydation sélective dans un alliage Ni-30Cr. L'analyse des microstructures et des profils de concentration en chrome par microscopie électronique en transmission dans des échantillons écrouis puis oxydés a mis en évidence le rôle accélérateur des joints de grain sur la diffusion du chrome, et sur la formation des couches protectrices de chromine [A21].

Articles

A17, A18, A21

A.2.2 Poste de chercheur permanent

Suite à mon arrivée à l'ONERA en 2017, j'ai cessé le travail expérimental pour me consacrer à la modélisation, au développement de codes de calcul et à la simulation d'une part, et à la formation des étudiants d'autre part. Mes activités ont gardé une composante expérimentale via les échanges avec les étudiants et les collègues permanents. Mon rôle comprend également le montage et la gestion de projets.

A.2.2.1 Interdiffusion et oxydation des revêtements à base de nickel

Depuis 2017, j'ai développé une activité centrée sur les calculs couplés diffusion-équilibre de phase, appliquée à l'étude des revêtements protecteurs employés sur les superalliages à base de nickel. Ces calculs ont été réalisés avec Thermo-Calc.

Dans le PR¹ COLIBRI (2017–2019), j'ai travaillé avec Odile Lavigne au développement de revêtements γ - γ' visant à éviter l'endommagement par *rumpling* et la formation de phases TCP (*topologically close-packed*) observés avec les revêtements β -NiAl, et de manière générale à limiter l'interdiffusion avec l'alliage tout en maintenant une bonne tenue en oxydation (*equilibrium coatings*). Les simulations ont notamment permis de mettre en évidence les contributions de ces deux phénomènes sur les cinétiques de consommation de l'aluminium dans la sous-couche et de transformation de phases dans l'alliage.

¹Projet de recherche interne ONERA.

J’ai ensuite examiné le rôle des bases de données thermodynamique et de mobilité dans les simulations d’oxydation d’alliages NiCoCrAlY, en collaboration avec Greta Lindwall de l’École royale polytechnique (KTH) de Stockholm. En comparant des simulations effectuées avec plusieurs bases de données et des profils de composition expérimentaux, nous avons mis en évidence le rôle de la description des sous-systèmes binaires dans les bases de mobilité sur la capacité à prédire quantitativement le comportement des alliages [A19].

Avec Damien Texier de l’Institut Clément Ader, nous avons étudié les transitions entre régimes d’oxydation (formation d’alumine, puis de chromine, puis d’oxydes de nickel et de cobalt) dans le système NiCoCrAlY. Une partie de ces travaux a concerné le comportement d’alliages modèles β - γ d’épaisseurs variables [A23]. Cette étude combinant essais d’oxydation et simulations a notamment permis d’analyser l’effet de l’épaisseur de métal sur les durées nécessaires pour dissoudre la phase β et pour déstabiliser l’alumine par consommation complète de l’aluminium (*intrinsic chemical failure*). Nous avons également évalué les effets des incertitudes expérimentales et des bases de données sur le résultat des simulations. Une description du mécanisme d’oxydation jusqu’à la conversion complète de l’alliage en oxydes a été élaborée à l’aide de calculs d’équilibre. Enfin, nous avons appliqué ces concepts pour examiner les effets d’épaisseur et des défauts d’élaboration sur la durée de vie de revêtements projetés (*air plasma spray* et *high velocity oxy fuel*) [A22, A24].

Articles

A19, A22, A23, A24

A.2.2.2 Interdiffusion et effet Kirkendall

En 2019, j’ai débuté des recherches plus « amont » dans le domaine de l’interdiffusion, portant sur l’effet Kirkendall dans les solutions solides. L’effet Kirkendall est dû aux différences de mobilité entre les éléments d’alliage, et se manifeste notamment par un mouvement de convection du réseau cristallin et par le développement de porosité. Ces recherches ont fait l’objet du projet ANR JCJC LEMONADE (2019–2024), que j’ai coordonné.

La thèse de Camille Salsi a été menée en collaboration avec Clara Desgranges (Safran Tech puis CEA Saclay) et Daniel Monceau (CIRIMAT). Sur la base de couples de diffusion dans le système Ni-Cr-Si, nous avons développé des méthodes expérimentales originales, permettant d’examiner (i) l’effet d’un chargement mécanique externe sur l’interdiffusion par des essais de fluage et de compaction isostatique à chaud [A25], (ii) l’évolution temporelle de la porosité en 3D par tomographie X, et (iii) le rôle de la microstructure sur la convection du réseau, via le suivi de marqueurs en surface par corrélation d’images numériques.

Nous avons également élaboré un modèle de diffusion 1D, implémenté sous la forme d’un code de calcul par différences finies, NODA [A26]. Ce modèle comporte deux avancées par rapport à l’état de l’art : d’une part, la prise en compte de deux types de puits distincts représentant l’annihilation des lacunes par montée de dislocations et par croissance de pores, permettant d’étudier les interactions entre les deux phénomènes ; d’autre part, la mise en place d’un modèle thermodynamique atomes-lacunes compatible avec les bases de données thermodynamiques et de mo-

bilité les plus répandues (méthode Calphad), permettant à la fois la comparaison directe avec les résultats expérimentaux et l'application future à des alliages industriels.

Les comparaisons entre résultats expérimentaux et simulations 1D ont montré que le calcul de la porosité était très sensible aux données de mobilité, et que les données à notre disposition pour le système NiCrSi n'étaient pas suffisamment précises. Ce constat m'a amené à développer un code d'optimisation des paramètres de mobilité, OPTIMOB. Dans la thèse de Camille Salsi, une base de données a été obtenue avec OPTIMOB et utilisée dans des simulations NODA pour évaluer les forces de puits à partir des résultats expérimentaux (déformation, porosité).

Le modèle 1D implémenté dans NODA présente certaines limites liées à la façon dont est traitée la porosité, via une fraction volumique moyenne dont l'évolution est pilotée par une force de puits ad hoc. Un modèle champ de phase a été développé dans le post-doc de Victor Szczepan, avec Alphonse Finel, Yann Le Bouar et Antoine Ruffini (ONERA-LEM), permettant d'éviter ces limites. Les pores y sont résolus dans l'espace, et leur développement résulte de l'équilibre alliage-pore, qui prend en compte les énergies libres des deux phases et la tension de surface. Des simulations dans le binaire Ni-Cr ont permis de mettre en évidence l'effet de la force de puits associée aux dislocations sur la cinétique de croissance des pores [A29].

Articles	A25, A26, A29
Montage et gestion	Projet ANR LEMONADE, 2019–2024
Encadrement	2 stages Master 2, 1 thèse, 1 post-doc
Développement logiciel	NODA, OPTIMOB

A.2.2.3 Microstructure et oxydation sélective

En 2019, j'ai débuté une activité portant sur le rôle de la microstructure dans le comportement en oxydation des alliages polycristallins, centrée sur la modélisation de la diffusion dans l'alliage lors de la croissance d'une couche d'oxyde protectrice par oxydation sélective. Cette activité a pris les formes suivantes :

- Développement d'un code de diffusion 2D par différences finies, FDlib, permettant de modéliser l'oxydation sélective de polycristaux de géométries simples. Un modèle lamellaire a été validé par comparaison avec des profils d'appauvrissement en chrome mesurés sous des couches de chromine, autour de joints de grains isolés, dans l'Inconel 625 et l'alliage Ni–30Cr oxydés. L'effet de la diffusion aux joints de grains sur les cinétiques d'appauvrissement issues de l'oxydation sélective a été étudié de manière plus systématique via une étude paramétrique [A27].
- Génération de polycristaux 2D/3D avec Neper et simulation de la diffusion par éléments finis avec Comsol Multiphysics. Ces calculs sont utilisés pour étudier l'effet des caractéristiques morphologiques des microstructures réelles dans la réponse à l'oxydation sélective.
- Optimisation de constantes d'oxydation et de diffusion à partir d'un modèle 1D homogénéisé et de profils de composition mesurés dans des alliages à base de nickel chrominifères (Inconel 625 et 718) de différentes microstruc-

tures. Ces travaux ont été menés dans le cadre du PR EPICEA piloté par Sébastien Mercier, et ont contribué à l'étude des effets des procédés d'élaboration (fabrication additive vs laminage, grenailage) sur le comportement en oxydation des alliages.

Article	A27
Montage et gestion	1 lot du PR EPICEA, 2020–2022
Encadrement	2 stages Master 2
Développement logiciel	FDlib

A.2.2.4 Fragilisation par l'oxygène des alliages de titane

Une réflexion conjointe avec des collègues métallurgistes et mécaniciens du DMAS au sujet des couplages oxydation-mécanique a abouti au projet DGAC PHYDOM (2021–2025) sur la fragilisation par l'oxygène des alliages de titane. Ce projet, dont j'assure la coordination, vise à mieux comprendre le rôle de la composition et de la microstructure des alliages quasi- α dans leur comportement en milieu oxydant, et à développer une méthode de modélisation multi-échelle pour la simulation de la durée de vie de pièces soumises à des chargements thermomécaniques complexes. Il est divisé en trois lots :

1. Oxydation : le rôle de plusieurs éléments d'alliage (Al, W, Ta, Hf) sur la solubilité et la diffusivité de l'oxygène est étudié par des essais d'oxydation d'alliages modèles (binaires, ternaires), et par des calculs atomistiques (DFT, Monte Carlo). Ce lot est effectué via la thèse de Kevin Gautier au CIRIMAT, co-dirigée par Damien Connétable et Daniel Monceau, et co-encadrée par Enrica Epifano et moi-même (2021–2024).
2. Microstructure, oxydation et mécanique : le comportement du Ti6242S forgé et recuit dans différents états métallurgiques est étudié au moyen d'essais mécaniques (traction monotone et cyclique, fatigue, fluage) sur éprouvettes macroscopiques ainsi que d'essais de « micromécanique » sous MEB. Ce lot implique des chercheurs permanents (Pascale Kanouté, Benoit Fer) ainsi que la thèse de Lucille Bornowsky, encadrée par Aldo Marano à l'ONERA et dirigée par Xavier Feaugas au LASIE (2022–2025).
3. Modélisation du comportement et de la durée de vie : le comportement du Ti6242S est décrit par un modèle en plasticité cristalline sur des polycristaux représentatifs générés à partir des analyses microstructurales du lot 2. Les simulations sur polycristaux seront combinés avec des calculs à l'échelle de la pièce pour estimer des durées de vie. Ces travaux sont essentiellement effectués par Aldo Marano, avec un post-doc à venir en 2024.

Des industriels de l'aéronautique utilisateurs d'alliages de titane (Airbus, Liebherr, Safran) et un élaborateur (Timet) ont également été consultés lors de l'élaboration du programme de travail et apportent leur regard sur son exécution.

Article	A28
Montage et gestion	Projet DGAC PHYDOM, 2021–2025
Encadrement	1 thèse

A.2.2.5 Fragilisation par l'hydrogène d'alliages de nickel

En 2023, j'ai débuté une activité sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les alliages à base de nickel. Elle s'inscrit dans le cadre du développement de la propulsion aéronautique par combustion d'hydrogène, au sein du projet DGAC PHYDROMAT, dans un axe consacré à la fragilisation par l'hydrogène de l'Inconel 718. L'objectif général de cet axe est de développer une chaîne de modélisation du comportement et de la durée de vie de l'alliage en environnement hydrogène sous sollicitations cycliques. Mes activités visent à déterminer l'influence de la microstructure sur les cinétiques de transport de l'hydrogène, via les mécanismes de diffusion et de piégeage, dans des conditions anisothermes.

Ces travaux ont débuté avec le stage Master 2 de Joan Delpech, co-encadré avec Frantz Martin du CEA (février-juillet 2023). Nous avons effectué des premiers essais de spectrométrie de thermodésorption (TDS) sur des échantillons d'Inconel 718 issus de différents procédés d'élaboration (laminé-recuit brut et écroui par compression, forgé), et sur un alliage modèle monophasé. En parallèle, nous avons implémenté un modèle de diffusion-piégeage anisotherme avec un type de piège de densité constante, par différences finies, et mis en place une procédure d'optimisation pour déterminer les constantes thermocinétiques d'intérêt (énergie d'activation de la diffusion, énergie de liaison hydrogène-piège) à partir des résultats de TDS.

Montage et gestion Encadrement	1 lot du projet DGAC PHYDROMAT 1 stage Master 2
-----------------------------------	----------------------------------------------------

A.2.2.6 Divers

Parallèlement à ces activités, j'ai participé de manière plus secondaire à divers projets menés par des collègues. Entre 2019 et 2022, j'ai ainsi travaillé sur l'oxydation d'un intermétallique TiAl élaboré par métallurgie des poudres, dans le PR POTENTIEL [A20], puis dans le FUI² ESSENTIAL piloté par Pierre Sallot de Safran Tech. J'ai également travaillé à la modélisation des cinétiques d'oxydation-écaillage, appliquée au TiAl dans ESSENTIAL et aux alliages à base de nickel issus de fabrication additive dans le PR EPICEA.

Enfin, mon travail au DMAS comprend un rôle de support des installations expérimentales. J'ai notamment développé une interface graphique permettant la visualisation et l'enregistrement des températures de fours de traitement thermique mesurées par des thermocouples (TClogger), sur la base d'un programme d'acquisition développé par Pierre Beauchêne.

Article Développement logiciel	A20 TClogger
-----------------------------------	-----------------

²Fonds unique interministériel.

A.3 Publications

Cette section regroupe mes articles dans des revues à comité de lecture. La liste des présentations orales et par affiche auxquelles j'ai contribué est donnée dans l'annexe I, page 171.

- [A29] Phase-field model of Kirkendall void formation in diffusion couples : new insights into void growth conditions
V. Szczepan, **T. Gheno**, A. Finel, A. Ruffini, Y. Le Bouar
En préparation
- [A28] Effect of refractory alloying elements (W, Ta and Hf) on oxidation kinetics and oxygen diffusivity in titanium alloys
K. Gautier, E. Epifano, **T. Gheno**, D. Connétable, D. Monceau
Corrosion Science, sous presse
- [A27] Kinetics of alloy depletion during selective oxidation in polycrystals
T. Gheno, C. Rio, E. Rimpot, S. Mercier
High Temperature Corrosion of Materials 100 (2023), 709–743
- [A26] Effect of compressive creep and hydrostatic pressure on diffusion in NiCr and NiSi systems
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, **T. Gheno**
Metallurgical and Materials Transactions A 53 (2022), 4247–4257
- [A25] Simulation of diffusion with non-equilibrium vacancies, Kirkendall shift and porosity in single-phase alloys
T. Gheno, V. Szczepan, C. Salsi, C. Desgranges, D. Monceau
Computational Materials Science 215 (2022), 111785
- [A24] Size effects on high temperature oxidation of MCrAlY coatings processed via APS and HVOF depositions
A. Kalush, D. Texier, M. Ecochard, Q. Sirvin, K. Choquet, **T. Gheno**, N. Vanderesse, W. Jomaa, P. Bocher
Surface and Coatings Technology 440 (2022), 128483
- [A23] Alumina failure and post-failure oxidation in the NiCoCrAlY alloy system at high temperature
T. Gheno, C. Rio, M. Ecochard, D. Texier
Oxidation of Metals 96 (2021), 487–517
- [A22] Screening for Al₂O₃ failure in MCrAlY APS coatings using short-term oxidation at high temperature
D. Texier, M. Ecochard, **T. Gheno**, D. Monceau, M. Salem, P. Lours
Corrosion Science 184 (2021), 109334
- [A21] On the role of surface deformation in the oxidation of NiCr alloys at 340–600 °C
T. Gheno, C. Desgranges, L. Martinelli
Corrosion Science 173 (2020), 108805
- [A20] Oxidation behavior of a spark plasma sintered Ti–48Al–2W–0.1B alloy at 800 °C
M.P. Bacos, S. Ceccacci, J.P. Monchoux, C. Davoine, **T. Gheno**, C. Rio, A. Morel, J.S. Merot, F. Fossard, M. Thomas
Oxidation of Metals 93 (2020), 587–600

- [A19] On the simulation of composition profiles in NiCoCrAl alloys during Al₂O₃ scale growth in oxidation and oxidation-dissolution regimes
T. Gheno, G. Lindwall
Oxidation of Metals 91 (2019), [243–257](#)
- [A18] Grain boundary diffusion of chromium in polycrystalline nickel studied by SIMS
T. Gheno, F. Jomard, C. Desgranges, L. Martinelli
Materialia 6 (2019), [100283](#)
- [A17] Tracer diffusion of Cr in Ni and Ni–22Cr studied by SIMS
T. Gheno, F. Jomard, C. Desgranges, L. Martinelli
Materialia 3 (2018), [145–152](#)
- [A16] A first-principles based description of the Hf–Ni system supported by high-temperature synchrotron experiments
A.J. Ross, **T. Gheno**, P.K. Ray, M.J. Kramer, X.L. Liu, G. Lindwall, B.-C. Zhou, S.L. Shang, B. Gleeson, Z.-K. Liu
Thermochimica Acta 668 (2018), [142–151](#)
- [A15] Initial Stages of Na₂SO₄-Induced Degradation of β -Ni–36Al at 700 °C : Part I – Intrinsic behavior
M. Zahiri Azar, **T. Gheno**, B. Gleeson, A.H. Heuer
Oxidation of Metals 88 (2017), [649–667](#)
- [A14] Kinetics of Al₂O₃-scale growth by oxidation and dissolution in molten silicate
T. Gheno, B. Gleeson
Oxidation of Metals 87 (2017) [527–539](#)
- [A13] A thermodynamic approach to guide reactive element doping : Hf additions to NiCrAl
T. Gheno, B.-C. Zhou, A. Ross, X.L. Liu, G. Lindwall, Z.-K. Liu, B. Gleeson
Oxidation of Metals 87 (2017) [297–310](#)
- [A12] Modes of deposit-induced accelerated attack of MCrAlY systems at 1100 °C
T. Gheno, B. Gleeson
Oxidation of Metals 87 (2017) [249–270](#)
- [A11] On the reaction mechanism of MCrAlY alloys with oxide-sulfate deposits at 1100 °C
T. Gheno, B. Gleeson
Oxidation of Metals 86 (2016) [385–406](#)
- [A10] Thermodynamic modeling of Al–Co–Cr, Al–Co–Ni, Co–Cr–Ni ternary systems towards a description for Al–Co–Cr–Ni
X.L. Liu, G. Lindwall, **T. Gheno**, Z.-K. Liu
CALPHAD 52 (2016) [125–142](#)
- [A9] On the hot corrosion of nickel at 700 °C
T. Gheno, B. Gleeson
Oxidation of Metals 84 (2015) [567–584](#)
- [A8] Reaction morphologies developed by nickel aluminides in type II hot corrosion conditions : the effect of chromium
T. Gheno, M. Zahiri Azar, A.H. Heuer, B. Gleeson
Corrosion Science 101 (2015) [32–46](#)

- [A7] Experimental study and thermodynamic modeling of the Al–Co–Cr–Ni system
T. Gheno, X.L. Liu, G. Lindwall, Z.-K. Liu, B. Gleeson
Science and Technology of Advanced Materials 16 (2015) [055001](#)
- [A6] High temperature reaction of MCrAlY coating compositions with CaO deposits
T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
Oxidation of Metals 84 (2015) [185–209](#)
- [A5] First-principles calculations, experimental study, and thermodynamic modeling of the Al–Co–Cr system
X.L. Liu, **T. Gheno**, B. Lindahl, G. Lindwall, B. Gleeson, Z.-K. Liu
PLoS ONE 10 (2015) [e0121386](#)
- [A4] Kinetics of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide
T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young
Corrosion Science 77 (2013) [246–256](#)
- [A3] Mechanism of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide
T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young
Corrosion Science 64 (2012) [222–233](#)
- [A2] Carburisation of ferritic Fe–Cr alloys in low carbon activity gases
T. Gheno, D. Monceau, J. Zhang, D.J. Young
Corrosion Science 53 (2011) [2767–2777](#)
- [A1] Characterization of sulfur distribution in Ni-based superalloy and thermal barrier coatings after high temperature oxidation : a SIMS analysis
T. Gheno, D. Monceau, D. Oquab, Y. Cadoret
Oxidation of Metals 73 (2010) [95–113](#)

Deuxième partie
Travaux sélectionnés

Chapitre B.1

Corrosion sous dépôts mixtes

Sommaire

B.1.1	Introduction	24
B.1.2	Modes de dégradation	26
B.1.2.1	Démarche	26
B.1.2.2	Rôle des constituants du dépôt	28
B.1.2.3	Propriétés des couches d'alumine	37
B.1.2.4	Rôle de la composition du gaz	41
B.1.3	Modélisation cinétique	44
B.1.3.1	Démarche	44
B.1.3.2	Oxydation sans dépôt	45
B.1.3.3	Réaction de l'alumine à l'état solide	46
B.1.3.4	Dissolution de l'alumine dans un silicate liquide	51
B.1.3.5	Rôle des données de mobilité	57
B.1.4	Bilan	61

B.1.1 Introduction

Les milieux dans lesquels opèrent les matériaux de structure peuvent contenir des espèces réactives sous forme gazeuse (oxygène et azote de l'air, oxydes de carbone et de soufre dans les gaz de combustion, ...) et sous forme condensée (silicates dans les fours verriers, nitrates dans les centrales solaires à concentration, chlorures dans les unités d'incinération de déchets, ...). La matière particulaire ingérée par les turbines aéronautiques est principalement constituée de silicates, désignés par l'acronyme CMAS, pour *calcium-magnesium alumino-silicate* [4]. Dans les turbines de propulsion navale, les chlorures (NaCl, KCl, ...) de l'air ambiant réagissent avec des oxydes de soufre issus de l'air et du kérosène pour former des sulfates (Na_2SO_4 , K_2SO_4) [5, 6]. Les centrales électriques terrestres fonctionnent avec une variété de combustibles (charbon, gaz naturel, biomasse, ...), selon des principes eux aussi très variés³. La composition des dépôts varie avec celles du combustible et de l'air ingéré, mais également avec la température et la composition de gaz locales [6] — elle n'est donc pas la même pour différents composants de la même installation industrielle. Les composants des turbines à gaz, par exemple, sont exposés à des cendres contenant à la fois des silicates (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3) et des sulfates (K_2SO_4 , Na_2SO_4) [7, 8].

La corrosion par les dépôts de phases condensées possède des particularités par rapport à la corrosion par les gaz (dite sèche), qui généralement en augmentent la sévérité et la complexité. Les dépôts peuvent être très réactifs vis-à-vis des oxydes thermiques⁴, et en particulier de la couche que l'on souhaite former pour protéger le matériau. Ils constituent des milieux plus confinés que les gaz : leurs taux de renouvellement sont plus faibles, le transport de matière y est plus lent. En conséquence, les réactions avec le gaz d'une part et le matériau d'autre part produisent des hétérogénéités de composition au sein des dépôts.

Les parties les plus chaudes des turbines sont constituées de superalliages à base de nickel. Deux familles de revêtements sont utilisés pour les protéger de la corrosion [9, 10] : les revêtements de diffusion de types β et $\gamma-\gamma'$, et les revêtements projetés NiCoCrAlY, majoritairement constitués des phases β et γ (γ désigne la solution solide cfc riche en nickel, γ' l'intermétallique Ni_3Al , β l'intermétallique NiAl : cf. figure B.1.1). Les systèmes barrière thermique (BT) sont utilisés sur les composants les plus chauds, et comportent une couche de zircono yttrée jouant le rôle d'isolant thermique au dessus du revêtement métallique [11–15].

La recherche sur la corrosion des matériaux à base de nickel par les dépôts s'est concentrée sur deux types de dégradation, liés aux CMAS et aux sulfates. À des températures très élevées (> 1200 °C), les CMAS fondent et infiltrent la zircono des systèmes BT, entraînant des dommages thermo-chimique et thermomécanique [4, 17–20]. À des températures relativement basses (700–900 °C), les parties métalliques

³Brièvement, le combustible peut être brûlé dans une chaudière pour alimenter une turbine à vapeur, brûlé directement dans une turbine, ou transformé en gaz de synthèse lui-même brûlé dans une turbine à gaz. Les gaz issus des turbines à combustion sont typiquement utilisés pour alimenter une turbine à vapeur dans le but de maximiser le rendement énergétique (cycle combiné).

⁴On appelle *thermiques* les oxydes formés par oxydation d'un alliage, par opposition aux oxydes contenus dans le dépôt.

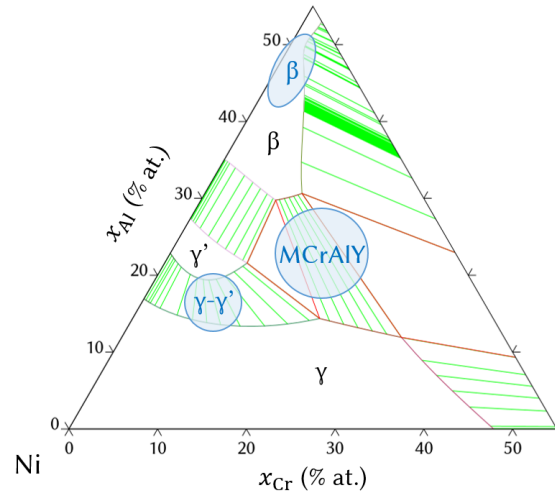


Figure B.1.1 – Principaux types de revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion à haute température des alliages à base de nickel, sur une section isotherme ($T = 1100\text{ °C}$) du diagramme de phase Ni-Cr-Al calculée avec Thermo-Calc [16] et la base de données TCNI8. En pratique, les revêtements contiennent souvent d'autres éléments, ce qui modifie les domaines d'existence des phases.

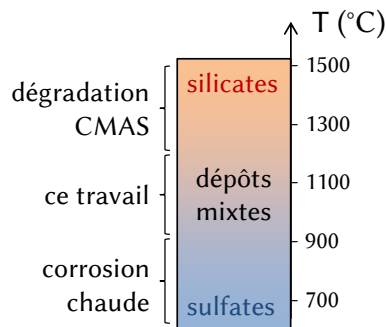


Figure B.1.2 – Gamme de température et type de dépôt d'intérêt dans ce travail, en comparaison avec deux modes de dégradation typiques, la corrosion chaude et la dégradation par les CMAS.

sont sensibles à la corrosion chaude, une forme d'attaque potentiellement très sévère, où les sulfates fondus dissolvent les oxydes thermiques et empêchent l'établissement d'une couche protectrice [5, 21–24]. Les études de laboratoire sur la corrosion par les CMAS n'incluent en général pas de sulfates, parce que ceux-ci sont rapidement volatilisés aux températures où le CMAS est fondu ($> 1200\text{ °C}$). À l'inverse, les études sur la corrosion chaude n'incluent pas de silicates, ceux-ci ne fondant pas aux températures où les sulfates sont les plus délétères ($700\text{--}900\text{ °C}$). Cette approche segmentée est pertinente pour comprendre les mécanismes de corrosion associés, mais laisse de côté d'autres sources potentielles de dégradation des revêtements métalliques, à des températures intermédiaires ($900\text{--}1200\text{ °C}$), en présence de dépôts contenant à la fois des oxydes, des silicates et des sulfates (figure B.1.2) ; c'est à ces conditions que l'on s'intéresse ici.

La résistance d'un revêtement dépend du mode de dégradation prévalent dans l'environnement auquel il est exposé — typiquement, les revêtements β -NiAl, riches en aluminium (figure B.1.1), présentent une bonne durée de vie en corrosion sèche, tandis que la teneur en chrome plus élevée des NiCoCrAlY leur confère une meilleure résistance en corrosion chaude. Dès lors, l'objectif de ces travaux est d'analyser les phénomènes de dégradation associés aux dépôts mixtes oxydes-silicates-sulfates, en vue d'obtenir des indications utiles à la conception de revêtements protecteurs. Dans une première partie, nous proposons un travail de classification et d'analyse des mécanismes de réaction d'alliages NiCoCrAlY avec les constituants de ces dépôts. Dans une seconde partie, nous nous intéressons à la manière dont la réaction de l'alumine thermique avec certains dépôts affecte l'appauvrissement en aluminium dans l'alliage, et donc sa capacité à maintenir la croissance de l'alumine protectrice. Ces travaux ont principalement été menés avec Brian Gleeson à l'université de Pittsburgh.

B.1.2 Modes de dégradation

B.1.2.1 Démarche

Nous avons effectué des essais combinant une variété d'alliages et de dépôts, ainsi que différentes températures et compositions de gaz. Des alliages coulés NiCoCrAlY ont été utilisés à la place de revêtements afin de concentrer notre travail sur le rôle de leur composition, en s'affranchissant des effets de microstructure liés aux procédés d'élaboration des revêtements. Les compositions ont été choisies pour étudier de manière systématique le rôle des teneurs en chrome et en aluminium, et des fractions et compositions des phases β et γ ; elles sont indiquées dans le tableau B.1.1 et représentées en figure B.1.3 sur un diagramme de phase Ni-Co-Cr-Al.

Les essais ont principalement été menés pendant 50 h à 1100 °C, dans des mélanges gazeux CO_2 -20 H_2O et CO_2 -20 H_2O -1.6 O_2 . En l'absence de dépôt, tous nos alliages développent une couche externe d'alumine, avec pas ou très peu d'oxydes transitoires de chrome, de nickel ou de cobalt. De la cendre de combustion provenant d'une centrale à charbon, contenant les constituants des CMAS ainsi que de l'hématite et des sulfates, a été utilisée comme dépôt industriel type. Sa composition est donnée dans le tableau B.1.2; on note qu'elle est particulièrement riche en chaux. L'exposition à ce dépôt provoque la dégradation accélérée des alliages riches en chrome et pauvres en aluminium, tandis que les autres alliages restent protégés (figure B.1.3). L'attaque est de nature localisée : elle se manifeste par le développement de nodules d'oxydes mixtes, à côté d'une couche d'alumine externe.

Afin de comprendre la sensibilité de ces alliages, des essais ont été réalisés avec des dépôts synthétiques contenant les constituants de la cendre industrielle en diverses proportions. Dans la section B.1.2.2, nous analysons la dégradation par les dépôts mixtes comme une combinaison de modes de réaction primaires entre les oxydes thermiques et les constituants du dépôt. Nous mettons en évidence les combinaisons nécessaires et suffisantes pour déclencher la dégradation accélérée des alliages, en fonction de leur composition, et montrons comment ces conditions dérivent des

Tableau B.1.1 – Composition nominale des alliages (% at.). Les fractions de phase β , f_β (% vol.), ont été mesurées par analyse d'image après traitement thermique à 1100 °C pour les alliages UT2 à UT7, et calculées à l'aide de Thermo-Calc [16] et de la base de données thermodynamique du NIST [25] pour les alliages UT11 à UT17.

Réf.	Ni	Co	Cr	Al	Y	f_β
UT1	42	19	15	24	0.3	
UT2	42	19	15	24	0.1	57
UT3	31	30	27	12	0.1	13
UT4	28	30	30	12	0.1	16
UT5	25	30	33	12	0.1	18
UT6	27	30	27	16	0.1	34
UT7	24	30	30	16	0.1	40
UT8	21	30	33	16	0.1	42
UT11	47	19	10	24	0.1	63
UT12	25	33	35	7	0.1	0
UT13	42	28	19	11	0.1	0
UT14	44	26	16	14	0.1	17
UT15	36	21	18	25	0.1	63
UT16	43	15	8	34	0.1	100
UT17	49	14	5	32	0.1	100

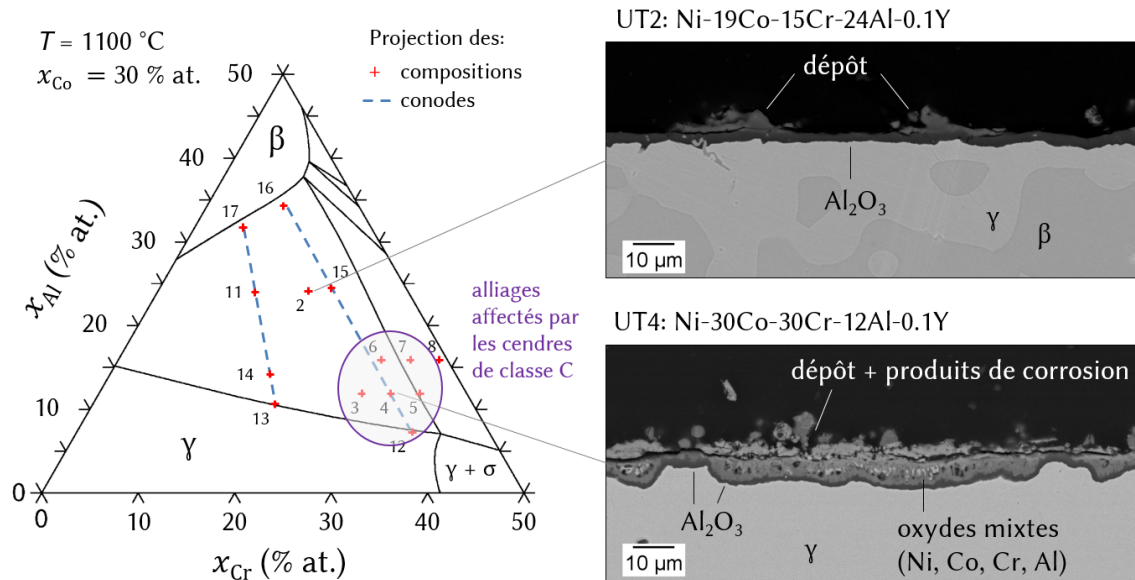


Figure B.1.3 – Gauche : composition des alliages projetées sur une section isotherme (1100 °C), isoplèthe ($x_{\text{Co}} = 30$ % at.) du diagramme de phase Ni-Co-Cr-Al calculé avec Thermo-Calc [16] et la base de données thermodynamique du NIST [25]. Les alliages UT4 et UT11 à UT17 sont situés le long de deux conodes, c'est-à-dire, à composition de phases constantes. Les projections de ces conodes sur l'isoplèthe sont représentées par des lignes pointillées. Droite : Morphologie de réaction observée après 50 h d'exposition à la cendre industrielle (tableau B.1.2), sous CO_2 - $20\text{H}_2\text{O}$ à 1100 °C, des alliages Ni-19Co-15Cr-24Al-0.1Y (alumine externe) et Ni-30Co-30Cr-12Al-0.1Y (corrosion accélérée).

Tableau B.1.2 – Composition de la cendre de combustion (% mas.), d’après le certificat du fournisseur, classée C selon les standards ASTM C618 et AASHTO M295. Cendre issue de la centrale à charbon de Scherer (Géorgie, États-Unis).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
26.4	20.0	6.1	33.4	8.0	5.3	0.8

modes de réaction primaires. Dans la section [B.1.2.3](#), nous montrons que les dépôts mixtes n’agissent pas seulement en consommant l’alumine mais affectent ses propriétés, avec de multiples conséquences sur le mécanisme d’oxydation. Enfin, la section [B.1.2.4](#) aborde le rôle de la composition du gaz, en s’appuyant sur des essais menés sous air et sous O₂-0.1SO₂.

Les travaux des sections [B.1.2.2](#) et [B.1.2.3](#) sont décrits plus en détail dans les références [26–28], tandis que ceux de la section [B.1.2.4](#) n’ont pas été publiés précédemment.

Note : on désigne par régime de protection ou *passivation* la croissance d’une couche externe d’alumine, et par *dégradation accélérée* les formes de corrosion impliquant l’oxydation interne de l’aluminium. Le passage d’une couche externe à des oxydes internes est nommé *déstabilisation* ou *rupture* de l’alumine, au sens de l’anglais *failure*, c’est-à-dire d’une perte de son caractère protecteur. Ici, la rupture est d’origine thermocinétique plutôt que mécanique. La formation d’une nouvelle couche continue après un stade d’oxydation interne est appelée *repassivation*.

B.1.2.2 Rôle des constituants du dépôt

Un premier examen du rôle des constituants du dépôt a été effectué en exposant un alliage riche en γ et un alliage riche en β à des oxydes individuels : SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO et MgO, et au sulfate de sodium. Les trois premiers n’ont pas eu d’effet, tandis qu’en présence de chaux et de magnésie, les deux alliages ont produit des couches d’aluminates de calcium et de magnésium, en plus d’une couche d’alumine. Le Na₂SO₄ seul n’a pas eu d’effet visible : les deux alliages ont formé une couche d’alumine.

On note que les deux oxydes basiques⁵, CaO et MgO, réagissent avec l’alumine thermique. Pour autant, aucun des constituants individuels ne provoque le type de dégradation observé avec la cendre industrielle ; les interactions entre constituants jouent donc un rôle important. Nous avons étudié ces interactions à l’aide de dépôts synthétiques (tableau [B.1.3](#)) combinant les types de constituants suivants :

- oxyde acide : SiO₂ ;
- oxydes amphotères : Al₂O₃, Fe₂O₃ ;
- oxydes basiques : CaO, MgO ;
- sulfates de métaux alcalins : Na₂SO₄, K₂SO₄.

⁵Les termes *acide* et *basique* sont employés au sens d’accepteur et donneur de l’ion oxyde O²⁻, respectivement. Voir les références [29, 30] pour l’application du concept de basicité aux CMAS.

Tableau B.1.3 – Composition des dépôts synthétiques (% mas.).

Réf.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
SM8		60		40			
SM9	30	30		40			
SM10	60			40			
SM11	25	25		40		10	
SM12		90				10	
SM14		50		40		10	
SM15	90					10	
SM16	50			40		10	
SM17				90		10	
SC1	28	21	6	36	9		
SC2	26	20	6	34	8	5	1
SA1	50	25	10	10	5		
SA13	41	21	8	26	4		
SA2	30	15	6	46	3		
SA5	48	24	9	9	5		5

Les sections suivantes présentent les principaux résultats obtenus avec ces dépôts en utilisant un un alliage riche en γ , Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y, comme référence. Des résultats obtenus sur d'autres alliages sont également mobilisés pour illustrer le rôle des éléments d'alliage dans chaque mode de dégradation.

Note : on utilise la notation cimentière pour désigner certains composés (oxydes, silicates) mixtes. Les constituants sont abrégés avec les symboles suivants :

C : CaO ; A : Al₂O₃ ; S : SiO₂ ; N : Na₂O ; Cr : Cr₂O₃ ; \bar{S} : SO₃.

Ainsi, CA₂ désigne le dialuminate de calcium, CaAl₄O₇. Les composés non stœchiométriques sont notés avec des tirets : N-S désigne la solution liquide Na₂O-SiO₂.

On utilise également les termes suivants :

SiO₂ : silice, Al₂O₃ : alumine, Fe₂O₃ : hématite, CaO : chaux, MgO : magnésie.

B.1.2.2.1 Réaction avec la chaux

L'exposition des alliages à la chaux conduit à la croissance de deux types de produits : en partie supérieure, un mélange de chromate de calcium (C-Cr) et de particules d'oxyde mixte (Ni,Co)O, et en partie inférieure, une succession de couches d'alumine et d'aluminates de calcium C_xA_y (cf. figure B.1.4). Les principales caractéristiques de la réaction avec la chaux peuvent être résumées de la manière suivante.

Le chromate est liquide à la température d'essai, et sa formation consomme la phase γ riche en chrome très rapidement. Il s'agit d'un phénomène transitoire. En effet, nous avons montré qu'un alliage préoxydé (chauffé sans dépôt pour former une couche d'alumine) ne formait pas de chromate lors d'une exposition subséquente à la chaux. En l'absence de dépôt, les alliages ne produisent que très peu d'oxyde de

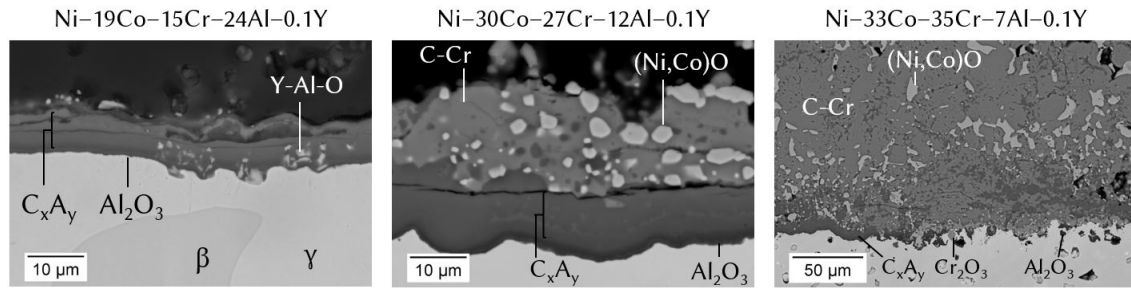


Figure B.1.4 – Morphologies de réaction observées après 50 h d'exposition à CaO sous air sec à 1100 °C.

chrome transitoire. La réaction avec la chaux est donc extrêmement rapide, ce que nous avons confirmé par thermogravimétrie [26]. La composition du mélange C-Cr + (Ni,Co)O indique que lors de cette phase transitoire, la phase γ est consommée in situ (sans consommation préférentielle de l'un des éléments d'alliage, donc sans diffusion dans l'alliage) par l'avancée rapide du front de réaction. Cependant, la décélération de ce front finit par permettre l'établissement d'une couche continue d'alumine. La passivation intervient d'autant plus tard que l'alliage a une fraction de γ élevée. La quantité de métal consommée par ce mode de réaction diminue donc lorsque la fraction de β dans l'alliage augmente, comme on le voit sur la figure B.1.4.

En régime permanent, la couche d'alumine présente en contact avec l'alliage réagit avec le calcium et l'oxygène pour former les aluminates. Cette réaction accélère la consommation de l'aluminium dans l'alliage, et peut conduire à la déstabilisation de l'alumine. Une étude quantitative de ce phénomène est présentée dans la section B.1.3.3.

B.1.2.2.2 Effet de la silice et de l'alumine sur la réaction avec la chaux

L'ajout de silice ou d'alumine à la chaux supprime la formation du chromate liquide C-Cr. La réactivité réduite de la chaux vis-à-vis de l'alliage est due à la formation de silicate ou d'aluminate de calcium au sein du dépôt. Les rôles de l'alumine et de la silice dans le mécanisme d'oxydation ne sont pas équivalents : par exemple, l'alliage Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y forme des oxydes spinelles de type (Co,Ni)Cr₂O₄ avant de passer lorsqu'il est exposé à SiO₂-40CaO, mais pas en présence de Al₂O₃-40CaO⁶, comme le montrent les figures B.1.5a et b : le dépôt riche en silice est plus agressif. Les différences entre alumine et silice sont examinées dans la référence [28].

La sévérité de l'attaque dépend bien sûr de la composition de l'alliage. Ainsi, avec un dépôt Al₂O₃-40CaO, l'alliage Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y parvient à maintenir une couche d'alumine externe, tandis que les alliages plus pauvres en aluminium comme Ni-33Co-35Cr-7Al-0.1Y subissent une oxydation interne (figure B.1.5c).

⁶Les compositions des dépôts sont données en pourcentages massiques.

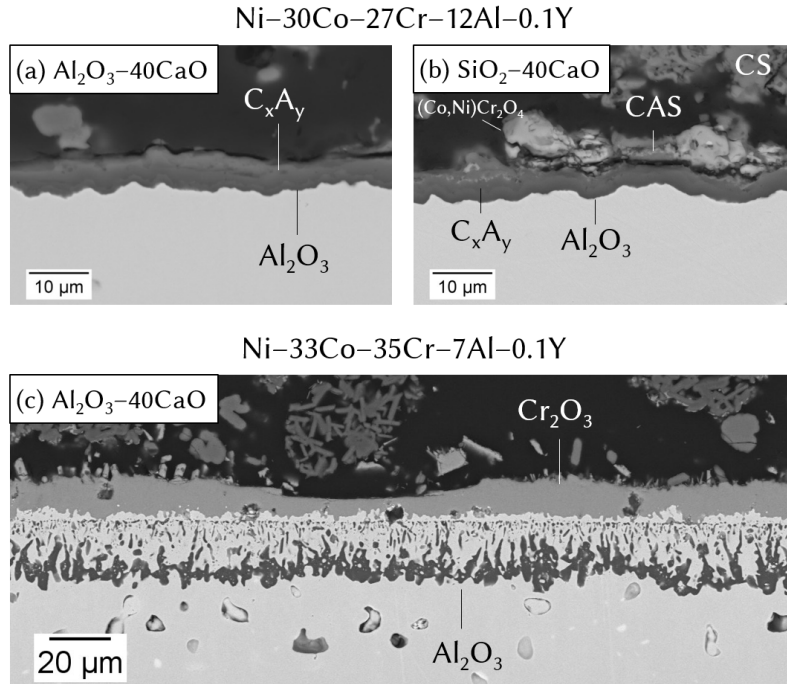
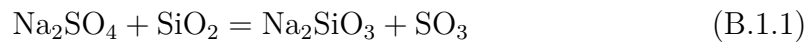


Figure B.1.5 – Morphologies de réaction observées après 50 h d'exposition sous $\text{CO}_2\text{-}20\text{H}_2\text{O-}1.6\text{O}_2$ à 1100 °C .

B.1.2.2.3 Effet du sulfate de sodium sur la réaction avec la chaux

La présence d'un métal alcalin comme le sodium, même en petite quantité, peut avoir des effets importants sur la réactivité du dépôt. Celle-ci dépend de la nature du composé formé par le sodium, sulfate ou silicate. Il est donc utile de s'intéresser à la stabilité de ces composés.

On note d'abord que Na_2SO_4 est très stable relativement à Na_2O : à 1100 °C , la p_{SO_3} correspondant à l'équilibre $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ est $2 \times 10^{-14}\text{ atm}$ ⁷, une valeur vraisemblablement plus faible que la teneur en impuretés de SO_3 dans le gaz. On observe en effet que lorsqu'on expose Na_2SO_4 à un gaz nominalemt sans SO_3 , Na_2O n'est pas formé. En présence de silice, la stabilité du sulfate est réduite : par exemple, la p_{SO_3} associée à l'équilibre



à 1100 °C est $5 \times 10^{-6}\text{ atm}$, ce qui est élevé pour un gaz nominalemt sans SO_3 — en effet, en présence de silice, Na_2SO_4 réagit pour former un silicate.

On s'intéresse d'abord au rôle joué par le sodium sous la forme de sulfate Na_2SO_4 , liquide lors des essais à 1100 °C ⁸. La réaction entre Na_2SO_4 et Al_2O_3 tend à produire un aluminat de sodium en conditions basiques (faible p_{SO_3}), et un sulfate d'aluminium en conditions acides [32]. Nos essais avec des gaz nominalemt sans

⁷Sauf mention contraire, les calculs de ce paragraphe sont effectués à partir des données compilées par Barin [31].

⁸Sa température de fusion est 884 °C .

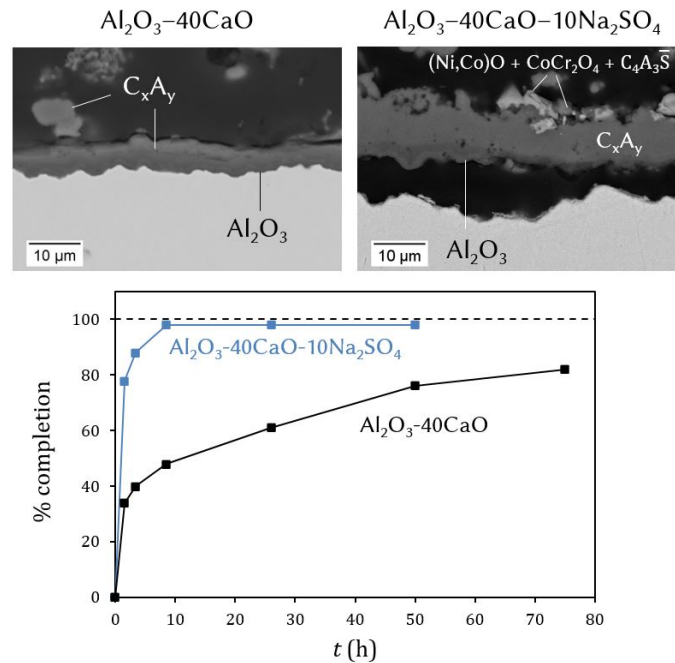
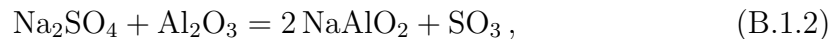


Figure B.1.6 – Illustration du rôle de Na_2SO_4 sur la réactivité de CaO . Haut : morphologies de réaction observée après 50 h d'exposition sous $\text{CO}_2-20\text{H}_2\text{O}-1.6\text{O}_2$ à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ de l'alliage $\text{Ni}-30\text{Co}-27\text{Cr}-12\text{Al}-0.1\text{Y}$, avec les dépôts indiqués. Bas : cinétique d'évolution de la fraction des composés C_xA_y lors du traitement thermique sous air à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ de mélanges de poudres $\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{CaO}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{CaO}-10\text{Na}_2\text{SO}_4$, déterminée par DRX.

SO_3 se situent dans la première alternative. Toutefois, la p_{SO_3} associée à l'équilibre



8×10^{-9} atm à $1100\text{ }^\circ\text{C}$, est faible par rapport au niveau d'impureté typique des gaz employés, ce qui suggère que le sulfate et l'alumine réagissent peu. Nous avons confirmé cette faible réactivité, en chauffant des mélanges de poudres $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ (l'analyse chimique après traitement n'a pas détecté d'aluminium dans le sulfate), et en exposant l'alliage $\text{Ni}-30\text{Co}-27\text{Cr}-12\text{Al}-0.1\text{Y}$ à un dépôt de Na_2SO_4 pur (l'alliage a formé une couche d'alumine externe). En somme, le sulfate de sodium seul ne menace pas la stabilité de l'alumine dans des gaz sans SO_3 .

En revanche, l'addition de Na_2SO_4 à un dépôt contenant de la chaux amplifie la réactivité de cette dernière. Cela se manifeste notamment par une augmentation de l'épaisseur de la couche d'aluminates, comme illustré sur la figure B.1.6. Pour examiner le rôle de Na_2SO_4 , des mélanges de poudres $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ ont été traités à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dans des creusets en alumine, et l'évolution des fractions de phases a été suivie par diffraction des rayons X (DRX). Les fractions molaires de tous les aluminates ont été additionnées pour déterminer un degré d'avancement global des réactions $x\text{CaO} + y\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_x\text{A}_y$. Le degré d'avancement est tracé en fonction du temps de réaction pour les deux mélanges de poudres sur la figure B.1.6 : ajouter Na_2SO_4 accélère significativement la réaction.

À 1100 °C, la p_{SO_3} correspondant à l'équilibre CaO/CaSO_4 est 9×10^{-7} atm, de sorte que l'oxyde est stable relativement au sulfate dans un gaz nominalelement sans SO_3 , ce que nous avons confirmé par DRX. En revanche, le sulfate peut être formé en solution dans Na_2SO_4 : la réaction de déplacement,



est peu favorable, mais produit tout de même CaSO_4 avec une activité inférieure à 1. La composition d'équilibre de la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$, qui a un domaine d'existence large à 1100 °C, dépend de la p_{SO_3} [33]. Cette dernière est mal définie dans un gaz nominalelement sans SO_3 : elle dépend du niveau d'impuretés. Un mélange de poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{SO}_4$ avec un excès de Na_2SO_4 a été traité 20 h à 1100 °C. Des analyses du sulfate fondu n'ont pas détecté d'aluminium, mais environ 1 % at. de calcium, c'est-à-dire, 8 % mol. de CaSO_4 dans Na_2SO_4 . Cette observation nous mène à conclure que Na_2SO_4 contribue à la conversion de CaO et Al_2O_3 en C_xA_y en facilitant le transport du calcium, par voie liquide, via la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$.

Le sulfate de sodium joue également un rôle de nature tout à fait différente dans la corrosion par les dépôts, lié à l'action du soufre. On en voit une manifestation sur la figure B.1.6 (en haut à droite) : en présence de Na_2SO_4 , la couche d'oxyde est décollée de l'alliage. Le soufre modifie de manière importante les propriétés de la couche d'alumine et le mécanisme d'oxydation ; nous revenons sur ce point dans la Section B.1.2.3.

B.1.2.2.4 Réaction avec un silicate fondu

On s'intéresse maintenant à la réaction des alliages avec des dépôts contenant de la silice et du sulfate de sodium. Les essais avec le dépôt $\text{SiO}_2\text{-10Na}_2\text{SO}_4$ entraînent la formation d'un alumino-silicate de sodium, de chromine sous forme d'une couche externe et de précipités dispersés dans l'alumino-silicate, et d'alumine. Cette dernière prend la forme d'une couche externe ou d'oxydes internes selon la composition de l'alliage ; l'alliage $\text{Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y}$ présente une situation intermédiaire, où coexistent les deux formes, comme le montre la figure B.1.7a.

Comme indiqué plus haut, Na_2SO_4 réagit avec SiO_2 pour former un silicate ; celui-ci est liquide lors des essais⁹. La solubilité de l'alumine dans ce liquide est importante, environ 14 % mol. à 1100 °C⁹. En conséquence, le silicate dissout l'alumine thermique à mesure qu'elle croit, provoquant une accélération de la consommation de l'aluminium, comme lors de la réaction à l'état solide pour former des aluminates de calcium. La capacité d'un alliage à maintenir une couche d'alumine externe dépend donc de sa teneur en aluminium, mais également en chrome, un point sur lequel nous revenons dans la section B.1.3.4.

L'ajout de chaux à un dépôt $\text{SiO}_2\text{-10Na}_2\text{SO}_4$ provoque à la fois la dissolution de l'alumine thermique dans le silicate et la formation de couches d'aluminates de calcium. Les effets de ces deux modes de réaction s'ajoutent : ainsi, l'alliage $\text{Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y}$, à la limite entre oxydation interne et externe sous un dépôt

⁹L'eutectique à plus bas point de fusion dans le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ fond à 799 °C. Calculs réalisés avec FactSage et la base de données FToxid 8.2, en ligne : <https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>, le 29/10/2023.

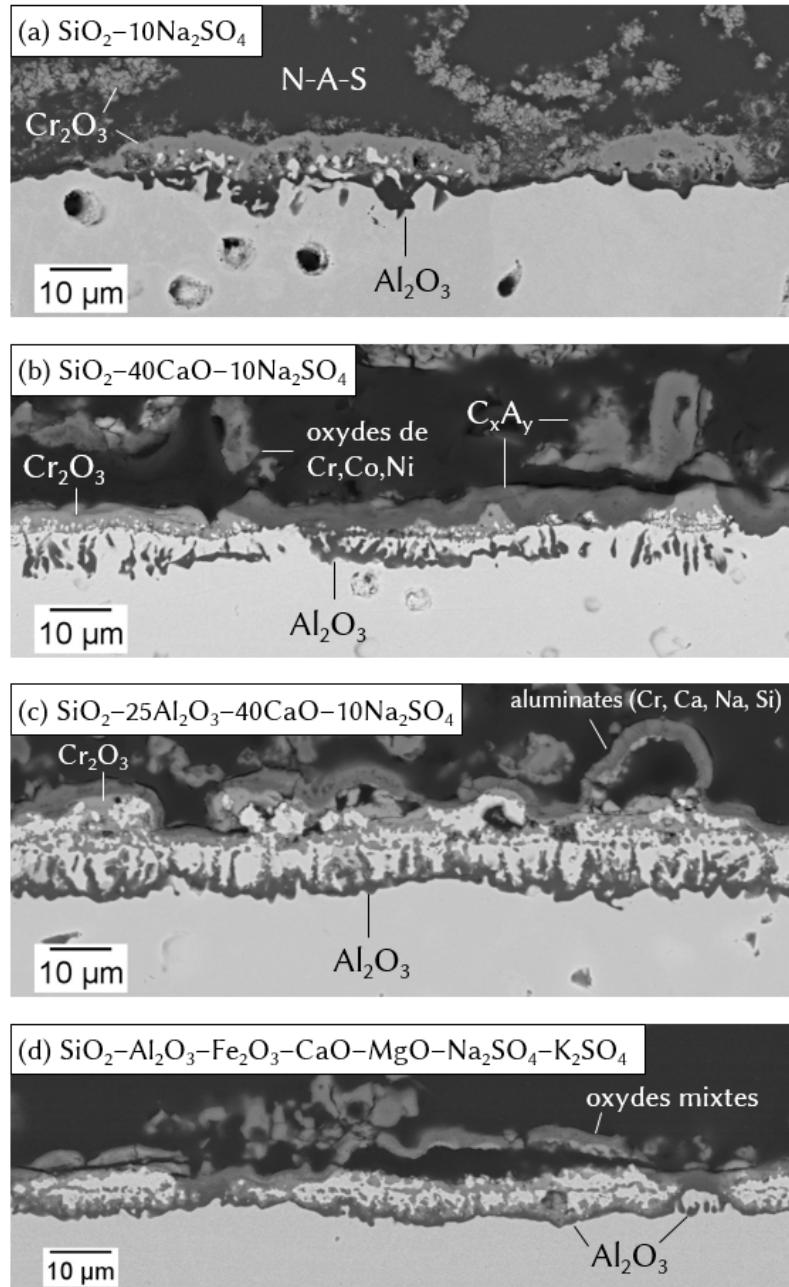


Figure B.1.7 – Morphologie de réaction observée après 50 h d'exposition sous $\text{CO}_2-20\text{H}_2\text{O}-1.6\text{O}_2$ à 1100 °C de l'alliage Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y avec les dépôts indiqués. Bas : mélange synthétique de la composition de la cendre industrielle (tableau B.1.2).

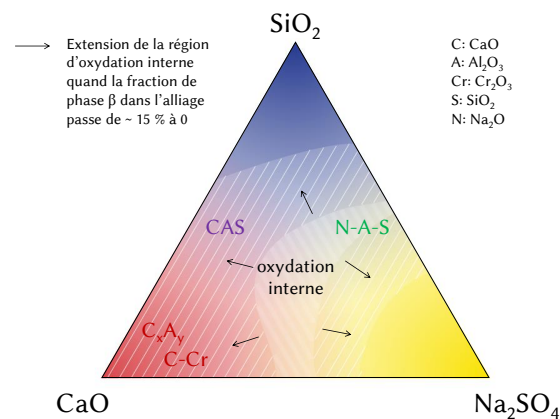


Figure B.1.8 – Modes de réaction impliqués dans la dégradation accélérée des alliages NiCoCrAlY riches en chrome et pauvres en aluminium en présence de dépôts mixtes à 1100 °C. La carte représente les produits de la réaction entre dépôt et alliage (aluminates, alumino-silicates, chromates) dans un espace de composition défini par trois constituants : SiO₂, CaO et Na₂SO₄. Les régions hachurées figurent les compositions causant l'oxydation interne des alliages 100 % γ et biphasés à faible teneur en β .

SiO₂–10Na₂SO₄, bascule dans l'oxydation interne lorsqu'il est exposé à un dépôt SiO₂–40CaO–10Na₂SO₄ (figures B.1.7a et b).

La substitution partielle de la silice par de l'alumine tend à réduire la réactivité du dépôt : en présence de SiO₂–25Al₂O₃–40CaO–10Na₂SO₄, l'alliage Ni–30Co–27Cr–12Al–0.1Y subit une oxydation interne, puis repassive (figure B.1.7c). Cet effet atténuateur est lié à la réaction de l'alumine présente dans le dépôt avec la chaux et à sa dissolution dans le silicate, qui neutralisent en partie les deux modes de réaction. On note que la morphologie des produits de corrosion observée avec ce mélange quaternaire est similaire à celle observée avec un mélange synthétique reproduisant la composition de la cendre industrielle (figure B.1.7d), et avec la cendre industrielle (figure B.1.3).

B.1.2.2.5 Bilan sur le rôle de la composition des dépôts et des alliages

Nos résultats permettent d'analyser la dégradation des alliages NiCoCrAlY exposés aux dépôts mixtes à l'aide de trois principaux modes de réaction :

- réaction de l'alumine avec la chaux pour former des couches d'aluminates,
- dissolution de l'alumine dans un silicate liquide,
- réaction de la chromine avec la chaux pour former un chromate liquide.

L'intensité de ces modes est modulée par les interactions entre constituants du dépôt, résumées schématiquement sur la figure B.1.8, qui cartographie la nature et la sévérité de la dégradation en fonction de la composition du dépôt.

Les mélanges étudiés ci-dessus contiennent des niveaux de CaO (40 % mas.) et de Na₂SO₄ (10 % mas.) relativement élevés, représentatifs de certains dépôts industriels comme les cendres de classe C, mais supérieurs à ceux rencontrés dans d'autres applications comme les turbines aéronautiques, qui tendent à être plus riches en silice. Des essais complémentaires ont donc été réalisés, en exposant l'alliage Ni–

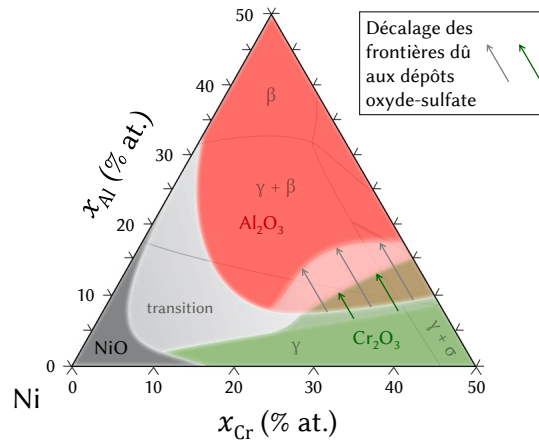


Figure B.1.9 – Carte d’oxydation des alliages NiCoCrAl en présence de dépôts mixtes à 1100 °C. « NiO » : NiO externe + alumine et chrome internes ; « Cr₂O₃ » : chrome externe + alumine interne ; « Al₂O₃ » : alumine externe ; « transition » : oxydation interne de l’aluminium localisée. Les frontières sans dépôt ont été dessinées d’après des essais sur des alliages NiCrAl [34, 35]. La carte est superposée sur une section isotherme, isoplèthe ($x_{\text{Co}} = 30$ % at.) calculée avec Thermo-Calc [16] et la base CRALDAD [36].

30Co–27Cr–12Al–0.1Y à des dépôts couvrant une plage de composition plus large (tableau B.1.3). Ceux-ci incluent des mélanges basés sur SiO₂–25Al₂O₃–10CaO–10Fe₂O₃–5MgO, avec et sans 5 % de K₂SO₄, ou avec des teneurs en CaO variant entre 10 et 46 %, les autres constituants étant maintenus en proportions constantes. Nous avons aussi employé un mélange avec la composition de la cendre industrielle, mais sans sulfate. Aucun de ces dépôts n’a produit de dégradation accélérée.

L’ensemble de ces résultats permet de décrire les liens entre la sévérité de l’attaque et les compositions de l’alliage et du dépôt. Les principales tendances observées sont les suivantes :

- Les alliages β et biphasés riches en β ne sont sensibles à aucun des modes de dégradation identifiés.
- Les alliages biphasés riches en γ ne subissent de dégradation accélérée qu’en présence de dépôts contenant au moins les trois constituants SiO₂, CaO et Na₂SO₄ avec au moins 40 % de CaO : la survenue des réactions impliquant la chaux et un silicate fondu est nécessaire pour déstabiliser l’alumine.
- Les alliages monophasés γ , plus proches du seuil de formation d’alumine externe, subissent une dégradation accélérée dès lors que l’un ou l’autre des modes de dégradation est actif.

Ces tendances sont cohérentes avec les modes de réactions identifiés. La réaction de l’alumine thermique à l’état solide ou liquide accélère la consommation d’aluminium, et est par conséquent davantage susceptible de mener à la rupture les alliages qui ont une teneur en aluminium plus faible (cf. section B.1.3). L’effet néfaste des dépôts peut ainsi être décrit comme une augmentation de la concentration en aluminium requise pour maintenir une couche d’alumine externe. Cet effet est représenté sur la figure B.1.9, inspirée par la carte d’oxydation établie par Giggins et Pettit dans le cas d’alliages NiCrAl oxydés sous air [34].

Le rôle joué par le chrome est moins évident : si la formation rapide de chromate de calcium liquide est favorisée par une concentration en chrome plus élevée lors de l'exposition à la chaux pure, on ne retrouve pas de grandes quantités de chromate dans les produits de réaction formés en présence de dépôts mixtes, après 50 h (figures B.1.7c et d). Il est vraisemblable que la sensibilité des alliages riches en chrome soit liée à son action en début d'exposition.

Enfin, on note que la vision comptable, basée sur le flux d'aluminium nécessaire à la croissance de l'alumine, n'est pas la seule à opérer. Une analyse plus fine des couches d'alumine montre que d'autres aspects du mécanisme d'oxydation sont modifiés en présence des dépôts mixtes ; ils sont étudiés dans la section suivante.

B.1.2.3 Propriétés des couches d'alumine

B.1.2.3.1 Évolution morphologique

Nous avons étudié le mécanisme d'oxydation des alliages riches en γ exposés à un dépôt $\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{CaO-}10\text{Na}_2\text{SO}_4$ à partir des morphologies de réaction observées après différentes durées d'exposition, de 20 min à 250 h. Après 20 min, on observe une structure duplex, constituée d'une couche supérieure de chromine et d'une couche inférieure d'alumine, d'où partent localement des intrusions d'alumine dans l'alliage (figure B.1.10a). Plus ces intrusions sont développées, plus la couche de chromine située immédiatement au dessus est épaisse. Cela suggère que *l'oxydation du chrome a lieu après que la couche d'alumine initialement formée a perdu son caractère protecteur*, et donc que le chrome diffuse à travers l'alumine. Après 1 h, des zones contenant à la fois des intrusions (connectées à la couche initiale) et des oxydes internes (non connectés) sont visibles localement (figure B.1.10b). La couche d'alumine initiale est toujours présente, mais des oxydes de chrome, nickel et cobalt se sont développés au dessus d'elle. Une nouvelle couche d'alumine se développe à la base des intrusions, marquant le début de la repassivation. Après 50 h, cette nouvelle couche est présente sur l'ensemble de la zone attaquée (figure B.1.7c) : la repassivation est complète. Cette morphologie n'évolue plus ou très peu, au moins jusqu'à 250 h en conditions isothermes.

Les conditions menant de la rupture à la repassivation peuvent être analysées de la manière suivante. La perte du caractère protecteur de l'alumine initiale est accompagnée par une augmentation locale de la p_{O_2} à la surface du métal, qui permet l'oxydation du chrome, puis du cobalt et du nickel. Suite à l'établissement d'une couche de chromine, la p_{O_2} décroît de nouveau en tendant vers la valeur de l'équilibre alliage-chromine. Le flux d'oxygène dans l'alliage est réduit, ce qui favorise la croissance des précipités d'alumine plutôt que la germination de nouveaux précipités (effet *getter* ou « troisième élément » [37, 38]). La coalescence des oxydes internes mène à l'établissement d'une nouvelle couche en sous-surface (repassivation).

La morphologie résultant de cette évolution est similaire à celle développée sur certains alliages à base de nickel avec 2–5 % at. d'aluminium à des températures supérieures à 850 °C [39–41], qui peuvent être classés comme des « aluminiformeurs marginaux », c'est-à-dire que leur concentration en aluminium est légèrement inférieure à celle nécessaire pour former l'alumine externe. Dans le cas présent, les

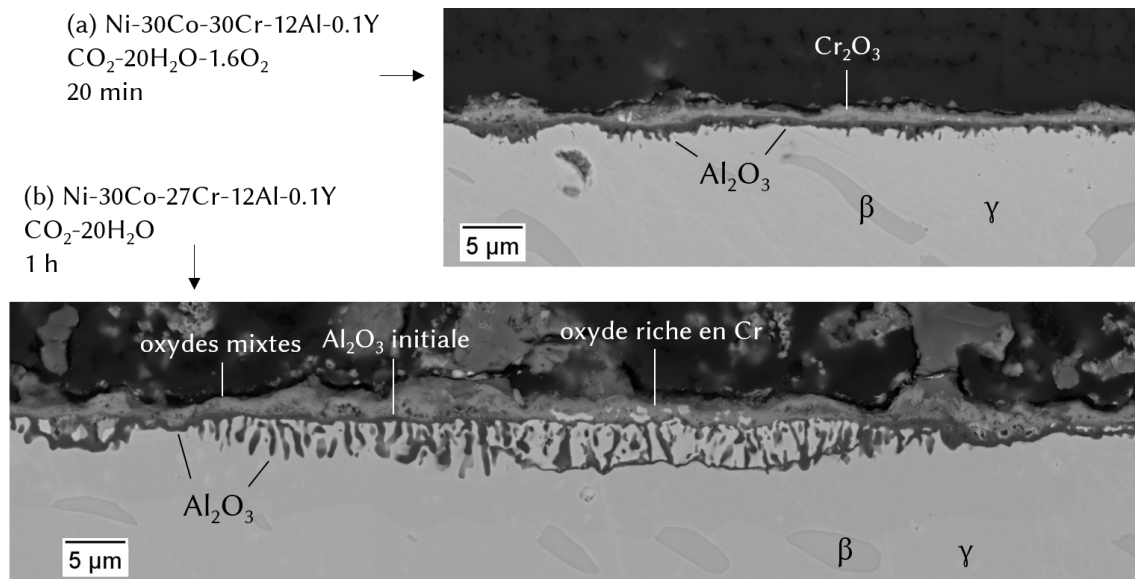


Figure B.1.10 – Morphologie de réaction observée après l'exposition au dépôt SiO₂-25Al₂O₃-40CaO-10Na₂SO₄ à 1100 °C. (a) Ni-30Co-30Cr-12Al-0.1Y après 20 min, dans CO₂-20H₂O-1.6O₂; (b) Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y après 1 h, dans CO₂-20H₂O.

alliages riches en γ ont des teneurs en aluminium bien supérieures ($> 7\%$ at.), qui leur permettent de former de l'alumine externe en l'absence de dépôt. Nous avons montré dans la section B.1.2.2 que l'alumine réagissait avec certains constituants du dépôt, entraînant une consommation d'aluminium accrue. D'autres facteurs interviennent dans sa déstabilisation, qui sont examinés dans la suite.

B.1.2.3.2 Transition polymorphique

Lors de la croissance de l'alumine par oxydation à haute température, des polymorphes métastables sont formés initialement, puis se transforment en la forme stable α , selon la séquence $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ [42]. Des analyses par spectroscopie de photoluminescence nous ont permis de montrer que le dépôt retarde la transition $\theta \rightarrow \alpha$ (figure B.1.11). Cet effet pourrait être dû à la réduction de la p_{O_2} à la surface de l'alumine sous le dépôt — un effet analogue a été observé lors d'essais sous gaz à p_{O_2} réduite [43, 44]. La cinétique de la transformation $\theta \rightarrow \alpha$ est gouvernée par de multiples facteurs, et le rôle du dépôt dans la stabilisation de l'alumine θ reste à préciser. Néanmoins, une conséquence en est identifiée : la constante de croissance de θ étant deux décades plus élevée que celle d' α à 1100 °C [45, 46], retarder la transformation maintient une vitesse de consommation de l'aluminium élevée plus longtemps, ce qui amplifie l'appauvrissement en aluminium et favorise l'oxydation interne.

B.1.2.3.3 Microstructure

Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont montré que la microstructure de l'alumine développée sous le dépôt initialement, dans les

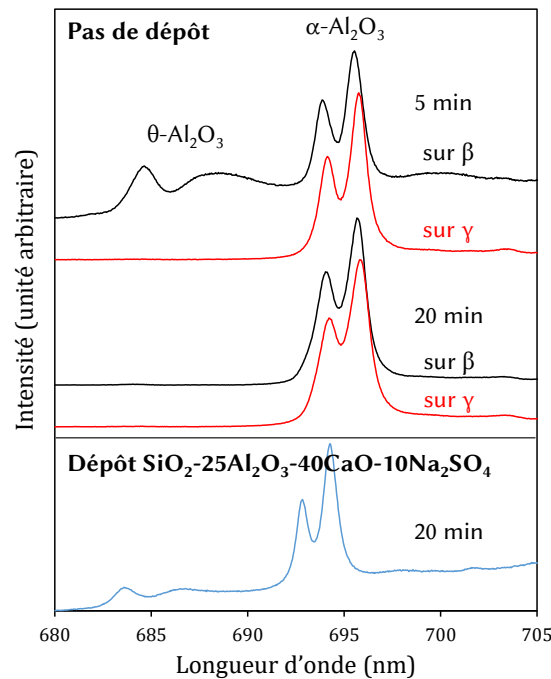


Figure B.1.11 – Spectres de photoluminescence enregistrés à la surface de l’alliage Ni-19Co-15Cr-24Al-0.1Y après essai sous $\text{CO}_2\text{-}20\text{H}_2\text{O-}1.6\text{O}_2$ à 1100 °C, avec et sans dépôt $\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{CaO-}10\text{Na}_2\text{SO}_4$. La luminescence intrinsèque de l’alumine θ est 10–12 fois plus faible que celle de l’alumine α [47]. Sans dépôt, de l’alumine transitoire θ est encore détectée sur la phase β après 5 minutes, mais plus après 20 minutes. Avec le dépôt, l’alumine θ est encore présente après 20 minutes (la microstructure $\gamma\text{-}\beta$ sous-jacente n’a pas pu être identifiée : les spectres ont été enregistrés sans distinction).

zones où l’oxydation interne n’a pas encore commencé, est significativement différente de celle observée sans dépôt (figure B.1.12). En particulier, sa taille de grain est nettement plus faible, et elle est séparée du métal par une cavité. L’alliage et l’oxyde sont liés par des ponts constitués soit d’alumine, soit de sulfure de chrome.

La taille de grain plus faible et la cavité interfaciale peuvent toutes les deux être interprétées comme le résultat d’un empoisonnement de réactions interfaciales. Comme argumenté ci-dessous, nous pensons que ceci est lié à la présence de soufre. Par ailleurs, à 1100 °C, l’alumine croît principalement par diffusion aux joints de grain [48] ; une taille de grain plus faible tend donc à accélérer sa croissance, et donc la consommation d’aluminium. Cet effet s’ajoute à celui de la transformation $\theta \rightarrow \alpha$ retardée et favorise encore davantage l’oxydation interne.

B.1.2.3.4 Perméabilité au soufre

La présence de sulfure de chrome sous la couche d’alumine après exposition au dépôt $\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{CaO-}10\text{Na}_2\text{SO}_4$ soulève deux questions : comment les conditions thermodynamiques nécessaires à la sulfuration sont-elles remplies, dans un gaz contenant beaucoup d’oxygène et très peu de soufre ? Comment le soufre,

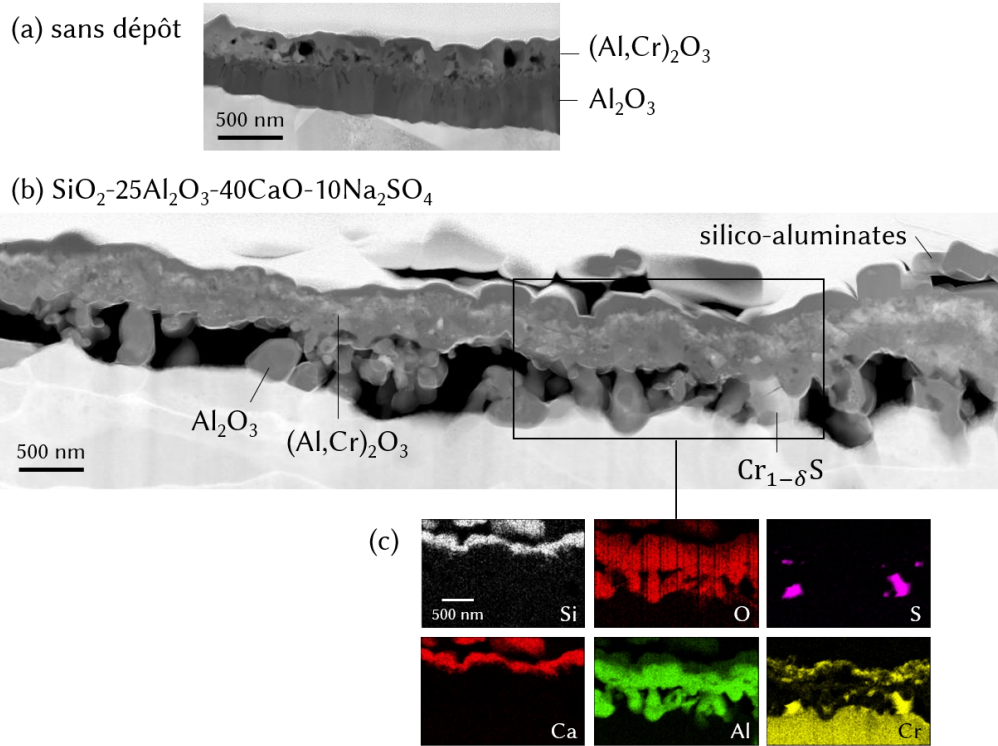


Figure B.1.12 – Analyses MET de la couche d’alumine formée sur l’alliage Ni–30Co–30Cr–12Al–0.1Y après 20 min sous $\text{CO}_2\text{-}20\text{H}_2\text{O-}1.6\text{O}_2$ à 1100 °C, (a) sans dépôt et (b, c) avec un dépôt $\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{CaO-}10\text{Na}_2\text{SO}_4$, dans une région où l’oxydation interne n’a pas encore commencé. (a, b) : images en champ sombre (STEM-HAADF) ; (c) cartes EDS de la zone encadrée dans (b).

vraisemblablement issu du sulfate de sodium présent dans le dépôt, traverse-t-il la couche d’alumine ?

Les conditions thermodynamiques associées à l’attaque d’un alliage par deux oxydants sont bien documentées [49–51]. En particulier, Goebel et Pettit [52] ont étudié la corrosion du nickel par Na_2SO_4 liquide dans l’air et ont montré que la réaction du nickel avec l’oxygène contenu dans le sulfate pour former NiO menait à une augmentation de l’activité en soufre dans le sulfate à proximité de l’oxyde, en vertu de l’équilibre :



La loi d’action de masse associée est écrite :

$$K_{\text{B.1.4}} = \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{3/2}}{p_{\text{SO}_3}} ; \quad (\text{B.1.5})$$

à p_{SO_3} donnée, si la p_{O_2} baisse, la p_{S_2} augmente. L’établissement de gradients d’activité en soufre et en oxygène dans le sulfate est possible parce que le transport de matière y est lent, relativement à la réaction d’oxydation.

Ce concept d’équilibre local s’applique également à la couche d’oxyde. Dans le cas présent, la formation d’un sulfure de chrome requiert une activité en soufre

élevée et une activité en oxygène basse¹⁰. La couche d'alumine impose un gradient de p_{O_2} dans son épaisseur, avec une p_{O_2} extrêmement basse à l'interface avec l'alliage, à condition qu'elle soit suffisamment compacte pour empêcher l'accès direct (en phase gaz) de l'oxygène à l'alliage. Ainsi, la présence de sulfure de chrome indique que l'intégrité mécanique de la couche d'alumine est largement préservée, et que le soufre est transporté par des défauts comme des joints de grain ou des nanocanaux, plutôt que des fissures micrométriques — en effet, la couche apparaît compacte au MET, cf. figure B.1.12. Une p_{S_2} élevée peut alors être établie en vertu de l'équilibre local entre le soufre et l'oxyde environnant.

Des cas de réaction avec plusieurs oxydants ont été observés dans de nombreux systèmes, et la question du transport des oxydants secondaires dans les couches d'oxyde a longtemps été l'objet de débat [53–57]. Récemment, des analyses par MET et sonde atomique tomographique (SAT) ont permis à Young et coll. de conclure que dans le cas du carbone [58] et du soufre [59] dans la chromine, le transport s'effectuait par diffusion aux joints de grains, bien que la spéciation de ces éléments reste à préciser. L'alumine est généralement considérée comme une barrière efficace aux oxydants secondaires, davantage que la chromine [42]. Des nodules d'alumine interne poreuse ont été observés dans des alliages β -NiAl exposés au soufre sous différentes formes [60–62], sans que les mécanismes de perméation de l'alumine externe puissent être clairement élucidés. Dans le cas présent, la couche d'alumine reste fine et compacte au dessus de la cavité la séparant de l'alliage : le transport intergranulaire, favorisé par la faible taille de grain, reste le plus probable.

La ségrégation du soufre à l'interface métal-oxyde est connue pour réduire l'adhérence de l'oxyde [63–67]. Ce phénomène est en partie attribué à la réduction de l'énergie de surface des pores interfaciaux [68, 69] — ces pores apparaissent naturellement à cause de la production de lacunes associée à l'oxydation, mais demeurent plus petits en l'absence de soufre. Des calculs *ab initio* ont également montré que le soufre pouvait réduire l'adhérence d'une interface Ni–Al₂O₃ mécaniquement intacte [70, 71].

Ces observations suggèrent que le transport du soufre via les joints de grain de la couche d'alumine formée initialement, et sa ségrégation à l'interface métal-oxyde, conduisent à la formation des sulfures de chrome et à la croissance des cavités. Une conséquence pratique est que toutes les couches de produits de corrosion formées sous les dépôts contenant du sulfate de sodium subissent un écaillage important au refroidissement.

B.1.2.4 Rôle de la composition du gaz

Nos essais ont principalement été menés dans les mélanges CO₂–20H₂O et CO₂–20H₂O–1.6O₂. La présence d'oxygène résiduel n'a pas eu d'effet visible, et aucun signe de réaction avec le carbone n'a été détecté. Le soufre contenu dans le sulfate, en revanche, a joué un rôle important dans le développement de l'alumine, comme indiqué ci-dessus. Nous avons donc étudié l'effet d'une activité en soufre plus élevée,

¹⁰Une p_{O_2} élevée favoriserait le sulfate Cr₂(SO₄)₃ plutôt que le sulfure Cr_{1–δ}S.

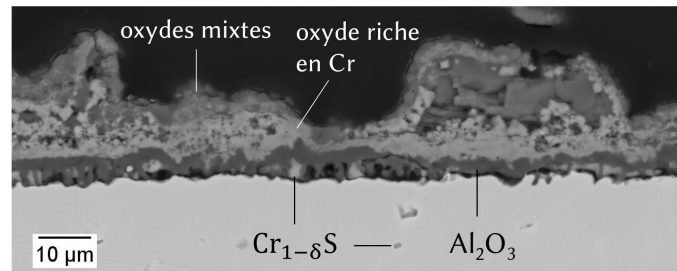


Figure B.1.13 – Morphologie de réaction observée après 50 h d'exposition de l'alliage Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y sous un dépôt de $\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{CaO}\text{-}10\text{Na}_2\text{SO}_4$, sous $\text{O}_2\text{-}0.1\text{SO}_2$ à 1100 °C.

à l'aide d'essais sous $\text{SO}_2\text{-}0.1\text{O}_2$. Des essais ont également été menés sous air pour étudier le rôle de l'azote.

B.1.2.4.1 Gaz contenant du soufre : $\text{O}_2\text{-}0.1\text{SO}_2$

L'alliage Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y a été exposé au dépôt $\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{CaO}\text{-}10\text{Na}_2\text{SO}_4$ dans un mélange $\text{O}_2\text{-}0.1\text{SO}_2$. Cette concentration en SO_2 , 1000 ppm, est élevée par rapport aux teneurs rencontrées en pratique, qui, même si elles sont très variables, sont le plus souvent inférieures à la centaine de ppm.

Après essai, la couche de produits de corrosion, peu adhérente, est écaillée sur la majorité de la surface de l'échantillon. Dans les zones où elle est encore au contact de l'alliage, un décollement est visible sur les images MEB, comme le montre la figure B.1.13. La couche contient un mélange d'oxydes riche en chrome, au dessus d'une couche d'alumine presque continue; cette dernière se prolonge vers l'alliage par des ligaments d'alumine entrecoupés de sulfures de chrome et de cavités. Ainsi, le produit de réaction est différent de celui observé sous $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, mais présente certaines similarités, notamment dans la morphologie très particulière observée au contact de l'alliage (ligaments d'alumine, sulfures de chrome et cavités). Sous $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, cette morphologie est observée après 20 min dans les zones n'ayant pas encore subi d'oxydation interne (figure B.1.12), et elle est rapidement remplacée par une morphologie plus classique dominée par la réaction de l'oxygène (oxydation interne puis repassivation, cf. figure B.1.10); sous $\text{O}_2\text{-}0.1\text{SO}_2$, elle se développe et perdure pendant une durée plus longue.

Dans un autre projet, nous avons étudié la corrosion du nickel par l'oxygène et le soufre à 700 °C, en combinant des essais avec et sans dépôt de Na_2SO_4 , dans des gaz avec et sans soufre [72]. Ces travaux ont montré que si un dépôt de Na_2SO_4 était susceptible de provoquer la sulfuration du métal dans un gaz sans soufre, la sulfuration était beaucoup plus sévère lorsque l'exposition au sulfate avait lieu sous $\text{O}_2\text{-}0.1\text{SO}_2$. L'analyse des conditions thermodynamiques associées aux produits de réaction observés dans ces essais nous a mené à conclure que la p_{S_2} élevée dans le gaz était répercutée à la surface du métal parce que le chemin de diffusion suivait une ligne d'iso- p_{SO_2} : à p_{O_2} donnée (fixée par l'équilibre métal-oxyde), une p_{SO_2} plus

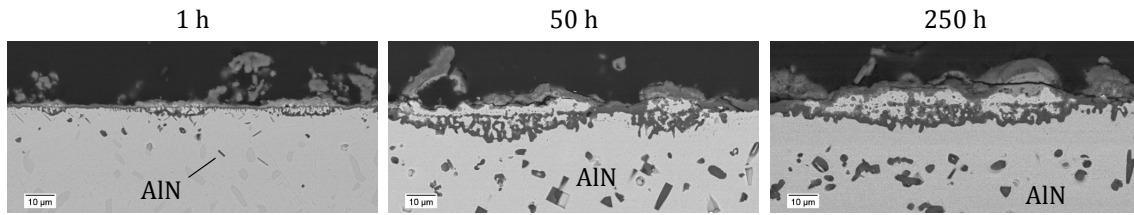


Figure B.1.14 – Morphologie de réaction observée après 1, 50 et 250 h d'exposition de l'alliage Ni–30Co–27Cr–12Al–0.1Y à un dépôt de $\text{SiO}_2\text{--}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}33\text{CaO--}8\text{MgO--}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}5\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--}1\text{K}_2\text{SO}_4$, sous air sec à 1100 °C. Une zone d'oxydation interne se développe initialement, jusqu'à ce que l'alliage repassive; en parallèle, des nitrures d'aluminium internes sont formés.

élevée donne lieu à une p_{S_2} plus élevée, en vertu de l'équilibre



Par analogie, nous concluons que la p_{S_2} à la surface de l'alliage est plus élevée dans les essais sous dépôt en présence de $\text{O}_2\text{--}0.1\text{SO}_2$, comparé à $\text{CO}_2\text{--}20\text{H}_2\text{O}$, et que cette p_{S_2} élevée conduit au développement des sulfures de chrome et à l'écaillage de la couche. Les similarités entre les résultats obtenus sous $\text{O}_2\text{--}0.1\text{SO}_2$ et $\text{CO}_2\text{--}20\text{H}_2\text{O}$ sont une indication supplémentaire que lors des essais sous $\text{CO}_2\text{--}20\text{H}_2\text{O}$, la microstructure particulière de l'alumine dans les premières minutes de réaction est liée à la présence de soufre dans le dépôt.

B.1.2.4.2 Gaz contenant de l'azote : $\text{N}_2\text{--}21\text{O}_2$

L'alliage Ni–30Co–27Cr–12Al–0.1Y a été exposé à une variété de dépôts du tableau B.1.3 sous air sec à 1100 °C. La figure B.1.14 montre les produits de réaction observés après 1, 50 et 250 h avec un dépôt de même composition que la cendre industrielle. La présence de N_2 cause la nitruration interne de l'aluminium, mais ne rend pas la dégradation plus sévère : la morphologie de réaction est équivalente à celle observée sous $\text{CO}_2\text{--}20\text{H}_2\text{O}$. Entre 1 et 50 h, l'oxydation interne progresse, les nitrures grossissent et atteignent une plus grande profondeur, et une zone sans nitrure se développe sous l'oxyde, où l'appauvrissement en aluminium est le plus prononcé. Néanmoins, la nouvelle couche d'alumine formée à la base de la zone d'oxydation interne fournit une repassivation efficace, puisque le produit de réaction ne s'épaissit pas entre 50 et 250 h. On note que la nitruration est observée sur toute la section transverse, même dans les zones où une couche d'alumine apparemment intacte est présente, sans intrusions ou oxydes internes.

Les résultats des essais sous air offrent deux perspectives intéressantes sur la corrosion par les dépôts mixtes. D'une part, la nitruration interne de l'aluminium est observée dans les conditions qui mènent aussi à l'oxydation interne locale, en particulier en présence de Na_2SO_4 ou K_2SO_4 , mais pas avec des dépôts sans sulfate, ni avec un dépôt de Na_2SO_4 seul, ni en l'absence de dépôt, conditions dans lesquelles l'alliage maintient une couche d'alumine externe *sur la totalité de sa surface*. Ainsi,

les modifications de microstructure de l'alumine qui précèdent l'oxydation interne sous certains dépôts mixtes, commentées ci-dessus, rendent une couche d'alumine apparemment intacte perméable non seulement au soufre mais également à l'azote.

D'autre part, il est communément admis que lorsque l'élément protecteur (ici l'aluminium) réagit avec un oxydant secondaire (ici l'azote) pour former des précipités internes, son flux vers la surface s'en trouve réduit, ce qui peut empêcher la formation de la couche d'oxyde externe [51]. Dans mes travaux de thèse sur la réaction d'alliages Fe-Cr avec le dioxyde de carbone, nous avons montré que la formation de carbures de chrome à elle seule n'empêchait pas la formation de chromine externe, et émis l'hypothèse que la présence de dioxyde de carbone devait modifier la microstructure de la chromine, de sorte que son caractère protecteur en soit diminué [73]. Des analyses de couches de chromine en MET et en SAT menées par la suite ont en partie confirmé cette hypothèse : la chromine formée sous CO_2 a une taille de grain beaucoup plus faible que celle formée sous air, et le carbone la traverse par diffusion intergranulaire [58, 74]. Les résultats présentés ici vont également dans ce sens : la nitruration est une conséquence d'une modification de microstructure de l'alumine, et non une cause ou un facteur aggravant de l'oxydation interne, puisque manifestement elle n'empêche ni ne retarde la repassivation.

B.1.3 Modélisation cinétique

B.1.3.1 Démarche

Dans la section B.1.2, nous avons indiqué que l'un des facteurs contribuant à la dégradation accélérée de certains alliages en présence de dépôts mixtes était la réaction de l'alumine thermique avec les oxydes basiques et les silicates fondus, qui accélère la consommation de l'aluminium. En guise d'illustration, la figure B.1.15 présente la profondeur de dissolution de la phase β et l'épaisseur d'alumine sur l'alliage Ni-19Co-15Cr-24Al-0.1Y au cours de la corrosion avec et sans dépôt de chaux. En présence de chaux, l'alumine est plus fine, mais la phase β riche en aluminium est dissoute plus rapidement. On s'intéresse ici à la modélisation de l'appauvrissement en l'aluminium dans l'alliage, afin de déterminer la concentration minimale requise pour maintenir la croissance de l'alumine externe, et d'être en mesure de prévoir la durée de vie de composants d'épaisseur finie.

La section B.1.3.2 rappelle les éléments de modélisation utiles en l'absence de dépôt dans le cadre des hypothèses de Wagner [75]. Ce formalisme est adapté aux cas de la réaction de l'alumine à l'état solide avec la chaux et de sa dissolution dans un silicate fondu dans les sections B.1.3.3 et B.1.3.4, respectivement. Enfin, la section B.1.3.5 présente des simulations réalisées avec des hypothèses plus réalistes concernant les propriétés thermodynamiques et de mobilité des alliages, et souligne l'importance des bases de données de mobilité dans les résultats que ce type de simulation peut fournir.

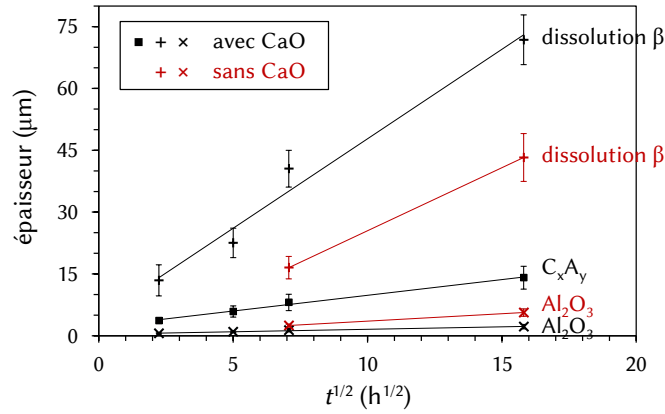


Figure B.1.15 – Évolution de la profondeur de dissolution de la phase β et de l'épaisseur des couches de produits de corrosion lors de l'exposition de l'alliage Ni-19Co-15Cr-24Al-0.1Y sous air sec à 1100 °C, avec et sans dépôt de CaO (un échantillon par durée).

B.1.3.2 Oxydation sans dépôt

En régime permanent, la croissance des couches d'oxydes protectrices est typiquement limitée par la diffusion dans l'oxyde, et procède avec une vitesse inversement proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde [42] :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X}, \quad (\text{B.1.7})$$

où X est l'épaisseur, t le temps et k_p la constante parabolique. L'intégration de l'équation (B.1.7) avec la condition $X(0) = 0$ fournit la loi parabolique simple :

$$X^2 = 2k_p t. \quad (\text{B.1.8})$$

Ces équations reposent sur un ensemble d'hypothèses ; parmi elles, la croissance de l'oxyde est contrôlée par la diffusion *depuis le début*, et la diffusivité dans l'oxyde ne varie pas dans le temps. En réalité, la nécessité d'une vitesse de réaction finie à $t = 0$ implique la présence d'une couche d'oxyde préexistante, dont la croissance n'est pas gouvernée par l'équation (B.1.7). Ceci et d'autres effets génèrent des lois cinétiques plus complexes [76]. Par ailleurs, aux températures d'intérêt, la croissance de l'alumine est typiquement limitée par la diffusion aux joints de grains de l'oxyde, et en conséquence, la variation de la taille de grain de l'oxyde dans l'espace et le temps entraîne une cinétique sous-parabolique [77, 78]. Néanmoins, les résultats obtenus à partir de la loi parabolique simple sont utiles d'un point de vue conceptuel en vertu de leur simplicité, et se montrent souvent pertinents en pratique.

Avec ces mêmes hypothèses, si l'on considère un alliage binaire MAl d'épaisseur infinie, avec un coefficient d'interdiffusion \tilde{D} indépendant de la composition, où croît une couche d'alumine, la fraction atomique d'aluminium à l'interface métal-oxyde, $x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}$, est constante et donnée par [75]

$$\frac{x_{\text{Al}}^0 - x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}}{1 - x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}} = F \left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}} \right), \quad (\text{B.1.9})$$

où x_{Al}^0 est la fraction initiale en aluminium, F est la fonction auxiliaire définie par $F(u) = \sqrt{\pi}u(1 - \operatorname{erf} u) \exp(u^2)$ et k_c est la constante parabolique de récession du métal, aussi appelée constante de corrosion. Cette dernière est définie par

$$x_c^2 = 2k_c t, \quad (\text{B.1.10})$$

où x_c est la profondeur de l'interface métal-oxyde par rapport à la surface initial du métal. Un bilan de matière permet de lier cette profondeur à l'épaisseur d'oxyde :

$$\frac{X}{V_{\text{ox}}} = \frac{x_c}{V_a}, \quad (\text{B.1.11})$$

et donne la relation suivante entre les constantes paraboliques,

$$k_c = \left(\frac{V_a}{V_{\text{ox}}} \right)^2 k_p, \quad (\text{B.1.12})$$

où V_a et V_{ox} sont les volumes molaires de l'alliage et de l'oxyde (par mol de métal : $V_{\text{ox}} = V_{\text{Al}_2\text{O}_3}/2$). Le profil de concentration dans l'alliage est donné par [75]

$$\frac{x_{\text{Al}}(x, t) - x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}}{x_{\text{Al}}^0 - x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}} = \frac{\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}} \right)}{1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}} \right)}, \quad (\text{B.1.13})$$

où x est la profondeur dans l'alliage par rapport à la surface initiale.

L'analyse de Wagner [75] montre que la croissance de la couche externe peut être maintenue si le flux d'aluminium dans l'alliage à l'interface avec l'oxyde égale le flux requis par la croissance de l'oxyde. Un flux maximum est atteint dans l'alliage lorsque la concentration interfaciale en aluminium est nulle. D'après l'équation (B.1.9), la condition de stabilité cinétique de l'oxyde est $x_{\text{Al}}^0 > x_{\text{Al}}^*$ avec

$$x_{\text{Al}}^* = F \left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}} \right) = F \left(\frac{V_a}{V_{\text{ox}}} \sqrt{\frac{k_p}{2\tilde{D}}} \right). \quad (\text{B.1.14})$$

B.1.3.3 Réaction de l'alumine à l'état solide

On s'intéresse ici à la croissance d'un empilement de couches d'alumine et d'aluminates de calcium C_xA_y , par réaction d'un alliage MAl avec un dépôt de chaux. Ce travail est décrit en détail dans la référence [26]. Le système d'étude est représenté sur la figure B.1.16.

B.1.3.3.1 Modélisation

Deux phénomènes contribuent à la croissance nette de l'alumine : (i) sa production par oxydation de l'aluminium de l'alliage,



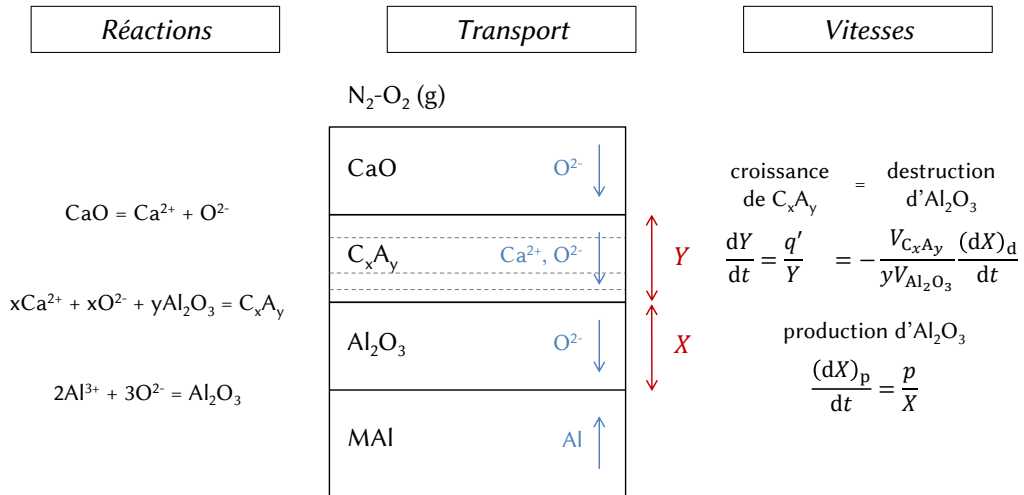


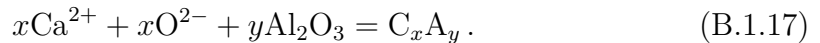
Figure B.1.16 – Réactions, processus de transport et vitesses associées à la croissance d'aluminates de calcium à partir de chaux et d'alumine thermique sur un alliage contenant de l'aluminium.

et (ii) sa destruction pour former C_xA_y . Nos résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) montrent qu'en absence de dépôt, l'alumine croît selon une cinétique parabolique [26]. On suppose que la vitesse d'oxydation dans une situation de production-destruction est inversement proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde, avec la même constante qu'en absence de dépôt. Il suit que la vitesse de production est

$$\frac{dX_p}{dt} = \frac{k_p}{X}, \quad (B.1.16)$$

où X est l'épaisseur d'alumine dans l'assemblage $Al_2O_3-C_xA_y$ et k_p est la constante mesurée en l'absence de dépôt.

La croissance de la couche d'aluminates est contrôlée par la diffusion de Ca^{2+} [79–82]; on décrit donc sa formation par la réaction suivante à l'interface Al_2O_3/C_xA_y :



L'oxygène et le calcium nécessaires pour cette réaction sont fournis par la décomposition de CaO. Dans le cas où un chromate de calcium liquide est formé sur les couches d'aluminates, on suppose que le chromate peut également se décomposer pour fournir l'oxygène et le calcium, sans que cette étape ne soit cinétiquement limitante. Il suit que la vitesse de croissance est de la forme

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k'_q}{Y}, \quad (B.1.18)$$

où Y est l'épaisseur de C_xA_y dans l'assemblage $Al_2O_3-C_xA_y$, et k'_q la constante associée. En considérant le bilan de masse de l'équation (B.1.17), la vitesse de destruction de l'alumine est

$$\frac{dX_d}{dt} = -\frac{yV_{ox}}{V_{CA}} \frac{dY}{dt}, \quad (B.1.19)$$

Tableau B.1.4 – Constantes paraboliques ($10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) de croissance de l’alumine dans des couches $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_x\text{A}_y$, obtenues avec différentes méthodes (cf. texte).

	Ni-19Co-15Cr-24Al-0.1Y	Ni-30Co-33Cr-12Al-0.1Y
Mesure directe	0.41	1.9
Équation (B.1.21)	2.7	3.7
Mesures ATG	4.5	6.9

où V_{CA} est le volume moyen des aluminates par mol d’aluminium.

La vitesse de croissance nette de l’alumine est obtenue en ajoutant les deux contributions, données par les équations (B.1.16) et (B.1.19). Après manipulation, on obtient

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} - \alpha \sqrt{\frac{k'_q}{2t}}, \quad (\text{B.1.20})$$

où $\alpha = \frac{V_{\text{ox}}}{V_{\text{CA}}}$. Cette équation admet pour solution :

$$\begin{cases} X^2 = 2k'_p t, \\ k'_p = \frac{1}{2} \left(2k_p + \alpha^2 k'_q - \alpha \sqrt{k'_q (4k_p + \alpha^2 k'_q)} \right). \end{cases} \quad (\text{B.1.21})$$

On note que la cinétique reste parabolique dans ce régime de croissance-destruction. Cela est dû au fait que la destruction de l’alumine suit une dépendance en temps parabolique (par intégration de l’équation (B.1.18)) — un résultat différent serait obtenu si l’on considérait par exemple une réaction de volatilisation, de dépendance linéaire.

B.1.3.3.2 Application : épaisseur de l’alumine

L’analyse est maintenant appliquée à la réaction des alliages Ni-19Co-15Cr-24Al-0.1Y et Ni-30Co-33Cr-12Al-0.1Y avec la chaux. Pour chaque alliage, k_p est déterminée à partir de données ATG obtenues sans dépôt, et k'_q à partir de mesures d’épaisseur de C_xA_y . Le ratio $\alpha = yV_{\text{ox}}/V_{\text{CA}}$ est calculé comme la moyenne des valeurs obtenues pour CA et CA_2 , qui constituent la plus grande partie de l’ensemble C_xA_y . Les valeurs de k'_p calculés avec l’équation (B.1.21) sont données dans le tableau B.1.4, avec les valeurs obtenues par mesure directe de l’épaisseur d’alumine dans les couches mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_x\text{A}_y$. Ces dernières sont du même ordre de grandeur mais significativement plus faibles que celles obtenues indirectement avec l’équation (B.1.21), surtout pour l’alliage riche en β .

La constante k'_p a également été déterminée à partir d’analyses ATG avec et sans dépôt [26]. Les valeurs obtenues de cette manière, incluses dans le tableau B.1.4, sont légèrement plus élevées que celles obtenues avec l’équation (B.1.21).

Les possibles raisons des écarts observés dans le tableau B.1.4 sont discutées dans la référence [26]. Brièvement :

- Pour un alliage donné, les différences entre les valeurs de k'_p obtenues avec les trois méthodes vont au delà de l’incertitude expérimentale, et reflètent

nécessairement l'incomplète satisfaction de certaines hypothèses. La source d'erreur la plus probable est que la réaction avec la chaux modifie la micro-structure de l'alumine, entraînant un changement de sa vitesse de production, comparé à une croissance sans dépôt.

- Des différences significatives existent également entre les valeurs de k'_p obtenues pour les deux alliages, qui ne sont pas prévues par notre modèle. Une source d'erreur est liée au fait que dans l'alliage riche en γ , l'oxygène et le calcium viennent de la décomposition du chromate liquide. Il est possible que le transport dans le liquide ne soit pas suffisamment rapide pour alimenter la croissance de l'aluminate, ce qui réduirait la consommation de l'alumine.

Éclaircir ces mécanismes réactionnels demanderait un examen plus poussé des produits de réaction. Néanmoins, l'analyse fournit une évaluation approximative de l'effet de la réaction de l'alumine avec la chaux sur la vitesse de consommation de l'aluminium, ainsi qu'un cadre applicable à d'autres réactions à l'état solide. En substance, lorsque l'alumine réagit pour former un aluminate, son épaisseur est réduite, ainsi que son efficacité comme barrière de diffusion : la vitesse d'oxydation k_p/X augmente. Cette vitesse peut être exprimée comme $dX_p/dt = k_p/\sqrt{2k'_p t}$, et puisque $k'_p < k_p$, elle est en effet plus élevée que celle obtenue sans dépôt, $k_p/\sqrt{2k_p t}$.

B.1.3.3.3 Concentration critique d'aluminium

On considère maintenant l'effet de la réaction avec la chaux sur la capacité d'un alliage de maintenir une couche d'alumine externe, en adaptant le critère de Wagner donné dans la section B.1.3.2, équation (B.1.14). Lorsque l'alumine réagit pour former des aluminates, le bilan de matière de l'équation (B.1.11) devient

$$\frac{X}{V_{\text{ox}}} + \frac{Y}{V_{\text{CA}}} = \frac{x_c}{V_a}. \quad (\text{B.1.22})$$

En utilisant les équations (B.1.18) et (B.1.21), on peut substituer Y et montrer que l'équation (B.1.22) est de la même forme que l'équation (B.1.11). Il suit que la profondeur de corrosion x_c suit toujours une loi parabolique, avec

$$k_c = \left(\frac{V_a}{V_{\text{ox}}} \right)^2 \frac{k_p^2}{k'_p}, \quad (\text{B.1.23})$$

et on obtient finalement

$$x_{\text{Al}}^* = F \left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}} \right) = F \left(\frac{V_a}{V_{\text{ox}}} \sqrt{\frac{k_p^2/k'_p}{2\tilde{D}}} \right). \quad (\text{B.1.24})$$

Ainsi, prendre en compte la réaction avec la chaux revient à remplacer la constante d'oxydation k_p par le ratio k_p^2/k'_p dans le calcul de la concentration critique x_{Al}^* . Ce résultat est à nouveau dû au fait que la consommation de l'alumine suit une dépendance en temps parabolique.

Cette analyse est maintenant utilisée pour étudier l'effet de la température sur la formation d'une couche d'alumine externe. Les paramètres nécessaires au calcul

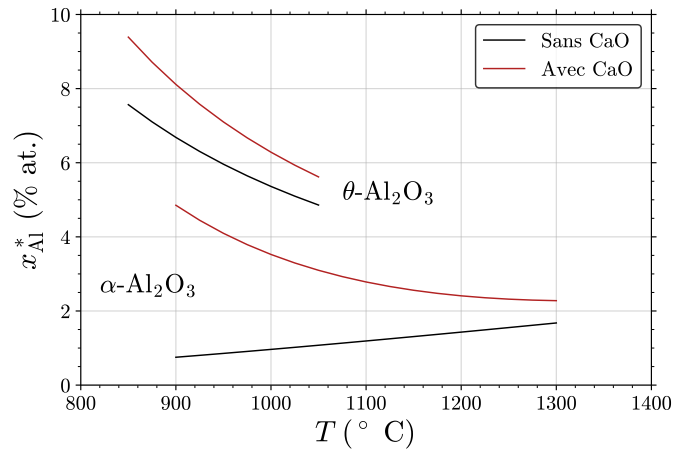


Figure B.1.17 – Fraction atomique d’aluminium minimale pour maintenir la croissance externe de l’alumine avec et sans réaction avec la chaux, en fonction de la température. Calculs effectués avec les équations (B.1.14) et (B.1.24) et les paramètres donnés dans le texte.

de x_{Al}^* avec et sans dépôt ont été calculés à l’aide de données disponibles dans la littérature. Les approximations faites et les valeurs retenues sont détaillées dans la référence [26]. On note simplement ici que le calcul est fait en considérant l’un ou l’autre des deux polymorphes de l’alumine, α et θ . En effet, si à 1100 °C la forme transitoire θ est rapidement remplacée par la forme stable α (cf. figure B.1.11), à des températures plus basses, elle persiste sur des durées plus importantes [45, 46] : sur nos alliages, après 50 h de réaction à 900 °C, la transition n’est que partielle et la forme θ est toujours présente sur une fraction significative de la surface [26]. Les énergies d’activation retenues sont 350 et 231 kJ/mol pour la croissance d’ α et de θ , respectivement [46], 200 kJ/mol pour celle des aluminates [79, 81], et 288 kJ/mol pour le coefficient d’interdiffusion [83]¹¹.

Les concentrations critiques x_{Al}^* calculées avec et sans dépôt (équations (B.1.24) et (B.1.14), respectivement) sont tracées sur la figure B.1.17. Lorsque l’on considère l’alumine α à 1100 °C, la réaction avec la chaux mène à une augmentation modeste de x_{Al}^* , qui passe de 1.2 à 2.8 % at. Lorsque la température baisse, l’écart entre les deux valeurs de x_{Al}^* augmente. Cette tendance s’explique par les valeurs relatives des énergies d’activation de k_p , k_q et \tilde{D} , et le rôle de ces variables dans le bilan de masse représenté par les équations (B.1.24) et (B.1.14) : k_p diminue plus vite que \tilde{D} (ce qui favorise la diffusion de l’aluminium : x_{Al}^* sans dépôt baisse), mais k_q diminue moins vite que \tilde{D} (ce qui amplifie l’effet de la consommation de l’alumine : x_{Al}^* avec dépôt augmente).

Comme mentionné ci-dessus, à plus basse température, il convient de considérer l’alumine θ et non plus α . À température donnée, θ croît beaucoup plus vite qu’ α : la concentration minimale x_{Al}^* est donc plus élevée. Par ailleurs, l’énergie d’activation de la constante de croissance de θ (231 kJ/mol) est plus faible que celle de \tilde{D} (288

¹¹Spécifiquement, nous avons utilisé le coefficient diagonal $\tilde{D}_{Al,Al}^{Ni}$ dans la phase γ du système NiCrAl, moyenné sur la plage de composition d’intérêt, en remplaçant Co par Ni.

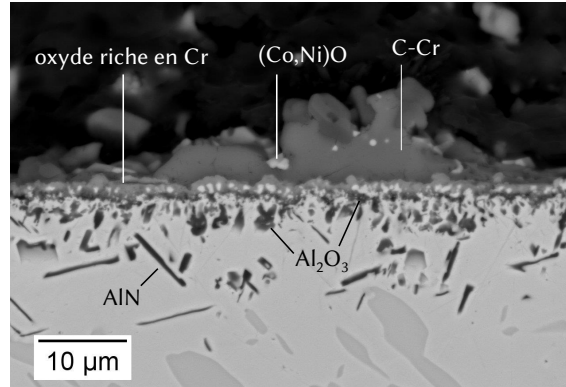


Figure B.1.18 – Morphologie de réaction observée sur l’alliage Ni–30Co–27Cr–12Al–0.1Y après 50 h d’exposition à un dépôt Al_2O_3 –40CaO sous air sec à 900 °C.

kJ/mol) et légèrement supérieure à celle des aluminates (200 kJ/mol). Il suit qu’une baisse de température est défavorable du point de vue de l’oxydation sélective à la fois avec et sans dépôt (x_{Al}^* augmente dans les deux cas). La valeur de x_{Al}^* calculée à 900 °C avec l’alumine θ en présence de dépôt est de 8.1 % at., bien supérieure à celle obtenue à 1100 °C avec l’alumine α , 2.8 % at.

Les incertitudes associées aux énergies d’activation ainsi que les simplifications effectuées dans le calcul de x_{Al}^* sont telles que les valeurs obtenues doivent être considérées comme des estimations approximatives. Néanmoins, les tendances indiquent que la réaction avec la chaux est plus sévère en terme de consommation d’aluminium, relativement à sa disponibilité à l’interface métal-oxyde, lorsque la température baisse. Cela est principalement dû à la persistance de l’alumine θ , et dans une moindre mesure, à la vitesse relativement plus élevée de consommation de l’alumine par formation d’aluminate.

Pour éprouver cette analyse, nous avons exposé l’alliage Ni–30Co–27Cr–12Al–0.1Y à l’air, avec et sans dépôt de Al_2O_3 –40CaO, à 900 et 1100 °C. Sans dépôt, l’alliage forme une couche d’alumine externe aux deux températures, comme attendu. Avec dépôt, il forme une couche d’alumine et d’aluminates à 1100 °C (cf. figure B.1.6), mais est sujet à l’oxydation interne à 900 °C (figure B.1.18). Les calculs représentés en figure B.1.17 ne sont pas validés quantitativement puisque la teneur en aluminium de l’alliage est supérieure à x_{Al}^* même à 900 °C avec dépôt (12 % at. contre 8.1 % at.), mais néanmoins, la tendance attendue est bien vérifiée.

B.1.3.4 Dissolution de l’alumine dans un silicate liquide

Les conséquences de la dissolution de l’alumine dans un silicate de sodium liquide (N-S) sont évaluées en modélisant sa cinétique de croissance, d’une manière analogue à celle adoptée ci-dessus pour la réaction avec la chaux. La principale différence est que dans le cas de la dissolution à l’état liquide, la vitesse de destruction de l’alumine n’est pas déduite de celle de l’épaississement d’une couche d’aluminate, mais de la solubilité et de la diffusivité de l’aluminium dans le liquide. Le problème est illustré sur la figure B.1.19. Ce travail est décrit en détail dans la référence [84].

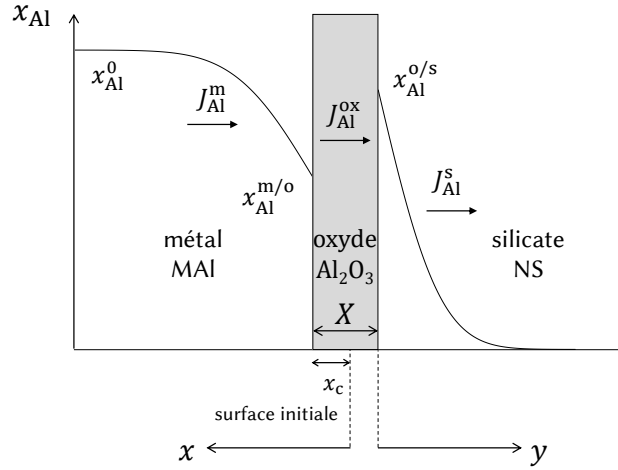


Figure B.1.19 – Illustration des profils de concentration en aluminium développés dans un système où une couche d'alumine est formée par oxydation d'un alliage et consommée par dissolution dans un silicate liquide.

B.1.3.4.1 Modélisation

La vitesse de dissolution de l'alumine est liée au flux d'aluminium entrant dans le silicate, $J^s|_{y=0}$, via

$$\frac{dX_d}{dt} = -V_{\text{ox}} J^s|_{y=0} \quad (\text{B.1.25})$$

(y désigne la distance dans le silicate à partir de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N-S}$, cf. figure B.1.19). Ce flux est calculé en résolvant l'équation de la diffusion dans le silicate. En supposant que le volume molaire du silicate, V_s , et le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le silicate, D_{Al}^s , sont indépendants de sa composition, l'équation de la diffusion est

$$\frac{\partial x_{\text{Al}}^s}{\partial t} = D_{\text{Al}}^s \frac{\partial^2 x_{\text{Al}}^s}{\partial y^2}, \quad (\text{B.1.26})$$

où x_{Al}^s est la fraction molaire en aluminium dans le silicate. En régime permanent, la valeur de x_{Al}^s à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N-S}$, $x_{\text{Al}}^{o/s}$, est constante et égale à la solubilité de l'aluminium dans le silicate. L'équation (B.1.26) admet alors une solution analytique et on peut montrer qu'à cette interface [85],

$$J^s|_{y=0} = -\frac{D_{\text{Al}}^s}{V_s} \left. \frac{\partial x_{\text{Al}}^s}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (\text{B.1.27})$$

$$= \frac{D_{\text{Al}}^s}{V_s} \frac{x_{\text{Al}}^{o/s}}{\sqrt{\pi D_{\text{Al}}^s t}}. \quad (\text{B.1.28})$$

Cette expression est introduite dans l'équation (B.1.25) pour donner

$$\frac{dX_d}{dt} = -\frac{V_{\text{ox}}}{V_s} x_{\text{Al}}^{o/s} \sqrt{\frac{D_{\text{Al}}^s}{\pi t}}. \quad (\text{B.1.29})$$

La vitesse de croissance nette de l'alumine est obtenue en ajoutant la vitesse de production, équation (B.1.7), et la vitesse de dissolution, équation (B.1.29) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} - \frac{k_d}{\sqrt{t}}, \quad (\text{B.1.30})$$

où la constante de dissolution k_d est

$$k_d = \frac{V_{\text{ox}}}{V_s} x_{\text{Al}}^{\text{o/s}} \sqrt{\frac{D_{\text{Al}}^s}{\pi}}. \quad (\text{B.1.31})$$

L'équation (B.1.30) est analogue à celle obtenue pour la réaction de l'alumine avec CaO, équation (B.1.20). Elle est résolue pour obtenir la loi de croissance :

$$\begin{cases} X^2 = 2k'_p t, \\ k'_p = k_d^2 + k_p - k_d \sqrt{k_d^2 + 2k_p}. \end{cases} \quad (\text{B.1.32})$$

Dans le cas de la dissolution, le bilan de matière de l'équation (B.1.11) devient

$$\frac{X}{V_{\text{ox}}} + n_{\text{Al}}^s = \frac{x_c}{V_a}, \quad (\text{B.1.33})$$

où n_{Al}^s est la quantité d'aluminium dans le silicate par unité de surface, c'est-à-dire, le flux d'aluminium dans le silicate accumulé au cours du temps. On peut montrer que cette quantité s'exprime comme

$$n_{\text{Al}}^s = \int_0^t J^s|_{y=0} dt = 2 \frac{x_{\text{Al}}^{\text{o/s}}}{V_s} \sqrt{\frac{D_{\text{Al}}^s t}{\pi}}. \quad (\text{B.1.34})$$

Après manipulation, on obtient finalement

$$k_c = \left(\frac{V_a}{V_{\text{ox}}} \right)^2 \frac{k_p^2}{k'_p}. \quad (\text{B.1.35})$$

Ainsi, passer de la croissance seule, équation (B.1.12), à la croissance-dissolution, équation (B.1.35), revient à remplacer k_p par k_p^2/k'_p lorsque l'on évalue la consommation d'aluminium. Ce résultat est le même que celui obtenu pour la réaction avec la chaux, ce qui à nouveau s'explique par le fait que la destruction de l'alumine est limitée par une étape de diffusion, et suit une cinétique parabolique.

B.1.3.4.2 Application

Les hypothèses et données retenues pour évaluer la constante de dissolution k_d sont détaillées dans la référence [84]. On note ici que la solubilité et la diffusivité de l'aluminium dans le silicate ont été obtenues à l'aide d'un essai de dissolution dédié : nous avons traité de la poudre de $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ dans un creuset d'alumine sous air à 1100 °C, et mesuré le profil de concentration d'aluminium résultant de la dissolution du creuset (figure B.1.20). Les valeurs de $x_{\text{Al}}^{\text{o/s}}$ et D_{Al}^s ont ensuite été déterminées

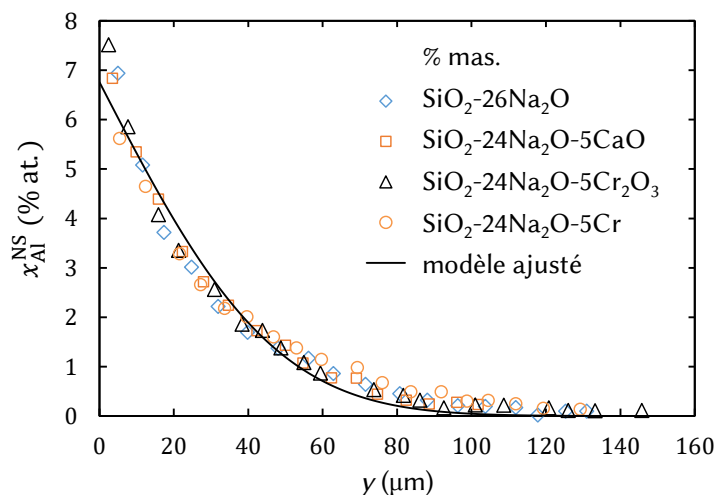


Figure B.1.20 – Profils de concentration en aluminium mesurés par MEB-EDS issus de la dissolution de creusets en alumine dans des mélanges de silicates, après 4 h à 1100 °C. La ligne continue représente la solution de l'équation de la diffusion dans le silicate, équation (B.1.26), ajustée aux données expérimentales (valeurs ajustées : $x_{\text{Al}}^{\text{o/s}} = 6.8$ % at. et $D_{\text{Al}}^{\text{s}} = 4.8 \times 10^{-14}$ m²/s).

en ajustant la solution de l'équation (B.1.26) au profil expérimental par la méthode des moindres carrés.

Comme noté dans la section B.1.2, en présence de silicate de sodium, les alliages riches en β restent passivés, tandis que certains alliages riches en γ subissent une oxydation interne. Notre analyse de la cinétique de croissance-dissolution est d'abord éprouvée dans une situation de croissance externe de l'alumine; les effets de la composition de l'alliage sur la rupture de l'alumine sont examinés par la suite.

Croissance externe de l'alumine

On considère le cas de l'alliage monophasé γ Ni-28Co-19Cr-11Al-0.1Y, qui forme une couche d'alumine externe en présence du silicate fondu (figure B.1.21a). La constante d'oxydation k_p déterminée à partir d'un essai sans dépôt est utilisée avec l'équation (B.1.32) pour calculer k_p' puis l'épaisseur d'alumine dans le régime de croissance-dissolution. Cette valeur calculée, 1 μm , est en très bon accord avec l'épaisseur moyenne mesurée après essai sous $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$, 0.8 ± 0.1 μm .

L'analyse est évaluée plus avant en considérant l'effet de la dissolution de l'alumine sur le profil de concentration en aluminium dans l'alliage, à l'aide de l'analyse de Wagner. Cette dernière est conçue pour un alliage pseudo-binaire, et utilise donc un coefficient d'interdiffusion unique¹²; or, nos alliages sont quaternaires¹³, et sont caractérisés par une matrice de diffusivité à 9 termes indépendants. Nous reviendrons sur cet aspect par la suite (section B.1.3.5). À ce stade, un coefficient équivalent \tilde{D} est obtenu à partir de profils mesurés après oxydation sans dépôt du même alliage.

¹²Voir annexe II, page 187.

¹³L'yttrium est présent en quantité si faible qu'il peut être négligé du point de vue de la diffusion.

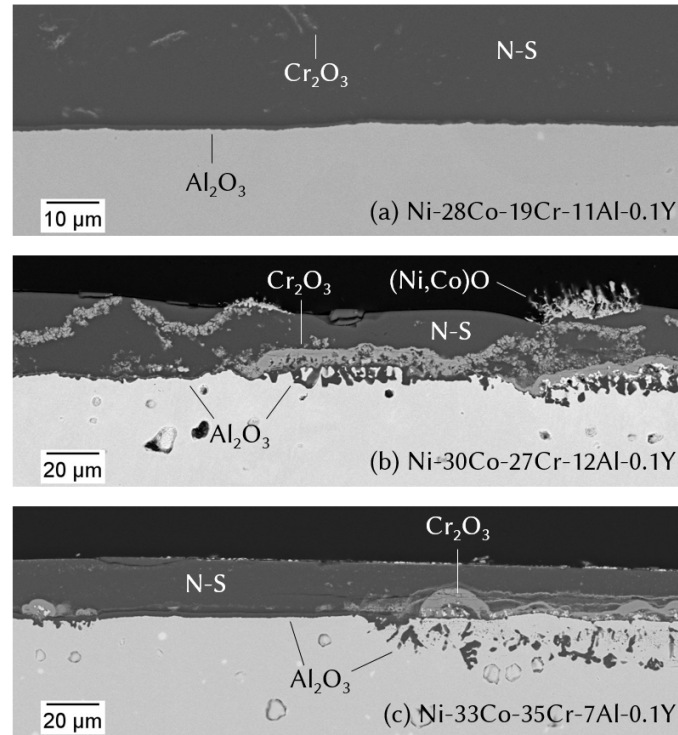


Figure B.1.21 – Morphologies de réaction observées après 50 h d'exposition à $\text{SiO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{SO}_4$ sous $\text{CO}_2\text{-}20\text{H}_2\text{O-}1.6\text{O}_2$ à $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Pour des valeurs de x_{Al}^0 et k_p données, $x_{\text{Al}}(x, t)$ dépend seulement de \tilde{D} . Ce paramètre est donc obtenu en ajustant l'équation (B.1.13) aux profils d'appauvrissement mesurés après oxydation sans dépôt, par une méthode des moindres carrés. Le profil ajusté est montré sur la figure B.1.22, avec les profils expérimentaux. La valeur obtenue, $\tilde{D} = 1.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, est ensuite utilisée avec les valeurs de k_p et de k'_p obtenues précédemment pour calculer k_c , $x_{\text{Al}}^{m/o}$ et finalement $x_{\text{Al}}(x, t)$ dans le régime de croissance-dissolution, à l'aide des équations (B.1.9), (B.1.35) et (B.1.13). Le profil calculé de la sorte est tracé en rouge sur la figure B.1.22, avec les profils mesurés après essai sous $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$. L'accord est excellent, ce qui suggère que le bilan de matière sous-tendant l'analyse des cinétiques de croissance-dissolution est correct, et qu'utiliser un coefficient d'interdiffusion équivalent constant dans l'alliage est une approximation acceptable dans ce cas.

Déstabilisation de l'alumine

L'analyse est maintenant utilisée pour étudier plus avant le rôle de la composition de l'alliage dans la déstabilisation de l'alumine. On considère d'abord le cas de l'alliage monophasé γ Ni-33Co-35Cr-7Al-0.1Y, qui subit une oxydation interne localisée en présence de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (figure B.1.21c). Des valeurs de k_p et de k'_p ont été déterminées avec la même procédure que celle employée précédemment. Dans le cas de l'alliage Ni-33Co-35Cr-7Al-0.1Y, cependant, là où une couche d'alumine externe est toujours présente, son épaisseur présente de fortes variations locales, d'environ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ à des valeurs aussi élevées que celles mesurées en l'absence de

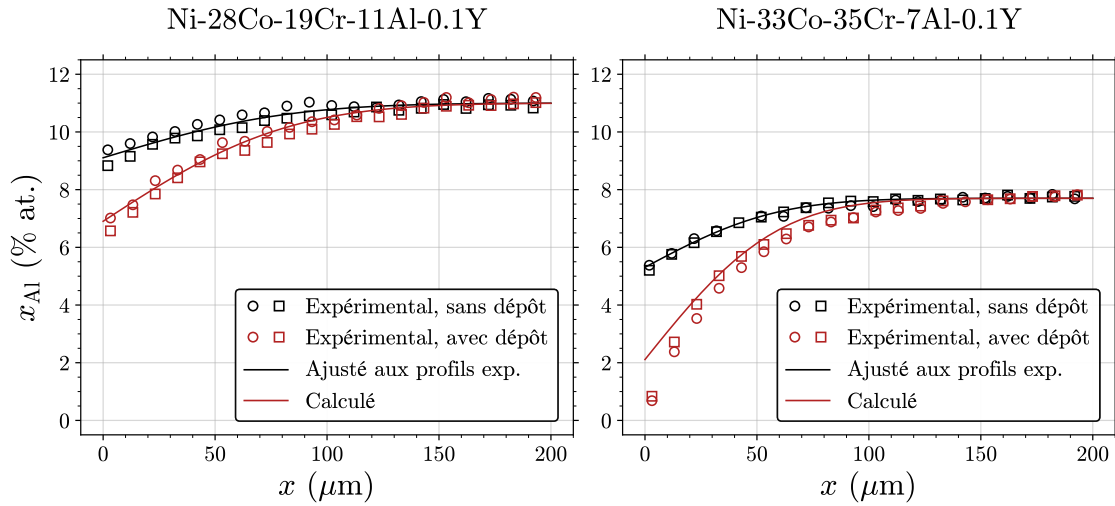


Figure B.1.22 – Profils de concentration en aluminium mesurés par microsonde dans des alliages monophasés γ après 50 h d’exposition avec et sans dépôt de $\text{SiO}_2\text{--}10\text{Na}_2\text{SO}_4$, sous $\text{CO}_2\text{--}20\text{H}_2\text{O--}1.6\text{O}_2$ à 1100 °C (symboles). Les lignes noires ont été obtenues avec l’équation (B.1.13) en ajustant \tilde{D} sur les profils sans dépôt. Les valeurs de \tilde{D} ajustées ont été utilisées pour calculer les profils dans le régime de croissance-dissolution, tracés en rouge (cf. texte pour détails).

dépôt, environ 2 μm ; une épaisseur moyenne n’a pas de sens dans ces conditions. Ces variations indiquent déjà que la réaction de l’alliage avec le dépôt n’a pas suivi de manière uniforme le modèle considéré ici, un point sur lequel nous revenons par la suite.

L’ajustement de l’équation (B.1.13) sur les profils obtenus après oxydation de cet alliage sans dépôt donne $\tilde{D} = 5.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur est utilisée avec les valeurs de k_p et k'_p pour calculer un profil d’appauvrissement dans le régime de croissance-dissolution. Comme le montre la figure B.1.22, la forme du profil calculé ne correspond pas tout à fait à celle des profils expérimentaux. Cet écart vient vraisemblablement de l’utilisation d’un coefficient d’interdiffusion constant, une approximation non adaptée pour une plage de composition si large — l’écart entre x_{Al}^0 et $x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}$ est d’environ 7 % at., contre 4 % at. dans le cas de Ni-28Co-19Cr-11Al-0.1Y.

La valeur de \tilde{D} obtenue pour Ni-33Co-35Cr-7Al-0.1Y est environ la moitié de celle obtenue pour Ni-28Co-19Cr-11Al-0.1Y (5.9×10^{-15} contre $1.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$). Cette différence est significative, et s’ajoute à une teneur en aluminium plus faible de 4 % at. Ces deux facteurs contribuent à produire une valeur de $x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}$ plus basse dans l’alliage Ni-33Co-35Cr-7Al-0.1Y, au point que $x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}$ est proche de 0 dans les zones où une couche d’alumine externe est encore présente (figure B.1.22b). Dans une telle situation, des fluctuations locales dans les phénomènes de corrosion (causées par un défaut de surface par exemple), inévitables en pratique, sont susceptibles de causer la rupture de l’alumine.

Cependant, notre analyse ne parvient pas à expliquer l’ensemble de nos résultats expérimentaux. En effet, l’alliage Ni-30Co-27Cr-12Al-0.1Y présente également une oxydation interne localisée lorsqu’il est exposé à un dépôt de $\text{SiO}_2\text{--}\text{Na}_2\text{SO}_4$, malgré

une teneur initiale en aluminium plus élevée que celle de l’alliage Ni–28Co–19Cr–11Al–0.1Y, qui lui forme de l’alumine externe. La baisse de \tilde{D} due à une teneur en chrome plus importante n’est pas suffisante pour expliquer l’oxydation interne dans ce cas. Nous avons cherché à savoir si la teneur en chrome dans l’alliage pouvait, via la formation de chromine et sa dissolution dans le silicate, affecter les propriétés de ce dernier, comme sa diffusivité. La dissolution de la chromine dans le silicate de sodium est un phénomène complexe impliquant de multiples réactions, qui dépend notamment de la p_{O_2} en raison des multiples degrés d’oxydation accessibles au chrome — Cr(III) coexiste avec Cr(VI) à forte p_{O_2} , et avec Cr(II) à faible p_{O_2} [86]. Sans effectuer une étude exhaustive, nous avons évalué l’effet de la présence de chrome dans le silicate sur la dissolution de l’alumine en chauffant des mélanges Cr–Na₂Si₃O₇ et Cr₂O₃–Na₂Si₃O₇ dans des creusets en alumine à 1100 °C sous air. Un mélange CaO–Na₂Si₃O₇ a été inclus dans l’essai pour évaluer l’effet de la chaux, souvent présente dans les dépôts silicatés. Les profils d’aluminium mesurés après traitement thermique sont inclus dans la figure B.1.20 : la composition du silicate n’a eu aucun effet mesurable sur la dissolution de l’alumine.

Dès lors, notre analyse ne prévoit pas de rupture de l’alumine dans l’alliage Ni–30Co–27Cr–12Al–0.1Y. Par ailleurs, dans les zones où l’alliage forme une couche d’alumine externe, la concentration en aluminium à l’interface métal-oxyde, $x_{Al}^{m/o}$, est de 6–8 % at. — l’alumine est loin de l’instabilité. Cette observation en elle-même indique que la rupture locale de l’alumine dans cet alliage ne peut pas être comprise sur la base de la diffusion en régime permanent dans l’alliage et dans le silicate. Il est probable que la teneur élevée en chrome affecte la réactivité de l’alliage lors du régime transitoire, d’une façon qui change les conditions du phénomène de croissance-dissolution.

B.1.3.5 Rôle des données de mobilité

Dans la section précédente, des profils d’appauvrissement en aluminium sous une couche d’alumine externe sont simulés à l’aide de l’analyse de Wagner [75], en considérant l’alliage comme un système binaire, dont les propriétés de diffusion sont décrites par un coefficient d’interdiffusion unique, indépendant de la composition. Cette approche a un intérêt certain : elle est analytique, et expose donc clairement le rôle des paramètres impliqués, ce qui est utile à la compréhension du problème. Cependant, elle n’est pas adaptée pour représenter de manière quantitative l’interdiffusion dans les alliages d’intérêt, comme le suggère l’écart entre les profils simulés et expérimentaux dans l’alliage Ni–33Co–35Cr–7Al–0.1Y (cf. figure B.1.22).

Nous avons travaillé à une modélisation plus fine des changements de composition dans l’alliage, à l’aide de modèles adaptés aux systèmes multicomposants, en collaboration avec Greta Lindwall de KTH (Stockholm, Suède). Ce travail est détaillé dans la référence [87]. On en résume ici les bases et les principaux résultats.

B.1.3.5.1 Modèle de diffusion

Les simulations ont été réalisées en une dimension avec le module DICTRA de Thermo-Calc [16]. La manière dont l’interdiffusion est traitée dans ce logiciel est

décrite dans la référence [88]. Les liens entre les différents types de flux et de coefficients de diffusion (traceur, intrinsèque, interdiffusion) sont également rappelés dans l'annexe II, page 183. On note ici que la dépendance en température du coefficient de traceur d'un élément B est décrite par une loi d'Arrhénus :

$$D_B^* = D_B^0 \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right), \quad (\text{B.1.36})$$

et la dépendance en composition du facteur préexponentiel D_B^0 et de l'énergie d'activation Q_B est modélisée à l'aide d'une expansion de Redlich-Kister :

$$\begin{aligned} \phi_B = & \sum_{i=1}^n x_i \phi_B^i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \left[\sum_{r=0}^m {}^r \phi_B^{i,j} (x_i - x_j)^r \right] \\ & + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k \phi_B^{i,j,k}, \end{aligned} \quad (\text{B.1.37})$$

où ϕ_B est $\ln(D_B^0)$ ou Q_B , ϕ_B^i est la valeur de ϕ_B dans le membre terminal i , et les ${}^r \phi_B^{i,j}$ et $\phi_B^{i,j,k}$ sont des termes d'interaction binaires et ternaires. Les termes ϕ_B^i , ${}^r \phi_B^{i,j}$ et $\phi_B^{i,j,k}$ sont appelés paramètres de mobilité ; ce sont les quantités stockées dans les bases de données de mobilité de type Calphad [89,90]. En pratique, ils sont optimisés à partir de données d'interdiffusion ou de diffusion de traceur.

Les dépendances en température et en composition des potentiels chimiques sont obtenues en interrogeant une base de données thermodynamique, qui rassemble les modèles d'enthalpie libre de chaque phase, selon un formalisme analogue.

B.1.3.5.2 Bases de données et conditions de simulation

Les simulations ont été réalisées à l'aide des bases de données de Thermo-Calc pour alliages à base de nickel TCNI8 [91] et MOBNI4 [92], et de bases de données développées au *National Institute of Standards and Technology* (NIST, États-Unis), qu'on nommera NISTCoNi et NISTCoNi-mob. Ces dernières sont des extensions des bases thermodynamique [25] et de mobilité [93] pour alliages à base de nickel du NIST, et sont conçues pour des alliages à base de cobalt et avec des teneurs importantes en nickel et cobalt, tels que les alliages NiCoCrAlY dont il est objet ici. Une base de données thermodynamique optimisée pour les compositions NiCoCrAl que nous avons contribué à développer, CRALDAD [36,94], a aussi été employée.

Note : dès lors qu'elle intègre des données d'interdiffusion (c'est le cas en général), une base de mobilité est construite à l'aide d'une base thermodynamique. Les coefficients d'interdiffusion calculés avec la base de mobilité ne sont alors valables que si elle est combinée avec la base thermodynamique associée lors de son développement — autrement dit, les bases fonctionnent par paires et il convient de ne pas les mélanger. Dans notre travail, nous avons croisé les bases Thermo-Calc avec celles du NIST. Ces croisements sont inconvenants mais néanmoins très utiles, en ce qu'ils permettent de distinguer le rôle de chacune des deux bases.

Pour simuler les changements de composition dans l'alliage induits par la croissance d'une couche d'alumine externe, un flux d'aluminium est imposé comme condition aux limites à la surface du domaine de simulation. Ce flux, J^{ox} , est lié à la vitesse de production d'oxyde par :

$$J^{\text{ox}} = \frac{1}{V_{\text{ox}}} \frac{k_p}{X}. \quad (\text{B.1.38})$$

L'épaisseur d'oxyde X est évaluée à l'aide des expressions obtenues plus haut avec et sans silicate, équations (B.1.32) et (B.1.8), respectivement. Les flux des autres éléments sont nuls.

B.1.3.5.3 Résultats

Les profils de concentration en aluminium simulés dans les alliages Ni-33Co-35Cr-7Al et Ni-28Co-19Cr-11Al sont comparés avec des profils mesurés par microsonde après réaction de ces alliages avec et sans dépôt de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ dans la figure B.1.23. L'appauvrissement en aluminium peut être décrit par la forme des profils, et par la différence entre les fractions atomiques à cœur et à l'interface métal-oxyde : $\Delta x_{\text{Al}} = |x_{\text{Al}}^0 - x_{\text{Al}}^{\text{m/o}}|$. Les valeurs de Δx_{Al} sont plus élevées dans le régime de croissance-dissolution que dans le régime d'oxydation seule, comme nous l'avons vu auparavant. Incidemment, cela nous offre l'opportunité de comparer les bases de données dans plusieurs plages de concentration.

Dans le cas des deux alliages dans les deux régimes, les simulations effectuées avec la combinaison TCNI8-MOBNI4 sous-estiment de manière significative Δx_{Al} , par rapport aux résultats expérimentaux. L'appauvrissement s'étend à des profondeurs plus importantes, avec des pentes plus faibles. Au contraire, les simulations NISTCoNi-NISTCoNi-mob sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations avec des bases de données croisées montrent que le résultat est surtout déterminé par la base de mobilité, tandis que la base thermodynamique a une influence tout à fait secondaire.

L'amplitude de l'appauvrissement en aluminium, Δx_{Al} , résulte d'un équilibre entre le flux sortant, imposé par la croissance de l'oxyde, et le flux qui peut être fourni par l'alliage à sa surface. Le flux d'aluminium dans l'alliage est composé des produits $\tilde{D}_{\text{Al}j}^{\text{Ni}} \partial C_j / \partial z$, avec $j = \text{Al}$ (terme diagonal), Co et Cr (termes croisés). La raison première de l'évolution du système est l'oxydation, qui produit un gradient de concentration d'aluminium en proche surface. Une valeur de Δx_{Al} sous-estimée, et un profil trop allongé, suggèrent que $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ni}}$ est trop élevé. Par ailleurs, la faible influence de la base thermodynamique suggère que la source de cette surestimation provient de la base de mobilité ; en l'occurrence, que la mobilité de l'aluminium est surestimée dans la base MOBNI4.

La figure B.1.24 montre les coefficients de diffusion de traceur dans la phase γ pour les deux alliages d'intérêt, à la composition nominale et à la composition mesurée à l'interface métal-oxyde après réaction sous $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$. Comme attendu, D_{Al}^* est significativement plus élevée lorsqu'il est calculé avec MOBNI4, comparé à NISTCoNi-mob : le ratio est d'environ 10 pour Ni-33Co-35Cr-7Al, et environ 3 pour Ni-28Co-19Cr-11Al.

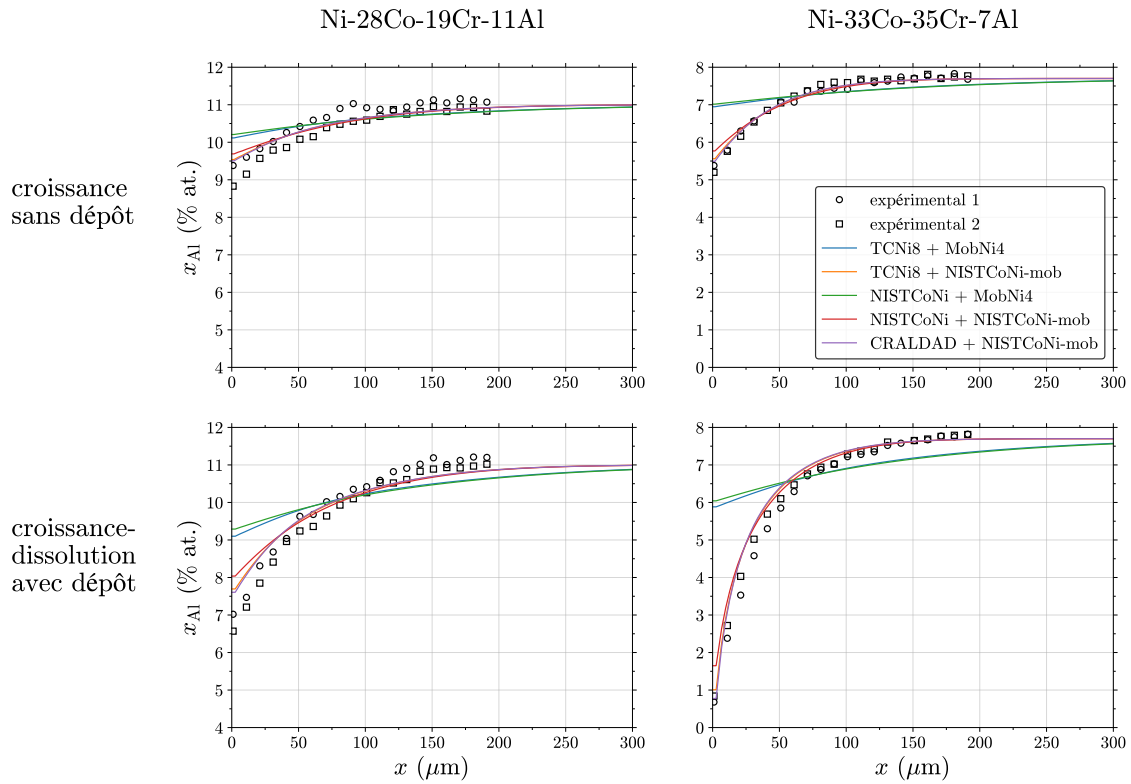


Figure B.1.23 – Profils de concentrations en aluminium dans les régimes de croissance seule et de croissance-dissolution simulés avec DICTRA et les bases de données indiquées, et mesurés par microsonde après réaction sous air, avec et sans dépôt de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$, 50 h à 1100 °C.

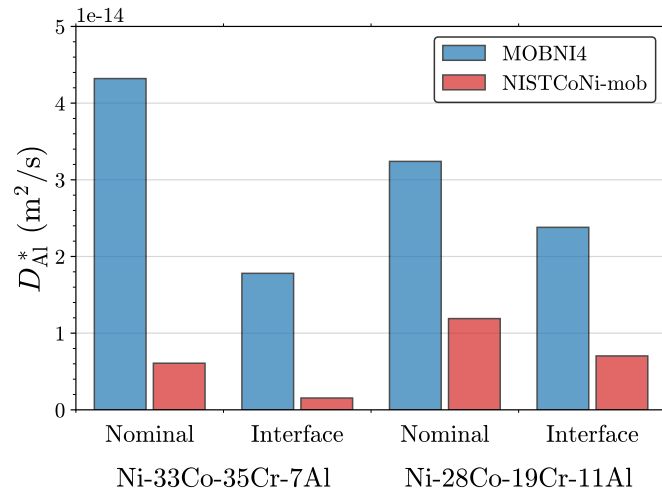


Figure B.1.24 – Coefficients de diffusion de traceur de l'aluminium dans les alliages d'intérêt à 1100 °C, d'après les bases de données MOBNI4 et NISTCoNi-mob. Les valeurs sont données à la composition nominale et la composition mesurée à l'interface métal-oxyde après réaction sous $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (Ni-36Co-39Cr-1Al pour l'alliage Ni-33Co-35Cr-7Al-0.1Y, et Ni-30Co-22Cr-7Al pour l'alliage Ni-28Co-19Cr-11Al-0.1Y)

La différence entre les deux bases de mobilité peut être expliquée en examinant la dépendance en composition de D_{Al}^* dans les systèmes binaires, et en particulier, en observant les valeurs dans les membres terminaux. Cet examen montre que dans MOBNI4, D_{Al}^* dans le cobalt pur, noté $D_{\text{Al}^*}^{\text{Co}}$, est égal à $D_{\text{Al}^*}^{\text{Ni}}$. Dans la base NISTCoNi-mob (et en réalité), $D_{\text{Al}^*}^{\text{Co}}$ est plus faible que $D_{\text{Al}^*}^{\text{Ni}}$ (environ 2.5 fois plus faible à 1100 °C). En conséquence, MOBNI4 surestime D_{Al}^* dans les alliages contenant du cobalt, d'autant plus que la teneur en cobalt est élevée.

Des différences existent dans les autres paramètres de mobilité, qui contribuent aux écarts de D_{Al}^* entre les deux bases. Nous ne proposons pas ici un examen complet de la construction des bases — un tel examen ne saurait être mené dans le cas de MOBNI4, dont nous n'avons pas les sources. On note simplement l'importance de l'utilisation de données optimisées pour le système d'intérêt.

Dans les simulations de l'alliage Ni-33Co-35Cr-7Al en présence de dépôt réalisées avec NISTCoNi-mob, la concentration en aluminium atteint des valeurs proches de 0 à l'interface métal-oxyde. Une étude de sensibilité sommaire a montré qu'une petite augmentation de la constante d'oxydation k_p , ou une petite variation d'un autre paramètre comme la constante de dissolution ou le volume molaire de l'oxyde ou du métal, pouvaient mener à une valeur nulle, c'est-à-dire, à l'instabilité de l'alumine. Ce comportement est cohérent avec les résultats expérimentaux, puisque cet alliage est localement sujet à une oxydation interne lorsqu'il est exposé à SiO_2 - Na_2SO_4 (cf. figure B.1.21). Ainsi, en prenant en compte une certaine incertitude sur les paramètres d'entrée (dont l'amplitude reste à déterminer), ce type de simulation peut être utilisé pour estimer à quel point un alliage est susceptible à une rupture local de la couche d'alumine, en cas de défaut métallurgique ou d'inhomogénéité chimique à la surface — ce qui ne manque pas de se produire en pratique. La fiabilité d'une telle estimation dépend, bien sûr, de celle des données d'entrée et incertitudes associées.

B.1.4 Bilan

Notre travail a montré que les alliages NiCoCrAlY à faible teneur en aluminium et forte teneur en chrome étaient sensibles à une forme de dégradation accélérée sous les dépôts riches en oxydes basiques (CaO, MgO) et contenant des sulfates de métaux alcalins (Na_2SO_4 , K_2SO_4). Cette sensibilité résulte d'une combinaison de facteurs, dont les principaux peuvent être résumés ainsi :

Mécanisme d'oxydation :

- Les alliages forment une couche d'alumine externe initialement. L'attaque débute par une transition entre oxydation externe et interne de l'aluminium : il s'agit d'un problème d'instabilité cinétique de la couche initiale, qui par essence touche davantage les alliages à faible teneur en aluminium.
- Alors que l'oxydation interne progresse, une couche d'oxyde externe riche en chrome se développe, réduisant le flux d'oxygène dans l'alliage, jusqu'à ce qu'une nouvelle couche d'alumine soit formée à la base des nodules. La profondeur de métal consommée est d'autant plus grande que la durée

écoulée entre la rupture et la repassivation est longue, ce qui là encore concerne davantage les alliages plus pauvres en aluminium.

Déstabilisation de l'alumine :

- Avant la rupture, la microstructure de la couche d'alumine est modifiée par le dépôt : la transition polymorphique $\theta \rightarrow \alpha$ est retardée, et sa taille de grain est plus faible. Ces deux facteurs entraînent une accélération de sa croissance, et donc de la consommation de l'aluminium.
- La réaction de la couche d'alumine avec les oxydes basiques pour former des aluminates, et sa dissolution dans les silicates liquides, contribuent elles aussi à accélérer la consommation de l'aluminium.

Le rôle central de la stabilité de l'alumine permet de comprendre les liens entre la teneur en aluminium de l'alliage et sa sensibilité d'une part, entre la basicité du dépôt et son agressivité d'autre part. Cette analyse doit cependant être complétée par un ensemble de facteurs secondaires. En particulier, les métaux alcalins interviennent à plusieurs titres : sous forme de sulfate, ils fournissent une phase liquide qui accélère le transport du calcium et en amplifie la réactivité vis-à-vis de l'alumine thermique ; sous forme de silicate, ils en abaissent le point de fusion, et produisent un liquide capable de dissoudre l'alumine thermique.

Un aspect remarquable de la dégradation par les dépôts mixtes est que les modifications de la microstructure de l'alumine qui précèdent sa rupture la rendent également perméable aux oxydants secondaires comme le soufre et l'azote. Si nous n'avons pas constaté de conséquence néfaste de la sulfuration (du chrome) ou de la nitruration (de l'aluminium) sur la stabilité thermocinétique de l'alumine, la présence de soufre à l'interface métal-oxyde a en revanche une conséquence de nature mécanique, puisqu'elle favorise l'écaillage de la couche de produits de corrosion. Cet écaillage est limité lorsque le gaz ne contient pas de soufre et que celui-ci est issu d'un sulfate présent dans le dépôt ; il est beaucoup plus marqué lorsque le gaz lui-même contient du soufre. Nos essais ont été réalisés en conditions isothermes, et l'écaillage n'a pas affecté le processus de corrosion, puisqu'il n'est intervenu que lors du refroidissement en fin d'essai. En revanche, en conditions de cyclage thermique et avec un apport continu de dépôt, l'écaillage répété peut avoir un effet catastrophique sur la consommation de l'aluminium, et donc sur la résistance du matériau.

S'agissant de la composition de l'alliage, si le rôle de l'aluminium est aisément identifié, celui du chrome reste à préciser. Nos résultats montrent qu'à teneur en aluminium donnée, une plus forte teneur en chrome favorise la déstabilisation de l'alumine par les dépôts. En présence d'un dépôt très riche en chaux, le chrome forme un chromate de calcium liquide qui consomme l'alliage très rapidement et retarde la passivation. Cependant, lorsque le dépôt contient de l'alumine ou de la silice en proportion importante, le chrome est présent sous la forme d'une couche oxyde externe — le chromate de calcium ne semble donc pas jouer de rôle déterminant dans ce cas. Par ailleurs, l'effet néfaste du chrome est également observé sous des dépôts $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$, ne contenant pas de calcium. Un examen plus poussé (au MET) des produits de réaction formés en début d'exposition sur des alliages à différentes teneurs en chrome apparaît nécessaire pour progresser sur ce sujet.

Nous avons proposé un modèle de croissance de l'alumine dans les situations

de croissance-réaction à l'état solide et de croissance-dissolution dans un liquide, afin d'évaluer l'effet des paramètres contrôlant sa stabilité. Associé à un modèle de diffusion dans l'alliage, la vitesse de croissance permet également de décrire l'effet des dépôts sur la concentration minimale en aluminium pour stabiliser l'alumine et sur la durée de vie correspondante. Les calculs ont été effectués en utilisant comme données d'entrée des paramètres (constante d'oxydation et coefficient d'interdiffusion équivalent dans l'alliage) mesurés dans les mêmes conditions en l'absence de dépôt. Le très bon accord entre profils d'appauvrissements simulés et mesurés dans des alliages γ exposés à un dépôt $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ a montré que l'effet de la dissolution de l'alumine était correctement modélisé.

Notre approche est adaptée pour vérifier la cohérence de l'ensemble du modèle, mais présente certaines limites dans ses capacités prédictives. En particulier, les modifications des propriétés de l'alumine (transition $\theta \rightarrow \alpha$ retardée, taille de grain plus faible) observées en présence d'un dépôt mixte n'ont pas été prises en compte, par manque de données. Indépendamment de la présence d'un dépôt, le fait que les alumines de transition croissent beaucoup plus vite que la forme stable à température donnée implique que la cinétique de la transition $\theta \rightarrow \alpha$ joue un rôle important dans la consommation de l'aluminium, dans la gamme de température où les deux formes sont observées pendant des durées significatives, qui se trouve être la gamme d'intérêt ici : 900–1100 °C. Nous avons ainsi montré qu'en présence de chaux, l'effet néfaste d'une baisse de température sur la capacité de l'alliage à maintenir une couche d'alumine externe était en grande partie dû à la persistance de l'alumine θ à basse température, *que nous avons observée expérimentalement*. Si l'importance de cette transition est identifiée, les raisons pour lesquelles elle est retardée en présence de dépôts mixtes restent à préciser, et davantage de données sont nécessaires pour décrire son avancement *a priori*. De la même manière, la taille de grains de l'alumine joue un rôle majeur dans sa cinétique de croissance, et nous avons observé un effet des dépôts sur cette taille de grain, mais l'origine de cet effet reste à déterminer, et nous ne disposons pas de suffisamment de données pour le décrire quantitativement.

Ces limites s'agissant du caractère prédictif de notre travail ne sont pas spécifiques à la corrosion sous dépôt : à notre connaissance, des modèles génériques décrivant les évolutions temporelles de la fraction d'alumine α et de sa taille de grain en fonction de la température et de la composition de l'alliage n'existent pas non plus en l'absence de dépôt. De la même manière, nous avons montré que la qualité de la base de données de mobilité était décisive dans la simulation de la composition dans les alliages multicomposants : cette observation est valable avec ou sans dépôt.

Enfin, du point de vue de la conception de revêtements, les résultats présentés ici indiquent que les compositions riches en aluminium ou pauvres en chrome sont à privilégier en présence de dépôts mixtes à 900–1100 °C. Cependant, nous avons également étudié le comportement de nos alliages dans des conditions de corrosion chaude de type I et II (à 900 et 700 °C, respectivement, sous un dépôt de Na_2SO_4 , dans un gaz $\text{O}_2\text{-0.1SO}_2$)¹⁴, et, sans entrer dans les détails, on note simplement que les tendances observées dans ces conditions sont contraires : les alliages pauvres

¹⁴Travaux non publiés.

en aluminium et riches en chrome présentent une très bonne résistance, tandis que les alliages riches en aluminium ou pauvres en chrome subissent une dégradation catastrophique. L'ensemble de ces résultats souligne la nécessité d'utiliser des revêtements adaptés aux conditions s'appliquant à chaque type de turbine, et à chaque pièce d'une turbine.

Chapitre B.2

Microstructure et oxydation sélective

Sommaire

B.2.1	Introduction	66
B.2.2	Oxydation sélective dans les polycristaux	69
B.2.2.1	Démarche	69
B.2.2.2	Modèle et résolution	69
B.2.2.3	Validation	72
B.2.2.4	Caractéristiques de l'appauvrissement	74
B.2.2.5	Vers la définition de régimes cinétiques	77
B.2.3	Effet de l'écroissage de surface	82
B.2.3.1	Démarche	82
B.2.3.2	Résultats expérimentaux	83
B.2.3.3	Analyse des régimes de diffusion	86
B.2.3.4	Simulation de la diffusion	89
B.2.4	Bilan	92

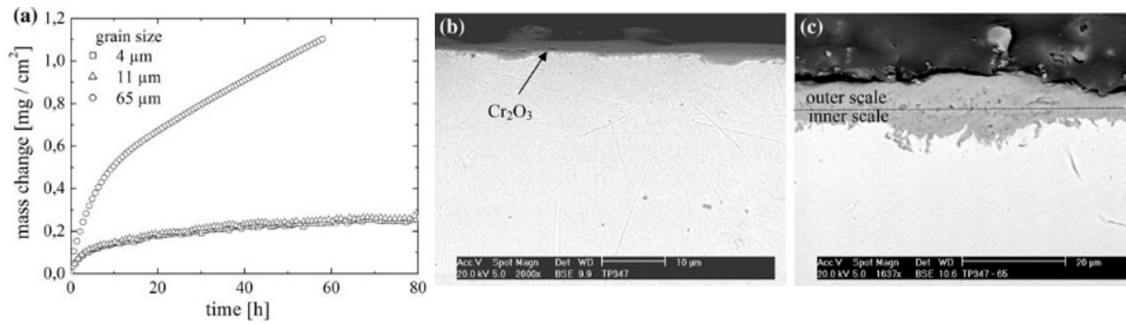


Figure B.2.1 – Oxydation d’un acier austénitique Fe-18Cr-11Ni sous air de laboratoire à 750 °C. (a) Cinétique d’oxydation mesurée par ATG, et couche d’oxyde formée sur les échantillons à taille de grain de (b) 4 μm et (c) 65 μm. D’après Trindade et coll. [100].

B.2.1 Introduction

Comme on l’a vu dans le chapitre précédent, la résistance à la corrosion à haute température des matériaux métalliques tient à la formation d’une couche d’oxyde compacte, adhérente et à croissance lente, par l’oxydation sélective d’un élément d’alliage, généralement le chrome ou l’aluminium. La formation d’une couche externe nécessite que le flux de l’élément protecteur vers la surface soit assez important, relativement au flux d’oxygène entrant, pour éviter son oxydation interne [95,96]. Une fois la couche formée, sa stabilité requiert également un flux suffisant de l’élément protecteur [75]. Les propriétés de diffusion de l’alliage sont donc critiques vis-à-vis de sa résistance à la corrosion.

Dans les matériaux métalliques, la diffusion intergranulaire est plus rapide que la diffusion en volume. Les propriétés de diffusion varient donc en fonction de la microstructure issue de l’élaboration. On s’intéresse ici au chrome, employé comme élément protecteur dans de nombreux aciers et alliages de nickel, pour des températures de service inférieures à 1000 °C environ. On observe en général qu’une taille de grains plus faible est bénéfique du point de vue de son oxydation sélective [42,97–99]. Plusieurs études sur la corrosion d’aciers austénitiques ont ainsi reporté une transition entre formation d’oxydes riches en fer et formation de chromine lorsque la taille de grain est réduite, par exemple, de 65 à 11 μm [100] (cf. figure B.2.1), de 27 à 9 μm [101], ou de 20 à 5 μm [102]. Il apparaît donc souhaitable de considérer la taille de grain lorsqu’on choisit un matériau dans une application où la tenue en corrosion est un facteur important.

Par ailleurs, la surface des matériaux métalliques est souvent écaillée lors de leur mise en forme, par des procédés tels que le meulage ou le grenailage, ce qui peut modifier leur comportement en corrosion. L’écaillage de surface procède d’une forme locale de déformation plastique sévère, et produit une couche de matière nanocristalline, avec des densités de dislocations élevées [103–105]. Lorsque le matériau est porté à haute température, l’énergie stockée conduit à la restauration et à la recristallisation, processus par lesquels les dislocations sont réarrangées pour former des parois de cellules puis des joints de grains [106]. En conséquence, l’effet de l’écaillage dépend de la température de service, et à cet égard, trois régimes peuvent être

distingués :

À haute température ($\sim 700\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$), la recristallisation des alliages austéniques est très rapide (des minutes à des heures), et le rôle des dislocations est nécessairement limité. On observe généralement que l'écrouissage favorise la formation de chromine [107–114], cet effet étant associé à la diffusion accélérée du chrome aux joints de grains nouvellement formés — le rôle de l'écrouissage peut alors être vu comme équivalent à celui du raffinement de grain.

À des températures intermédiaires ($\sim 400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$), la recristallisation est plus lente (des heures à des mois), et la microstructure déformée a une influence plus durable sur l'oxydation. Les dislocations de l'état déformé et les joints des grains recristallisés sont susceptibles de contribuer à la diffusion accélérée [109, 115–117]. Les alliages au chrome sont davantage sensibles à l'oxydation interne et intergranulaire à ces températures. Réduire la taille de grain peut alors avoir des conséquences adverses, puisque les joints de grains sont des chemins de diffusion rapide pour l'oxygène autant que pour le chrome. On observe en général que le raffinement de grain et l'écrouissage sont bénéfiques pour les grades de chrome les plus élevés, et ont peu d'effet ou un effet délétère pour les grades plus faibles [100, 115, 118, 119].

À basse température ($\sim 250\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$), la microstructure déformée perdure encore davantage. Cependant, son rôle n'est pas bien compris : les études sur ce sujet ont produit des résultats variables, certaines reportant un effet bénéfique [120–124], d'autres un effet néfaste [105, 125, 126] de l'écrouissage.

Le cadre communément mobilisé dans l'étude de l'oxydation sélective, issu de l'analyse de Wagner [42, 75], est basé sur une description en une dimension de la diffusion dans le métal ; il ne permet donc pas a priori de décrire le comportement des polycristaux et des matériaux écrouis. Notre objectif ici est de développer les outils nécessaires à cette description. Le concept de *régimes de diffusion* s'appliquant à la diffusion aux joints de grains [127, 128], illustré en figure B.2.2, nous semble particulièrement pertinent à cet égard. Brièvement, trois principaux régimes sont distingués sur la base de la distance de diffusion caractéristique en volume, $\sqrt{D_{\text{vol}}t}$, et de la taille de grain L :

Régime A : $\sqrt{D_{\text{vol}}t} \gg L$. Le polycristal se comporte comme un milieu uniforme, avec une diffusivité effective D_{eff} définie comme une moyenne pondérée des diffusivités en volume et aux joints de grains, D_{vol} et D_{jdg} :

$$D_{\text{eff}} = f_{\text{jdg}}D_{\text{jdg}} + (1 - f_{\text{jdg}})D_{\text{vol}}, \quad (\text{B.2.1})$$

où f_{jdg} est la fraction volumique de joints de grains. Dans le cas d'une structure lamellaire de largeur L , $f_{\text{jdg}} = \delta/L$, avec δ la largeur des joints de grains¹⁵. Le régime A est favorisé par les températures élevées et les durées longues.

¹⁵La largeur de joint de grains est une quantité équivoque, définie par rapport au phénomène physique considéré. Dans les métaux cfc, on considère que la zone autour du joint participant à la diffusion accélérée a une largeur d'environ 0.5 nm [127, 128].

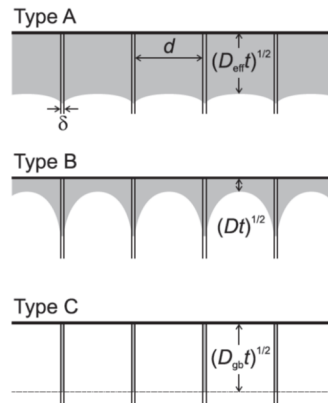


Figure B.2.2 – Illustration des trois principaux régimes de la diffusion aux joints de grains [128]. Les graphiques montrent le front de diffusion (ligne d’iso-concentration) d’un traceur diffusant depuis la surface vers le cœur de l’alliage, une situation inversée par rapport à l’oxydation sélective.

Régime B : $\delta \ll \sqrt{D_{\text{vol}}t} \ll L$. Les joints de grains agissent de manière isolée et le front de diffusion n’est pas uniforme — en particulier, la partie centrale du grain se comporte comme un monocristal, sans effet de la diffusion aux joints de grains. Le régime B est observé à des températures et durées intermédiaires.

Régime C : $\sqrt{D_{\text{vol}}t} \ll \delta$. La diffusion en volume est négligeable. Le régime C est observé à des températures basses et des durées courtes.

Des régimes analogues existent pour la diffusion le long des dislocations [129]¹⁶. Dans les deux cas, le phénomène considéré est la diffusion d’un traceur depuis la surface vers le cœur de l’alliage. L’analyse formelle qui sous-tend la définition des régimes considère les conditions aux limites applicables aux expériences de traceur, de type « concentration constante » ou « film mince » [127, 128]. Le cas de l’oxydation sélective est inversé puisqu’on considère la diffusion d’une espèce depuis le cœur vers la surface, mais surtout, il diffère en ce que la condition aux limites est une fonction du temps — il s’agit du flux de l’espèce sortant de l’alliage, proportionnel à $1/\sqrt{t}$ par exemple dans le cas d’une cinétique d’oxydation parabolique. En conséquence, les régimes cinétiques ne sont pas nécessairement définis de la même manière.

Dès lors, nos objectifs peuvent être précisés :

- décrire les particularités des cinétiques d’appauvrissement résultant de l’oxydation sélective dans les alliages polycristallins ;
- définir les conditions dans lesquelles ces cinétiques peuvent être décrites par le formalisme 1D issu de l’analyse de Wagner [75] ;
- développer les outils numériques nécessaires pour mieux comprendre et à terme mieux prédire le rôle de la microstructure dans le comportement en oxydation des alliages polycristallins et écrouis.

Le chapitre est divisé en deux sections. Dans la première, le cas des polycristaux est étudié à l’aide d’un modèle de diffusion appliqué à des microstructures statiques. La deuxième section concerne le cas plus complexe des alliages écrouis.

¹⁶Ces régimes ont d’abord été introduits pour les dislocations, puis adaptés aux joints de grain.

B.2.2 Oxydation sélective dans les polycristaux

B.2.2.1 Démarche

On s'intéresse ici à l'effet de la taille de grain sur l'appauvrissement en chrome lors de la croissance de la chromine. Le problème est illustré avec le cas d'un alliage à base de nickel, l'Inconel 625¹⁷. Des échantillons issus du même lot de matière et ne différant que par la taille de grain (10 μm et 74 μm) ont été oxydés sous air à 1000 °C. La figure B.2.3 montre que le profil d'appauvrissement en chrome peut être décrit par un modèle 1D dans les deux cas, mais le coefficient de diffusion ajusté est 5 fois plus élevé dans la version à petits grains. Ce coefficient inclut une contribution significative des joints de grains : l'alliage se comporte comme un milieu uniforme avec une diffusivité effective, comme dans le régime A. Le profil dans l'échantillon à grands grains reflète la diffusivité du volume parce que les grains sont suffisamment grands et le profil a été mesuré suffisamment loin d'un joint de grain. Cependant, à proximité des joints de grains, et dans des alliages à tailles de grains intermédiaires, les profils ne sont pas uniformes et leur description nécessite un modèle 2D ou 3D.

Des modèles de diffusion 2D distinguant volume et joints de grains ont été utilisés par de précédents investigateurs pour simuler l'oxydation sélective dans des polycristaux [130,131]. Ces simulations offrent une description des profils d'appauvrissement dans des conditions données. Nous suivons ici une méthode de modélisation analogue, avec l'objectif de fournir des indications plus génériques en nous inspirant des régimes cinétiques de la diffusion aux joints de grain. Le problème de la diffusion dans l'alliage est simulé dans le cas d'une microstructure lamellaire en 2D (réseau de joints de grains également espacés et perpendiculaires à la surface), par différences finies, avec un logiciel que nous avons développé, FDlib. La simplicité de la géométrie lamellaire facilite l'identification de l'influence des paramètres d'entrée sur les cinétiques d'appauvrissement. Le cas de microstructures plus réalistes est abordé dans la partie *Perspectives*, section C.2, page 136.

À l'aide d'essais menés sur deux alliages chrominifères, l'Inconel 625 et le Ni-30Cr, nous montrons d'abord que les profils d'appauvrissement en chrome mesurés autour de joints de grain isolés peuvent être reproduits par le modèle lamellaire. Nous décrivons ensuite les caractéristiques générales des profils d'appauvrissement dans les polycristaux, en comparaison avec les monocristaux. Enfin, nous analysons un jeu de données généré à partir d'un grand nombre de simulations avec des durées, des températures et des tailles de grains variables, pour identifier des régimes dans lesquels l'appauvrissement dans un polycristal peut être traité comme un problème 1D, avec un coefficient de diffusion en volume ou effectif. Ces travaux ont fait l'objet d'un article [132], auquel le lecteur pourra se référer pour davantage de détails.

B.2.2.2 Modèle et résolution

On modélise l'effet de la croissance d'une couche de chromine externe sur la composition d'un alliage avec une structure de grains lamellaire, représentée sur la

¹⁷Composition mesurée par ICP : Ni-20Cr-9Mo-5Fe-3Nb-1Si, % mas. L'ensemble des essais et analyses présentées dans cette section ont été effectuées par Catherine Rio et Étienne Rimpot.

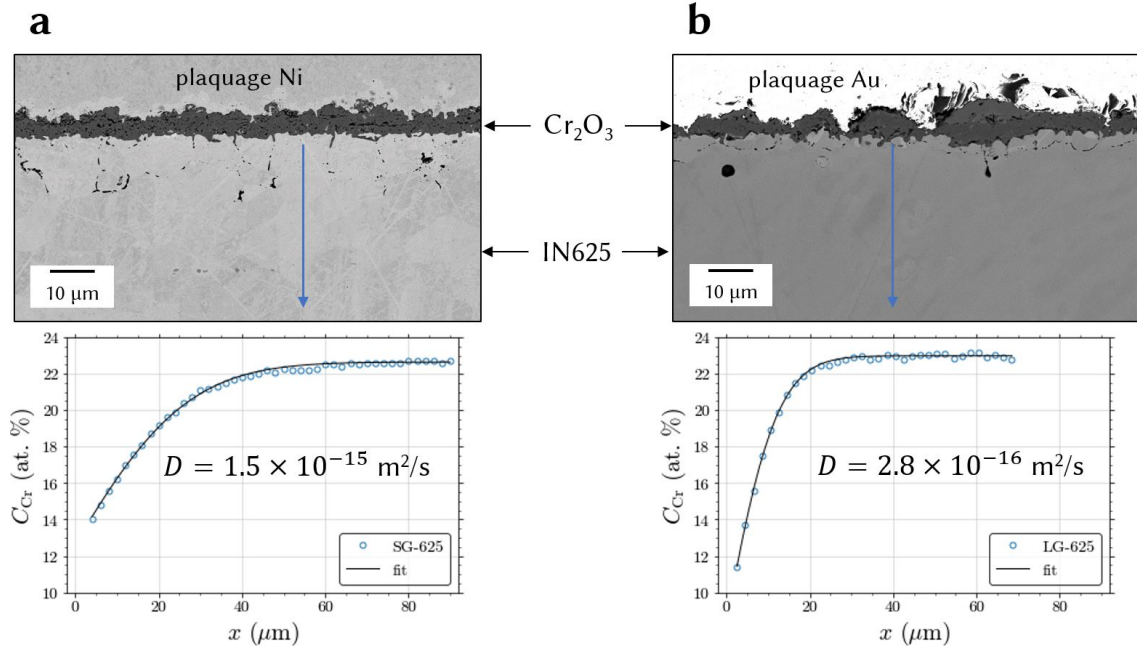


Figure B.2.3 – Sections transverses observées au MEB et profils de concentration en chrome mesurés par EDS dans un alliage IN625 oxydé 50 h à 1000 °C sous air de laboratoire. Les deux échantillons proviennent du même lot de matière et ne diffèrent que par leur taille de grain. À gauche, état de réception, taille de grain $10 \pm 4 \mu\text{m}$. À droite, après traitement thermique, taille de grain $74 \pm 54 \mu\text{m}$. Les lignes continues montrent les profils obtenus avec un modèle de diffusion 1D ajusté aux données expérimentales. Les coefficients de diffusion optimisés sont $1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ dans les versions à petits et grands grains, respectivement.

figure B.2.4. L'alliage est un milieu monophasé, pseudo-binaire ; sa composition est décrite par une concentration indépendante, et sa diffusivité par un coefficient d'interdiffusion. En supposant que le volume molaire est indépendant de la composition, le problème de la diffusion en 2D est écrit de la sorte :

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (\text{B.2.2})$$

$$J_y = -D \frac{\partial C}{\partial y}, \quad (\text{B.2.3})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} \right), \quad (\text{B.2.4})$$

où J_x et J_y sont les composantes du vecteur densité de flux volumétrique (en m/s), C la fraction molaire de chrome et D le coefficient d'interdiffusion. Ces équations sont exprimées dans le référentiel du laboratoire.

La consommation du chrome par oxydation est modélisée en imposant un flux sortant comme condition aux limites à la surface de l'alliage. Cette consommation entraîne une récession de la surface. Par définition, la densité de flux volumétrique

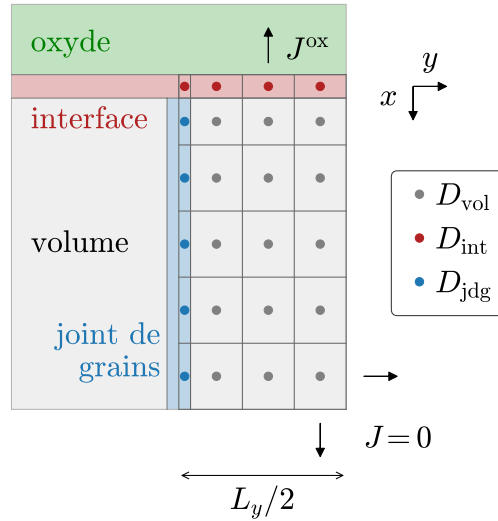


Figure B.2.4 – Domaine et discrétisation du modèle lamellaire.

est la vitesse de récession (au signe près) :

$$J^{\text{ox}} = -\frac{dx_c}{dt}, \quad (\text{B.2.5})$$

où x_c est la longueur de métal consommée. Le flux et la vitesse de croissance de la couche sont liés par la relation :

$$J^{\text{ox}} = \frac{V_a}{V_{\text{ox}}} \frac{dX}{dt}, \quad (\text{B.2.6})$$

où V_a et V_{ox} sont les volumes molaires de l'alliage et de l'oxyde (par mol de métal : $V_{\text{ox}} = V_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/2$).

La cinétique de croissance de l'oxyde est décrite par une loi parabolique :

$$X^2 - X_0^2 = 2k_p t, \quad (\text{B.2.7})$$

où X est l'épaisseur d'oxyde, X_0 sa valeur initiale, et k_p la constante d'oxydation. Les cinétiques d'oxydation sont en général plus complexes que l'équation (B.2.7), pour de multiples raisons. Cette loi simple est retenue ici parce que d'un point de vue formel, elle permet une comparaison aisée avec l'analyse de Wagner (en choisissant $X_0 = 0$), et d'un point de vue numérique, elle permet de mettre nos calculs en perspective avec les résultats de la littérature, dans laquelle elle est très utilisée.

Le problème est discrétisé sur le domaine représenté sur la figure B.2.4, et résolu par différences finies, selon des méthodes détaillées dans la référence [132]. On note ici que :

- Le domaine représente un demi-grain dans un réseau périodique de grains lamellaires de largeur L_y (la périodicité est apportée par des conditions aux limites de flux nul selon l'axe y).
- Le domaine inclut un demi-joint de grain, représenté par un milieu de diffusivité D_{jdg} , résolu sur la grille avec des pixels de largeur $\delta/2$, où $\delta = 0.5$ nm est la largeur des joints de grains dans les métaux cfc.

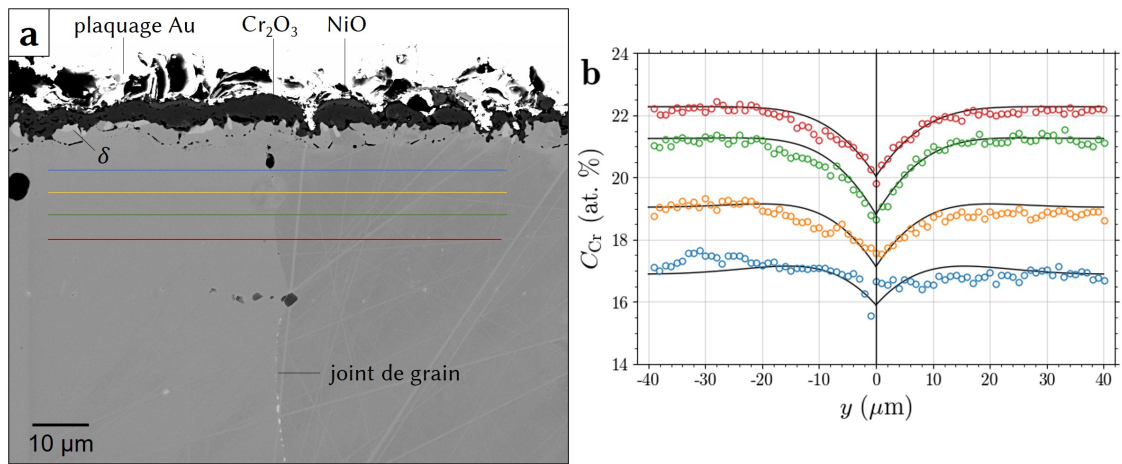


Figure B.2.5 – Alliage 625 à grands grains oxydé 50 h à 1000 °C sous air. (a) Section transverse; (b) profils de concentration en chrome selon les lignes indiquées en (a), et résultats de simulations optimisées avec le modèle lamellaire.

- L’interface alliage-oxyde est représentée comme un milieu d’épaisseur δ , avec sa propre diffusivité D_{int} .
- Lorsque l’oxydation progresse, l’alliage est consommé mais la première rangée de pixels, représentant l’interface métal-oxyde, reste intacte : l’oxydation réduit la longueur de la deuxième rangée. Une procédure de remaillage est utilisée pour supprimer la deuxième rangée lorsqu’elle devient plus mince qu’un seuil prédéfini.

B.2.2.3 Validation

Afin de valider les simulations issues du modèle lamellaire, nous nous appuyons sur des profils de concentration en chrome mesurés à proximité de joints de grains qui coupent la surface à un angle d’environ 90 ° dans l’alliage 625 à grands grains, oxydé 50 h à 1000 °C. Une telle région est montrée en figure B.2.5(a). Le joint de grains sélectionné ne forme pas tout à fait une ligne droite, et contient deux types de précipités et un pore. Les profils mesurés le long des lignes colorées sont montrés en figure B.2.5(b), avec des profils simulés. Ce derniers ont été obtenus avec des valeurs de D_{jdg} et D_{int} ajustées via le modèle 2D sur les profils expérimentaux, et avec des valeurs de k_p et D_{vol} ajustées via un modèle 1D sur des profils 1D — c’est-à-dire, mesurés suffisamment loin de joints de grains pour qu’ils n’en subissent pas l’influence, cf. figure B.2.3b. Les profils expérimentaux ne sont pas tout à fait symétriques, probablement parce que la surface de l’alliage et le joint de grains ne sont pas parfaitement droits et perpendiculaires. Cependant, l’accord entre les profils expérimentaux et simulés est très bon.

Afin de disposer de résultats expérimentaux avec un joint de grains plus plan et perpendiculaire à la surface de l’alliage, nous avons assemblé deux échantillons parallélépipédiques d’un même alliage Ni–30Cr (% at.). Le couple ainsi obtenu a ensuite été oxydé 50 h à 1000 °C sous air. La figure B.2.6(a) montre une section

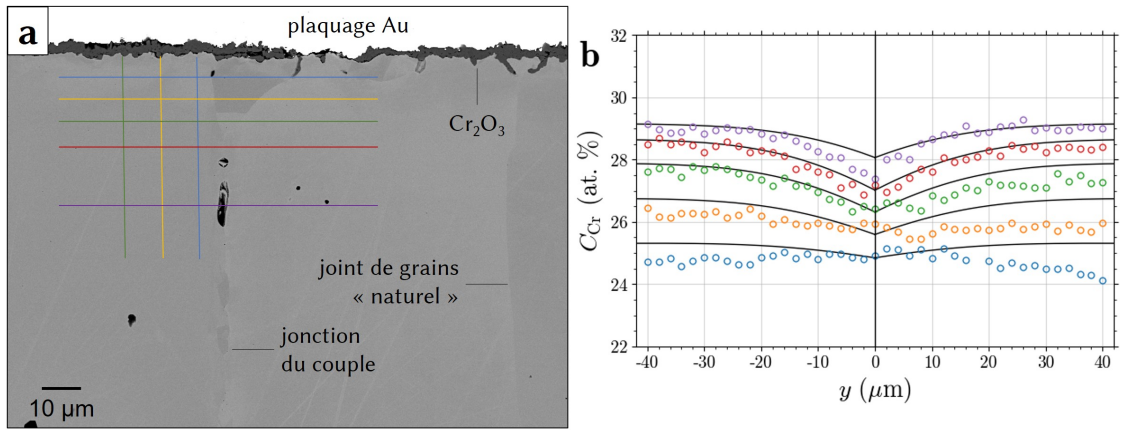


Figure B.2.6 – Couple Ni–30Cr oxydé 50 h à 1000 °C sous air. (a) Section transverse ; (b) profils de concentration en chrome selon les lignes indiquées en (a), en direction transverse, et résultats de simulations optimisées avec le modèle lamellaire.

transverse du couple oxydé. La jonction, visible au milieu de l’image, est divisée en deux branches légèrement ondulées. Un pore allongé y est présent, probablement à cause d’une adhérence imparfaite. Des profils ont été mesurés dans les directions normale et parallèle à la surface, comme indiqué sur la micrographie. Les profils transverses sont montrés sur la figure B.2.6(b), avec des résultats de simulation optimisés. Malgré une microstructure plus proche du modèle géométrique, les profils expérimentaux contiennent des irrégularités et des manques de symétrie. En particulier, la partie droite des profils a pu être affectée par le joint de grains « naturel » situé à environ 70 μm de la jonction du couple. Néanmoins, l’accord entre profils expérimentaux et simulés est raisonnable. Le champ de concentrations issu de la simulation optimisée est également en bon accord avec les profils mesurés dans la direction normale à la surface [132].

Les valeurs optimisées de D_{jdg} et D_{int} sont rassemblées dans le tableau B.2.1. Dans chaque alliage, D_{jdg} et D_{int} sont du même ordre de grandeur. Les valeurs sont une à deux décades plus élevées dans Ni–30Cr, comparé à l’alliage 625. Une telle différence de D_{jdg} entre différents alliages n’est pas surprenante : dans le système Ni–Cr, D_{jdg} est très sensible aux impuretés (de carbone notamment, en lien avec les carbures intergranulaires [133, 134]) et à la désorientation (les valeurs de D_{jdg} s’étendent sur plus de deux décades entre joints de grain d’un échantillon donné [135]). Compte tenu de la variabilité de la diffusivité intergranulaire, les valeurs obtenues ici sont cohérentes avec les valeurs reportées dans la littérature pour des alliages comparables [136]. De la même manière, D_{int} est susceptible d’être affecté par différents facteurs tels que la présence d’une phase secondaire à l’interface métal-oxyde (phase δ dans l’alliage 625), ou la désorientation entre métal et oxyde. Les valeurs obtenues ici ne sont pas des mesures précises et uniques de la diffusivité interfaciale.

Avec les valeurs de D_{vol} obtenues avec un modèle 1D (figure B.2.3b) et de D_{jdg} dans l’alliage 625 à grands grains obtenues avec le modèle lamellaire (tableau B.2.1), il est possible d’évaluer une diffusivité effective dans l’alliage 625 à petits grains.

Tableau B.2.1 – Coefficients de diffusion aux joints de grains et à l’interface métal-oxyde optimisés sur les profils transverses à l’aide du modèle lamellaire. $\Delta_{\text{jdg}} = D_{\text{jdg}}/D_{\text{vol}}$, $\Delta_{\text{int}} = D_{\text{int}}/D_{\text{vol}}$.

	625 à grands grains	Couple Ni–30Cr
D_{jdg} (m ² /s)	2.2×10^{-11}	2.0×10^{-10}
D_{int} (m ² /s)	1.9×10^{-11}	1.7×10^{-9}
Δ_{jdg}	7.1×10^4	2.1×10^5
Δ_{int}	6.0×10^4	1.7×10^6

En utilisant l’équation (B.2.1) avec $f_{\text{jdg}} = 2\delta/L$ (modèle de grains sphériques), on obtient $D_{\text{eff}} = 2.6 \times 10^{-15}$ m²/s. Cette valeur est en accord raisonnable avec la valeur obtenue avec le modèle 1D dans cet échantillon (1.5×10^{-15} m²/s, figure B.2.3a), ce qui indique que les diffusivités mesurées dans les deux versions de l’alliage 625 sont cohérentes.

Au delà des considérations quantitatives, la principale conclusion ici est qu’avec des ordres de grandeur appropriés pour D_{jdg} et D_{int} , les profils développés autour de joints de grains isolés peuvent être reproduits par les simulations de manière satisfaisante. Ceci valide l’utilisation du modèle lamellaire pour étudier l’influence de la diffusion aux joints de grains sur l’oxydation sélective.

B.2.2.4 Caractéristiques de l’appauvrissement

Les caractéristiques de l’appauvrissement issu de l’oxydation sélective d’un polycristal sont maintenant étudiées à l’aide du modèle lamellaire. On s’appuie pour cela sur une série de simulations réalisées avec des paramètres représentatifs de la diffusion du chrome dans les alliages Ni–Cr et de la croissance de la chromine. La dépendance en température de la constante d’oxydation ainsi que des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains est décrite avec une loi d’Arrhenius,

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (\text{B.2.8})$$

dont les paramètres sont donnés dans le tableau B.2.2 (cf. référence [132] pour une discussion de ces choix). Le coefficient de diffusion à l’interface est pris égal au coefficient de diffusion au joint de grains : $D_{\text{int}} = D_{\text{jdg}}$. L’épaisseur d’oxyde initiale est fixée arbitrairement, à la valeur calculée pour une exposition de 10 min à la température d’intérêt ($X_0^2 = 2k_p t_0$ avec $t_0 = 10$ min). Dans ces simulations, la taille du domaine dans la direction perpendiculaire à l’interface métal-oxyde est suffisamment grande pour ne pas avoir d’influence sur le résultat ; on considère un échantillon de grande épaisseur.

La forme générale des profils de concentration est illustrée dans le cas d’une simulation de 50 h à 1000 °C. La figure B.2.7(a) montre le résultat obtenu avec une taille de grain $L_y = 500$ μm — deux demi-grains sont représentés pour une meilleure lisibilité. Près de l’interface métal-oxyde, la concentration est plus élevée à l’aplomb du joint de grains ($y = 0$) qu’au centre du grain ($y = 250$ μm, position

Tableau B.2.2 – Paramètres utilisés dans les simulations avec le modèle lamellaire.

	Pré-exponentiel (m^2/s)	Énergie d'activation (kJ/mol)
k_p	5×10^{-8}	220
D_{vol}	2.72×10^{-4}	281
D_{jdg}	4.0	245

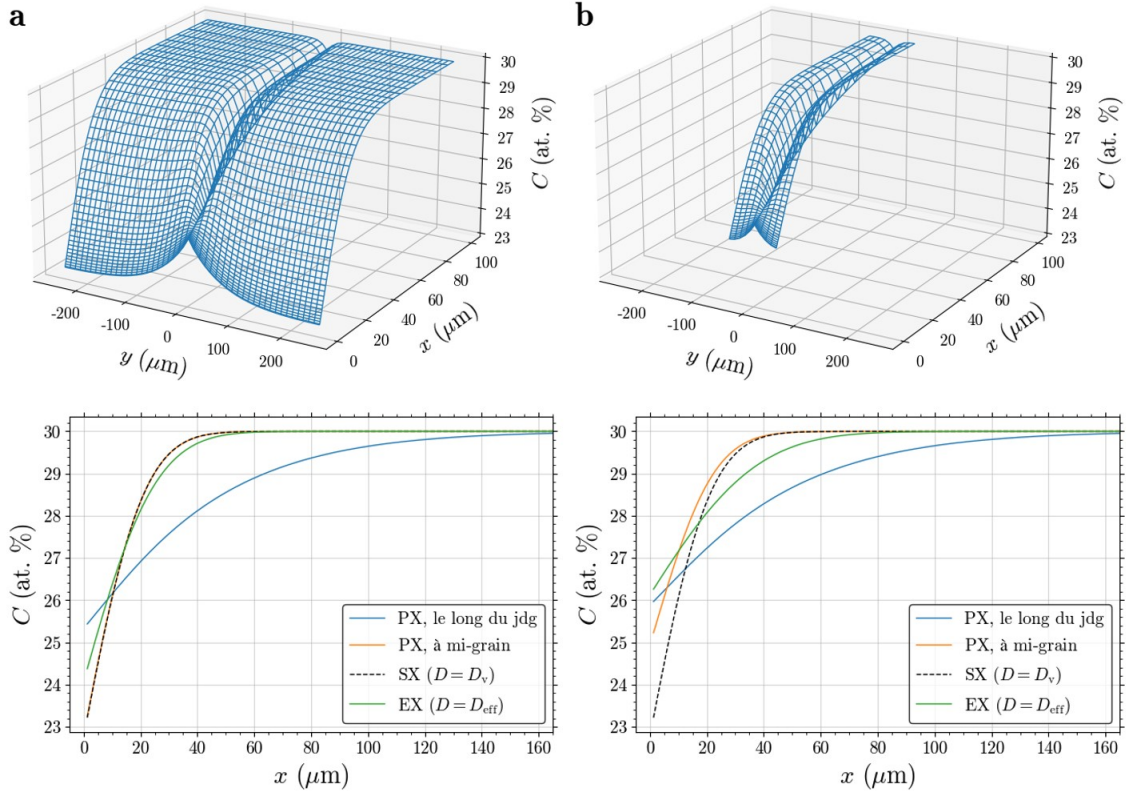


Figure B.2.7 – Concentrations en chrome simulées, 50 h à 1000 °C, avec les paramètres du tableau B.2.2. Rangée du haut : concentrations en fonction de x et y issues du modèle lamellaire. Deux demi-grains sont représentés pour une meilleur lisibilité. Rangée du bas : profils selon y le long du joint de grains et à mi-grain (PX), et profils issus de simulations 1D avec la diffusivité en volume (SX) et la diffusivité effective (EX). (a) $L_y = 500 \mu\text{m}$, (b) $L_y = 100 \mu\text{m}$.

que nous appellerons mi-grain). Cela est dû à la diffusivité plus élevée du joint de grain. Dans cette zone, le chrome diffuse depuis le joint vers l'intérieur du grain. Du côté du cœur, au contraire, la concentration est plus faible autour du joint de grain ; l'important flux intergranulaire est alimenté par la diffusion du chrome depuis l'intérieur du grain. La figure B.2.7(b) montre la concentration obtenue avec une taille de grain plus faible, $L_y = 100 \mu\text{m}$. La concentration à mi-grain est plus élevée : l'effet bénéfique de la diffusion au joint de grains s'étend à l'ensemble du grain — dans ce cas, deux joints voisins n'agissent pas de manière isolée.

Les profils 1D présentés dans la figure B.2.7 (rangée du bas) comprennent les

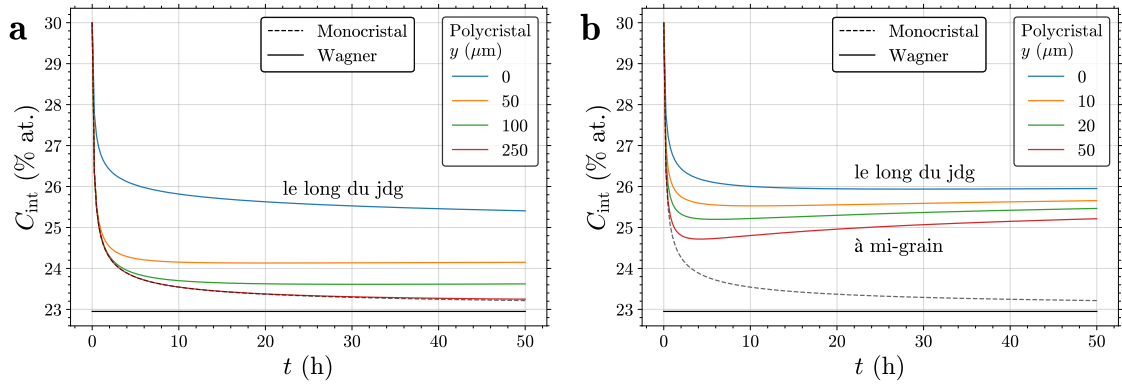


Figure B.2.8 – Évolution temporelle de la concentration en chrome à trois positions le long de l'interface métal-oxyde, d'après le modèle lamellaire avec les paramètres du tableau B.2.2. (a) $L_y = 500 \mu\text{m}$, (b) $L_y = 100 \mu\text{m}$. Les lignes noires pointillées et continues représentent la concentration interfaciale dans un monocristal et dans les conditions de Wagner (monocristal avec $X_0 = 0$), respectivement.

résultats obtenus le long du joint de grains et à mi-grain avec le modèle lamellaire (noté PX), et les résultats obtenus avec des modèles 1D représentant un monocristal de diffusivité D_{vol} (noté SX) et un monocristal de diffusivité D_{eff} donné par l'équation (B.2.1) (noté EX). On constate qu'utiliser un coefficient de diffusion effectif pour estimer un profil dans un polycristal conduit à surestimer la concentration interfaciale à mi-grain. L'erreur dépend de la taille de grain ; cet aspect quantitatif est examiné en section B.2.2.5.

La figure B.2.8 montre l'évolution temporelle de la concentration à trois positions le long de l'interface métal-oxyde. Le graphique inclut aussi les résultats obtenus dans le cas d'un monocristal et dans les conditions de Wagner (monocristal avec $X_0 = 0$), à partir de simulations 1D. Avec une taille de grain de $500 \mu\text{m}$ (figure B.2.8(a)), à mi-grain ($y = 250 \mu\text{m}$), l'alliage se comporte comme un monocristal : la concentration chute rapidement puis s'approche lentement de la valeur attendue dans les conditions de Wagner. Dans des positions intermédiaires, on observe la même baisse initiale, mais après quelques heures, la concentration se stabilise. L'effet du joint de grains est visible après un délai, qui correspond au temps requis pour que le chrome diffusant depuis le joint de grains atteigne la position d'intérêt¹⁸. Avec une taille de grain de $100 \mu\text{m}$ (figure B.2.8b), la concentration interfaciale à mi-grain ($y = 50 \mu\text{m}$) chute initialement mais augmente au bout de 2 h : l'effet de la diffusion au joint de grains est ressenti plus rapidement dans l'ensemble du grain.

La figure B.2.9 montre l'évolution temporelle de la concentration interfaciale à mi-grain pour différentes tailles de grain. Comme décrit ci-dessus, un grain de $500 \mu\text{m}$ se comporte comme un monocristal, dans la gamme de temps étudiée. Lorsque la taille de grain est plus faible, après la chute initiale, la concentration atteint un minimum puis augmente. Plus la taille de grains est faible, plus le délai après lequel

¹⁸Au bout d'un temps suffisamment long, l'effet est manifeste dans l'ensemble du grain.

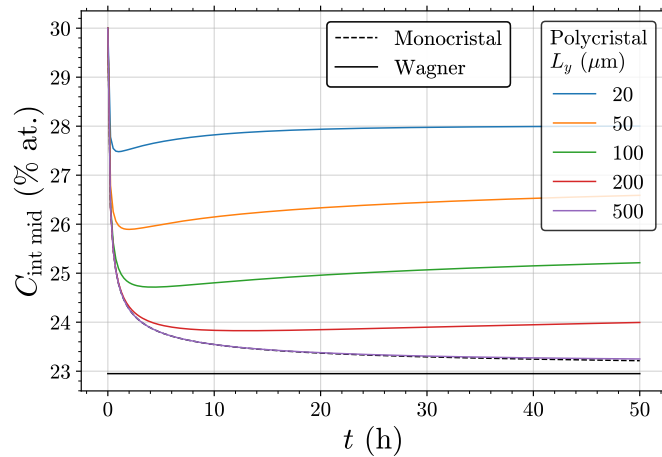


Figure B.2.9 – Évolution temporelle de la concentration en chrome à l'interface métal-oxyde à mi-grain, d'après le modèle lamellaire avec les paramètres du tableau B.2.2 et différentes tailles de grains. Les lignes noires pointillées et continues représentent la concentration interfaciale dans un monocristal et dans les conditions de Wagner (monocristal avec $X_0 = 0$), respectivement.

l'effet du joint de grains est manifeste est réduit, et plus la concentration minimale augmente.

B.2.2.5 Vers la définition de régimes cinétiques

Afin d'explorer les régimes cinétiques s'appliquant à l'oxydation sélective, nous avons effectué un grand nombre de simulations, en variant les paramètres suivants :

- la température a été variée linéairement de 600 à 1200 °C (25 pas) ;
- la durée a été variée de manière logarithmique de 1 à 10 000 h (29 pas) ;
- la taille de grains a été variée de manière logarithmique de 1 μm à 1 mm (50 pas).

À chaque température, les constantes d'oxydation et de diffusion ont été déterminées à partir des données du tableau B.2.2, à nouveau avec l'hypothèse $D_{\text{int}} = D_{\text{jdg}}$. Pour chaque simulation 2D, des simulations 1D ont été menées dans les mêmes conditions de calcul en utilisant la diffusivité en volume (cas du monocristal, SX) et la diffusivité effective (EX).

Le jeu de données ainsi obtenu est d'abord exploré en considérant la concentration interfaciale à mi-grain dans le polycristal ($C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$) à une durée donnée, en fonction de la taille de grain et de la température, en figure B.2.10. Augmenter la taille de grain conduit à une baisse de $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$, jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint, où l'effet de la diffusion aux joints de grains n'est plus manifeste, comme on l'a vu en Section B.2.2.4. Augmenter la température produit une augmentation de $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$. Ceci n'est pas lié à la diffusion aux joints de grain mais simplement au fait que l'énergie d'activation du coefficient de diffusion en volume est plus élevée que celle de la constante d'oxydation¹⁹.

¹⁹Le rôle de ces constantes est explicite dans la solution de Wagner, cf. chapitre B.1, page 45,

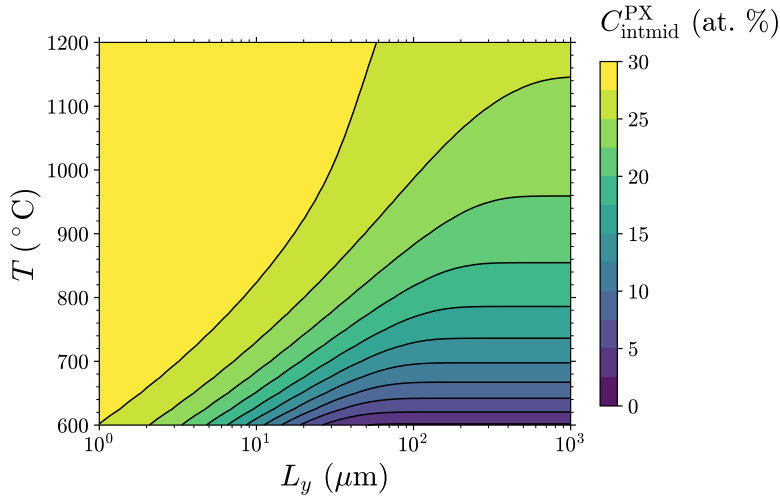


Figure B.2.10 – Carte de concentration à l’interface métal-oxyde à mi-grain, après 52 h, en fonction de la taille de grains et de la température. Simulations réalisées avec le modèle lamellaire et les paramètres du tableau B.2.2.

La figure B.2.11 compare les concentrations interfaciales à mi-grain avec celles obtenues par des simulations sur monocristal, à un temps et une température données. Comme discuté plus haut, l’effet bénéfique de la diffusion aux joints de grains est important aux tailles de grain faibles, et disparaît aux tailles de grain élevées. Nous considérons ici que l’effet est négligeable lorsque la concentration dans le polycristal à mi-grain est plus élevée que la concentration dans le monocristal par une marge de moins de 1 % at. : $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} - C_{\text{int}}^{\text{SX}} < 1 \text{ \% at.}$ Ce critère fournit une limite haute pour le régime B, où les joints de grains agissent de manière isolée ; il est arbitraire, et guidé par des considérations pratiques — dans le contexte de l’oxydation sélective, la quantité la plus importante est la concentration à l’interface. La taille de grain pour laquelle $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} - C_{\text{int}}^{\text{SX}} = 1 \text{ \% at.}$, notée $L^{\text{SX}+1}$, est indiquée par une flèche verticale sur la figure B.2.11 : environ 175 μm après 52 h à 1000 °C.

Cette procédure a été appliquée à l’ensemble du jeu de données pour obtenir la figure B.2.12, qui montre une carte de $L^{\text{SX}+1}$ en fonction du temps et de la température. Pour un couple (t, T) donné, les joints de grain sont isolés si la taille de grain est plus élevée que la valeur de $L^{\text{SX}+1}$ indiquée. Augmenter la durée d’oxydation tend à augmenter $L^{\text{SX}+1}$; ceci reflète le fait que l’effet de la diffusion aux joints de grain s’étend au cours du temps à mesure que le chrome diffuse depuis le joint vers l’intérieur du grain. L’effet de la température n’est pas monotone, ce qui résulte de deux phénomènes distincts. Lorsque la température augmente, la distance de diffusion en volume augmente, par conséquent $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$ augmente, ce qui tend à faire augmenter $L^{\text{SX}+1}$. D’un autre côté, quand la température augmente, $C_{\text{int}}^{\text{SX}}$ augmente ; une taille de grain plus faible est nécessaire pour que l’effet bénéfique de la diffusion aux joints de grain soit manifeste. Ces deux tendances sont illustrées dans les profils de la figure B.2.13 : de 900 à 1050 °C, $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$ augmente plus vite que $C_{\text{int}}^{\text{SX}}$, tandis

équation (B.1.9).

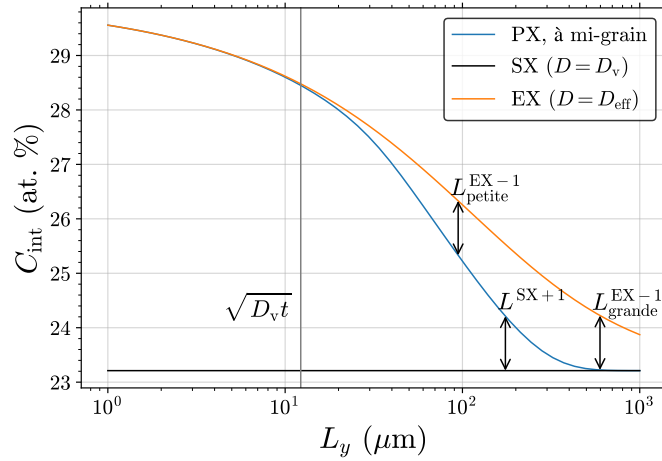


Figure B.2.11 – Concentration à l’interface métal-oxyde d’après les modèles indiqués après 52 h à 1000 °C, en fonction de la taille de grains. Simulations réalisées avec les paramètres du tableau B.2.2.

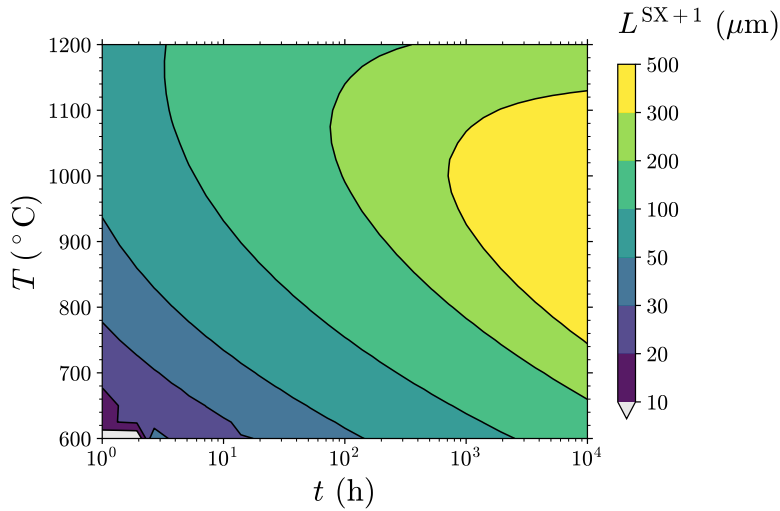


Figure B.2.12 – Carte de $L^{\text{SX}+1}$: tailles de grains pour lesquelles la concentration interfaciale dans le polycristal à mi-grain est plus grande que la concentration interfaciale dans le monocristal par une marge d’1 % at. ($C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} - C_{\text{int}}^{\text{SX}} = 1 \text{ \% at.}$). Simulations réalisées avec les paramètres du tableau B.2.2.

qu’entre 1050 et 1200 °C, l’inverse est observé. On note que ces deux effets ont des conséquences opposées sur $L^{\text{SX}+1}$, mais sont tous les deux favorables à l’oxydation sélective, dans le sens où les deux provoquent une hausse de $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$.

On s’intéresse maintenant à l’applicabilité du modèle 1D avec coefficient de diffusion effectif (EX). Comme on le voit sur la figure B.2.11, la concentration obtenue avec ce modèle, $C_{\text{int}}^{\text{EX}}$, est toujours supérieure ou égale à la concentration à mi-grain dans le polycristal, $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$. La fonction $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} = f(L_y)$ n’est pas monotone. Trois régimes peuvent être distingués :

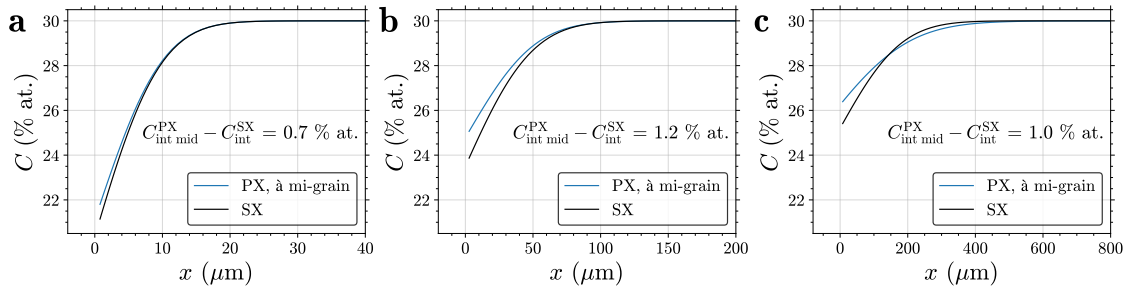


Figure B.2.13 – Profils de concentration issus de simulations de polycristal (taille de grain de 200 μm) et de monocristal, après 100 h à (a) 900 °C, (b) 1050 °C et (c) 1200 °C. Les autres paramètres sont indiqués dans le tableau B.2.2.

- Aux faibles tailles de grain, l’effet bénéfique de la diffusion aux joints de grain est manifeste dans l’ensemble du grain, et $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$ tend vers $C_{\text{int}}^{\text{EX}}$. Le polycristal se comporte comme un milieu uniforme, et le modèle EX est bien adapté.
- Aux tailles de grain intermédiaires, $C_{\text{int}}^{\text{EX}}$ est plus élevé que $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$: le modèle EX surestime la concentration dans le polycristal.
- Aux fortes tailles de grains, la diffusion aux joints de grain n’a pas d’effet sur la concentration à mi-grain, et D_{eff} est proche de D_{vol} . En conséquence, $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} \cong C_{\text{int}}^{\text{EX}} \cong C_{\text{int}}^{\text{SX}}$. Le modèle EX ne conduit pas à une erreur mais n’est pas utile ; il ne semble pas judicieux de l’utiliser.

Nous considérons le modèle EX valide lorsque $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} < 1 \text{ \% at.}$, ce qui fournit une limite basse pour le régime A dans le contexte de l’oxydation sélective. Puisque $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} = f(L_y)$ est croissante puis décroissante, la condition peut être atteinte soit dans deux intervalles distincts, ce qui donne deux valeurs critiques notées $L_{\text{petite}}^{\text{EX}-1}$ et $L_{\text{grande}}^{\text{EX}-1}$, soit pour n’importe quelle taille de grain (pas de valeur critique). Le cas montré en figure B.2.11 appartient à la première catégorie, et les deux valeurs critiques sont indiquées par des flèches verticales sur le graphique.

La figure B.2.14 montre une carte de $L_{\text{petite}}^{\text{EX}-1}$. Pour un couple (t, T) donné, le modèle EX est valide si la taille de grain est plus faible que la valeur $L_{\text{petite}}^{\text{EX}-1}$ indiquée. Des durées plus longues et des températures plus élevées augmentent toutes les deux $L_{\text{petite}}^{\text{EX}-1}$. Ceci reflète le fait qu’augmenter la durée ou la température tend à réduire l’importance relative de la diffusion aux joints de grains ; les profils deviennent plus plats, et la différence entre $C_{\text{int}}^{\text{EX}}$ et $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$ diminue. Dans la partie supérieure de la carte, la relation $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} < 1 \text{ \% at.}$ est vérifiée pour n’importe quelle taille de grain.

Dans le contexte de la diffusion de traceur, un polycristal est généralement considéré comme un milieu uniforme (régime A) quand $L \ll \sqrt{D_{\text{vol}}t}$ [127, 128]. Sur la base de simulations Monte Carlo avec une condition aux limites de type « source mince », Belova et Murch [137] ont observé qu’un coefficient de diffusion effectif pouvait être mesuré avec une précision acceptable lorsque $L \lesssim \sqrt{D_{\text{vol}}t}$, ce qui pose la limite du régime A à $L \approx \sqrt{D_{\text{vol}}t}$. On examine maintenant si cette limite est pertinente dans le contexte de l’oxydation sélective. La figure B.2.15(a) présente la

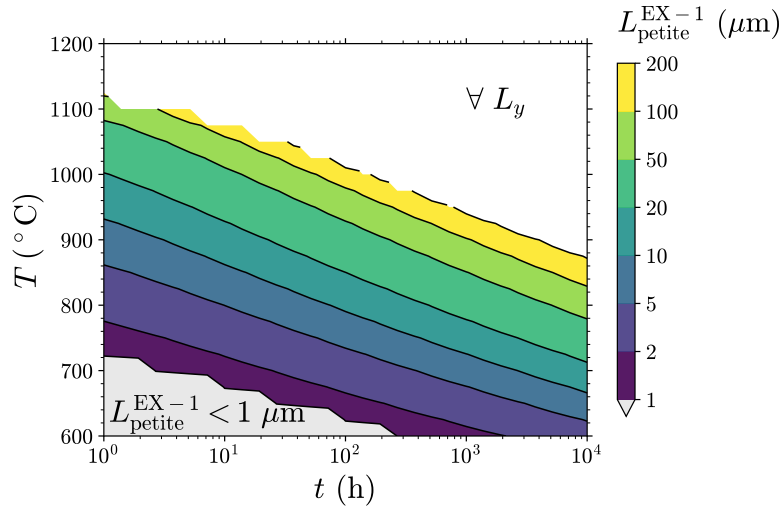


Figure B.2.14 – Carte de $L_{\text{petite}}^{\text{EX}-1}$: tailles de grains pour lesquelles la concentration interfaciale dans le polycristal à mi-grain est inférieure à la concentration interfaciale obtenue avec un modèle 1D et une diffusivité effective par une marge de 1 % at. ($C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} = 1 \text{ at.}\%$), sur la branche croissante de la fonction $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} = f(L_y)$ (cf. texte pour détails). Simulations réalisées avec les paramètres du tableau B.2.2.

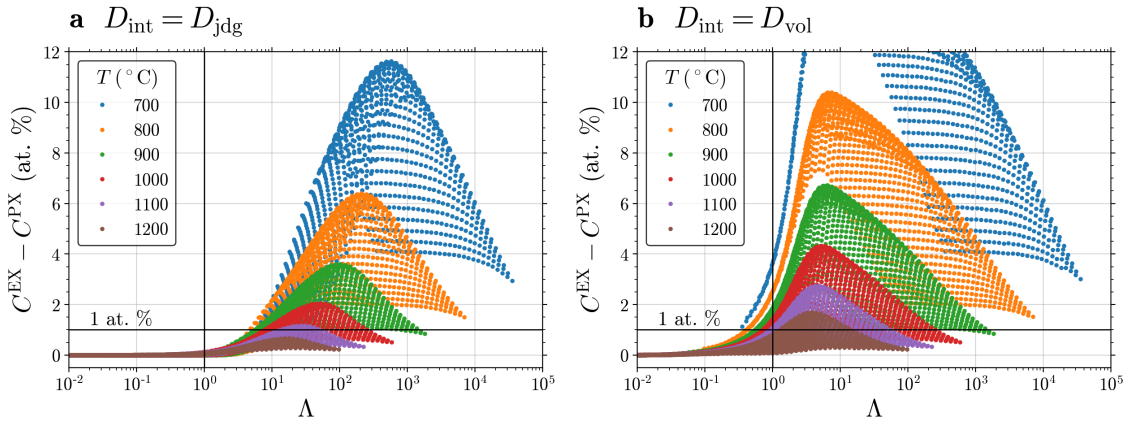


Figure B.2.15 – Différence entre la concentration interfaciale obtenue avec un modèle 1D et une diffusivité effective et la concentration interfaciale dans le polycristal à mi-grain, $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$, en fonction de $\Lambda = L_y / \sqrt{D_{\text{vol}} t}$, à différentes températures. Résultats issus de simulations effectuées avec (a) $D_{\text{int}} = D_{\text{jdg}}$ et (b) $D_{\text{int}} = D_{\text{vol}}$. Les autres paramètres sont indiqués dans le tableau B.2.2.

différence $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$ en fonction de $\Lambda = L_y / \sqrt{D_{\text{vol}} t}$, pour différentes températures. Pour des valeurs de Λ et T données, de multiples points sont tracés, qui correspondent à différentes combinaisons de t et L_y . La plus petite valeur de Λ qui satisfait $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} = 1 \text{ \% at.}$ est comprise entre 4 et 20, selon la température. D'autres valeurs de Λ seraient obtenues si une autre valeur de $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$ était choisie ; l'important est que la valeur Λ critique dépend de la température.

L'absence d'un Λ critique universel est vraisemblablement due à la condition

choisie : elle est basée sur la concentration minimum le long de l'interface, alors que celle utilisée dans le contexte de la diffusion de traceur dans la référence [137] est basée sur la mesure d'un coefficient de diffusion effectif, à partir de la pente d'un profil de concentration 1D moyen. Le premier critère est local, tandis que le second reflète un comportement moyen.

De plus, une différence fondamentale entre la diffusion de traceur et l'oxydation sélective réside dans la nature de la condition aux limites à la surface de l'alliage. Deux types de simulations ont été réalisées dans la référence [137] : l'une avec une diffusion en surface lente, où le seuil était $\Lambda \approx 0.8$, et l'autre avec une diffusion de surface rapide, qui a produit $\Lambda \approx 1.4$. Ainsi, dans le contexte de la diffusion de traceur, que la diffusion de surface soit rapide ou lente a très peu d'influence sur la limite du régime A. Pour étudier l'effet de la diffusion interfaciale sur l'oxydation sélective, une série de simulations ont été réalisées avec $D_{\text{int}} = D_{\text{vol}}$ (au lieu de $D_{\text{int}} = D_{\text{jdg}}$). Comme on le voit sur la figure B.2.15(b), la condition $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} = 1\%$ at. est atteinte pour des valeurs de Λ entre 0.2 et 1. En l'absence de diffusion rapide à l'interface, une taille de grain plus faible est requise pour atteindre la même valeur de $C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$, puisque l'effet de la diffusion aux joints de grain ne se propage pas aussi efficacement vers l'intérieur du grain. Ainsi, une différence significative est observée selon que la diffusion interfaciale est lente ou rapide.

B.2.3 Effet de l'écroutissage de surface

B.2.3.1 Démarche

Comme on l'a vu dans la section précédente, le cas des polycristaux oxydés à haute température peut être étudié avec un modèle relativement simple. L'oxydation d'alliages à la surface écrouie, à des températures telles que les distances caractéristiques de l'évolution de la microstructure coïncident avec celles de l'oxydation, est plus complexe. La dispersion des observations expérimentales dans ce domaine (cf. [Introduction](#), page 67) souligne le besoin d'un examen détaillé des microstructures écrouies, et du rôle de ces microstructures sur la diffusion en sous-surface et sur le mécanisme d'oxydation. La compréhension de ces interactions est aujourd'hui insuffisante pour qu'elles soient décrites de manière quantitative. Comme dans la Section B.2.2, l'un de nos objectifs est de déterminer les régimes dans lesquels il est possible de considérer le matériau comme uniforme du point de vue de la diffusion et d'y appliquer un modèle 1D, et les régimes dans lesquels une description 2D ou 3D est nécessaire.

Nous avons examiné ce problème selon la démarche suivante :

1. Étude expérimentale d'un alliage Ni-30Cr, poli finement ou grossièrement, et oxydé à l'air dans la gamme de températures 340–600 °C. Nous avons en particulier utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) pour étudier la microstructure et les profils de composition en sous-surface avant et après oxydation.
2. Analyse des régimes de diffusion aux joints de grains et aux dislocations dans la zone écrouie pendant l'oxydation.

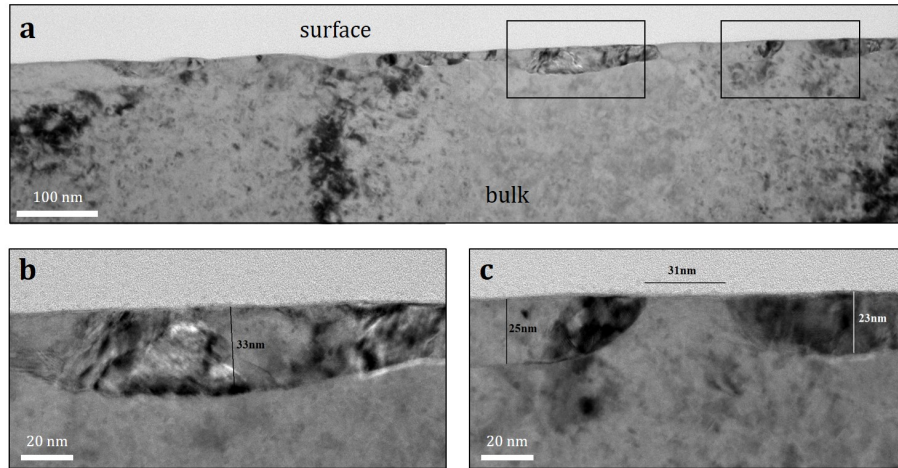


Figure B.2.16 – Images MET en champ clair de la microstructure de l’alliage Ni–30Cr poli finement (pâte diamantée 1 μm) en proche surface. (a) Vue d’ensemble ; (b) et (c) vues agrandies des zones encadrées en (a), montrant la couche déformée en extrême surface.

- Simulation de l’évolution de la composition de l’alliage en 1D et 2D par différences finies.

Ces travaux ont été menés avec Laure Martinelli et Clara Desgranges au CEA. Les deux premières parties ont fait l’objet d’un article [138], auquel le lecteur pourra se référer pour davantage de détails. La troisième partie a été présentée à la *Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion* de 2019, mais n’a pas été publiée.

B.2.3.2 Résultats expérimentaux

Un alliage Ni–30Cr de taille de grain moyenne $67 \pm 39 \mu\text{m}$ a été étudié avec deux préparations de surface : polissage grossier (papier SiC P500) et polissage fin (papiers SiC et pâtes diamantées de granulométries décroissantes jusqu’à 1 μm). Une polisseuse automatique a été employée pour garantir la reproductibilité de la procédure. Le polissage fin a produit une surface très peu déformée, comme le montre la figure B.2.16a. Une rangée de grains allongés d’environ 30 nm de profondeur est présente directement sous la surface (figure B.2.16b and c). La densité de dislocation est beaucoup plus importante dans ces grains de surface qu’à cœur (en moyenne $4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ contre $2 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ à cœur²⁰).

Le polissage grossier a produit une déformation plus importante (figure B.2.17). On observe une zone d’environ 300 nm de profondeur avec des grains de 10–30 nm sous la surface (zone appelée UFG pour *ultrafine-grained*). Sous cette zone, la microstructure est lamellaire, avec des grains plus grands et allongés, sur une profondeur d’environ 0.5–1 μm . Plus profondément, la microstructure est peu affectée par la préparation de surface.

Des essais d’oxydation ont été effectués sous air sec à des températures comprises entre 340 et 600 $^{\circ}\text{C}$. On présente ici les analyses MET sur des échantillons oxydés

²⁰Mesures par analyse d’images MET.

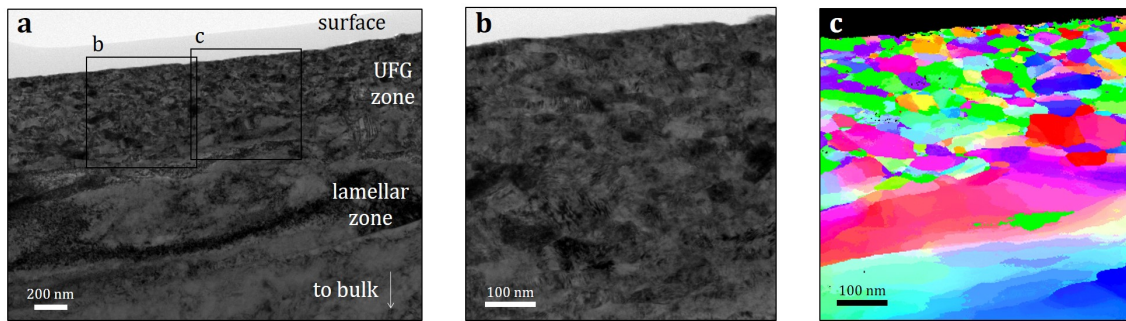


Figure B.2.17 – Analyses MET de la microstructure de l’alliage Ni–30Cr poli grossièrement (papier SiC P500) en proche surface. (a) Vue d’ensemble en champ clair ; (b) vue en champ clair de la zone UFG ; (c) carte d’orientation de la zone UFG obtenue par PED (*precession electron diffraction*).

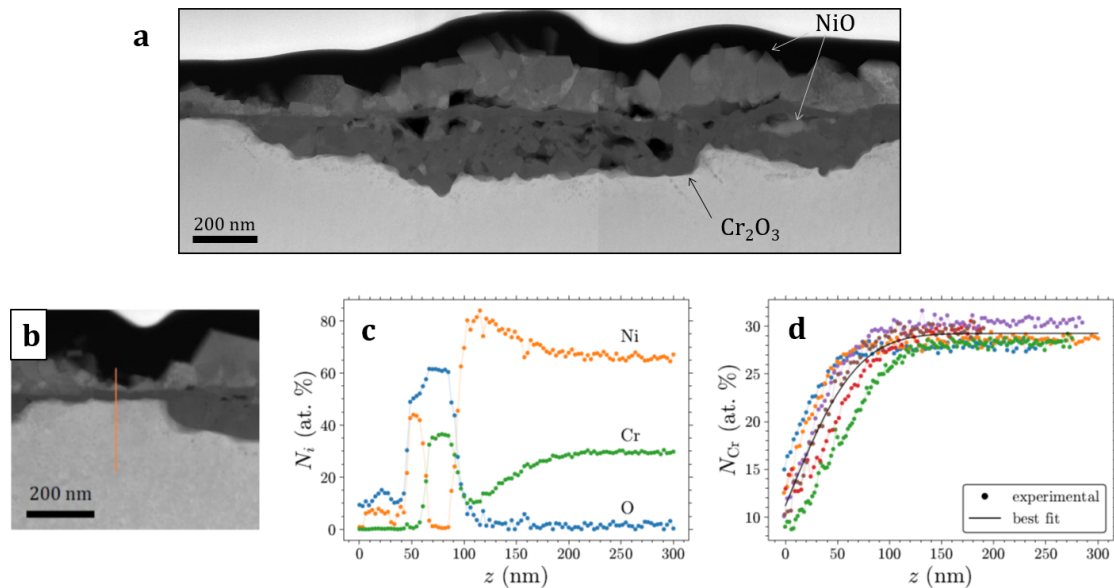


Figure B.2.18 – Analyse MET de l’alliage Ni–30Cr poli finement après 789 h à 550 °C. (a) Vue d’ensemble, STEM en champ sombre ; (b) zone d’oxyde fin ; (c) profils de concentration mesurés par EDS selon la ligne figurée en (b) ; (d) profils de concentration en chrome mesurés selon la ligne en (b) et à cinq autres positions dans le même échantillon, et profil ajusté sur les profils expérimentaux avec l’équation (B.2.9).

789 h à 550 °C. L’échantillon finement poli a produit une couche duplex, composée de NiO en externe et de chromine en interne (figure B.2.18a). Ces deux couches sont poreuses et ont des épaisseurs variables. Des profils de composition mesurés par EDS dans des zones où l’oxyde est fin ont montré un appauvrissement en chrome avec une forme typique de l’oxydation sélective, comme le montre la figure B.2.18d.

L’oxydation de l’alliage poli grossièrement a produit une simple couche de chromine (figure B.2.19a). Le traitement d’oxydation a causé la recristallisation de la zone déformée par le polissage. Les nouveaux grains ont une taille comprise entre

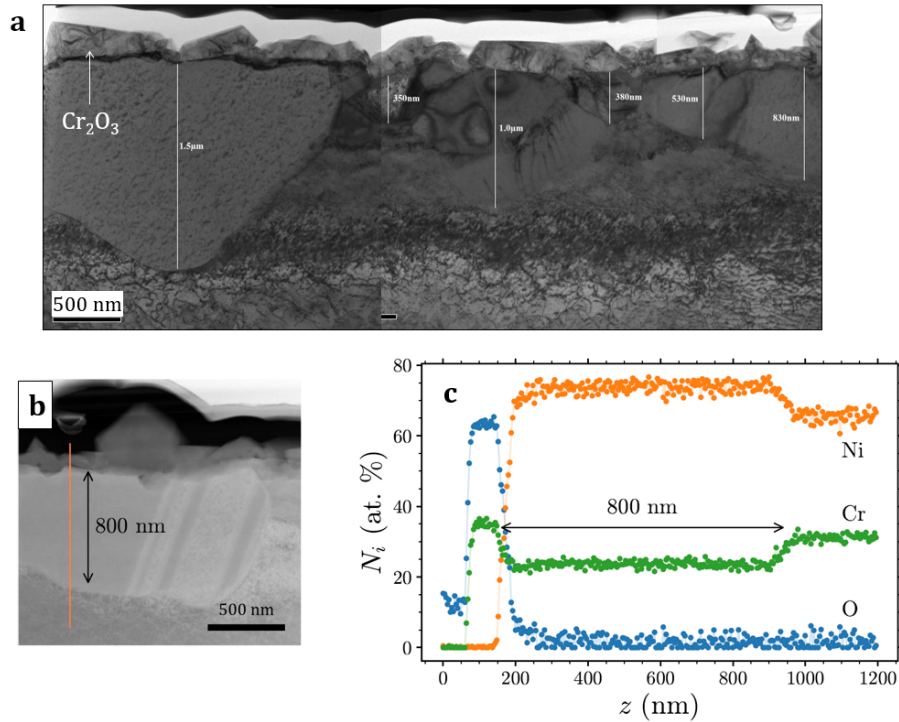


Figure B.2.19 – Analyse MET de l’alliage Ni-30Cr poli grossièrement après 789 h à 550 °C. (a) Image MET en champ clair ; (b) image STEM en champ sombre ; (c) profils de concentration mesurés par EDS selon la ligne figurée en (b).

300 nm et 1.5 μm , et une faible densité de dislocation, comparable à celle observée à cœur. Les profils de composition mesurés sous la couche d’oxyde montrent un appauvrissement en chrome dans l’alliage, avec une forme inhabituelle : la concentration en chrome est constante, à 22–26 % at., sur une certaine profondeur, puis retourne abruptement à la valeur à cœur. Le plateau d’appauvrissement en chrome coïncide avec la zone recristallisée (figure B.2.19b et c).

Les microstructures générées par les procédures de polissage fine et grossière contiennent toutes les deux une zone UFG avec des grains d’environ 20 nm et des densités de dislocations élevées. On peut attribuer cette zone à la recristallisation dynamique pendant le polissage — le procédé produisant de nouvelles dislocations en continu, leur densité reste élevée dans les nouveaux grains. Les tailles de grain et densités de dislocations sont similaires dans les deux types d’échantillons ; en revanche, la zone UFG s’étend plus profondément après polissage grossier, ce qui fournit un volume de matériau écroui plus important. Cet écrouissage plus profond a un effet bénéfique sur l’oxydation sélective dans l’essai à 550 °C présenté ici, puisqu’il permet d’éviter la formation de NiO. Un résultat similaire a été observé aux autres températures d’essai.

Nos observations indiquent par ailleurs que la température a deux effets antagonistes vis-à-vis de l’oxydation sélective. D’un côté, lorsque la température augmente, la zone écrouie s’adoucit — les densités de dislocations et de joints de grains diminuent par restauration-recristallisation puis croissance de grains — plus rapide-

ment, et est consommée plus rapidement par la formation de l'oxyde : la profondeur d'écroûissage nécessaire pour maintenir l'oxydation sélective augmente. De l'autre, lorsque la température augmente, le ratio k_p/D_{vol} diminue²¹, ce qui tend à favoriser l'oxydation sélective, indépendamment de l'écroûissage.

B.2.3.3 Analyse des régimes de diffusion

On s'intéresse maintenant au rôle de la microstructure sur les propriétés de diffusion de l'alliage en sous-surface. La formation d'une couche d'oxyde externe par oxydation sélective est possible lorsque le flux sortant de l'élément protecteur est suffisant pour éviter son oxydation interne [95] et pour assurer la croissance de la couche [75]. L'alliage Ni-30Cr est loin de respecter ces deux critères aux températures d'intérêt (340–600 °C), et on s'attend par conséquent à ce qu'il soit sujet à une oxydation non sélective [138]. L'échantillon poli finement et oxydé à 550 °C en offre une illustration (figure B.2.18a). Le rôle de la microstructure dans le comportement en oxydation est manifesté dans les profils d'appauvrissement en chrome. En supposant que (i) l'échantillon est semi-infini, (ii) la cinétique d'oxydation est parabolique, (iii) le coefficient d'interdiffusion et le volume molaire de l'alliage sont indépendants de la composition, et (iv) la récession du métal peut être négligée, la solution de l'équation du problème de la diffusion s'écrit :

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_{\text{int}} - C_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{B.2.9})$$

où C est la fraction atomique de chrome, les indices int et 0 représentent les valeurs à l'interface et à cœur, respectivement, x est la profondeur dans l'alliage depuis sa surface initiale, t est le temps et D le coefficient d'interdiffusion. L'équation (B.2.9) a été utilisée pour ajuster D et C_{int} à partir des profils expérimentaux de la figure B.2.18d, avec une méthode des moindres carrés. On obtient en moyenne $D = (5.0 \pm 2.9) \times 10^{-22}$ m²/s. Cette valeur est proche de la valeur attendue dans la solution solide γ -NiCr à 550 °C, environ 4×10^{-22} m²/s dans l'intervalle 10–30 % at. de chrome, valeur calculée avec Thermo-Calc [16] et les bases TCNI8 et MOBNI5. Les hypothèses sous-tendant l'équation (B.2.9) ne sont pas tout à fait respectées en pratique, mais la conclusion est claire néanmoins : les profils mesurés dans l'échantillon poli finement reflètent la diffusion en volume. À 550 °C, la zone UFG peu profonde produite par le polissage fin est rapidement consommée par l'oxydation, la diffusion en volume prédomine et le flux de chrome n'est pas suffisant pour éviter l'oxydation du nickel.

Au contraire, l'appauvrissement en chrome dans l'échantillon poli grossièrement n'adopte pas la forme typique de la fonction erreur, et s'étend beaucoup plus profondément dans l'alliage — plus profondément que ce que la diffusion en volume permettrait. Le fait que le plateau d'appauvrissement en chrome coïncide avec les grains recristallisés indique que la diffusion a été accélérée par des défauts étendus dans la zone écrouie. On cherche donc à déterminer la nature du défaut prédominant

²¹Parce que l'énergie d'activation de D_{vol} est plus élevée que celle de k_p . Ce n'est pas le cas pour les alliages aluminiformes.

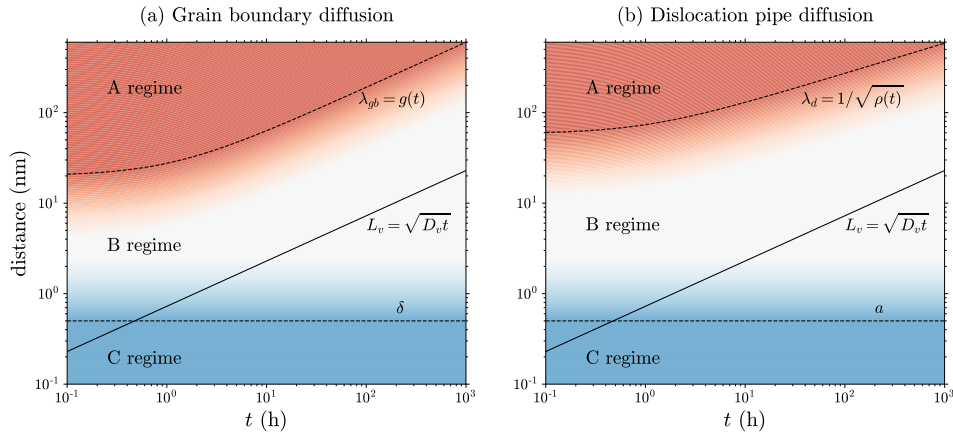


Figure B.2.20 – Comparaison de la distance de diffusion caractéristique en volume avec la taille des défauts et la distance moyenne entre défauts dans les cas (a) des joints de grains et (b) des dislocations, à 550 °C. Le régime A n’est pas atteint au bout de 1000 h dans aucun des deux cas.

(joint de grains ou dislocation) et le type de contribution à la diffusion (localisée ou uniforme). Ces questions sont examinées au regard des régimes cinétiques introduits en section [B.2.2.1](#).

Note : Les régimes cinétiques associés à la diffusion aux joints de grains et aux dislocations sont étudiés en comparant la distance caractéristique de diffusion en volume, $\sqrt{D_{\text{vol}}t}$, à la distance moyenne entre les défauts étendus. Dans le cas des joints de grains, cette distance est la taille de grain, notée ici λ_{jdg} . Dans le cas des dislocations, cette distance est $\lambda_d = 1/\sqrt{\rho_d}$, où ρ_d est la densité de dislocations.

À l’aide de données de diffusion de traceur du chrome dans Ni–20Cr [139], on évalue $\sqrt{D_{\text{vol}}t}$ à environ 20 nm après 789 h à 550 °C. Dans la zone UFG de l’échantillon poli grossièrement, la taille de grain moyenne est d’environ 20 nm initialement, et atteint environ 1 μm après 789 h à 550 °C. Il suit que $\sqrt{D_{\text{vol}}t} < \lambda_{\text{jdg}}$ pendant toute la durée de l’essai. On conclut que la diffusion aux joints de grains excède le régime C à un certain stade mais qu’elle n’atteint jamais le régime A : les joints de grains agissent de manière isolée les uns des autres. Si, pour les besoins de l’illustration, la croissance de grains est modélisée avec une cinétique parabolique : $\lambda_{\text{jdg}}^2 - \lambda_{\text{jdg},0}^2 = k_g t$, et $\lambda_{\text{jdg},0}$ et k_g sont ajustés aux tailles de grain observées dans la zone UFG, les évolutions temporelles de la distance de diffusion en volume et de la taille de grain peuvent être comparées ; cela est présenté dans la figure [B.2.20a](#).

La même approche est appliquée à la diffusion aux dislocations, en utilisant les densités de dislocations mesurées au MET pour déterminer la distance inter-défauts λ_d . Celle-ci passe de 60 à 600 nm dans la zone UFG pendant l’essai à 550 °C. Il suit que $\sqrt{D_{\text{vol}}t} < \lambda_d$, ce qui indique là encore que la diffusion aux dislocations procède dans le régime B, c’est à dire, que les dislocations agissent de manière isolée. Toujours pour les besoins de l’illustration, on décrit la cinétique de restauration avec

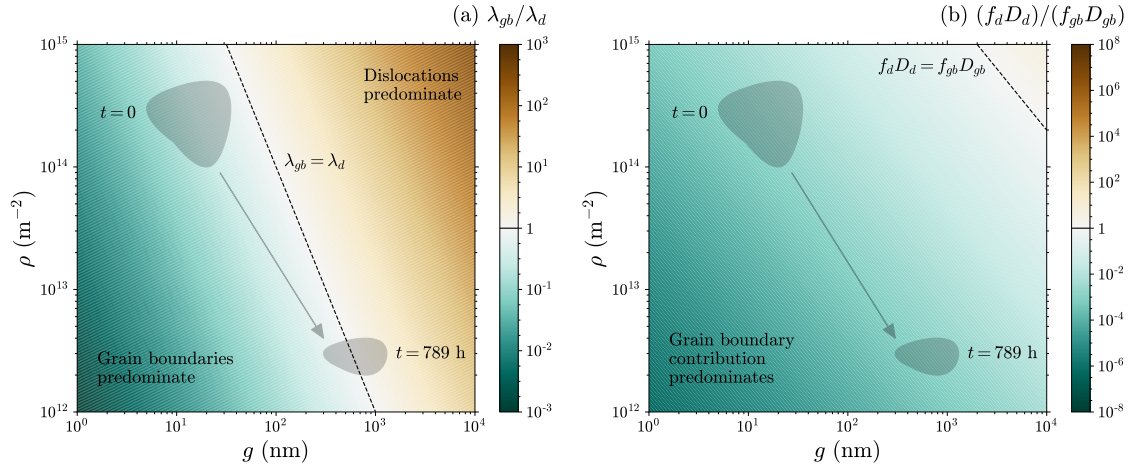


Figure B.2.21 – Carte des ratios (a) λ_{jdg}/λ_d et (b) $(f_d D_d)/(f_{jdg} D_{jdg})$ en fonction de la taille de grain et de la densité de dislocations, reflétant les contributions relatives des joints de grains et des dislocations à la densité de défauts étendus et à la diffusion par ces défauts, respectivement. Valeurs calculées à $T = 550$ °C. Les zones grisées correspondent aux caractéristiques de la zone UFG de l'échantillon Ni–30Cr poli grossièrement, dans l'état brut de préparation et après 789 h à 550 °C.

un modèle de forme $\rho_d^{-3/2} \propto t$ [106], ajusté pour retrouver les valeurs de ρ_d mesurées ; les évolutions temporelles de $\sqrt{D_{vol}t}$ et λ_d sont comparées en figure B.2.20b.

Ces estimations suggèrent que dans la zone UFG, les distances inter-défauts des joints de grains et des dislocations sont d'amplitudes similaires : $\lambda_{jdg} \sim \lambda_d$, autant dans l'état brut de préparation qu'après 789 h à 550 °C. Cela est illustré en figure B.2.21a, qui représente le ratio λ_{jdg}/λ_d dans l'espace $\{\lambda_{jdg}, \rho\}$. Le ratio tend vers des valeurs supérieures à 1 lorsque la restauration, la recristallisation et la croissance de grain procèdent — c'est à dire qu'il devient plus probable pour les atomes qui diffusent de rencontrer une dislocation qu'un joint de grain.

Cependant, le ratio λ_{jdg}/λ_d ne capture pas tout à fait les contributions relatives des deux types de défauts à la diffusion, dans la mesure où il ne prend pas en compte la diffusivité associée à chacun d'eux. Ces contributions peuvent être estimées en considérant le ratio $(f_d D_d)/(f_{jdg} D_{jdg})$, où f_i est la fraction de surface de la section diffusionnelle (normale à la direction principale de diffusion) du défaut i : $f_{jdg} = \delta/\lambda_{jdg}$ et $f_d = \pi a^2 \rho_d$, où a est le rayon des cœurs de dislocation. Les données de la référence [136] sont utilisées pour obtenir $D_{jdg} = 1.8 \times 10^{-15}$ m²/s à 550 °C et 25 % at. de chrome. Il n'existe pas de données de diffusion aux dislocations du chrome dans les alliages NiCr à notre connaissance ; à défaut, les données d'auto-diffusion aux dislocations du nickel de la référence [140] sont utilisées, qui permettent de calculer $D_d = 5.6 \times 10^{-16}$ m²/s à 550 °C. Ces coefficients sont utilisés pour calculer le ratio $(f_d D_d)/(f_{jdg} D_{jdg})$, présenté en figure B.2.21b. Le ratio est inférieur à 1 dans les conditions d'intérêt, ce qui indique que la diffusion aux joints de grains prédomine.

On note également que les rapports λ_{jdg}/λ_d et $(f_d D_d)/(f_{jdg} D_{jdg})$ représentent des contributions relatives aux densités de défauts étendus et à la diffusion par ces

défauts ; ils deviennent moins pertinents à mesure que le temps avance, puisque la diffusion en volume fini par prédominer dans le flux total de chrome. La quantité de chrome qui a diffusé par le volume excède celle ayant diffusé par les joints de grains quand la taille de grain devient plus grande que la distance de diffusion caractéristique aux joints de grains [127, 141]. Dans le régime B, celle-ci est définie par $L_{\text{jdg}}^{\text{B}} = \sqrt{\delta D_{\text{jdg}}} \left(\frac{t}{4D_{\text{vol}}}\right)^{1/4}$ [127, 141]. En utilisant à nouveau les données des références [136, 139], on obtient $L_{\text{jdg}}^{\text{B}} = 8 \mu\text{m}$ après 789 h à 550 °C : $L_{\text{jdg}}^{\text{B}} > \lambda_{\text{jdg}}$, ce qui indique que la diffusion opère toujours principalement par les joints de grains à la fin de l’essai — cela sera inversé à un certain stade si l’exposant du temps dans la loi de croissance de grains est plus élevé que celui de $L_{\text{jdg}}^{\text{B}}$, 1/4.

B.2.3.4 Simulation de la diffusion

Les estimations effectuées ci-dessus sur la base de la distance caractéristique de diffusion en volume et des distances moyennes inter-défauts suggèrent que dans la zone UFG de l’échantillon poli grossièrement, lors de l’oxydation à 550 °C : (i) la diffusion aux joints de grains prédomine sur la diffusion aux dislocations et la diffusion en volume, et (ii) la diffusion aux joints de grains opère dans le régime B, où les joints de grains agissent de manière isolée. D’après cette analyse, la zone UFG ne peut pas être assimilée à un milieu uniforme du point de vue de la diffusivité, et un modèle 2D (sinon 3D) où les joints de grains sont résolus dans l’espace est nécessaire pour simuler l’appauvrissement en chrome. Cependant, l’exploitation du modèle lamellaire dans la section B.2.2.5 suggère que le critère de validité du régime A observé pour la diffusion de traceur, $\sqrt{D_{\text{vol}}t} > \lambda_{\text{jdg}}$, est sans doute trop restrictif s’agissant de l’oxydation sélective. En particulier, en prenant en compte la diffusion accélérée à l’interface métal-oxyde, la figure B.2.15a montre qu’à 600 °C, l’erreur sur la concentration interfaciale faite en considérant un milieu uniforme de diffusivité effective, $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$, est inférieure à 0.1 % at. pour $\lambda_{\text{jdg}} = \sqrt{D_{\text{vol}}t}$; si l’on est prêt à accepter une erreur de 1 % at., l’approximation du régime A peut être utilisée pour des tailles de grains de l’ordre de $10\sqrt{D_{\text{vol}}t}$ à cette température.

Une nouvelle série de simulations a été effectuée avec le modèle lamellaire à 550 °C. La figure B.2.22 présente l’erreur effectuée avec l’approximation du régime A, $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}}$, en fonction du temps et de la taille de grain à cette température. Les tailles de grains mesurées dans la zone UFG de l’échantillon poli grossièrement avant et après essai sont indiquées par des flèches, tandis que la ligne pointillée représente l’évolution temporelle de cette taille de grain dans l’hypothèse d’une croissance parabolique. Le graphique indique que l’erreur reste inférieure à 2 % at., même avec une taille de grains de 1 μm .

On rappelle ici que les simulations utilisées pour produire la figure B.2.22, comme toutes celles de la section B.2.2, ont été réalisées avec des microstructures *statiques*. Cela signifie que l’on obtient $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} \approx 2 \%$ at. après 789 h pour des grains mesurant 1 μm *tout au long de l’essai*. Or, il est vraisemblable que la forme du profil d’appauvrissement après 789 h est fortement influencée par la microstructure initiale de l’alliage, beaucoup plus fine, qui permet une diffusion très rapide du chrome en début d’essai. L’erreur de 2 % at. est donc surestimée.

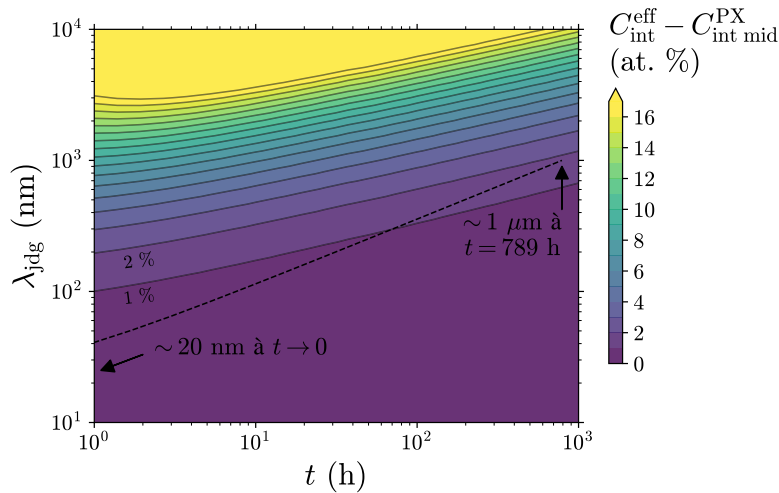


Figure B.2.22 – Différence entre les concentrations interfaciales calculées en 1D avec un coefficient de diffusion effectif et en 2D avec le modèle lamellaire, à mi-grain, à 550 °C, en fonction du temps et de la taille de grains. Simulations réalisées avec les paramètres du tableau B.2.2.

Par ailleurs, on note également que le modèle lamellaire utilisé pour produire ces figures représente un réseau de joints de grains perpendiculaires à l'interface métal-oxyde. Il ne représente donc pas le réseau de joints de grains d'orientations diverses observé dans la zone UFG des alliages écrouis, qui tend à uniformiser la concentration. Une simulation avec un modèle géométrique plus proche de la microstructure de l'alliage poli grossièrement a été réalisée. La figure B.2.23a illustre la géométrie, qui contient un ensemble de joints de grains orthogonaux espacés de 20 nm sur une profondeur de 600 nm, puis une zone sans joints de grains entre 600 et 1200 nm de profondeur. Les concentrations obtenues après 8 et 800 h sont tracées dans l'espace 2D sur les figures B.2.23b et c, respectivement : dans la zone UFG, des variations locales associées aux joints de grains sont observées dans les premières heures, mais la concentration tend à s'uniformiser au cours du temps.

La figure B.2.24a compare les profils de concentration dans la direction perpendiculaire à l'interface métal-oxyde, le long des joints de grains et au milieu des grains, avec le profil issu d'une simulation 1D dans l'hypothèse du régime A, appliquée à la microstructure d'intérêt — c'est-à-dire, avec un coefficient de diffusion effectif calculé selon l'équation (B.2.1), prenant en compte la faible taille de grains à des profondeurs inférieures à 600 nm, et avec le coefficient de diffusion en volume pour $x > 600$ nm. Après 800 h, les oscillations observées avec le modèle 2D dans la zone UFG sont d'amplitude négligeable (< 0.1 % at.) : la concentration est quasi-uniforme, et confondue avec le résultat du modèle 1D. Enfin, la figure B.2.24b compare le profil issu du modèle 1D avec deux profils mesurés après 789 h dans l'alliage poli grossièrement : les résultats expérimentaux sont relativement bien reproduits par la simulation, aux incertitudes de mesure près.

Ces observations montrent que l'approximation du régime A est adaptée pour décrire l'appauvrissement en chrome dans l'alliage écroui, malgré le fait que la condi-

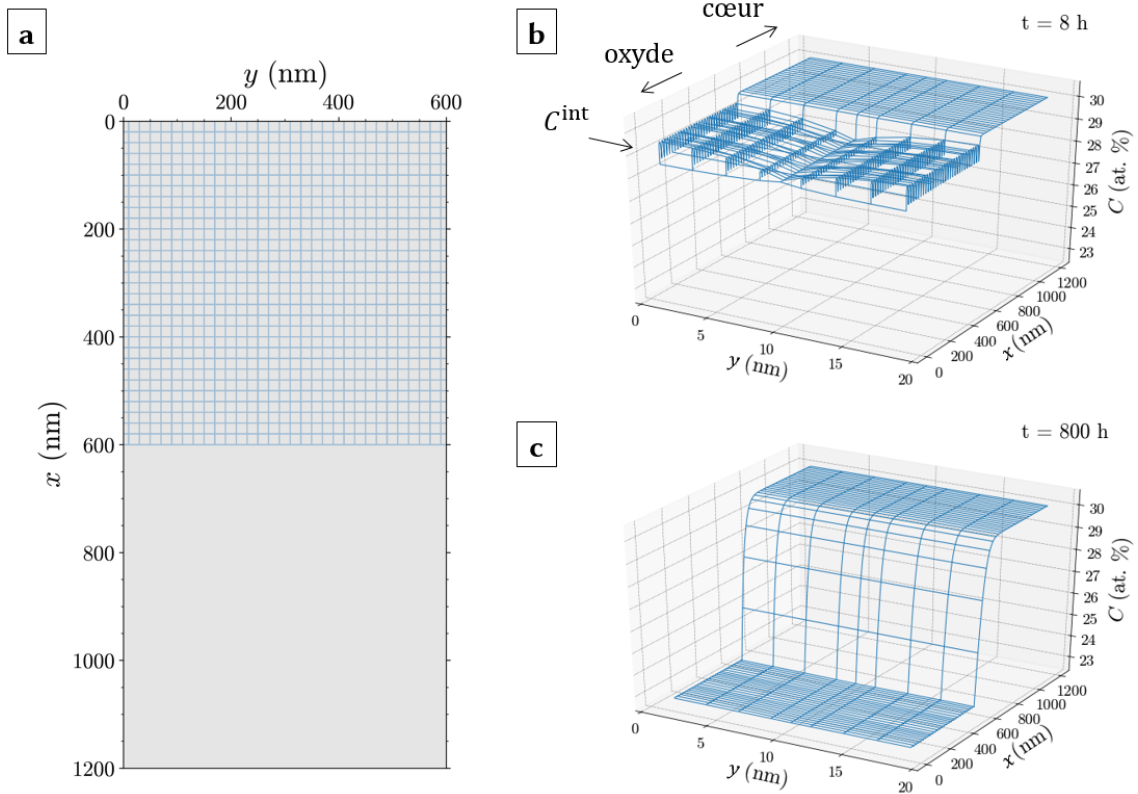


Figure B.2.23 – Simulation par différences finies en 2D de l'appauvrissement en Cr dans un alliage écroui en surface, à 550 °C. (a) Modèle géométrique, montrant la position des joints de grains en bleu ; (b) concentration en chrome après 8 h ; (c) après 800 h.

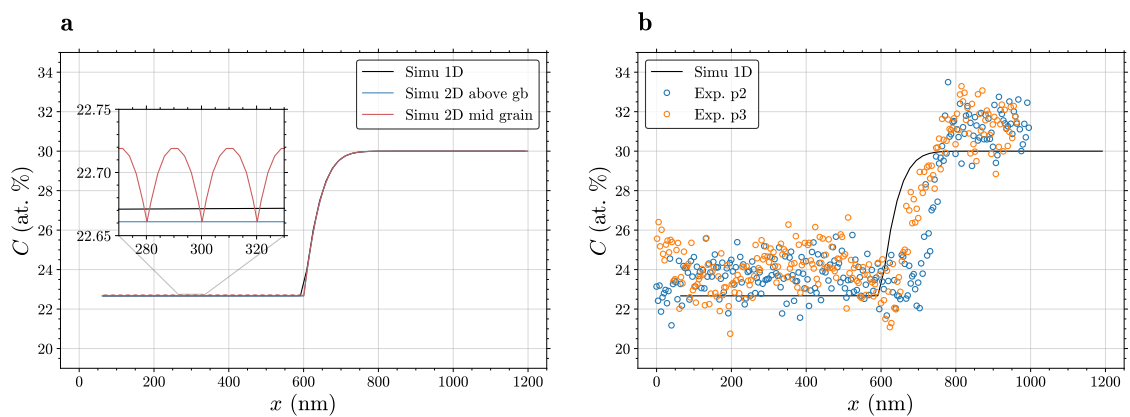


Figure B.2.24 – Simulation par différences finies de l'appauvrissement en chrome dans un alliage écroui en surface, après 800 h à 550 °C. (a) Comparaison des résultats 1D et 2D ; (b) comparaison des résultats 1D et expérimentaux.

tion $\sqrt{D_{\text{vol}}t} > \lambda_{\text{jdg}}$ n'est pas respectée lors de l'essai à 550 °C. Elles confirment la nécessité de définir les limites des régimes cinétiques en prenant en compte les particularités de l'oxydation sélective, et de les appliquer en prenant en compte les microstructures d'intérêt. D'autre part, le bon accord observé entre les résultats de simulations statiques et les profils expérimentaux confirme également que s'agissant d'alliages écrouis, le comportement en oxydation est largement piloté par la microstructure initiale.

B.2.4 Bilan

Les outils et méthodes présentés ici nous ont permis de progresser dans la description des relations entre microstructure, diffusion et comportement en oxydation des alliages polycristallins — des relations identifiées qualitativement dans la littérature, mais dont l'étude quantitative restait peu explorée jusqu'à présent. Nous avons pour cela utilisé un modèle géométrique 2D simple (lamellaire), mais aussi et surtout évalué les erreurs associées à l'utilisation de modèles 1D (modèle avec coefficient de diffusion effectif, expressions analytiques issues de l'analyse de Wagner).

Les profils de concentration en chrome mesurés autour de joints de grains isolés dans l'Inconel 625 et l'alliage binaire Ni–30Cr oxydés à 1000 °C ont pu être reproduits avec le modèle lamellaire. L'ajustement du modèle sur les résultats expérimentaux a montré que la diffusivité à l'interface métal-oxyde était du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion aux joints de grains. Dans le cas de l'Inconel 625, nous avons également montré que la version de l'alliage à taille de grain réduite se comportait comme un milieu uniforme vis-à-vis de la diffusion, et que le coefficient de diffusion effectif était compatible avec les paramètres optimisés sur la version à grands grains.

Le modèle lamellaire a été exploité pour étudier de manière systématique l'effet de la température et de la taille de grains sur la cinétique d'appauvrissement en chrome. L'étude a permis d'identifier les conditions dans lesquelles la diffusion aux joints de grain n'a pas d'effet sur la concentration interfaciale à mi-grain — du point de vue de l'oxydation sélective, l'alliage se comporte alors comme un monocristal, dans le sens où la présence des joints de grains ne permet pas de réduire la concentration minimale en chrome requise pour assurer la croissance de la chromine —, et les conditions dans lesquelles la concentration interfaciale est quasi uniforme et bien approchée par un modèle 1D avec diffusivité effective. Les critères employés ici pour déterminer ces régimes sont liés à la concentration minimale à l'interface métal-oxyde, quantité d'intérêt dans le cadre de l'oxydation sélective si l'on considère que l'alliage doit pouvoir assurer la croissance de la chromine *sur l'ensemble de sa surface*. Ils diffèrent des critères définis dans l'analyse classique de la diffusion aux joints de grains, basés sur la mesure d'un coefficient de diffusion à partir d'un profil 1D moyen, type de données recueillies dans une expérience de traceur. Une différence majeure entre ces deux approches est que dans le cas de l'oxydation sélective, les limites des régimes cinétiques dépendent de la diffusivité à l'interface métal-oxyde ; en particulier, si la limite du régime A est fixée par le critère $C_{\text{int}}^{\text{EX}} - C_{\text{int mid}}^{\text{PX}} = 1 \text{ \% at.}$, la diffusion rapide à cette interface permet d'atteindre le régime A à une taille de

grains supérieure à $\sqrt{D_{\text{vol}}t}$.

Dans notre analyse, nous avons choisi de décrire D_{vol} , D_{jdg} et k_p avec une relation d'Arrhénius et des paramètres adaptés à la diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr et à la croissance de la chromine, afin de produire des résultats appliqués au système d'intérêt. En conséquence, les variations de ces trois paramètres sont corrélées, via les variations de température, utilisée comme variable indépendante. Un résultat plus général serait obtenu en utilisant D_{vol} , D_{jdg} et k_p comme variables indépendantes. Ce travail est en cours, et devrait permettre d'atteindre un des objectifs initiaux : exprimer la limite supérieure du régime B et la limite inférieure du régime A en fonction de tous les paramètres pertinents dans le cas de l'oxydation sélective.

L'analyse des essais menés à des températures plus basses (340–600 °C) a permis de préciser le rôle de l'écroissage de surface dans l'oxydation sélective. Les deux états de surface étudiés (polissage grossier au papier SiC P500, polissage fin jusqu'à la pâte diamantée 1 μm) ont produit des zones UFG avec des tailles de grains et des densités de dislocations comparables, mais de profondeur différente, celle-ci étant bien plus importante après polissage grossier. Dans l'échantillon poli finement, la zone écrouie est rapidement consommée, et le flux de chrome vers la surface de l'alliage est gouverné par la diffusion en volume, qui ne permet pas d'assurer la croissance exclusive de la chromine, entraînant l'oxydation du nickel. Dans l'échantillon poli grossièrement, la diffusion accélérée dans la zone écrouie fournit un flux important de chrome pendant une durée plus importante, qui permet de maintenir une oxydation sélective. La profondeur écrouie est une donnée essentielle pour le comportement en oxydation à ces températures.

L'analyse de la diffusion dans la zone UFG de l'alliage poli grossièrement lors de l'oxydation à 550 °C illustre l'utilité de choisir des limites des régimes cinétiques adaptées au contexte. En effet, nous avons montré que $\sqrt{D_{\text{vol}}t} < \lambda_{\text{jdg}}$ pendant toute la durée de l'essai : dans le contexte de la diffusion de traceur, la diffusion dans cette zone opère dans le régime B, les joints de grains sont isolés les uns des autres et un modèle 1D avec un coefficient de diffusion effectif n'est pas valide. Cependant, les simulations d'oxydation avec le modèle lamellaire et avec un modèle plus représentatif de la microstructure écrouie suggèrent que l'erreur faite avec l'approximation du régime A est inférieure au % at., une valeur faible dans le contexte de l'oxydation. La diffusion accélérée à l'interface métal-oxyde et la présence de joints de grains parallèles à cette interface tendent à uniformiser la concentration dans la zone écrouie. Par ailleurs, le bon accord entre la simulation avec modèle de microstructure écrouie et les résultats expérimentaux suggère que l'appauvrissement est largement piloté par la microstructure initiale.

Si des résultats pertinents peuvent être obtenus en considérant la microstructure initiale dans le cas étudié ici, le fait de travailler avec des microstructures statiques est une limite majeure de notre travail. D'une part, il est vraisemblable qu'en dehors de régimes d'évolution microstructurale très rapide ou très lente, la cinétique de croissance de grains a un effet sur l'évolution de la composition. D'autre part, les interactions entre solutés et défauts étendus sont certainement plus complexes que dans nos modèles. On peut en effet considérer que lorsqu'un atome de soluté rencontre une dislocation ou un joint de grains mobile, des effets de « traînage » apparaissent, qui dépendent à la fois des vitesses relatives des solutés et du défaut,

mais également de l'amplitude de la ségrégation du soluté sur le défaut. Par ailleurs, la diffusion est susceptible d'affecter l'évolution de la microstructure : en particulier, une étude récente [142] a abouti à la conclusion que le phénomène de migration de joint de grains induit par la diffusion (DIGM pour *diffusion-induced grain boundary migration*) avait une influence décisive dans le comportement en oxydation d'un alliage Ni–30Cr écroui.

Une autre limite du travail de modélisation présenté ici est le caractère régulier des géométries étudiées, loin de représenter les microstructures réelles. Nous revenons sur cet aspect dans la partie **Perspectives**, section **C.2**, page **136**. On note ici qu'il ne s'agit pas seulement de réaliser des simulations avec des microstructures réalistes, mais également de prendre en compte la variabilité des microstructures. En particulier, les microstructures écrouies présentes de fortes hétérogénéités, et évoluent de manière hétérogène lors de la restauration, de la recristallisation et de la croissance de grains (cf. figure **B.2.19** en page **85** par exemple). Il nous semble donc pertinent de prendre en compte les distributions des densités de défauts, et d'évaluer l'incertitude associée aux simulations de diffusion. De la même manière, la dispersion des coefficients de diffusion aux joints de grains, très significative même dans des systèmes aussi simples que le nickel pur [135], devrait être prise en compte — c'est l'objet de travaux en cours.

Chapitre B.3

Effet Kirkendall

Sommaire

B.3.1	Introduction	96
B.3.2	Travaux expérimentaux	99
B.3.2.1	Démarche	99
B.3.2.2	Porosité	100
B.3.2.3	Déformation du réseau	112
B.3.3	Modélisation	115
B.3.3.1	Démarche	115
B.3.3.2	Modèles et implémentation	116
B.3.3.3	Optimisation des données de mobilité	117
B.3.3.4	Estimation des forces de puits	119
B.3.3.5	Modélisation champ de phase	125
B.3.4	Bilan	127

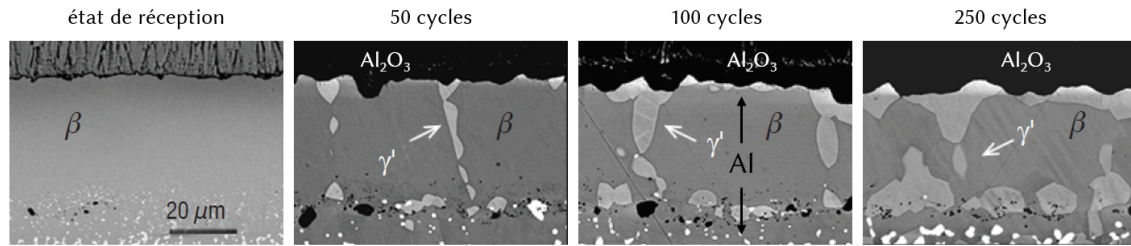


Figure B.3.1 – Évolution d'un revêtement β -(Ni,Pt)Al sur un superalliage à base de nickel (AM1) au cours du cyclage thermique à 1100 °C [143]. Le revêtement perd de l'aluminium par oxydation et par diffusion dans l'alliage; ceci entraîne la transformation de β -NiAl en γ' -Ni₃Al, qui affecte ses propriétés mécaniques. La diffusion rapide aux joints de grains rend ces évolutions dépendantes de la microstructure initiale.

B.3.1 Introduction

Les performances des matériaux pour applications à haute température reposent sur des compositions et microstructures optimisées. Celles-ci tendent à évoluer sous l'effet de la diffusion, mue par des gradients (de composition, de contrainte, de température...) présents depuis l'élaboration ou apparaissant en service. Dans un système alliage-revêtement par exemple, où l'alliage est conçu pour sa résistance mécanique et le revêtement assure une protection contre la corrosion, l'interdiffusion tend à dégrader les propriétés des deux composants, en causant la précipitation de phases non désirées dans l'alliage et en réduisant la concentration de l'élément protecteur dans le revêtement. Beaucoup d'alliages sont utilisés nus, et il est courant que l'élément protecteur soit également employé pour former des précipités durcisants : par exemple, les carbures de chrome Cr₂₃C₆ ou les aluminures de nickel Ni₃Al. Sa consommation pour former une couche d'oxyde protectrice entraîne la dissolution des précipités en sous-surface, et une baisse locale des propriétés mécaniques. En outre, comme on l'a vu dans les chapitres B.1 et B.2, la capacité d'un alliage à former une couche d'oxyde protectrice dépend de ses propriétés de diffusion, et donc de sa microstructure. Le comportement de ces systèmes est ainsi affecté par les liens nombreux entre composition, microstructure et propriétés — ces interactions sont particulièrement manifestes dans les systèmes barrière thermique, comme l'illustre la figure B.3.1.

Alors que la poursuite d'une plus grande efficacité énergétique pousse les procédés industriels vers la réduction de la masse des composants et l'augmentation des températures de service, il est important d'intégrer les évolutions de composition liées aux interactions avec l'environnement ou avec un revêtement en amont dans la conception des matériaux. Ce besoin est particulièrement prégnant dans la mesure où les techniques de fabrication additive facilitent l'élaboration de structures avec des conduites internes et des sections fines, qui ont un rapport surface/volume élevé et sont donc davantage sensibles aux évolutions en proche surface. Dès lors, nous avons pour ambition de développer des outils numériques capables d'anticiper ces évolutions dans les systèmes multicomposants.

On s'intéresse ici à un aspect fondamental de l'interdiffusion en lien avec la

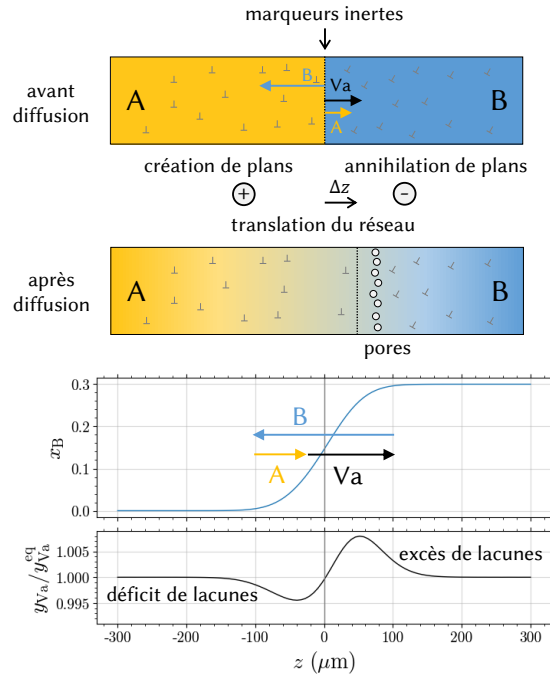


Figure B.3.2 – Illustration de l’effet Kirkendall dans un alliage AB avec $D_A < D_B$ et donc $|J_A| < |J_B|$. Le déséquilibre génère un flux de lacunes vers le côté riche en B, qui entraîne à son tour des sur- et sous-saturation de lacunes de part et d’autre du couple. Celles-ci sont accommodées par deux mécanismes : d’une part, la montée de dislocations, qui entraîne la translation du réseau vers le côté riche en B, visible par le déplacement de marqueurs placés à l’interface initiale ; d’autre part, le développement de pores du côté riche en B.

microstructure : l’effet Kirkendall [85, 144–146]. Dans un matériau comprenant un gradient de composition, les différences de mobilité entre atomes entraînent un déséquilibre de leurs flux, compensé par un flux de lacunes. Celui-ci tend à éloigner la concentration de lacunes de sa valeur d’équilibre de part et d’autre de la zone d’interdiffusion (figure B.3.2). Cet écart entraîne la création et l’annihilation de lacunes par l’intermédiaire de défauts cristallins, qui agissent comme des sources et puits²². La création/annihilation de lacunes par montée de dislocations (donc la création/annihilation de plans cristallins) produit un mouvement de translation local du réseau appelé déplacement Kirkendall. Les lacunes en excès peuvent également condenser pour former des pores [147, 148], dont la surface constitue alors un puits supplémentaire. La porosité Kirkendall peut être importante et menacer l’intégrité du matériau, comme l’illustre la figure B.3.3.

Si les mécanismes de l’effet Kirkendall sont bien identifiés, du moins dans un monocristal, les modèles développés jusqu’à présent (et surtout les paramètres qui y sont associés) manquent de validation expérimentale, de sorte qu’on ne sait pas prédire de manière robuste l’amplitude de la porosité Kirkendall dans un système complexe (multicomposant, polyphasé, polycristallin). La porosité se développe dans

²²Dans la suite, nous utilisons le terme puits pour désigner indifféremment les puits et les sources.

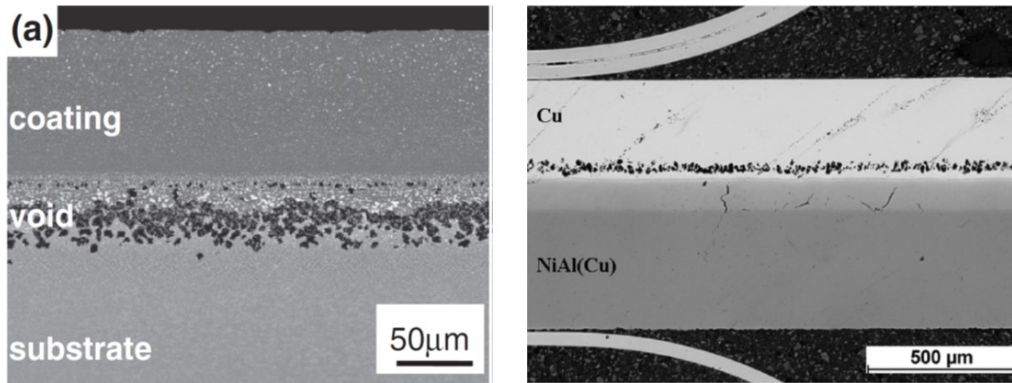


Figure B.3.3 – Porosité Kirkendall observée, à gauche, entre un revêtement β -(Ni,Pt)Al et un superalliage de nickel après 100 h de cyclage à 1100 °C [149], et à droite, dans un couple Cu / β -NiAl, après 150 h à 1000 °C [150].

des régions de sursaturation de lacunes, où la montée de dislocations n'a pas été suffisamment active : quels paramètres gouvernent la répartition de l'activité des puits, entre dislocations et pores, donc entre déplacement et porosité ? L'amplitude du déplacement peut-elle être directement liée à la densité de dislocations ? Comment la porosité se déplace-t-elle au cours du temps : par un déplacement des pores, ou par un cycle de croissance-décroissance ? Les joints de grains sont susceptibles de jouer les rôles antagonistes de puits de lacunes et de site de germination de pores. Comment ces deux effets se manifestent-ils quantitativement ? La taille de grain a-t-elle une influence sur la quantité de pores ?

Comme on le montre par la suite, l'état actuel des méthodes expérimentales et des outils numériques ne permet pas de répondre à ces questions. En particulier, nous avons relevé les défis suivants :

Sur un plan expérimental : comment mesurer les manifestations des interactions entre lacunes et défauts étendus (dislocations, joints de grains, surface des pores) dans un système soumis à l'effet Kirkendall ?

Sur un plan modélisation : comment construire et paramétrer un modèle de diffusion capable de prédire la porosité et le déplacement Kirkendall, compatible avec des bases de données thermocinétiques adaptées aux systèmes complexes ?

Nous avons étudié ces questions dans le projet ANR JCJC [LEMONADE](#). Dans la thèse de Camille Salsi, co-encadrée avec Clara Desgranges (Safran Tech / CEA) et Daniel Monceau (CIRIMAT), nous avons développé des méthodes expérimentales innovantes et étudié l'effet Kirkendall au moyen de couples de diffusion dans le système Ni-Cr-Si. En parallèle, nous avons développé un modèle de diffusion 1D et un code d'optimisation des données de mobilité, l'ensemble permettant la comparaison directe entre essais et calculs. Le post-doc de Victor Szczepan a porté sur le développement d'un modèle champ de phase 2D/3D, en collaboration avec Alphonse Finel, Yann Le Bouar et Antoine Ruffini (LEM). L'organisation du projet est résumée dans la figure [B.3.4](#); les sections suivantes reviennent sur ses principaux résultats.

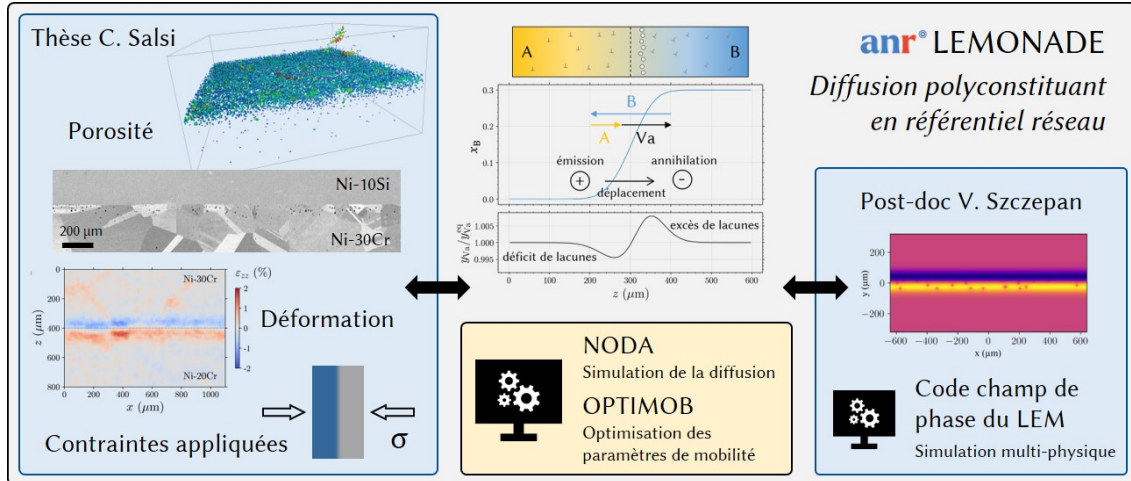


Figure B.3.4 – Organisation du projet ANR JCJC LEMONADE.

B.3.2 Travaux expérimentaux

B.3.2.1 Démarche

Nous avons étudié l'effet Kirkendall au moyen de couples de diffusion monophasés pour simplifier à la fois les mesures expérimentales et les simulations. Les couples ont été réalisés dans la solution solide cubique à faces centrées (cfc) du système Ni-Cr-Si, avec des alliages dont les compositions sont indiquées sur la figure B.3.5²³. Le système Ni-Cr-Si a été choisi pour les raisons suivantes :

Thermodynamique Il possède un domaine cfc relativement étendu à haute température, comme on le voit sur la figure B.3.5. Ceci nous a permis de concevoir des couples binaires (Ni-Cr, Ni-Si) et ternaires d'orientations variées dans l'espace des compositions, avec des gradients de compositions importants.

Cinétique Les valeurs relatives des coefficients de diffusion de traceur donnent des indications quant à l'amplitude de l'effet Kirkendall, et à ce titre, les binaires Ni-Cr et Ni-Si ont des propriétés très différentes. Dans la phase cfc du système Ni-Cr, D_{Cr}^* et D_{Ni}^* sont presque constants, et le ratio D_{Cr}^*/D_{Ni}^* est relativement faible (environ 2, cf. figure B.3.6a). En conséquence, l'effet Kirkendall est faible et uniforme. Au contraire, dans le système Ni-Si, D_{Ni}^* et D_{Si}^* varient sur une à deux décades, et dans des sens opposés : le ratio D_{Si}^*/D_{Ni}^* est environ 5 du côté riche en Ni, et 1/200 du côté riche en Si (figure B.3.6b). Ces variations indiquent un effet Kirkendall fort et non-uniforme. Cette diversité des propriétés de diffusion nous a permis de constituer, au sein du même système ternaire (figure B.3.6c), des couples avec un effet Kirkendall plus ou moins marqué et plus ou moins uniforme.

L'assemblage des couples et les essais de diffusion ont été réalisés avec des méthodes conventionnelles [154]. Les essais ont principalement été faits à 1200 °C, une température élevée pour les alliages à base de nickel. Ceci a permis d'atteindre des

²³Alliages élaborés par fusion à induction sous vide par Cédric Lopes à l'ONERA Palaiseau.

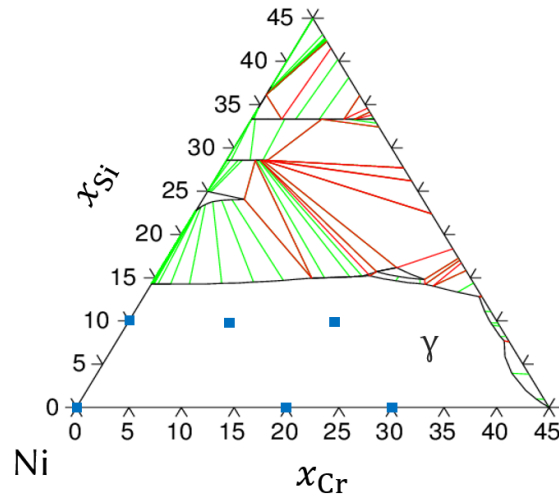


Figure B.3.5 – Composition nominale des alliages utilisés dans l'étude (carrés bleus), sur une section isotherme à 1200 °C du diagramme de phase Ni-Cr-Si, calculée avec ThermoCalc [16] et la base de données TCNI8.

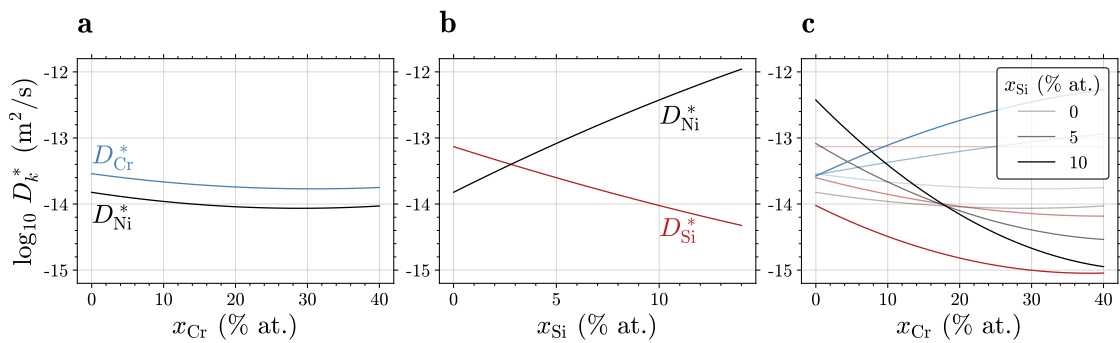


Figure B.3.6 – Coefficients de diffusion de traceur dans les systèmes (a) Ni-Cr, (b) Ni-Si et (c) Ni-Cr-Si à 1200 °C, calculés avec le logiciel NODA [151] et les données de Jönsson [152] et de Du et Schuster [153].

distances de diffusion importantes, relativement à la résolution spatiale des techniques d'analyse employées, avec des durées d'essai raisonnables (2 h à 100 h). Les profils de composition ont été mesurés par MEB-EDS sur coupes transverses ; un exemple est présenté sur la figure B.3.7 : la zone d'interdiffusion mesure environ 250 μm après 10 h. Ces travaux ont été réalisés par Camille Salsi, avec l'assistance de plusieurs collègues, en particulier Catherine Rio.

B.3.2.2 Porosité

B.3.2.2.1 Méthodes

La porosité Kirkendall a été étudiée au moyen de deux techniques complémentaires. D'une part, nous avons utilisé la microscopie optique sur coupe transverse, méthode conventionnelle. La répartition des pores (densité, taille moyenne, fraction

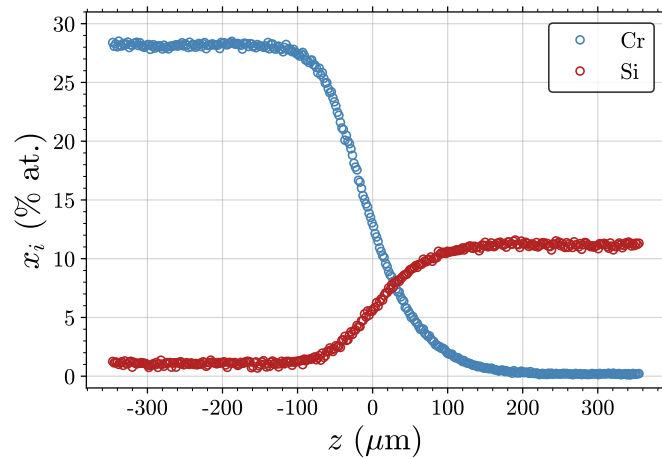


Figure B.3.7 – Profil de composition mesuré par MEB-EDS dans le couple Ni-30Cr/Ni-10Si après 10 h à 1200 °C.

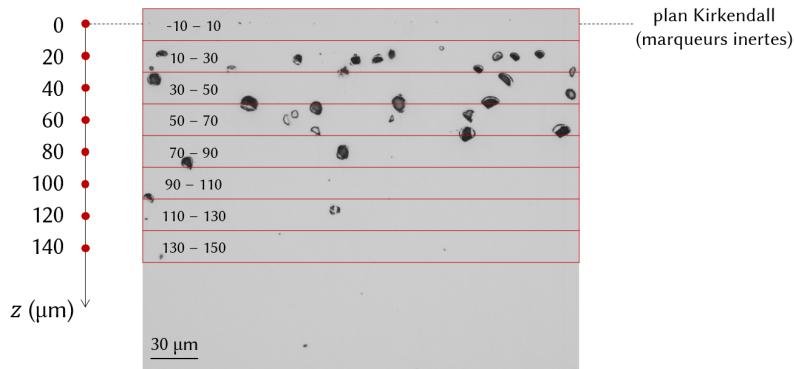


Figure B.3.8 – Porosité observée par microscopie optique sur section transverse dans la partie riche en chrome d'un couple Ni-30Cr/Ni-10Si traité 24 h à 1200 °C. Les rectangles figurent la division de la surface en classes de distance par rapport au plan de Kirkendall.

surfactive) en fonction de la distance à l'interface initiale a été étudiée par analyse d'image dans des classes de distance, comme illustré sur la figure B.3.8. Cette technique présente une bonne résolution spatiale (environ 0.2 μm /pixel dans les conditions retenues), qui permet d'analyser une grande partie des pores avec précision. Ses deux inconvénients principaux sont sa nature destructive, qui empêche de suivre l'évolution temporelle de pores individuels, et son faible « volume » d'échantillonnage : l'analyse de micrographies couvrant l'ensemble de la section transverse (longue de 6 mm) a permis de traiter environ 500 à 1000 pores par échantillon.

Afin de dépasser les limites inhérentes aux observations sur coupes métallographiques, nous avons développé un protocole de mesure de la porosité par tomographie X, en collaboration avec Julien Lesseur de l'IRT Saint Exupéry (Toulouse). Un exemple de reconstruction est présenté en figure B.3.9. Un travail de post-traitement conséquent a été mis en place pour détecter les pores, permettant d'en mesurer les caractéristiques en trois dimensions dans un volume relativement important (envi-

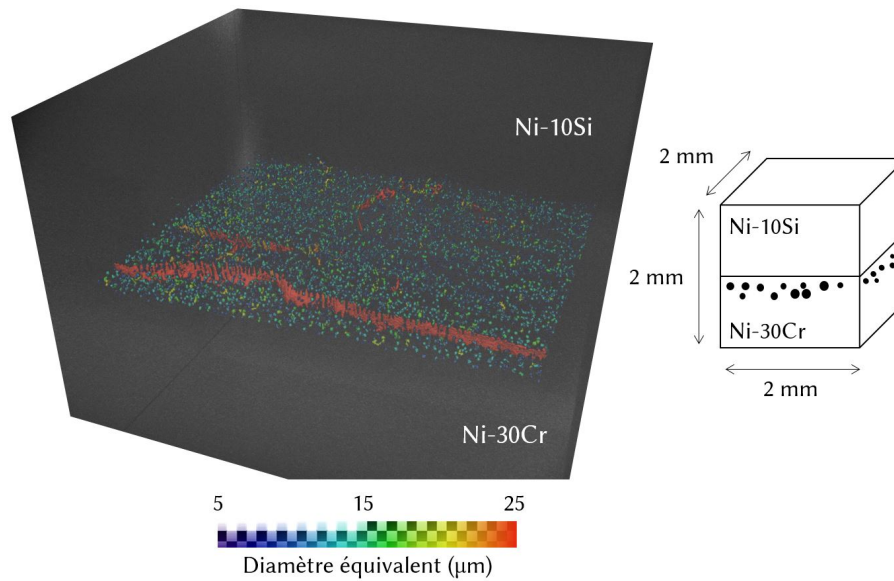


Figure B.3.9 – Reconstruction de la porosité obtenue par tomographie dans un couple Ni-30Cr/Ni-10Si traité 24 h à 1200 °C. Les pores sont colorés selon leur taille. Couple élaboré à partir d’alliages non laminés, présentant des grains millimétriques.

ron 2 x 2 x 2 mm), avec entre 7000 et 20000 pores par échantillon. L’inconvénient principal de cette technique est sa faible résolution spatiale : 1.9 μm/voxel dans les conditions retenues, qui exclue les pores de diamètre inférieur à 5 μm. En revanche, nous avons pu mettre à profit la nature non destructive de la technique pour examiner l’évolution temporelle de la porosité, au moyen d’essais de diffusion interrompus et d’analyses ex situ. Si la tomographie a été utilisée récemment pour analyser la distribution des pores de Kirkendall dans un système alliage-revêtement [155], ou leur forme dans un couple de diffusion [156], elle n’avait pas jusqu’à présent été employée pour suivre leur évolution temporelle, à notre connaissance.

Les propriétés des deux techniques d’analyse ont été comparées sur un même échantillon ; les résultats sont synthétisés sur la figure B.3.10. Les diamètres moyens sont sensiblement différents, pour les raisons suivantes : la microscopie optique offre une résolution suffisante (0.2 μm/pixel) pour mesurer avec précision la taille de pores micrométriques, mais détecte un grand nombre d’objets de tailles inférieures à 500 nm, dont une partie peuvent être des artefacts dus à la préparation de surface — la moyenne est donc tirée vers le bas. D’un autre côté, à cause de sa résolution plus faible (1.9 μm/voxel), la tomographie ne permet pas de détecter les pores de diamètre inférieur à 5 μm environ, et surestime la taille des pores détectés. La figure B.3.10 montre que les profils de fractions surfacique et volumique mesurés avec les deux techniques sont pourtant très proches. Cet accord apparent est dû au fait que les biais de mesure associés à chacune des deux techniques tendent à se compenser ; il ne doit pas cacher le fait que les deux techniques ont des biais.

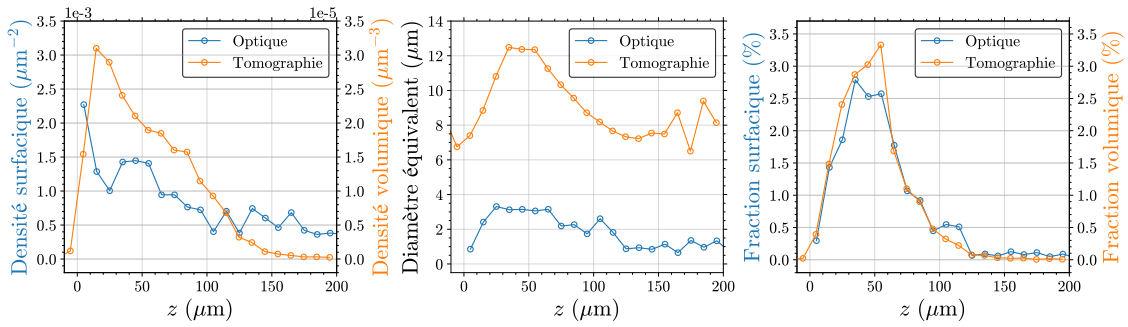


Figure B.3.10 – Caractéristiques de la porosité (densité, diamètre équivalent, fraction) mesurées dans un couple Ni–30Cr/Ni–10Si traité 10h à 1200 °C, à partir de micrographies optiques et d’analyses par tomographie X. Les données collectées sur l’ensemble d’une section transverse de longueur 6 mm (microscopie optique) et dans une zone de dimensions 2 x 2 x 2 mm (tomographie) ont été moyennées selon des classes de distance de longueur 10 μm, dans la direction de diffusion. Les profils sont tracés en fonction de la distance au plan de Kirkendall, côté Ni–30Cr.

Note : Si l’on considère un grand nombre de pores sphériques de rayons aléatoires tirés sur une distribution normale d’écart type la moitié du rayon moyen, et un plan de coupe dont la position est tirée sur une distribution uniforme, on peut montrer qu’en moyenne, *le rayon moyen des disques mesuré sur une coupe s’approche du rayon moyen des pores, et la fraction surfacique mesurée sur une coupe s’approche de la fraction volumique* (cf. Annexe III). En conséquence, les diamètres moyens mesurés par microscopie optique et par tomographie peuvent être comparés directement ; de même pour les fractions surfaciques et volumiques. En revanche, le rapport entre densités surfacique et volumique dépend du rayon moyen ; ces quantités sont tracées sur deux axes différents sur la figure B.3.10.

B.3.2.2.2 Rôle des joints de grains

Comme indiqué en [Introduction](#), les joints de grains peuvent avoir deux effets antagonistes vis-à-vis de l’effet Kirkendall. D’un côté, ils constituent une discontinuité dans l’arrangement périodique du cristal, souvent accommodée par des dislocations d’interface, et il est vraisemblable que la capacité d’annihiler des lacunes par montée de dislocation y soit plus importante que dans le cœur des grains, où les dislocations sont moins nombreuses. On s’attend à ce que cette force de puits élevée contribue à maintenir localement la concentration de lacunes proche de sa valeur d’équilibre [157], et en conséquence, à ce que la porosité de Kirkendall soit moins développée au voisinage des joints de grains, en comparaison avec le cœur des grains. En étendant ce raisonnement, on peut penser qu’une taille de grain plus faible (une densité de joints de grains plus élevée) pourrait conduire à réduire la fraction volumique globale de pores. D’un autre côté, il est également vraisemblable que les joints de grains constituent un lieu privilégié pour la germination et la croissance

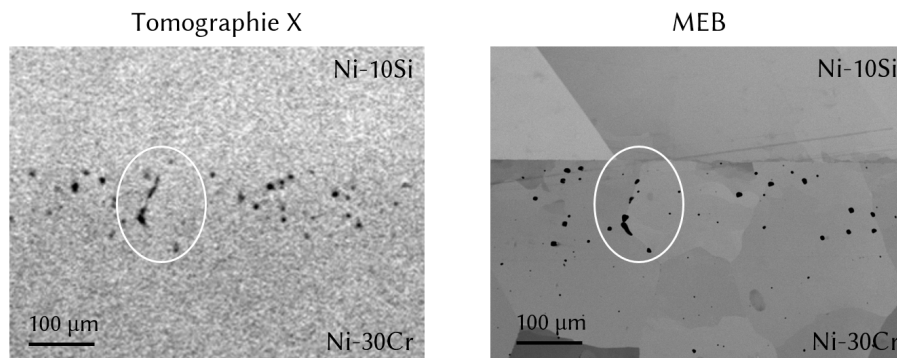


Figure B.3.11 – Clichés obtenus par tomographie X et MEB-BSE de la même zone dans un couple Ni-30Cr/Ni-10Si traité 19 h à 1200 °C, permettant de mettre en évidence les pores formés aux joints de grains.

des pores²⁴, et on pourrait donc anticiper l'effet contraire, à savoir une localisation de la porosité sur les joints de grains, voire une augmentation de la fraction globale de pores lorsque la taille de grain diminue.

Nous avons éprouvé ces hypothèses à l'aide d'une série d'expériences menées avec le couple Ni-30Cr/Ni-10Si, qui produit une porosité conséquente à 1200 °C. Des couples ont été élaborés avec des alliages ayant seulement subi un recuit d'homogénéisation après la coulée, présentant une taille de grain élevée, supérieure au mm ; et avec des alliages homogénéisés puis laminés à froid²⁵ et recuits à différentes températures, pour obtenir des tailles de grain différentes par recristallisation.

Analyse locale

On note d'abord que l'examen minutieux de nombreux couples en section transverse au microscope optique, au MEB et en combinaison avec des analyses EBSD, a montré que les pores étaient distribués de façon inhomogène au sein d'un échantillon, et même au sein d'un grain ; cet examen n'a pas mis en évidence de localisation systématique de la porosité au niveau des joints de grains, ni de réduction de la fraction de pores autour de ces derniers. Cependant, les analyses par tomographie ont montré des alignements de pores allongés selon la direction de la diffusion, comme on le voit sur la figure B.3.9. Nous avons identifié un tel alignement sur un couple Ni-30Cr/Ni-10Si traité 19 h à 1200 °C, sélectionné une coupe contenant un pore allongé, puis préparé une section métallographique dans le plan de cette coupe, et observé cette section au MEB. Les clichés obtenus par tomographie X et MEB sont comparés sur la figure B.3.11. Le contraste cristallin au MEB met en évidence la structure de grains et permet d'affirmer que le pore allongé est situé le long d'un joint de grains.

Les couples représentés sur les figures B.3.9 et B.3.11 ont été préparés avec un alliage Ni-30Cr non laminé, présentant une taille de grain élevée, c'est-à-dire une faible densité de joints de grains. Afin de disposer d'un échantillonnage plus

²⁴L'énergie nécessaire pour séparer deux grains est en général plus faible que celle nécessaire pour créer des surfaces libres au cœur du cristal.

²⁵Laminage effectué par Loïc Perrière à l'Institut de Chimie des Matériaux Paris-Est.

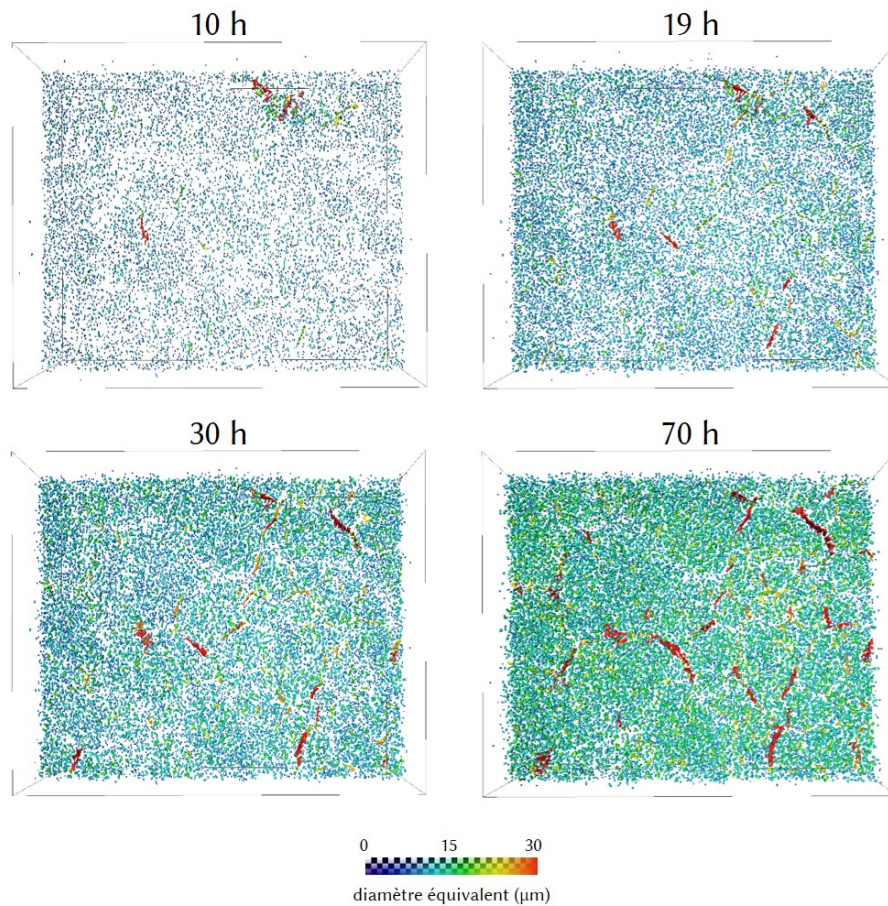


Figure B.3.12 – Reconstruction (vue de dessus) de la porosité dans un couple Ni–30Cr/Ni–10Si lors d’un essai de diffusion interrompu à 1200 °C. Les pores sont indexés par couleur selon leur diamètre équivalent. Couple élaboré à partir d’un alliage Ni–30Cr laminé et recristallisé 1 h à 900 °C, présentant une taille de grain d’environ 30 μm avant essai ; et d’un alliage Ni–10Si non laminé, à grains millimétriques.

important, un couple Ni–30Cr/Ni–10Si préparé avec un alliage Ni–30Cr laminé et recristallisé, présentant une taille de grain d’environ 30 μm avant essai²⁶, a été analysé par tomographie. L’essai de diffusion a été interrompu à plusieurs reprises, permettant d’observer par tomographie l’évolution temporelle de la distribution des pores. Une reconstruction en vue de dessus est présentée sur la figure B.3.12. Après 10 h, la taille et la densité de pores sont uniformes ; au cours du temps, un réseau de pores de tailles plus importantes apparaît. Ce réseau est compatible, dans sa morphologie et sa taille caractéristique, avec la structure granulaire. On en déduit que les pores situés aux joints de grains croissent plus vite que ceux situés au cœur des grains. Le fait que cette localisation ne soit pas en général visible sur les sections transverses tient probablement au faible échantillonnage que produit une section.

²⁶La taille de grain augmente ensuite au cours de l’essai, passant de 30 à environ 200 μm après 10 h à 1200 °C. La vitesse de croissance diminue fortement au cours du temps, et une taille moyenne d’environ 200-300 μm est observée entre 10 et 70 h.

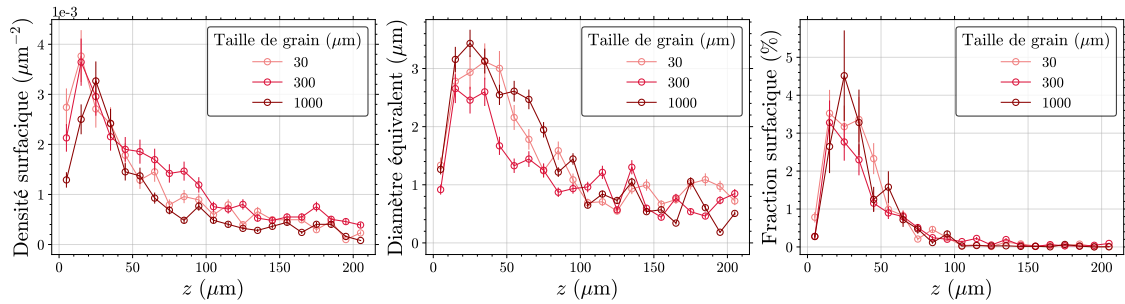


Figure B.3.13 – Distribution de la porosité (densité surfacique, diamètre équivalent, fraction surfacique) dans des couples Ni–30Cr/Ni–10Si à tailles de grain initiales variables, après 10 h à 1200 °C, mesurées sur micrographies optiques en fonction de la distance au plan de Kirkendall, côté Ni–30Cr.

Analyse globale

L’effet de la taille de grain sur la quantité globale de pores a été étudié en comparant trois couples Ni–30Cr/Ni–10Si préparés avec des alliages Ni–30Cr présentant des tailles de grains initiales différentes (environ 30 μm , 300 μm et 1 mm). Les analyses réalisées à partir de micrographies optiques, présentées en figure B.3.13, montrent que la taille de grain n’affecte pas significativement la densité de pores, leur diamètre moyen, ou leur fraction surfacique. Cette absence d’effet visible peut avoir plusieurs origines. Il est possible que la croissance des pores soit favorisée sur certains joints de grain, mais qu’au contraire les lacunes soient plutôt annihilées par montée de dislocation sur d’autres joints de grains, ou que cette croissance rapide soit générale mais compensée par une croissance moins importante à cœur. Par ailleurs, il est également possible qu’une différence de comportement entre cœur et joints de grain existe mais ne soit pas assez marquée pour produire un effet visible à l’échelle globale, dans la gamme de tailles de grain explorée.

Une observation supplémentaire suggère que tous les joints de grains ne sont pas équivalents vis-à-vis de l’effet Kirkendall : à tailles de grains équivalentes, et toutes choses égales par ailleurs, la distribution de la porosité n’est pas la même selon que l’alliage Ni–30Cr a été seulement homogénéisé, ou laminé-recristallisé. Comme le montre la figure B.3.14, lorsque l’alliage Ni–30Cr est recristallisé, la densité de pores est plus importante, le diamètre moyen plus faible, et la fraction surfacique légèrement plus élevée. Les joints de grains sont courbés et irréguliers dans la microstructure brute de coulée, et rectilignes dans la microstructure recristallisée. On peut faire l’hypothèse que ces différences morphologiques s’accompagnent de différences de structure des joints de grains, et, par suite, de différences dans la capacité d’annihilation de lacunes.

On note qu’une partie des dislocations introduites à cœur par le laminage peut subsister à l’issue du traitement de recristallisation, malgré une température de traitement élevée (1200 °C, pendant 10 h). Des analyses MET ont montré que la densité de dislocations était en effet localement plus élevée dans l’alliage recristallisé²⁷. On pourrait cependant s’attendre à ce qu’une densité de dislocations plus élevée limite

²⁷La répartition inhomogène des dislocations rend difficile la quantification [154].

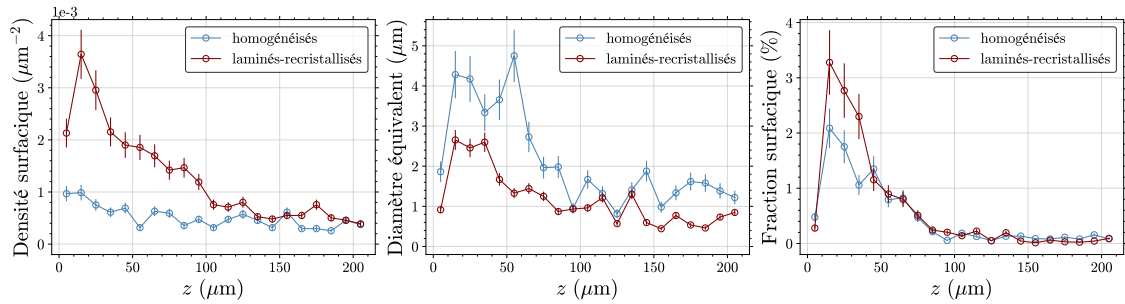


Figure B.3.14 – Distribution de la porosité (densité surfacique, diamètre équivalent, fraction surfacique) dans des couples Ni–30Cr/Ni–10Si élaborés à partir d’alliages Ni–30Cr homogénéisés et laminés-recristallisés (grains millimétriques dans les deux cas), après 10 h à 1200 °C. Mesures sur micrographies optiques en fonction de la distance au plan de Kirkendall, côté Ni–30Cr.

la sursaturation de lacunes et donc le développement des pores, au contraire de ce qui est observé : la densité de dislocations à cœur n’est donc pas de nature à expliquer l’effet du traitement de laminage-recristallisation. En conséquence, il est vraisemblable que cet effet soit plutôt dû au changement de propriétés des joints de grains.

Discussion

Comme on l’a vu ci-dessus, les résultats de l’étude n’ont pas pu être tous interprétés de manière univoque. Une discussion détaillée est présentée dans la référence [154] ; on note ici quelques éléments principaux :

- L’analyse locale de la porosité indique que la croissance des pores est plus rapide aux joints de grains qu’à cœur. La taille de grain n’a en revanche pas d’effet significatif sur la fraction globale de pores, probablement parce que la taille de grain la plus faible utilisée est trop élevée pour qu’un effet des joints de grains soit visible. Dans l’ensemble, la formation de pores en volume prédomine, indépendamment des propriétés intrinsèques du volume et des joints de grains.
- Le cas limite parfois étudié dans les travaux théoriques [157], où le cristal ne forme pas de pores, et où la force de puits associée aux dislocations est nulle à cœur (entraînant une sursaturation importante de lacunes) et infinie sur les joints de grains (maintenant les lacunes à l’équilibre), est très éloigné du cas réel étudié ici. Le développement de la porosité à cœur est un mécanisme prépondérant d’accommodation de la sursaturation de lacunes.
- La force de puits associée aux joints de grains dépend de leur structure, comme observé par d’autres auteurs dans le cuivre irradié [158].
- La répartition non uniforme des pores suggère que leur germination est principalement hétérogène, et qu’elle est pilotée par des facteurs non contrôlés dans nos essais — il est possible que des particules d’oxydes issues de l’élaboration agissent comme sites de germination [159], et qu’elles soient réparties de manière non uniforme.

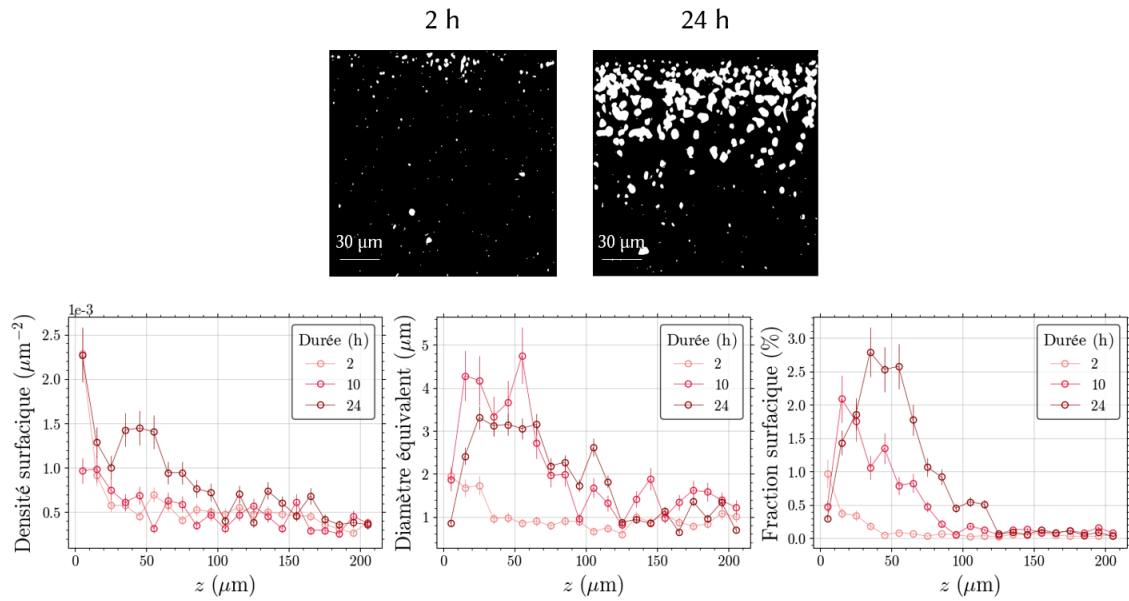


Figure B.3.15 – Évolution temporelle de la porosité dans des couples Ni-30Cr/Ni-10Si traités à 1200 °C, analysée par microscopie optique. Haut : Superpositions de clichés seuillés et binarisés (pores en blanc, alliage en noir) montrant l’ensemble des pores observés sur une coupe transverse, dans l’alliage Ni-30Cr (le plan de Kirkendall est confondu avec le bord supérieur des images). Bas : profils de densité surfacique, diamètre équivalent et fraction surfacique en fonction de la distance au plan de Kirkendall, côté Ni-30Cr. Couples élaborés à partir d’un alliage Ni-30Cr homogénéisé, à grains millimétriques.

On présente en section B.3.3.4 une estimation des forces de puits grâce au dialogue essais-calculs ; cependant, nos résultats expérimentaux soulignent déjà la difficulté d’une approche déterministe s’agissant de simuler la porosité Kirkendall.

B.3.2.2.3 Évolution temporelle de la porosité

On examine maintenant la manière dont la porosité évolue au cours du temps dans le couple Ni-30Cr/Ni-10Si. La figure B.3.15 présente les résultats obtenus par microscopie optique, à partir d’échantillons distincts. Lorsque la durée augmente, la fraction de pores maximum augmente, en raison à la fois d’une augmentation de leur densité et de leur taille. Par ailleurs, le maximum de la fraction surfacique se déplace vers le cœur de l’alliage Ni-30Cr. Ce déplacement est accompagné d’une diminution de la taille et de la fraction de pores à proximité de l’interface, visible sur le graphique (mesure globale) et sur les micrographies (observation locale). La question suivante se pose alors : la porosité évolue-t-elle par croissance puis déplacement de pores, ou par un cycle de croissance-décroissance de pores immobiles ?

Pour répondre à cette question, nous avons analysé la porosité par tomographie lors d’un essai interrompu. La figure B.3.16 présente une reconstruction des pores détectés entre 10 et 70 h²⁸, et les profils de densité, diamètre et fraction volumique

²⁸Une première analyse a été effectuée après 2 h de traitement, mais n’a pas pu être exploitée, la majorité des pores formés après cette durée étant trop petits pour être détectés.

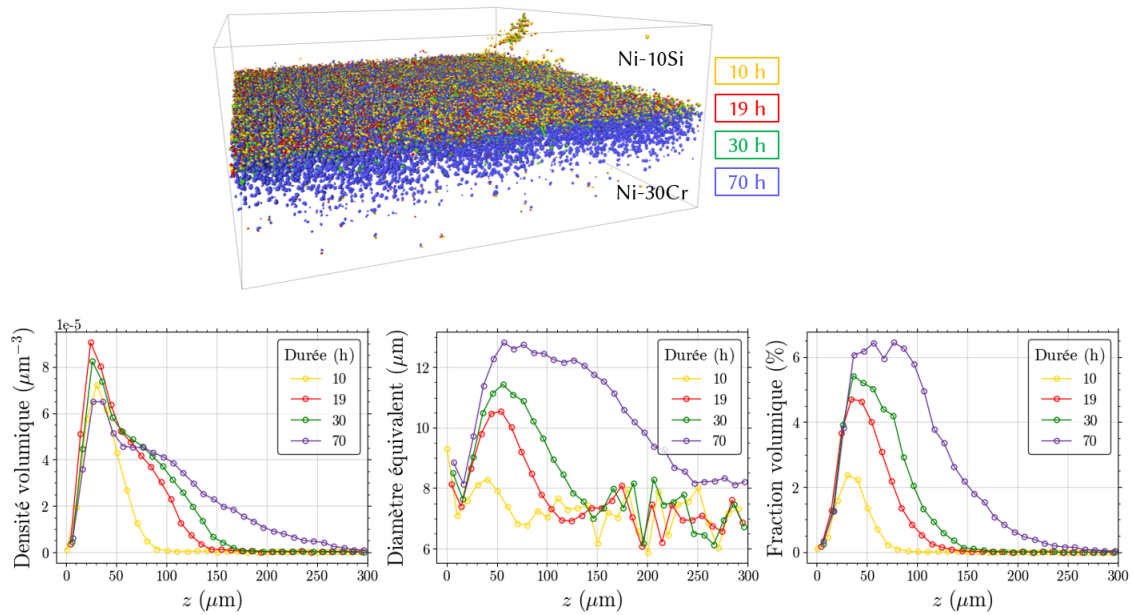


Figure B.3.16 – Évolution temporelle de la porosité dans des couples Ni-30Cr/Ni-10Si traités à 1200 °C, analysée par tomographie. Haut : Reconstruction des pores dans l'ensemble de la zone analysée, colorés par durée de diffusion. Bas : profils de densité volumique, diamètre équivalent et fraction volumique en fonction de la distance au plan de Kirkendall, côté Ni-30Cr. Couples élaborés à partir d'un alliage Ni-30Cr laminé et recristallisé 1 h à 900 °C, présentant une taille de grain d'environ 30 μm avant essai.

correspondants. On retrouve sur ces profils le développement de la porosité (densité, taille et fraction volumique) au cours du temps, et le déplacement du maximum vers le cœur de l'alliage Ni-30Cr. La baisse de la fraction de pores à proximité de l'interface observée par microscopie optique n'est pas visible en tomographie, vraisemblablement parce que les pores initialement formés dans cette zone étaient trop petits pour être détectés. En revanche, le plus grand échantillonnage permet de mettre en évidence une séparation entre deux zones aux distributions distinctes : à proximité de l'interface initiale (0–40 μm), les pores sont plus petits et en densité plus importante, et leur densité augmente initialement (jusqu'à 19 h), puis diminue ; au delà de 40 μm , la densité et surtout la taille des pores augmente avec le temps.

Les coordonnées des pores détectés après chaque durée de diffusion ont été exploitées pour effectuer un suivi individuel d'une durée à l'autre²⁹, synthétisé sur la figure B.3.17. La rangée du haut montre le déplacement de chaque pore dans la direction de diffusion (Δz), en fonction de la position sur ce même axe, entre les interruptions de l'essai. Le diamètre équivalent et sa variation relative d'une durée à l'autre sont également représentées sur les graphiques. La rangée du bas montre le déplacement dans les deux autres directions de l'espace entre 30 et 70 h. Les

²⁹Pour chaque pore détecté à une durée donnée, nous avons déterminé la distance euclidienne avec tous les pores détectés à la durée suivante. Nous avons ensuite considéré que les paires pour lesquelles cette distance était minimale représentaient le même pore, qui s'était déplacé dans l'intervalle de temps.

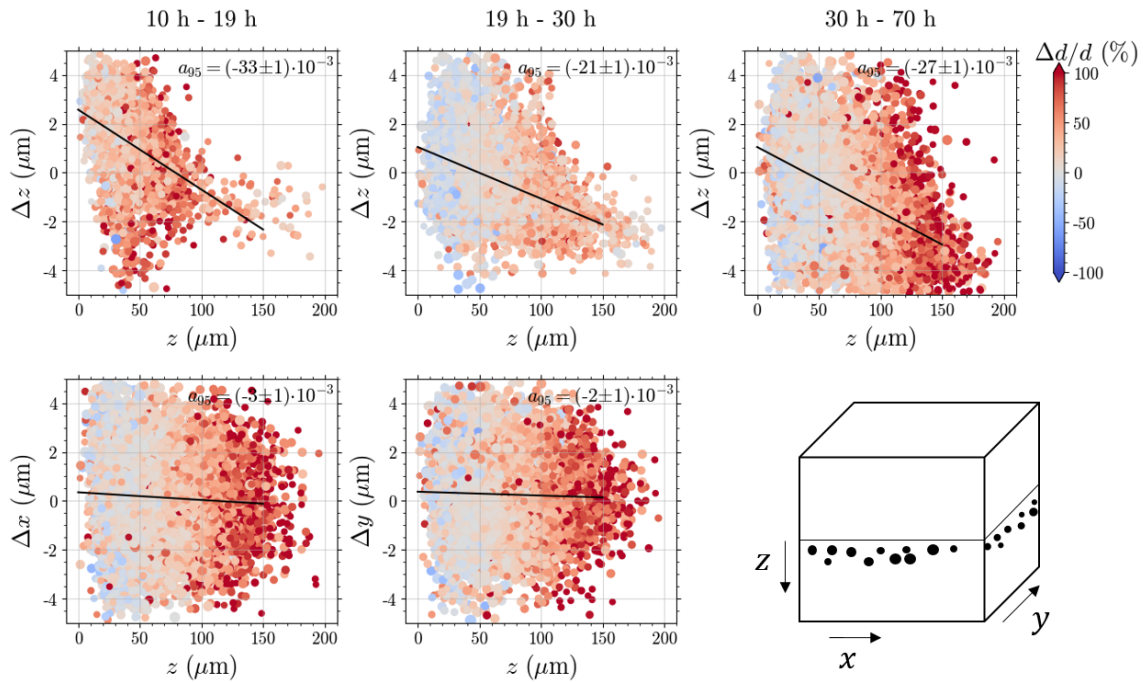


Figure B.3.17 – Déplacement des pores au cours du temps en fonction de leur position dans un couple Ni–30Cr/Ni–10Si traité à 1200 °C, calculé à partir des résultats de tomographie. Haut : déplacement dans la direction de diffusion, z , entre 10 et 19 h, 19 et 30 h, et 30 et 70 h. La position $z = 0$ correspond à l’interface initiale ; un Δz positif représente un déplacement vers le cœur de l’alliage Ni–30Cr. Bas : Déplacements dans les directions x et y entre 30 et 70 h. Chaque point correspond à un pore. La taille des points est proportionnelle à la taille des pores, et leur couleur représente la variation relative de diamètre équivalent dans l’intervalle de temps considéré. Les lignes noires représentent des régressions linéaires des données expérimentales ; les pentes obtenues sont indiquées en haut à droite de chaque graphique, avec un intervalle de confiance à 95 % calculé selon une loi de Student.

observations suivantes peuvent être faites :

- Les données sont très bruitées : à une position donnée, de nombreux pores se déplacent vers l’interface initiale ($\Delta z < 0$) et vers le cœur de l’alliage Ni–30Cr ($\Delta z > 0$).
- Une tendance émerge cependant : les pores les plus proches de l’interface se déplacent plutôt vers le cœur, tandis que les plus éloignés se déplacent vers l’interface. Les valeurs de Δx et Δy sont comparables avec celles de Δz , mais ne dépendent pas de la position selon z . Cela suggère que la tendance observée pour Δz est significative.
- Les pores les plus proches de l’interface ont tendance à voir leur taille diminuer au cours du temps, tandis que les pores les plus éloignés grossissent.

Ces observations sont cohérentes avec l’analyse globale (par classes de distance) présentée précédemment. L’ensemble des résultats indique que l’évolution de la porosité résulte de la combinaison d’un cycle de croissance-décroissance des pores et de déplacements individuels ; ces mécanismes n’opèrent pas de façon uniforme dans

l'espace : à proximité de l'interface, les déplacements individuels et la baisse de taille s'ajoutent pour produire un mouvement d'ensemble vers le cœur de l'alliage Ni-30Cr, tandis que plus loin dans l'alliage Ni-30Cr, les déplacements individuels (plutôt orientés vers l'interface) s'opposent au cycle de croissance-décroissance, et ce dernier l'emporte pour produire un mouvement d'ensemble vers le cœur.

La porosité Kirkendall se développe dans les zones de sursaturation de lacunes, c'est-à-dire, dans les zones où la divergence du flux de lacunes est négative — en 1D, $\partial J_{V_a}/\partial z < 0$. La forme du flux de lacune est difficile à anticiper dans un système ternaire³⁰, et est plus commodément étudiée à l'aide de simulations. La modélisation de l'effet Kirkendall est traitée dans la section B.3.3; on examine ici de manière qualitative le flux de lacunes dans l'hypothèse simple du réseau idéal — où la montée de dislocations est infiniment efficace et les pores ne se forment pas — pour déterminer les zones où des sursaturations de lacunes sont susceptibles d'apparaître, et ainsi compléter l'interprétation des résultats expérimentaux. La figure B.3.18 présente des profils de J_{V_a} et $\partial J_{V_a}/\partial z$ calculés dans un couple Ni-30Cr/Ni-10Si à 1200 °C, aux durées correspondant aux analyses par tomographie. On peut faire les observations suivantes :

- Du côté Ni-30Cr, à proximité de l'interface initiale ($z < 20 \mu\text{m}$), la divergence est positive : c'est une zone de sous-saturation, où on s'attend à ce que les pores agissent comme des sources de lacunes, c'est à dire décroissent pour fournir des lacunes au cristal³¹.
- Entre $z = 20$ et $40 \mu\text{m}$, la divergence est d'abord négative (sursaturation, croissance des pores) puis devient positive (sous-saturation, décroissance).
- Pour $z > 40 \mu\text{m}$, la divergence est négative, avec un maximum qui se déplace vers le cœur de l'alliage Ni-30Cr au cours du temps.
- À gauche de son minimum, la divergence a une pente négative : on s'attend à ce que la décroissance soit plus importante côté interface que côté cœur (zone de divergence positive), et à ce que la croissance soit plus importante côté cœur que côté interface (zone de divergence négative). Dans les deux cas, la différence de force motrice entre les deux côtés d'un pore est de nature à conduire à son déplacement vers le cœur. À l'inverse, à droite du minimum, la pente est positive : la force motrice de croissance est plus importante côté interface que côté cœur, ce qui pourrait conduire à des déplacements individuels vers l'interface.

Ainsi, on conclut que l'évolution de la porosité observée expérimentalement est cohérente avec celle du flux de lacunes, déterminée par les propriétés thermocinétiques du système et les compositions initiales. Des pores se développent d'abord avec une forte densité volumique près de l'interface (où la divergence est fortement négative), puis décroissent et se déplacent pour produire un mouvement d'ensemble vers le cœur de l'alliage Ni-30Cr en suivant le déplacement de la zone de divergence négative; en parallèle, de nouveaux pores apparaissent de plus en plus loin dans l'alliage, et leur croissance produit là aussi un mouvement d'ensemble vers le cœur.

³⁰Au sens habituel : trois éléments, sans compter les lacunes.

³¹Aux temps courts, la divergence est fortement négative dans cette zone, ce qui cause la croissance initiale des pores.

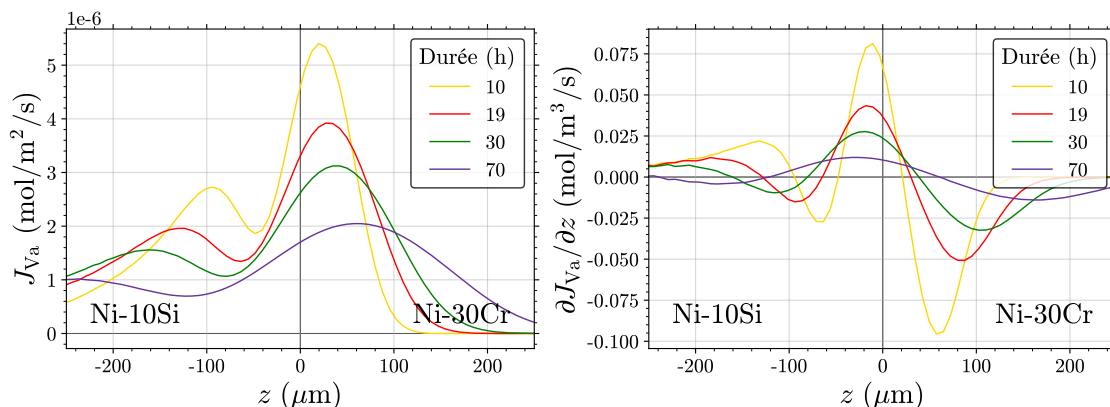


Figure B.3.18 – Profils simulés du flux de lacunes et de sa divergence dans un couple Ni-30Cr/Ni-10Si à 1200 °C. La position $z = 0$ représente l’interface initiale. Simulation réalisée avec le logiciel NODA [151], à partir des données thermodynamiques de Schuster et Du [160] et des données de mobilités que nous avons optimisées [154], dans une hypothèse de réseau idéal.

B.3.2.3 Déformation du réseau

B.3.2.3.1 Méthodes

Le déplacement Kirkendall est typiquement mesuré à l’aide de marqueurs inertes, placés entre les deux alliages d’un couple. La distance entre le plan des marqueurs (appelé plan Kirkendall) et le plan de Matano³² après un essai de diffusion donne le déplacement Kirkendall. Cette mesure est faite par microscopie sur une coupe transverse (figure B.3.19a) ; elle fournit relativement peu d’informations, puisqu’elle renseigne sur le déplacement d’un unique plan, dans une direction. Van Dal et al. [161] ont développé la méthode dite *multi-foil*, où le couple est élaboré par empilement d’un grand nombre de feuillets, entre lesquels sont placés des marqueurs. En connaissant l’épaisseur initiale des feuillets, la mesure de la position de tous les plans de marqueurs par rapport au plan de Matano fournit une mesure du déplacement de toute la zone d’interdiffusion dans la direction de diffusion (figure B.3.19b). Les techniques de corrélation d’images numériques (CIN) rendent possible la mesure de champs de déplacements à l’aide de marqueurs inertes positionnés sur une surface. Nous avons employé la CIN pour mesurer les déplacements induits par l’effet Kirkendall selon deux directions (figure B.3.19c), et ainsi étudier de manière plus approfondie l’activité du réseau en lien avec la microstructure.

Notre protocole de mesure peut être résumé de la manière suivante. Après assemblage d’un couple, une des faces exposant l’interface entre les deux alliages est polie, puis des marqueurs y sont déposés et des images sont enregistrées au MEB. Après l’essai de diffusion, les mêmes zones sont à nouveau observées au MEB ; la comparaison des micrographies permet de mesurer les champs de déplacements. Les

³²Le plan de Matano est le plan par lequel les quantités de matière ayant diffusé dans les deux sens sont égales. Dans un couple binaire, si le volume molaire est indépendant de la composition, il est confondu avec l’interface initiale. En pratique, on détermine sa position à partir des profils de composition.

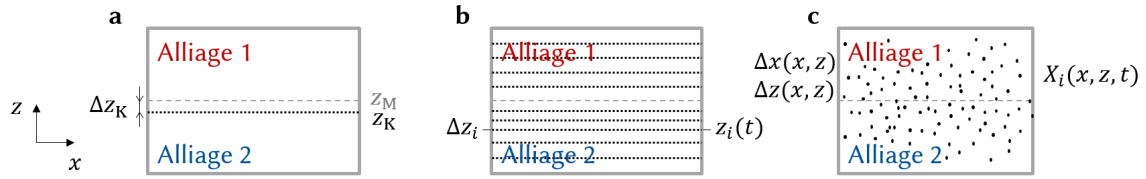


Figure B.3.19 – Méthodes de mesure du déplacement Kirkendall. (a) La méthode usuelle emploie un plan de marqueurs et donne accès au déplacement du plan Kirkendall dans la direction de diffusion. (b) La méthode *multi-foil* [161] recourt à de multiples plans de marqueurs et donne accès au déplacement de toute la zone d'interdiffusion dans la direction de diffusion. (c) Notre méthode emploie un mouchetis et la corrélation d'images pour fournir des champs de déplacements de toute la zone d'interdiffusion selon deux directions.

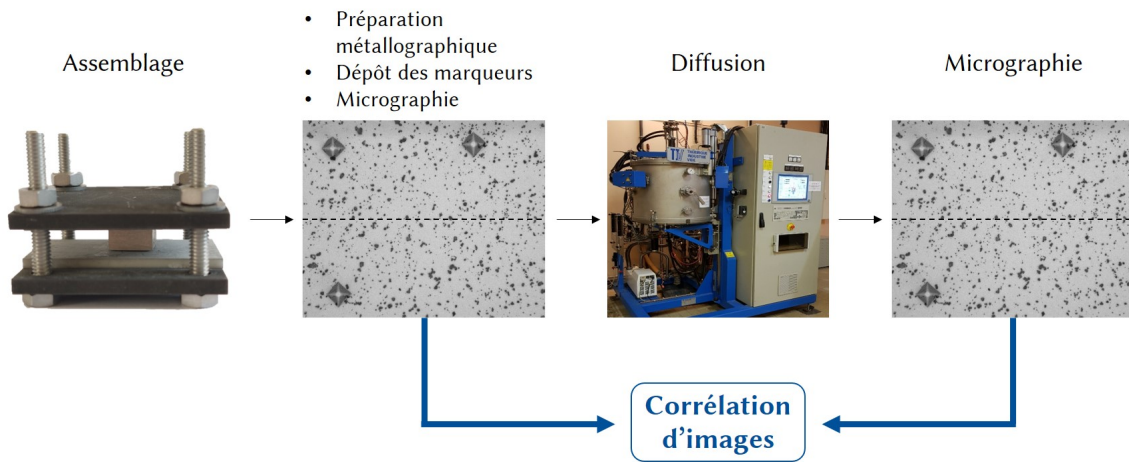


Figure B.3.20 – Protocole expérimental pour la mesure du déplacement Kirkendall par corrélation d'images numériques.

mesures sont donc réalisées sur une surface libre. Elles nécessitent des conditions de traitement thermique particulières pour limiter l'évolution de la surface par oxydation ou sublimation [154]. La corrélation est réalisée à l'aide du logiciel Folki [162] et de la plateforme Escalé [163], tous deux développés à l'ONERA (pour diverses applications telles que la mécanique ou l'aérodynamique)³³. Les champs de déformation sont obtenus en dérivant les champs de déplacement dans l'hypothèse des petites déformations :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{B.3.1})$$

où les ε_{ij} sont les composantes du tenseur de déformation, u_i est le déplacement selon l'axe i et x_i la coordonnée selon l'axe i . Dans le cas présent, on travaille en 2D et les coordonnées x_1 et x_2 sont notées x et z .

³³Ce travail a été effectué avec l'aide de plusieurs collègues, en particulier Yves Renollet.

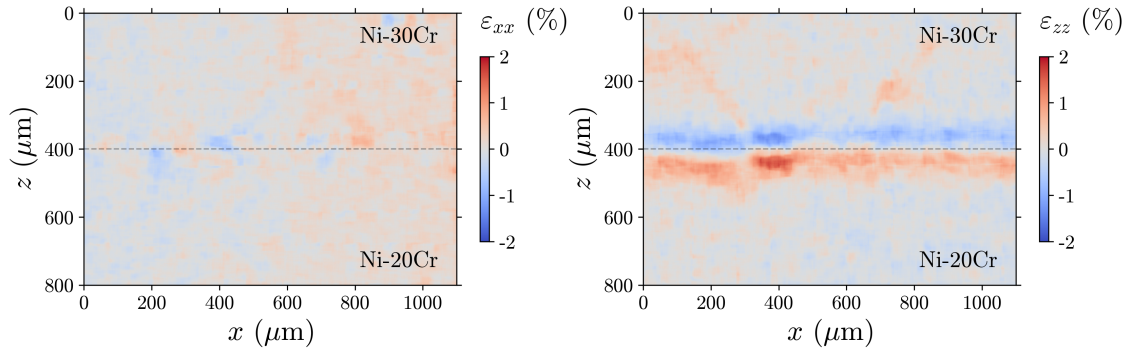


Figure B.3.21 – Champs de déformation dans le couple Ni-20Cr/Ni-30Cr traité 20 h à 1200 °C mesurés par corrélation d’images, selon l’axe x parallèle à l’interface initiale (gauche) et selon la direction de diffusion z (droite). La déformation de cisaillement (ε_{xz}), non incluse, a une amplitude négligeable.

B.3.2.3.2 Résultats

On examine d’abord un couple Ni-20Cr/Ni-30Cr traité 10 h à 1200 °C. Les faibles différences de diffusivité entre Ni et Cr dans le binaire (figure B.3.6a), ainsi que la faible différence de composition entre les deux alliages de ce couple, produisent un effet Kirkendall de faible amplitude. En particulier, on y observe pas de porosité. La figure B.3.21 présente les champs de déformation mesurés selon les directions de l’interface initiale (ε_{xx}) et de diffusion (ε_{zz}). Les valeurs de ε_{xx} sont faibles et approximativement uniformes. En revanche, la déformation ε_{zz} est localisée autour de l’interface initiale, avec des valeurs de signes opposés de part et d’autre de l’interface : le cristal se contracte ($\varepsilon_{zz} < 0$) du côté Ni-30Cr, et se dilate ($\varepsilon_{zz} > 0$) du côté Ni-20Cr ; les amplitudes maximales sont d’environ 1 % dans les deux cas. Cette déformation est due à la translation du cristal dans la zone d’interdiffusion, par l’effet combiné de la création de lacunes (donc de plans cristallins) côté Ni-20Cr et de l’annihilation de lacunes côté Ni-30Cr, par montée de dislocations. Le sens de la translation est conforme aux diffusivités dans le système : $D_{Cr}^* > D_{Ni}^*$ (figure B.3.6a), donc $|J_{Cr}| > |J_{Ni}|$, ce qui engendre un flux de lacunes et donc une translation du réseau dans le sens de la diffusion du nickel, vers l’alliage Ni-30Cr. On revient sur l’amplitude de la déformation dans la section B.3.3.4.

Par ailleurs, on observe des zones de déformation ε_{zz} positive localisées selon des lignes obliques côté Ni-30Cr. Ces lignes sont situées au niveau de joints de grains dans la microstructure après essai, comme le montre la figure B.3.22. Ceci pourrait indiquer une activité du réseau (création/annihilation de lacunes) accrue, et donc une force de puits plus importante, au niveau des joints de grains. Cependant, indépendamment de la diffusion associée au gradient de composition dans le couple, la microstructure évolue sensiblement pendant l’essai de diffusion : des joints de grains apparaissent, d’autres bougent, comme le montrent les flèches sur la figure B.3.22. L’origine de la déformation localisée aux joints de grains reste donc à préciser.

Des mesures de champs de déformation ont été réalisées sur des couples ternaires, présentant a priori un effet Kirkendall plus fort, et donc une déformation plus impor-

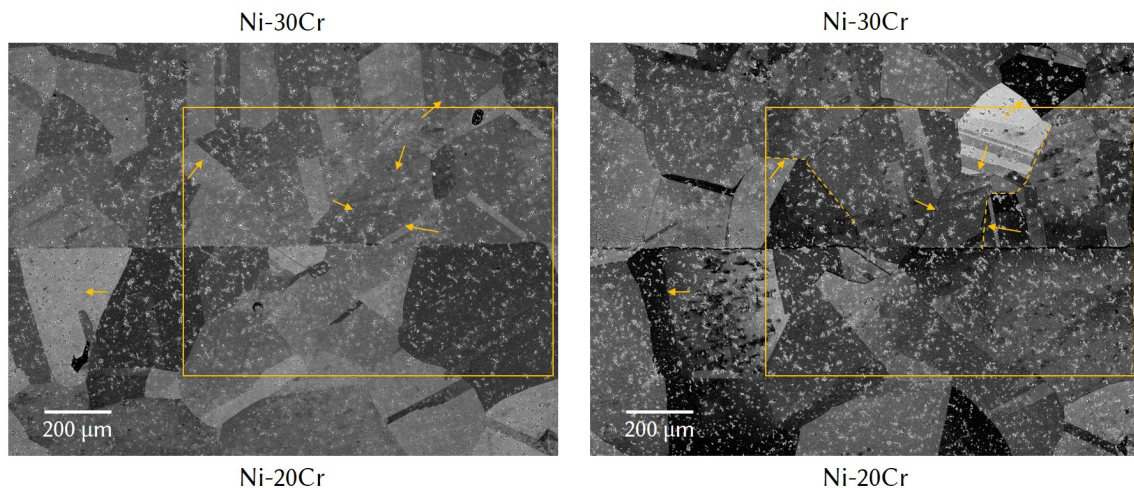


Figure B.3.22 – Clichés MEB-BSE du couple Ni-30Cr/Ni-20Cr, avant (gauche) et après (droite) essai de diffusion, 10 h à 1200 °C. Le rectangle jaune indique la position de la zone d’analyse de la déformation de la figure B.3.21. Les lignes pointillées indiquent les joints de grains associés à la localisation de la déformation ε_{zz} , tandis que les flèches indiquent quelques unes des modifications de la microstructure dues au traitement thermique.

tante, et possiblement le développement de porosité. Deux couples ont été étudiés : l’un, Ni-20Cr/Ni-20Cr-10Si, ne présentant pas de porosité et l’autre, Ni-30Cr/Ni-10Cr-10Si, dans lequel des pores ont été observés. Dans les deux cas, les champs de déformation sont similaires à ceux obtenus pour le couple Ni-20Cr/Ni-30Cr, avec cependant une amplitude plus faible pour ε_{zz} , entre 0.5 et 1 %. Comme indiqué dans la section B.3.2.1, le sens et l’amplitude de l’effet Kirkendall sont difficiles à anticiper dans le ternaire NiCrSi. Pour poursuivre l’interprétation des résultats expérimentaux, nous avons fait appel à la modélisation : ce travail est présenté dans les sections suivantes.

B.3.3 Modélisation

B.3.3.1 Démarche

La diffusion dans les systèmes multicomposants est communément modélisée dans le cadre de la théorie de Darken [164], qui rationalise l’effet Kirkendall en supposant que les lacunes sont maintenues à l’équilibre, et que cet état est atteint par le déplacement du réseau. Cela suppose que des dislocations sont présentes en quantité suffisante pour accommoder, instantanément et partout, les excès et déficits de lacunes associés à l’effet Kirkendall. Dans cette configuration, que nous appelons *réseau idéal*, la porosité Kirkendall ne peut pas émerger.

Les outils utilisés pour simuler l’interdiffusion dans les matériaux d’intérêt industriel, qui font appel à des bases de données thermodynamique et de mobilité, se placent majoritairement dans cette hypothèse — c’est le cas notamment du module DICTRA de Thermo-Calc [16] et de plusieurs codes académiques [165–167]. Des mé-

thodes ont été introduites [168–170] pour estimer une fraction de pore maximale en post-traitement, en supposant que *toutes les lacunes annihilées auraient contribué à la croissance de pores* — cette hypothèse est forte, et par ailleurs la méthode ne permet pas de prendre en compte les effets de la porosité sur la diffusion.

Une variété de modèles avec des puits non-idéaux, donnant lieu à des lacunes hors-équilibre, ont également été développés [155, 171–183]. Ils considèrent une équation de continuité pour les lacunes, où le terme de puits est modélisé avec une force finie, qui reflète la capacité limitée du réseau à annihiler les lacunes. Une analyse de ces modèles est proposée dans la référence [151]; on notera ici deux limites. D’une part, la plupart de ces modèles sont conçus pour des systèmes aux propriétés thermocinétiques ad hoc, et ne permettent pas la comparaison avec des données expérimentales de manière générique. D’autre part, ces modèles considèrent l’annihilation de lacunes soit par les dislocations soit par les pores, mais pas les deux en même temps, de sorte que les interactions entre les deux types de puits ne sont pas considérées.

Dès lors, nous avons entrepris d’étudier le rôle de la montée de dislocations et de la porosité dans l’évolution des alliages pendant l’interdiffusion, en incluant les interactions entre les deux types de puits, et d’examiner comment ce comportement est affecté par les propriétés de diffusion du système. Nous avons donc conçu un modèle de diffusion à deux types de puits opérant de manières distinctes. Les données thermodynamiques et de mobilité ont été modélisées à l’aide de la méthode Calphad [89, 90] pour permettre l’utilisation de bases de données génériques.

B.3.3.2 Modèles et implémentation

Notre travail de modélisation est décrit en détail dans la référence [151]; on en résume ici les caractéristiques principales.

Le modèle thermodynamique classique des solutions solides est étendu pour inclure les lacunes; les paramètres d’interaction entre les lacunes et chaque espèce atomique sont tirés de l’énergie de formation des lacunes dans les métaux purs. La procédure permet de calculer les quantités nécessaires au modèle de diffusion (potentiel chimique des espèces atomiques et des lacunes, fraction de lacunes à l’équilibre), et rend notre modèle compatible avec les bases de données thermodynamiques Calphad.

Les flux des espèces atomiques dans le référentiel du réseau cristallin sont évalués de la manière suivante :

$$J_k^{\text{lat}} = -L_{kk} \nabla \tilde{\mu}_k, \quad (\text{B.3.2})$$

où les $\tilde{\mu}_k$ sont les potentiels de diffusion : $\tilde{\mu}_k = \mu_k - \mu_0$. Les μ_k sont les potentiels chimiques, l’indice 0 représentant les lacunes, $k > 0$ les espèces atomiques. Dans l’équation (B.3.2), les L_{kk} sont les coefficients de transport :

$$L_{kk} = c_k M_k, \quad (\text{B.3.3})$$

où les c_k et les M_k sont les concentrations (mol par unité de volume) et les mobilités des espèces atomiques, respectivement. Le flux de lacunes est obtenu par différence, en vertu de la conservation des sites cristallins : $\sum_{k=0}^n J_k^{\text{lat}} = 0$. L’effet d’une fraction

de lacunes hors équilibre sur la mobilité des espèces atomiques est modélisé de la manière suivante :

$$M_k = \frac{y_0}{y_0^{\text{eq}}} M_k^{\text{eq}} = \frac{y_0}{y_0^{\text{eq}}} \frac{D_k^*}{RT}, \quad (\text{B.3.4})$$

où y_0 est la fraction de lacunes et l'exposant eq indique la valeur d'équilibre. La dépendance en composition et en température des coefficients de traceur D_k^* est décrite via un modèle classique, à partir de bases de données de mobilité Calphad.

Le système d'équations de la diffusion prend en compte le caractère non-conservé des lacunes :

$$\begin{cases} \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (J_k^{\text{lat}} + c_k v) & (k > 0), \\ \frac{\partial c_0}{\partial t} = -\nabla \cdot (J_0^{\text{lat}} + c_0 v) + k_{\text{puits}} (c_0 - c_0^{\text{eq}}), \end{cases} \quad (\text{B.3.5})$$

où v est la vitesse du réseau cristallin par rapport au référentiel du laboratoire, c'est-à-dire, le champ de convection du réseau. La force de puits k_{puits} désigne la capacité du réseau à annihiler des lacunes en réponse à l'écart à l'équilibre, $c_0 - c_0^{\text{eq}}$. Elle comprend les contributions de la montée de dislocation et des pores : $k_{\text{puits}} = k_{\text{dislo}} + k_{\text{pores}}$.

Le modèle est formulé en une dimension d'espace. Les pores ne sont pas spatialement résolus : le système comporte deux phases, l'alliage et les pores, et sa composition est calculée par homogénéisation, à partir des compositions et fractions volumiques locales des deux phases. Les contributions des deux types de puits agissent sur l'évolution du système par l'intermédiaire du champ de vitesse v et de la fraction de pore f_p , dont les expressions ne sont pas détaillées ici. Pour résumer :

- L'annihilation de lacunes par montée de dislocations génère un mouvement de translation local du réseau cristallin. Le champ de vitesse intègre également le mouvement lié à la variation du volume molaire moyen de l'alliage, lié aux différences de volumes molaires partiels entre les espèces.
- L'annihilation de lacunes par croissance des pores modifie la fraction locale de pores.

La déformation cumulée du réseau est réduite à sa composante dans la direction de la diffusion, ε_{zz} , obtenue en intégrant la divergence du champ de vitesse :

$$\varepsilon_{zz} = \int_0^t \frac{\partial v}{\partial z} dt. \quad (\text{B.3.6})$$

L'ensemble du modèle a été implémenté sous la forme d'un code Python, appelé NODA. Ce programme permet également d'effectuer des simulations dans l'hypothèse du réseau idéal, où la fraction de lacunes est maintenue à l'équilibre par l'action de la montée de dislocation et le système ne développe pas de pores. Cette hypothèse peut être résumée en écrivant $k_{\text{dislo}} = +\infty$ et $k_{\text{pores}} = 0$. En pratique, le terme de puits dans l'équation (B.3.5) n'est pas évalué par l'expression $k_{\text{puits}} (c_0 - c_0^{\text{eq}})$ avec k_{puits} « très grand », mais par une procédure ad hoc.

B.3.3.3 Optimisation des données de mobilité

Les simulations ont été effectuées avec les données thermodynamiques et de mobilité de référence pour la phase cfc du système Ni-Cr-Si, évaluées par Du et

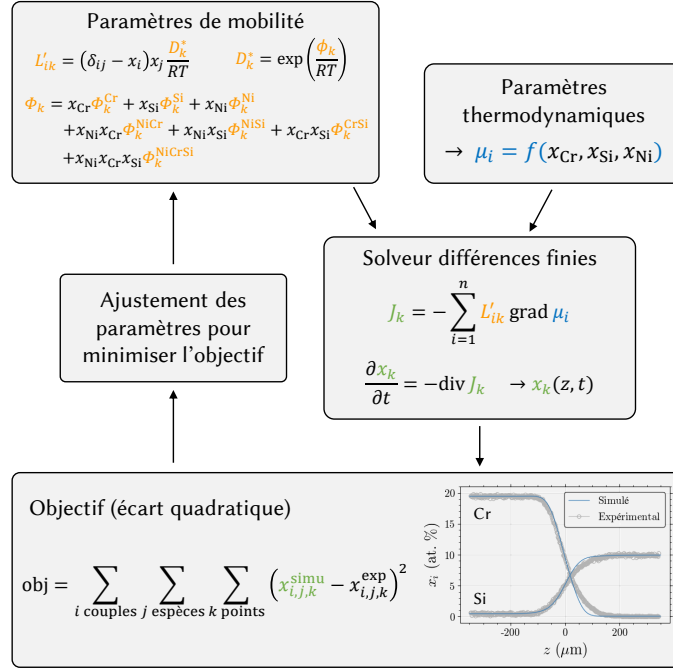


Figure B.3.23 – Procédure d’optimisation des paramètres de mobilité à partir des profils de concentrations expérimentaux.

Schuster [153, 160]. Les profils de fractions atomiques simulés de cette manière présentent des différences avec nos résultats expérimentaux. Par ailleurs, les profils de porosité simulés sont particulièrement sensibles aux données de mobilité [154]. En conséquence, il nous a semblé nécessaire de disposer d’une base de données de mobilité optimisée par rapport à nos profils de composition expérimentaux. En l’absence d’outil disponible, nous avons développé un code d’optimisation, nommé OPTIMOB, dont le fonctionnement est illustré sur la figure B.3.23 et peut être résumé de la manière suivante.

La dépendance en température des coefficients de diffusion de traceurs est décrite avec une relation d’Arrhenius,

$$D_k^* = D_k^0 \exp\left(-\frac{Q_k}{RT}\right), \quad (\text{B.3.7})$$

où les D_k^0 sont les facteurs préexponentiels et Q_k les énergies d’activation. De façon équivalente, cette expression peut être écrite sous la forme

$$\ln D_k^* = \frac{\phi_k}{RT}, \quad (\text{B.3.8})$$

avec $\phi_k = RT \ln D_k^0 - Q_k$. La dépendance en composition des ϕ_k est modélisée à l’aide de polynômes de Redlich-Kister, avec des interactions binaires et ternaires d’ordre 0 :

$$\begin{aligned} \phi_k = & x_{Ni}\phi_k^{Ni} + x_{Cr}\phi_k^{Cr} + x_{Si}\phi_k^{Si} \\ & + x_{Ni}x_{Cr}\phi_k^{NiCr} + x_{Ni}x_{Si}\phi_k^{NiSi} + x_{Cr}x_{Si}\phi_k^{CrSi} \\ & + x_{Ni}x_{Cr}x_{Si}\phi_k^{NiCrSi} \end{aligned} \quad (\text{B.3.9})$$

Les termes ϕ_k^i , ϕ_k^{ij} , et ϕ_k^{ijk} sont les paramètres de mobilité, stockés dans les bases de données sous la forme $A + BT$. Le système ternaire Ni-Cr-Si est décrit par 21 paramètres (9 termes unaires, 9 termes binaires et 3 termes ternaires).

Pour éviter le sur-ajustement, il convient d’optimiser chaque paramètre à l’aide de données expérimentales qui y sont suffisamment sensibles. Nous avons décliné ce principe général pour réduire le nombre de paramètres à optimiser, et aboutir à la procédure suivante :

- Les termes unaires sont typiquement obtenus à partir d’expériences de diffusion de traceur plutôt que de couples de diffusion ; nous avons donc gardé les 9 valeurs sélectionnées par Du et Schuster [153].
- Le binaire Cr-Si ne présente pas de phase cfc, et les mobilités dans la zone riche en Ni du ternaire Ni-Cr-Si sont peu sensibles aux termes ϕ_k^{CrSi} . Nous avons donc fixé ces derniers à 0, comme il est d’usage.
- Les termes $\phi_{\text{Cr}}^{\text{NiCr}}$ et $\phi_{\text{Ni}}^{\text{NiCr}}$ ont été optimisés à l’aide de profils mesurés dans un couple binaire Ni/Ni-30Cr. De même, les termes $\phi_{\text{Si}}^{\text{NiSi}}$ et $\phi_{\text{Ni}}^{\text{NiSi}}$ ont été optimisés à partir de profils mesurés dans un couple binaire Ni/Ni-10Si.
- Les autres termes binaires et les termes ternaires ont été optimisés à l’aide d’un ensemble de couples ternaires.

Le programme OPTIMOB permet d’effectuer l’optimisation en plusieurs étapes, en sélectionnant pour chacune d’entre elles les profils expérimentaux à prendre en compte et les paramètres à optimiser. À chaque étape, l’optimisation est effectuée par une méthode numérique inverse, inspirée de Campbell [184]. Un solveur est utilisé pour simuler les profils des couples sélectionnés³⁴. Les paramètres sont ajustés pour minimiser l’écart quadratique entre les profils simulés et les profils expérimentaux.

Les profils simulés avec les bases de données de mobilité de Du et Schuster [153] et notre base optimisée sont comparés avec les profils expérimentaux sur la figure B.3.24. L’accord entre profils simulés et expérimentaux est systématiquement meilleur avec notre base. Ce meilleur accord est dû au fait que les profils expérimentaux présentés sont précisément ceux que nous avons utilisés pour l’optimisation ; il ne signifie pas que notre base offre une meilleure représentation des mobilités dans la phase cfc du système Ni-Cr-Si *en général*. En effet, la base de Du et Schuster a été obtenue à l’aide de données expérimentales issues de plusieurs sources, et représente donc un compromis entre différents biais expérimentaux. Au contraire, notre base est spécifiquement adaptée pour simuler nos profils, mais porte en elle les éventuels biais de nos essais.

B.3.3.4 Estimation des forces de puits

Les forces de puits k_{dislo} et k_{pores} dépendent de la composition et de la microstructure de l’alliage, et il n’existe pas de modèle bien établi permettant de les déterminer a priori de manière quantitative. Nous avons donc procédé de manière empirique,

³⁴Le solveur implémenté dans OPTIMOB est plus simple (et beaucoup plus rapide) que celui de NODA. En particulier, il fait l’hypothèse d’un réseau idéal, et néglige donc les lacunes hors-équilibre, la porosité et leurs effets sur les profils de concentration. Il néglige également les variations du volume molaire moyen.

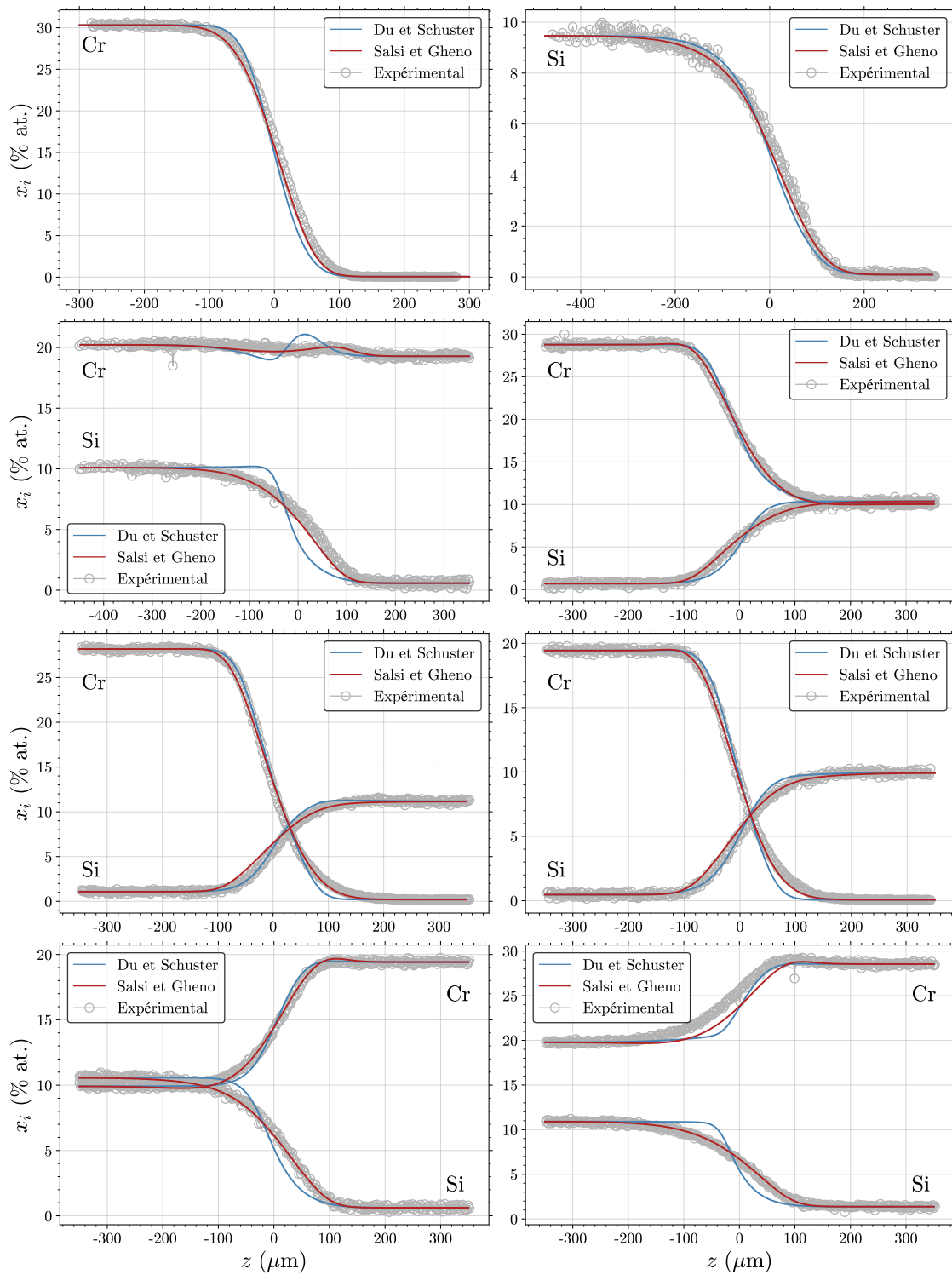


Figure B.3.24 – Profils de fractions atomiques simulés et expérimentaux dans les 8 couples utilisés pour l’optimisation, traités 10 h à 1200 °C. Deux séries de profils simulés sont présentés, obtenus avec deux bases de données de mobilité : celle de Du et Schuster [153] et celle que nous avons optimisée.

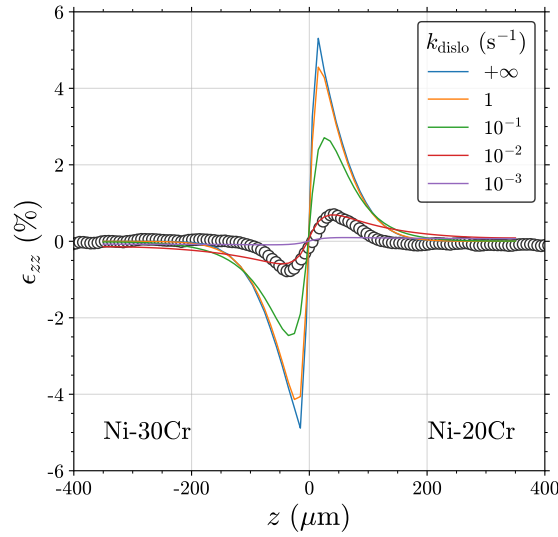


Figure B.3.25 – Comparaison des profils de déformation expérimental et simulés pour le couple Ni-20Cr/Ni-30Cr traité 20 h à 1200 °C. Les simulations ont été effectuées avec NODA, en utilisant les données thermodynamiques de Schuster et Du [160] et les données de mobilité que nous avons optimisées. Elles incluent le cas d’un réseau idéal ($k_{\text{dislo}} = +\infty$), et le cas d’un réseau non-idéal avec différentes valeurs de k_{dislo} , et $k_{\text{pores}} = 0$.

en comparant les résultats de simulations effectuées avec diverses valeurs de ces paramètres et les données expérimentales à notre disposition : profils de déformation et de porosité — les profils de concentrations étant assez peu affectés par les valeurs de k_{dislo} et k_{pores} [151], ils ne sont pas inclus dans cette analyse. La procédure est illustrée ici à partir de deux couples, l’un ne développant pas de porosité Kirkendall (Ni-20Cr/Ni-30Cr), et l’autre en développant (Ni-30Cr/Ni-10Cr-10Si).

Pour comparer essais et calculs, les champs de déformations 2D mesurés par corrélation d’image ont été moyennés selon la direction de l’interface des couples, produisant des profils 1D. La figure B.3.25 présente le profil ainsi obtenu dans le cas d’un couple Ni-20Cr/Ni-30Cr, ainsi que les profils simulés avec différentes forces de puits k_{dislo} — le couple ne présentant pas de porosité, k_{pores} a été fixé à 0. La figure inclut la déformation calculée dans le cas d’un réseau idéal ($k_{\text{dislo}} = +\infty$), où toutes les lacunes associées à l’effet Kirkendall sont annihilées par la montée de dislocations, donc par la translation du réseau : l’amplitude de la translation est maximisée. La déformation obtenue dans ce cas est de même signe que celle mesurée expérimentalement (négative dans l’alliage Ni-30Cr qui se contracte, positive dans l’alliage Ni-20Cr qui se dilate), mais son amplitude est très supérieure. Diminuer k_{dislo} conduit à une baisse de la déformation simulée ; un bon accord avec les données expérimentales est obtenu pour $k_{\text{dislo}} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Dans le cas du couple Ni-30Cr/Ni-10Cr-10Si, nous avons fait varier k_{dislo} et k_{pores} simultanément pour trouver la combinaison la plus adaptée aux résultats expérimentaux, cf. figure B.3.26. La combinaison $\{k_{\text{dislo}} = 2 \text{ s}^{-1}, k_{\text{pores}} = 10 \text{ s}^{-1}\}$ permet de retrouver la forme et l’amplitude des profils de déformation et de porosité expérimentaux.

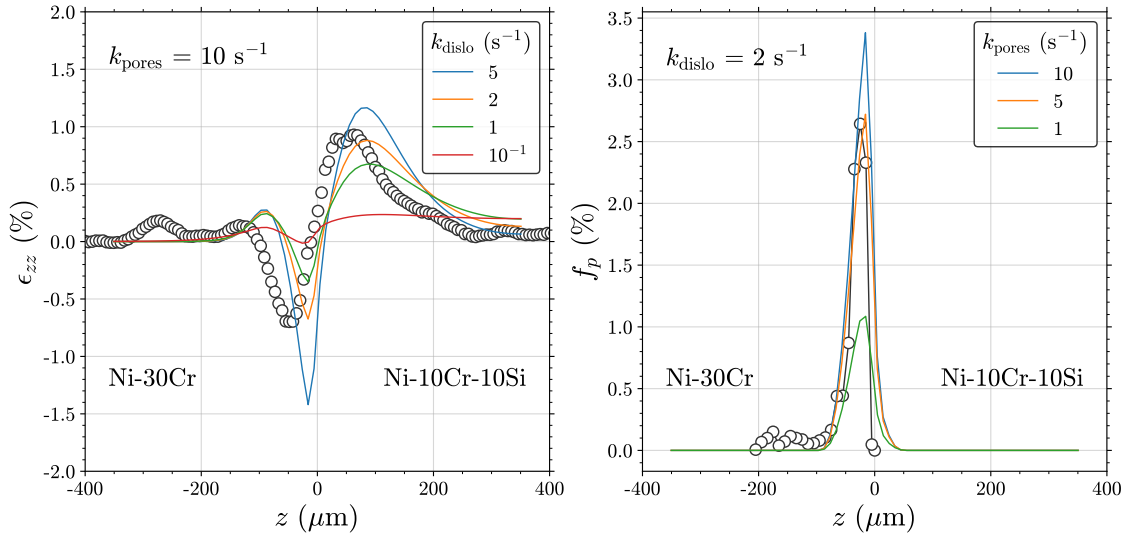


Figure B.3.26 – Comparaison des profils expérimentaux et simulés pour le couple Ni-30Cr/Ni-10Cr-10Si traité 8 h à 1200 °C. Gauche : déformation (mesures par corrélation d’images de surface) ; droite : porosité (mesures par analyse de micrographies optiques). Les simulations ont été effectuées avec NODA, en utilisant les données thermodynamiques de Schuster et Du [160] et les données de mobilité que nous avons optimisées.

La référence [154] présente une étude plus poussée des effets des valeurs de k_{dislo} et k_{pores} , et inclut des résultats obtenus sur d’autres couples binaire (Ni/Ni-30Cr) et ternaires (Ni-30Cr/Ni-10Si, Ni-20Cr/Ni-10Si, Ni-20Cr/Ni-20Cr-10Si). Globalement, les forces de puits les plus adaptées sont en accord avec celles commentées ci-dessus : k_{dislo} de l’ordre de 10^{-2} à 1 s^{-1} , et k_{pores} de 10^{-1} à 10 s^{-1} , les valeurs étant toujours une à deux décades plus élevées dans les couples ternaires que dans les couples binaires Ni-Cr. Quel sens donner à ces valeurs ? Comment sont elles liées à la microstructure des alliages ?

Répondre à ces questions nécessite des modèles décrivant les forces de puits en fonction des propriétés des alliages. Nous avons proposé une étude de k_{dislo} et k_{pores} à partir de modèles disponibles dans la littérature dans la référence [151]. On note d’abord que dans tous les modèles existant à notre connaissance, la force de puits est proportionnelle au coefficient de diffusion des lacunes : $k_i \propto D_0^*$, où ce dernier est défini comme :

$$D_0^* = \frac{1}{y_0} \sum_{k=1}^n y_k D_k^*. \quad (\text{B.3.10})$$

Ceci reflète le fait que pour une sursaturation en lacunes donnée, le retour vers l’équilibre est d’autant plus rapide que les lacunes diffusent vite ; ceci est favorisé par une faible fraction de lacunes et de fortes diffusivités des atomes. La présence de silicium dans les alliages entraîne une diminution de y_0 et une augmentation de D_{Cr}^* et D_{Ni}^* (figure B.3.6c). En conséquence, D_0^* est plus élevé dans les alliages ternaires que dans les binaires Ni-Cr, ce qui est illustré dans la figure B.3.27. L’augmentation de D_0^* atteint deux décades pour 10 % at. de silicium, la concentration employée dans nos alliages ternaires. Le fait que les forces de puits soient plus élevées dans

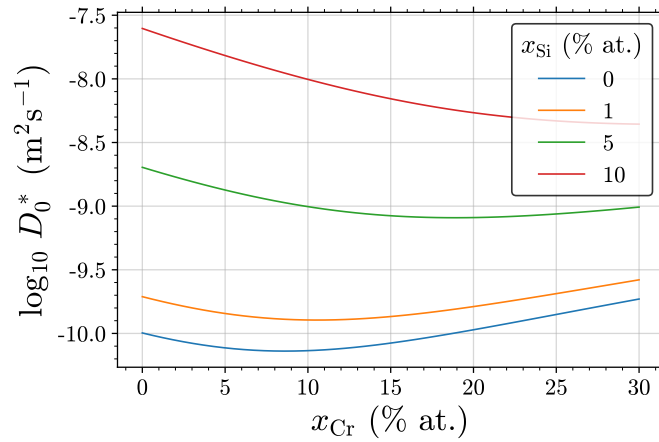


Figure B.3.27 – Variation du coefficient de diffusion des lacunes (équation (B.3.10)) en fonction de la fraction de chrome, pour différentes fractions de silicium, dans la phase cfc du système Ni-Cr-Si à 1200 °C. Calculs effectuées avec NODA, les données thermodynamiques de Schuster et Du [160], et les données de mobilité que nous avons optimisées.

les couples ternaires que dans les binaires Ni-Cr est donc au moins en partie lié aux propriétés de diffusion du système.

B.3.3.4.1 Force de puits associée aux dislocations

Fischer et coll. [185] ont proposé un modèle d’annihilation de lacunes par les dislocations, qui permet d’aboutir à l’expression suivante [151] :

$$k_{\text{dislo}} = \rho_{\text{dislo}} \frac{2\pi}{\lambda} D_0^*, \quad (\text{B.3.11})$$

où ρ_{dislo} est la densité de dislocations et λ est l’espace moyen des crans le long des dislocations (en nombre de sites). Une difficulté considérable dans l’application de ce modèle réside dans l’évaluation de λ dans nos alliages à la température d’intérêt³⁵. Une estimation grossière donne un ordre de grandeur $\lambda \approx 10$ (cf. note³⁵), ce qui conduit à des valeurs de ρ_{dislo} d’environ 10^8 m^{-2} pour le couple Ni-20Cr/Ni-30Cr, et 10^8 – 10^9 m^{-2} pour les couples ternaires.

³⁵À l’équilibre thermodynamique, la fraction moyenne de crans le long d’une dislocation (soit l’inverse de λ) peut être approximée par [186] $\lambda^{-1} = q \exp(-\frac{\varepsilon}{kT})$, où q est la multiplicité des crans (le nombre d’orientations possibles qu’un cran peut prendre, environ 5–10, cf. [187]) et ε l’énergie de formation d’un cran de hauteur atomique. D’après Seeger [188], cette dernière peut être estimée par $Gb^3/10$ dans les métaux cfc, où G est le module de cisaillement et b la norme du vecteur de Burgers. Le module de cisaillement du nickel pur peut être estimé à 35 GPa à 1200 °C [189]. Les variations de G avec la température et la composition dans des alliages Ni-Cr ou Ni-Cr-Si ne sont pas documentées à notre connaissance; on peut supposer que G est légèrement plus élevé dans ces alliages que dans le nickel pur. Le paramètre de maille de l’alliage Ni-30Cr est d’environ 356.2 pm à 1100 °C [190]. La norme du vecteur de Burgers est $b = a/2\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, où a est le paramètre de maille et h , k et l les indices de Miller de la direction de glissement. Dans les métaux cfc, les dislocations sont principalement de type $\{111\}\langle 110\rangle$, d’où $b = a/\sqrt{2}$. On obtient $\varepsilon \approx 0.4 \text{ eV}$ et $\lambda \approx 3$ avec $G = 40 \text{ GPa}$. Cependant, l’incertitude sur G est importante, et produit une incertitude

Des mesures de densités de dislocations ont été effectuées par analyse d'images MET dans plusieurs de nos couples après essai de diffusion. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 10^{12} m^{-2} , valeurs typiques pour un alliage cfc recuit. Les valeurs issues de la force de puits k_{dislo} sont donc anormalement basses. Ceci pourrait signifier qu'une petite fraction seulement des dislocations est susceptible de contribuer à l'annihilation de lacunes. Cependant, l'incertitude sur λ est telle³⁵ que l'interprétation de ces résultats demeure délicate.

B.3.3.4.2 Force de puits associée aux pores

À l'aide d'un simple modèle de diffusion pseudo-binaire (métal-lacunes) autour de pores sphériques isolés [180], on peut obtenir une expression analytique pour la force de puits associée aux pores [151] :

$$k_{\text{pores}} = D_0^* \left(\frac{1}{L_0} + \frac{1}{r_p} \right) \frac{3r_p^2}{r_s^3 - r_p^3}, \quad (\text{B.3.12})$$

où L_0 est le libre parcours moyen des lacunes dans le cristal en présence de dislocations :

$$L_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi\rho_{\text{dislo}}}}, \quad (\text{B.3.13})$$

r_s le rayon des pores et r_p l'espacement entre pores. L'équation (B.3.12) comporte deux contributions qu'on ne détaillera pas ici mais globalement, k_{pores} augmente lorsque le rayon des pores augmente. Cela traduit le fait qu'à sursaturation donnée, les lacunes ont plus de chances de rencontrer un pore lorsque ces derniers occupent un volume plus important.

La figure B.3.28 présente les valeurs évaluées à l'aide de l'équation (B.3.12) en considérant une distribution de pores typique de nos essais : $r_p = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $r_s = 20 \text{ }\mu\text{m}$. Les densités de dislocation utilisées sont issues des valeurs de k_{dislo} , soit 10^8 m^{-2} dans le binaire Ni-Cr et 10^9 m^{-2} en présence de silicium. Les valeurs de k_{pores} ainsi obtenues sont cohérentes avec celles ajustées à partir des profils de fractions de pores expérimentaux (10^{-1} s^{-1} dans les binaires et $1\text{--}10 \text{ s}^{-1}$ dans les ternaires).

B.3.3.4.3 Discussion

L'ensemble des comparaisons entre résultats expérimentaux et simulations permet d'avancer vers une description quantitative de l'effet Kirkendall. Nous avons montré qu'un modèle de réseau idéal conduisait à surestimer la déformation, et que celle-ci pouvait être décrite en considérant une valeur finie de la force de puits associée aux dislocations. Dans le cas des couples présentant de la porosité, nous avons simulé les profils de déformation et de fraction de pores à l'aide de couples $\{k_{\text{dislo}}, k_{\text{pores}}\}$. Les valeurs de k_{pores} obtenues sont cohérentes avec les caractéristiques typiques des pores observés (rayon et espacement moyens). Cependant, des fragilités subsistent, en particulier :

plus grande encore sur λ : par exemple, avec $G = 60 \text{ GPa}$, on obtient $\lambda \approx 15$. Par ailleurs, comme évoqué par Barret et Nix [187] et Fischer et coll. [185], la densité de crans réelle est probablement différente de la densité d'équilibre.

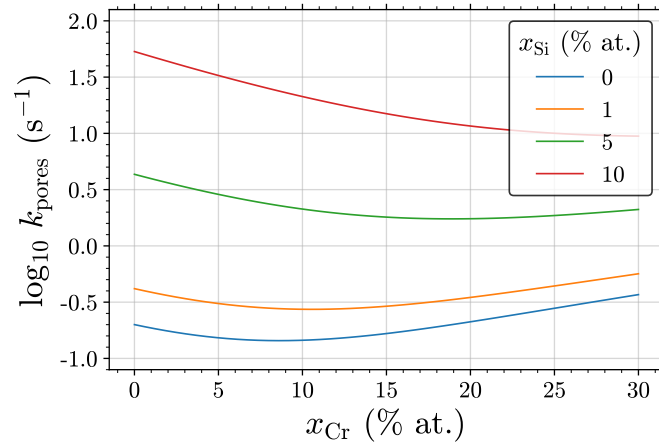


Figure B.3.28 – Variation de la force de puits associée aux pores calculée avec l’équation (B.3.12) en fonction de la fraction de chrome, pour différentes fractions de silicium, dans la phase cfc du système Ni-Cr-Si à 1200 °C. D_0^* calculé avec NODA, les données thermodynamiques de Schuster et Du [160], et les données de mobilité que nous avons optimisées. Voir détails dans le texte.

- Nous ne disposons pas d’un modèle et de données fiables pour décrire la relation entre k_{dislo} et ρ_{dislo} . En conséquence, au delà de la limite supérieure représentée par le modèle de réseau idéal, il demeure difficile de prévoir quantitativement l’amplitude de l’effet Kirkendall à partir de la connaissance de la densité de dislocations du matériau.
- Le modèle permettant de relier k_{pores} à la distribution de la porosité dépend de ρ_{dislo} à travers le libre parcours moyen des lacunes dans le cristal, et porte donc avec lui l’incertitude sur la densité de dislocations agissant effectivement comme puits de lacunes.
- Surtout, notre formalisme comporte une limite conceptuelle : comme le montre l’équation (B.3.12), k_{pores} n’est pas une propriété intrinsèque du matériau (au sens *indépendante du phénomène étudié*), mais une quantité qui évolue à mesure que les pores se développent (via leur rayon r_p , qui varie dans le temps et l’espace), c’est-à-dire, *en raison du phénomène étudié*. Par construction, ce formalisme ne peut pas prédire l’évolution du système à partir de la connaissance de son état initial.

Cette dernière limite peut être surmontée en changeant la manière dont les pores sont traités dans le modèle de diffusion ; c’est ce que nous avons fait à l’aide d’un modèle champ de phase, évoqué dans la section suivante.

B.3.3.5 Modélisation champ de phase

Dans le cadre du post-doc de Victor Szczepan, nous avons travaillé avec Alphonse Finel, Yann Le Bouar et Antoine Ruffini du LEM à une modélisation de l’effet Kir-

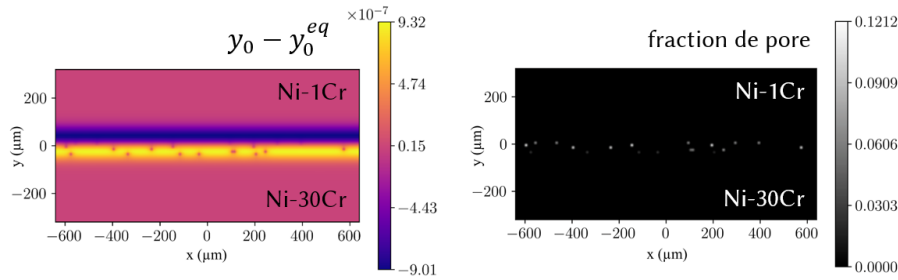


Figure B.3.29 – Simulation d’un couple Ni-1Cr / Ni-30Cr par la modèlè champ de phase, après 10 h à 1200 °C. Gauche : écart à l’équilibre de la fraction de lacunes ; droite : fraction de pore.

kendall dans les alliages multicomposants par une méthode champ de phase³⁶. De manière générale, les modèles champ de phase (CdP) reposent sur la description de l’énergie d’un système comme somme de diverses contributions (chimique, mécanique, ...); ce sont des modèles continus à interfaces diffuses, qui se prêtent bien à l’étude de systèmes polyphasés soumis à des sollicitations couplées. Le modèle développé ici comporte des similarités et des différences avec le modèle décrit en section B.3.3.2; les différences principales s’agissant de la porosité peuvent être résumées de la manière suivante :

- Dans le modèle CdP, les pores sont résolus spatialement. Ils sont décrits comme une phase distincte de l’alliage, principalement composée de lacunes, avec une énergie libre propre.
- Le mouvement de l’interface alliage-pore résulte de l’équilibre thermodynamique et mécanique (via une énergie d’interface) local entre les deux phases.
- L’équation de continuité des lacunes est formulée comme l’équation (B.3.5), mais le terme de puits ne couvre que la montée de dislocations : $k_{\text{puits}} = k_{\text{dislo}}$. L’évolution des pores par annihilation des lacunes en sursaturation dans l’alliage résulte du point précédent, sans qu’intervienne une force de puits ad hoc.

Des simulations champ de phase ont été effectuées sur des couples de diffusion binaires Ni-Cr en 2D. Les résultats sont cohérents avec ceux obtenus avec NODA en 1D. En particulier, ils reproduisent le développement d’une population de pores du côté riche en chrome, comme l’illustre la figure B.3.29. Une étude paramétrique a permis de mettre en évidence des effets antagonistes de la densité de dislocations sur la croissance des pores, et par conséquent l’existence d’un maximum dans la vitesse de développement de la porosité. Ces interactions entre les deux types de puits ont également été observées avec les calculs NODA [151]; le modèle CdP permet d’apporter une justification plus solide du point de vue de la physique sous-jacente.

Des temps de calculs importants ont limité l’exploitation du modèle CdP, et notamment l’étude de la porosité dans des couples ternaires, nécessaire à la comparaison quantitative avec nos résultats expérimentaux. Des pistes de réflexion ont été

³⁶Ce travail est le fruit d’une réflexion collective mais la formulation du modèle, son implémentation sous forme d’un programme informatique et les simulations ont principalement été effectuées par Victor Szczepan et Alphonse Finel.

engagées dans deux directions : d'une part, dans le but d'exploiter le modèle CdP actuel dans des conditions spécifiques, permettant de déduire un modèle de « force de puits des pores équivalente », à utiliser dans les calculs NODA ; d'autre part, pour développer un modèle « discret-continu », où les champs de concentration sont décrits de façon continue et les pores de façon discrète, permettant des simulations plus rapides en CdP.

B.3.4 Bilan

Notre travail a donné lieu à des développements expérimentaux et numériques pour l'étude de l'effet Kirkendall : suivi de l'évolution temporelle de la porosité par tomographie, mesure de champs de déformation du réseau cristallin par corrélation d'images d'une part ; modèles de diffusion avec deux types de puits implémentés dans des codes en 1D et 2D d'autre part. Leur utilisation combinée a permis de progresser dans la compréhension des mécanismes associés à l'effet Kirkendall et dans la perspective de sa simulation, tout en faisant apparaître certaines limites.

S'agissant de la porosité Kirkendall, nous avons montré que (i) son développement résultait de la combinaison d'un cycle de croissance-décroissance des pores et de déplacements individuels, que (ii) ces deux mécanismes n'opéraient pas de façon uniforme dans l'espace, et que (iii) leur action pouvait être corrélée à la divergence du flux de lacunes, calculée dans une hypothèse de réseau idéal. Les zones de croissance et décroissance de pores correspondent aux zones de divergence négative et positive, respectivement, tandis que le mouvement individuel des pores est déterminé par le gradient local de la divergence. La connaissance des propriétés thermocinétiques du système et la donnée de sa composition initiale permet donc d'anticiper l'évolution de la porosité, qualitativement, *en supposant que des pores soient présents* — le calcul de la divergence ne permet pas de prévoir *si les pores se forment* et en quelle quantité.

Lorsque l'amplitude de l'effet Kirkendall est faible, la sursaturation des lacunes est entièrement accommodée par l'action des dislocations, qui donne lieu à une translation locale du réseau ; lorsqu'elle est plus forte, la montée de dislocations et la porosité sont toutes deux activées, et la contribution relative de cette dernière est plus importante — cela se traduit, dans un modèle à deux forces de puits, par la relation $k_{\text{pores}} \gg k_{\text{dislo}}$. Ce résultat suggère qu'il existe une barrière significative à la germination des pores, que nous n'avons pas prise en compte dans nos modèles à ce stade. Dans un modèle 1D homogénéisé, la germination peut être modélisée simplement via une sursaturation critique, liée à un rayon critique déterminé par l'énergie d'interface alliage-pore. Si les pores sont résolus dans l'espace, il est nécessaire de considérer aussi le caractère discret de la germination. Dans cette optique, la distribution inhomogène des pores observée expérimentalement suggère que la connaissance a priori de la distribution de défauts dans le matériau (inclusions en particulier) joue un rôle important pour aboutir à une simulation représentative.

Nos analyses ont montré que la croissance des pores était plus rapide aux joints de grains que dans le cœur du cristal. Cet effet n'est cependant pas suffisamment marqué pour qu'on ait pu mesurer une éventuelle influence de la taille de grain sur

la fraction de pores, dans la gamme de tailles de grain étudiée. Cette absence d'effet visible est déjà une donnée utile : en dehors de matériaux à taille de grain très faible, la porosité Kirkendall est surtout pilotée par le développement des pores en volume. La croissance des pores aux joints de grains peut être représentée, dans un modèle à deux forces de puits, par une force de puits $k_{\text{pores}}^{\text{jdg}}$ distincte de celle opérant dans le cristal ; dans un modèle champ de phase, par une énergie d'interface alliage-pore là aussi spécifique. Pour aller plus loin dans la quantification de ces paramètres, il apparaît nécessaire de réaliser des essais de diffusion avec des matériaux à tailles de grain faibles et stables. Une difficulté majeure rencontrée ici a en effet été la croissance des grains importante pendant les essais de diffusion. Cette difficulté peut être surmontée en changeant la composition des alliages, en particulier en introduisant des nanoparticules d'oxyde stabilisatrices de microstructure — de telles particules sont d'ailleurs présentes, volontairement ou non, dans certains matériaux industriels comme les alliages ODS (*oxide dispersion-strengthened*) ou les alliages issus de certains procédés de fabrication additive.

S'agissant du déplacement Kirkendall, nos mesures de champs 2D ont permis d'observer avec une résolution sans précédent la translation du réseau cristallin dans la direction de diffusion, de confirmer l'absence de déplacement significatif dans la direction transverse, et ont également suggéré une activité exacerbée aux niveaux de certains joints de grains — sur ce dernier point, l'interprétation des résultats a été limitée par le problème de la croissance de grain. Par ailleurs, la combinaison de ces mesures et de simulations avec réseau non idéal a permis une estimation des forces de puits associées aux dislocations. Une difficulté demeure : lier ces forces de puits aux densités de dislocations mesurées dans nos matériaux. D'un point de vue expérimental, progresser sur cette question implique de disposer de matériaux avec des densités de dislocations variées et stables, ce qui pose le même problème que celui de la taille de grain, et également de procéder à des mesures plus systématiques des densités de dislocations, au MET mais aussi avec des techniques à plus fort volume d'échantillonnage, comme l'EBSD ou la diffraction des rayons X, chaque technique ayant ses limites [191]. D'un point de vue théorique, les perspectives sont nombreuses, tant est vaste le domaine de la physique des dislocations — la montée de dislocation a été étudiée avec une variété de méthodes analytiques et numériques, discrètes (comme la dynamique moléculaire [192] ou la dynamique des dislocations [193]) ou continues (comme le champ de phase [194]), ces méthodes pouvant être mises à profit pour estimer des forces de puits.

Enfin, on note que l'une des limites inhérentes à notre technique de mesure de champs 2D du déplacement Kirkendall est qu'elle est effectuée sur une surface libre, elle-même susceptible d'agir comme un puits de lacunes, ce qui n'est pas pris en compte dans nos calculs. Cette limite pourrait être surmontée en analysant par tomographie des couples de diffusion constitués d'alliages préparés par métallurgie des poudres, intégrant des marqueurs inertes en trois dimensions et pas seulement sur un plan. On pourrait alors analyser le déplacement et la porosité en trois dimensions. La présence des marqueurs (particules d'oxyde) pourrait également contribuer à stabiliser la microstructure. L'utilisation d'une source de rayonnement synchrotron permettrait d'atteindre la résolution spatiale nécessaire pour étudier les deux phénomènes, et potentiellement de réaliser ces mesures in situ pendant l'essai.

Troisième partie

Perspectives

Ma pratique de la recherche s'appuie sur les essais, les calculs, et le dialogue entre les deux via la modélisation. J'envisage de poursuivre dans cette voie : concevoir des matériaux et des essais dédiés à l'observation des phénomènes d'intérêt ; développer des modèles plus riches, les implémenter à l'aide d'outils ad hoc ou existants ; exploiter l'ensemble pour valider les modèles, évaluer les paramètres d'intérêt et interroger leur signification physique. Cette pratique restera empreinte du principe de parcimonie : enrichir les modèles dans la mesure du nécessaire pour comprendre les comportements observés expérimentalement.

Mes perspectives à court et moyen terme sont déclinées ici selon trois axes. Le premier concerne la modélisation de l'interdiffusion et l'optimisation des paramètres de mobilité dans les systèmes multicomposants. Les travaux envisagés visent à étendre les fonctionnalités de deux outils introduits dans le chapitre B.3, NODA et OPTIMOB. Le deuxième axe porte sur le rôle de la microstructure dans la réponse des matériaux polycristallins à l'oxydation sélective, dans la continuité des travaux présentés dans le chapitre B.2. Il en propose des extensions successives visant à décrire le comportement de microstructures plus réalistes. Le troisième axe concerne également les liens entre microstructure et diffusion. Il s'agit ici de la diffusion d'espèces interstitielles, dans le cadre de phénomènes couplant corrosion et mécanique : la fragilisation par l'oxygène d'alliages de titane et la fragilisation par l'hydrogène d'alliages de nickel.

Ces pistes peuvent dans une certaine mesure être poursuivies indépendamment : l'interdiffusion dans un alliage à grains suffisamment grands est pilotée par les propriétés thermocinétiques en volume, et peut être modélisée de façon satisfaisante en 1D³⁷. Il peut cependant être nécessaire de considérer à la fois les interactions thermocinétiques et la microstructure, pour optimiser la microstructure de revêtements « compositionnellement complexes » par exemple, ou pour intégrer des phénomènes particuliers comme l'effet Kirkendall aux joints de grains [195] ou la migration de joint de grains induite par la diffusion [196]. L'opportunité d'étudier ce type de problèmes en développant un outil de simulation multicomposants 2D/3D sera évaluée à plus long terme.

Sommaire

C.1	Modélisation de l'interdiffusion	132
C.1.1	Interdiffusion dans les systèmes polyphasés	132
C.1.2	Optimisation des bases de données de mobilité	133
C.2	Microstructure et oxydation	136
C.2.1	Morphologie des polycristaux	136
C.2.2	Évolution temporelle de la microstructure	139
C.2.3	Applications et extensions	140
C.3	Diffusion, microstructure et mécanique	142
C.3.1	Fragilisation par l'oxygène des alliages de titane	142
C.3.2	Fragilisation par l'hydrogène des alliages de nickel	145

³⁷Voir figures B.1.22 (page 56), B.1.23 (page 60), B.2.3b (page 70) ou B.3.24 (page 120).

C.1 Modélisation de l’interdiffusion

Mes travaux m’ont amené à relever certains manques dans les outils de simulation de la diffusion multicomposants existants, en particulier dans le module DICTRA de Thermo-Calc [16], principal logiciel utilisé aujourd’hui dans ce domaine. Ces manques ont motivé le développement de NODA, avec Clara Desgranges et Daniel Monceau. La fiabilité des données de mobilité est également apparue comme un facteur essentiel pour obtenir des calculs conformes aux résultats expérimentaux, dans le cas de l’appauvrissement en aluminium dans les alliages NiCoCrAlY oxydés (section B.1.3.5, page 57) ou de la porosité Kirkendall [154] par exemple. L’absence de logiciel d’optimisation des paramètres de mobilité satisfaisant m’a conduit à développer OPTIMOB³⁸. Cette section présente certaines des suites envisagées à moyen terme pour ces deux outils.

C.1.1 Interdiffusion dans les systèmes polyphasés

La modélisation de l’interdiffusion avec réseau non-idéal (lacunes hors équilibre) nous a permis de simuler le déplacement et la porosité de Kirkendall dans les solutions solides (section B.3.3). Une des limites identifiées à l’issue de ce travail est la façon dont est modélisée la porosité dans NODA, via une force de puits ad hoc qui ne représente pas une propriété intrinsèque du matériau. Il semble préférable d’attribuer une énergie libre à la phase pore et de résoudre l’équilibre alliage-pore, comme cela a été fait avec le modèle champ de phase. Cette limite dépasse la question de la porosité : de nombreux matériaux d’intérêt industriel sont polyphasés, et il paraît donc utile d’intégrer les calculs d’équilibre de phases dans NODA.

La résolution *générique* de l’équilibre de phase — avec un nombre d’éléments et de phases et des modèles d’énergie libre quelconques — présente une grande complexité. Nous faisons plutôt le choix de coupler NODA à un outil de calcul thermodynamique existant. Une première version a été développée avec l’hypothèse de réseau idéal, dans laquelle Thermo-Calc est appelé à chaque pas de temps pour calculer l’équilibre local, via l’API³⁹ TC-Python. Cette version est opérationnelle, comme l’illustre le calcul ternaire biphasé présenté en figure C.1. Cependant, le temps de calcul est supérieur à celui de DICTRA d’un facteur 10 environ, ce qui est gênant pour des systèmes plus complexes, et rédhibitoire pour des calculs avec réseau non-idéal. Différentes stratégies peuvent être envisagées pour accélérer le calcul⁴⁰, mais le fait d’appeler un logiciel propriétaire limite les possibilités en la matière. Nous envisageons de réaliser le calcul d’équilibre avec un logiciel libre tel qu’OpenCalphad [199, 200] ou pycalphad [201]. Les défis identifiés dans cette perspective concernent la programmation informatique davantage que la science des matériaux et ne sont donc pas développés ici.

³⁸Les données thermodynamiques jouent également un rôle fondamental, que l’on a mis en évidence dans les références [36, 197], mais la question de l’optimisation de ces données et des outils associés dépasse le périmètre de mes travaux.

³⁹*Application programming interface*.

⁴⁰Par exemple, paralléliser les calculs d’équilibre des différents nœuds d’espace, ou calculer un grand nombre d’équilibres à l’avance puis interpoler lors du calcul de diffusion, cf. Pillai et coll. [198].

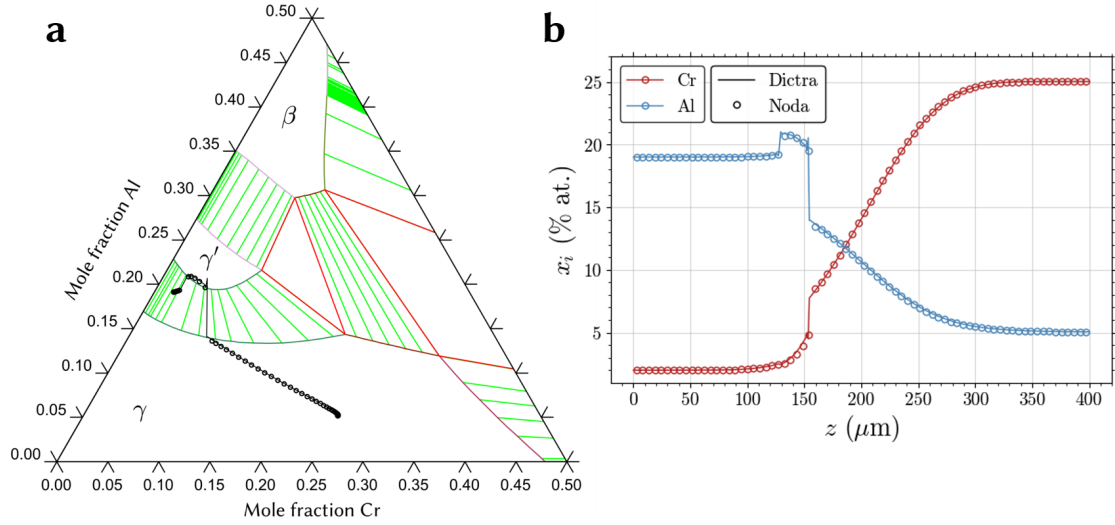


Figure C.1 – Simulation de la diffusion dans un couple biphasé Ni-2Cr-19Al / Ni-25Cr-5Al (% at.), 50 h à 1100 °C, réalisée avec NODA et DICTRA [16] dans les mêmes conditions (bases de données TCNI8 et MOBNI5). (a) Chemins de diffusion tracés sur une coupe isotherme du diagramme de phase Ni-Cr-Al à 1100 °C, générée avec ThermoCalc [16] et la base TCNI8; (b) profils de concentrations.

C.1.2 Optimisation des bases de données de mobilité

Les bases de données de mobilité contiennent des paramètres décrivant la dépendance en composition et en température des mobilités atomiques — cf. chapitres B.1 (page 57) et B.3 (page 117). L'évaluation de ces paramètres repose sur l'analyse de données diverses : calculs ab initio, résultats d'expériences de diffusion de traceur et d'interdiffusion ; elle comporte des défis aussi bien numériques qu'expérimentaux. Les expériences de traceur présentent une certaine simplicité conceptuelle — elles fournissent directement des mobilités, cf. annexe II, page 183 —, mais aussi des difficultés de mise en œuvre considérables, puisqu'elles nécessitent, sauf cas particuliers, la manipulation d'isotopes radioactifs. On se concentre ici sur l'analyse des données d'interdiffusion, c'est-à-dire des profils de composition issus de couples de diffusion, qui comportent des contributions thermodynamique et de mobilité. Deux familles de méthodes sont utilisées pour traiter ces données :

Les méthodes directes consistent à déterminer des coefficients d'interdiffusion à partir de relations analytiques ; elles sont robustes mais nécessitent des jeux de données expérimentales spécifiques, difficiles à obtenir pour des systèmes polyconstitués⁴¹.

⁴¹Dans un système à n éléments, il est possible de déterminer les $(n - 1)^2$ coefficients \tilde{D}_{ij}^n indépendants à l'intersection de $n - 1$ profils de composition. Dans un système ternaire, explorer la dépendance en composition des \tilde{D}_{ij}^n demande un grand nombre de profils. Dans un système quaternaire, il est très difficile de concevoir trois couples de diffusion avec une intersection commune, puisqu'on ne connaît pas a priori les chemins de diffusion. Cette difficulté peut être en partie levée à l'aide de couples pseudo-binaires, dans lesquels deux des quatre éléments sont présents en concentrations égales dans les deux alliages du couple et « ne développent pas de profil de concen-

Les méthodes inverses consistent à résoudre un problème d'optimisation dans lequel les paramètres de mobilité sont ajustés pour minimiser l'écart entre un ensemble de profils expérimentaux et les profils simulés correspondants. Ces derniers sont obtenus par la résolution numérique du système d'équations aux dérivées partielles (EDP) qui décrit l'évolution temporelle des champs de concentrations. Le logiciel OPTIMOB repose sur ce principe, illustré en figure B.3.23, page 118. Les méthodes inverses offrent plus de flexibilité que les méthodes directes quant aux données d'entrée⁴². En revanche, elles présentent une dépendance au maillage, et surtout des problèmes de convergence : de multiples jeux de paramètres permettent de reproduire l'ensemble des profils, mais tous ne décrivent pas de manière satisfaisante les propriétés du système.

Récemment, des méthodes de réseaux de neurones « physiquement informés » (PINN pour *physics-informed neural networks*) ont été développées pour résoudre des EDP sans discrétisation, à partir de jeux de données réduits, en exploitant les contraintes imposées par la physique sous-jacente [203, 204]. Ces méthodes ont été utilisées dans des champs tels que la dynamique des fluides [205] ou la mécanique des solides [206], et récemment adaptées à l'optimisation de paramètres de mobilité. Kumar et coll. [207] ont ainsi déterminé la dépendance en composition des coefficients intrinsèques dans un système quaternaire en utilisant comme données d'entrée des profils de composition issus de couples pseudo-binaires, ainsi que des coefficients intrinsèques et d'interdiffusion déterminés par une méthode analytique. La méthode des couples pseudo-binaire est peu générique⁴¹, et la mesure de coefficients intrinsèques délicate. Les auteurs considèrent que l'ensemble de leur procédure est nécessaire pour suffisamment contraindre le problème d'optimisation et obtenir un jeu de paramètres ayant un sens physique⁴³. Il nous semble au contraire que le recours à des couples très spécifiques et à des méthodes analytiques annule en partie les bénéfices de l'approche inverse, et qu'il est possible d'obtenir un jeu de paramètres satisfaisant de manière plus générique et plus efficace, à l'aide de couples classiques bien choisis.

Nous avons acquis un ensemble de profils de compositions à différentes températures à partir de couples dans le système Ni-Cr-Si dans le projet LEMONADE⁴⁴. Une partie a été exploitée pour optimiser les paramètres de mobilité à 1200 °C par méthode inverse, avec une résolution des EDP conventionnelle (par différences finies), cf. chapitre B.3, page 117. J'envisage de poursuivre cette activité selon la démarche suivante :

tration ». En pratique, l'absence de différence de concentration n'empêche pas les différences de potentiel chimique, dont l'amplitude dépend des interactions thermodynamiques entre éléments. Cette méthode ne constitue donc pas une solution générique. Pour plus d'informations, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage édité par Paul et Divinski [202].

⁴²Il n'est pas nécessaire que les profils présentent des intersections communes, et il est possible de combiner des profils obtenus à différentes températures. Néanmoins, comme dans tout problème d'optimisation, le jeu de données doit couvrir l'ensemble de l'espace des variables (composition, température) pour que les paramètres optimisés soient fiables.

⁴³Conversation avec les auteurs lors de la conférence *Diffusion in solids and liquids*, Heraklion (Grèce), 29 juin 2023.

⁴⁴Essais et mesures réalisées par Camille Salsi et Catherine Rio.

- Optimisation d'une base de données de mobilité incluant la dépendance en température dans le système Ni-Cr-Si en exploitant l'ensemble de nos données expérimentales, à l'aide de la méthode actuellement implémentée dans OPTIMOB.
- Développement d'un modèle basé sur l'apprentissage automatique, implémentation dans OPTIMOB et application au système Ni-Cr-Si.
- Analyse comparée des méthodes conventionnelle et « apprentissage automatique ».

Un stage de Master 2 débutera en février 2024 pour travailler sur ce sujet. Par la suite, j'envisage d'appliquer ces méthodes d'optimisation à d'autres systèmes pour lesquelles les données de mobilité ne sont pas suffisamment disponibles. Quelle que soit la méthode retenue, l'acquisition des données expérimentales demeure une étape critique : ce travail est long et coûteux, et il convient donc de l'optimiser lui aussi. En parallèle de l'activité numérique, je projette de contribuer au développement de méthodes permettant d'accélérer l'acquisition de ces données, dans le cadre de collaborations en cours de montage.

C.2 Microstructure et oxydation

Les matériaux ne sont pas toujours constitués de joints de grains immobiles, régulièrement espacés, parallèles entre eux et perpendiculaires à la surface. Dès lors, on peut interroger la portée des résultats obtenus avec le modèle lamellaire dans le chapitre B.2 quant à la réponse à l'oxydation sélective des polycristaux : cf. remarques en section B.2.4, page 93. J'envisage d'abord cette question en deux temps, en évaluant l'effet de la morphologie de polycristaux statiques d'abord, puis en intégrant leur évolution temporelle.

C.2.1 Morphologie des polycristaux

De nombreux auteurs ont étudié la question de la diffusivité effective d'un traceur dans un polycristal soumis à un gradient de concentration [208–215]. La démarche généralement suivie est la suivante :

1. Générer un polycristal de caractéristiques données : forme (carrée/cubique, lamellaire/colonnaire, équiaxe, bimodale, ...), orientation par rapport à la direction de diffusion, diamètre équivalent, circularité/sphéricité, ...
2. Résoudre les équations de la diffusion, typiquement par différences finies ou éléments finis, ou par une méthode de type Monte Carlo.
3. Mesurer un coefficient de diffusion effectif à partir des résultats de simulation, d'après un critère dépendant du contexte — par exemple, pour la diffusion dans un milieu semi-infini, on s'intéresse à la pente du profil 1D moyen [137], tandis que pour la diffusion à travers une membrane, on s'intéresse plutôt au temps nécessaire pour que le flux moyen atteigne une fraction du flux en régime permanent [211].

La variation de ce coefficient effectif en fonction des caractéristiques morphologiques est souvent comparée avec les variations attendues d'après des expressions analytiques⁴⁵. Cette démarche a ainsi été utilisée pour étudier le rôle de la forme des grains [211, 212, 214] ou celui de la diffusivité de surface [213]. Récemment, Sayet et coll. [215] ont proposé une extension intéressante, en étudiant des polycristaux contenant deux types de joints de grains (deux valeurs de D_{jdg}), et en analysant le rôle joué par la connectivité des deux réseaux intergranulaires, à l'aide du concept de percolation.

Le problème de l'appauvrissement associé à l'oxydation sélective présente trois différences principales par rapport à celui de la diffusion de traceur, évoquées dans le chapitre B.2 :

⁴⁵Des lois de mélange décrivent les propriétés (constante élastique, perméabilité magnétique, conductance électrique, diffusivité, ...) de matériaux composites aux géométries simples. En particulier, la loi obtenue par Hart [216] pour la diffusion dans un matériau contenant des dislocations, $D_{\text{eff}} = f_{\text{dislo}}D_{\text{dislo}} + (1 - f_{\text{dislo}})D_{\text{vol}}$, s'applique également aux polycristaux constitués de lamelles orientées dans la direction de la diffusion. Elle est équivalente à la relation de Voigt [217] décrivant les propriétés élastiques de composites avec la même géométrie. La loi de Reuss [218], $1/D_{\text{eff}} = f_{jdg}/D_{jdg} + (1 - f_{jdg})/D_{\text{vol}}$, s'applique aux lamelles orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation. Les bornes de Hashin-Shtrikman [219] décrivent les propriétés de sphères concentriques.

- la condition aux limites à la surface de l’alliage est un flux dépendant du temps, dérivé de la loi de croissance de l’oxyde ;
- l’alliage est consommé par la croissance de l’oxyde ;
- le critère le plus pertinent pour définir les transitions entre régimes n’est pas forcément celui de la diffusivité effective, mais plutôt celui de la concentration à l’interface métal-oxyde.

La démarche générale résumée ci-dessus et les particularités de l’oxydation sélective dessinent les contours de mes travaux à venir sur ce sujet. De premiers résultats ont été obtenus en utilisant les logiciels Neper⁴⁶ [220] et Comsol Multiphysics⁴⁷ pour générer divers types de polycristaux et résoudre le problème de la diffusion par éléments finis, respectivement. Ces travaux préliminaires ont en partie été présentés lors de conférences⁴⁸, mais pas encore publiés. Ils sont illustrés ici avec des calculs sur des polycristaux équiaxes 2D.

Les polycristaux ont été générés avec l’option *grain growth* de Neper, conçue pour reproduire les caractéristiques typiques des microstructures équiaxes obtenues par croissance de grains. Les simulations ont été effectuées avec les paramètres du tableau B.2.2 afin de produire des résultats directement comparables à ceux de la section B.2.2. La figure C.2b montre une carte de concentration obtenue après 50 h à 1000 °C sur le polycristal représenté en figure C.2a, de taille de grain moyenne $41 \pm 20 \mu\text{m}$. En plus du gradient perpendiculaire à la surface, on observe des variations locales de la concentration associées à la forme et à la taille des grains : elle est maintenue élevée dans les zones à petits grains, et chute plus fortement au centre des grains les plus grands. Cette distribution hétérogène est illustrée en figure C.2c, qui montre la concentration le long de l’interface du bas.

Cette procédure a été appliquée à des polycristaux similaires de différentes tailles de grains. La figure C.3a présente les concentrations interfaciales minimales en fonction de la taille de grain mesurée le long de l’interface. Le graphique contient aussi les valeurs calculées avec les mêmes données d’entrée dans les cas d’un monocristal et d’une microstructure lamellaire régulière. Il illustre l’effet bénéfique de la diffusion aux joints de grains, dont l’amplitude augmente lorsque la taille de grain diminue. On note que dans le cas du polycristal de taille de grain moyenne $10 \mu\text{m}$, la concentration interfaciale ne dépend pas de la taille de grain locale. Ceci illustre le caractère uniforme des propriétés de diffusion, typique du régime A. Les concentrations issues des autres polycristaux suivent la tendance définie par les polycristaux lamellaires, avec une certaine dispersion. Celle-ci résulte du caractère irrégulier des microstructures équiaxes. Autrement dit, la réponse d’un polycristal équiaxe à l’oxydation sélective peut être construite comme la réponse d’un polycristal lamellaire, à laquelle s’ajoute une dispersion liée à sa morphologie. Ces résultats indiquent que malgré sa simplicité, le modèle lamellaire offre une bonne représentation de l’effet de la taille de grain sur la concentration interfaciale, ce qui confirme la pertinence des analyses effectuées dans le chapitre B.2 à partir de ce modèle.

⁴⁶<https://neper.info>

⁴⁷<https://www.comsol.com>

⁴⁸Aux 52^{èmes} journées d’étude sur la cinétique hétérogène, en avril 2022 à La Rochelle ; à Matériaux 2022, en octobre 2022 à Lille ; au Centre des Matériaux de Mines Paris, le 30 novembre 2023.

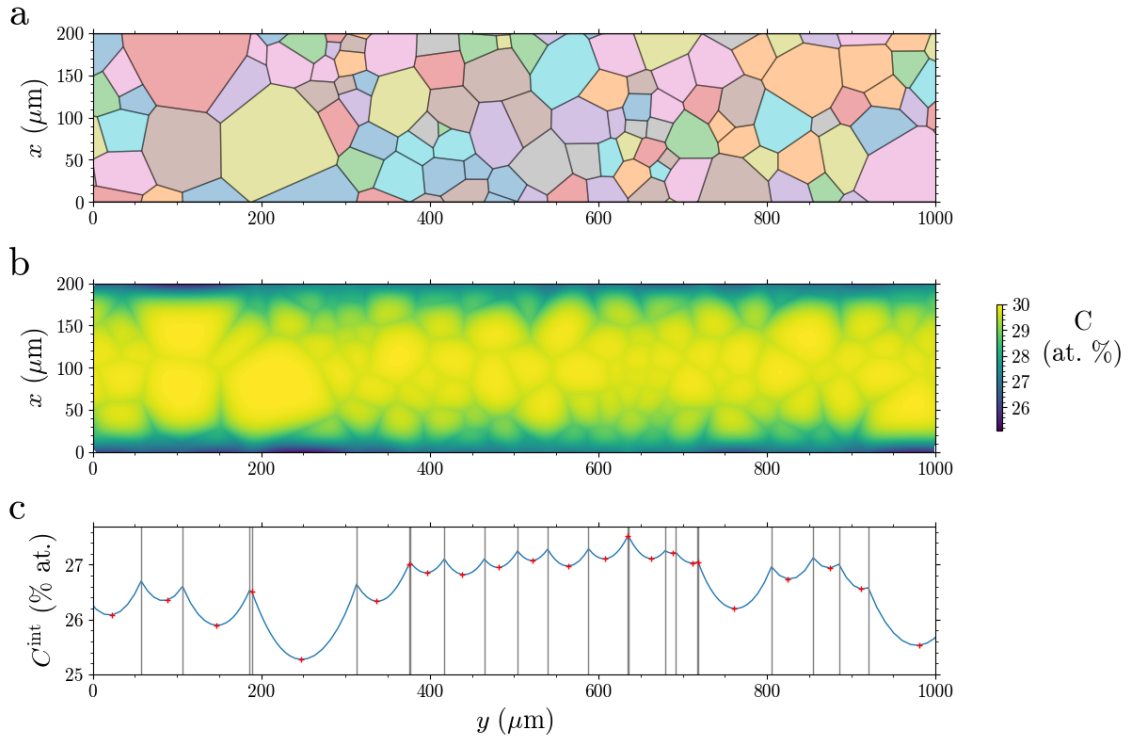


Figure C.2 – Modélisation de l'appauvrissement en chrome dans un polycristal équiaxe, de taille de grain moyenne $41 \pm 20 \mu\text{m}$. Conditions aux limites : flux d'oxydation sur les bords haut et bas, flux nuls sur les bords gauche et droite. La simulation a été effectuée avec les paramètres du tableau B.2.2. Le domaine de simulation mesure 2 mm de large ; une partie seulement est affichée ici pour une meilleure lisibilité. (a) Microstructure ; (b) concentration en chrome après 50 h à 1000 °C ; (c) concentration le long de l'interface métal-oxyde du bas ($x = 0$). Les croix rouges représentent les valeurs minimales relevées dans chaque grain le long de l'interface.

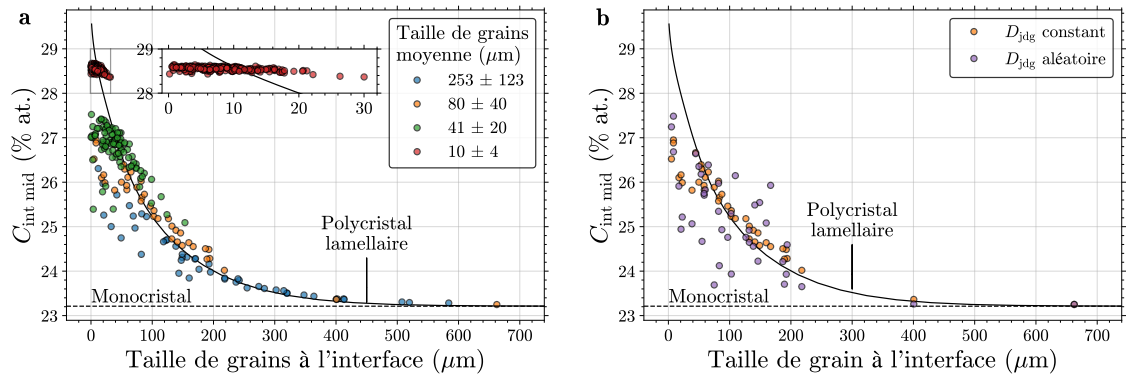


Figure C.3 – Concentrations en chrome à l'interface métal-oxyde issues des simulations sur polycristaux équiaxes, sur polycristaux lamellaires et sur monocristal, après 50 h à 1000 °C. (a) Différentes tailles de grains moyennes, avec D_{jdg} fixé ; (b) Taille de grain moyenne 80 μm , D_{jdg} fixé et D_{jdg} variable, tiré aléatoirement sur une distribution lognormale de variance 0.5 : $D_{jdg}^i = 10^m \cdot D_{jdg}^{\text{ref}}$ avec $m \sim \mathcal{N}(0, 0.5)$. Calculs réalisés avec les paramètres du tableau B.2.2.

Des simulations ont également été réalisées en assignant à chaque joint de grain un coefficient de diffusion différent, tiré aléatoirement sur une distribution lognormale centrée sur la valeur utilisée précédemment. Les concentrations minimales à l'interface métal-oxyde obtenues avec le polycristal de taille de grains moyenne 80 μm sont tracées sur la figure C.3b. Les valeurs sont plus dispersées que celles obtenues avec un D_{jdg} fixé. Cette dispersion combine les effets des irrégularités de morphologie et de diffusivité. Ce résultat est présenté ici à des fins d'illustration : il sera nécessaire d'utiliser des distributions de diffusivité plus réalistes, issues de données expérimentales, puis d'analyser la dispersion associée.

Un stage de Master 2 débutera en février 2024 pour poursuivre les travaux sur ce sujet. Le premier objectif sera de déterminer les descripteurs pertinents vis-à-vis de l'oxydation sélective pour différents types de microstructures (équiaxe, lamellaire, éventuellement colonnaire en 3D), tels que le diamètre équivalent, la circularité ou la sphéricité. Une base de microstructures représentatives sera constituée pour les calculs de diffusion. Les résultats seront exploités pour déterminer les relations entre valeurs des descripteurs et concentrations interfaciales.

C.2.2 Évolution temporelle de la microstructure

Dans un contexte industriel, il est souvent préférable que la microstructure des matériaux de structure soit stable, autant que possible, pour maintenir les propriétés souhaitées. Cependant, les procédés d'élaboration et certaines conditions de service font intervenir des phénomènes de recristallisation, statique ou dynamique, et de croissance de grain. L'oxydation sélective est particulièrement sensible à ces évolutions. Comme on l'a vu dans la section B.2.3, dans un matériau écroui, les temps caractéristiques de l'interdiffusion et des évolutions microstructurales peuvent être similaires. Par ailleurs, la nature de la couche d'oxyde formée dans les premiers instants d'exposition, pendant lesquels la microstructure est le plus susceptible d'évoluer, a une grande importance dans la résistance à la corrosion ultérieure. La plupart des travaux sur la diffusion dans les polycristaux concernent des microstructures statiques ; l'étape suivante de mes recherches consistera à intégrer l'évolution temporelle de la microstructure dans la réponse à l'oxydation sélective.

La modélisation des microstructures est un vaste domaine de recherche, traité avec une variété de méthodes, de type probabiliste (Monte Carlo [221, 222], automates cellulaires [223, 224]) ou déterministe, à suivi d'interfaces [225, 226] ou à interfaces diffuses (champ de phase [227, 228], *level set* [229, 230]). On pourra donc s'appuyer sur les formalismes et outils numériques existants, en choisissant les plus adaptés à l'oxydation sélective. Des échanges ont débuté avec plusieurs de mes collègues au DMAS contribuant à ce domaine de recherche : Anna Ask [231], et Yann Le Bouar et Alphonse Finel [232].

Trois catégories d'évolutions microstructurales peuvent être distinguées :

- la croissance de grains « pure » (sans recristallisation) ;
- la recristallisation statique (sans sollicitation mécanique) ;
- la recristallisation dynamique (sollicitations thermique et mécanique).

S'agissant de la première, le problème reste relativement circonscrit, puisqu'il s'agit principalement d'ajouter le mouvement des joints de grains à un modèle statique. Il

convient également de prendre en compte les interactions entre solutés et joints de grains : ségrégation d'équilibre aux joints de grain d'une part, et effet de la diffusion sur le mouvement des joints de grains d'autre part (DIGM, cf. section B.2.4). Le problème de la recristallisation statique est plus complexe. En particulier, il fait intervenir les dislocations, dont la réorganisation est à l'origine de la germination de nouveaux grains. Se posera donc la question de leur représentation spatiale (discrète ou continue, c'est-à-dire via un champ de densité) et de leur prise en compte comme court-circuits de diffusion. Dans la section B.2.3, l'analyse de la zone écrouie dans un alliage Ni-30Cr nous a conduit à considérer que ses propriétés de diffusion à 550 °C étaient surtout pilotées par les joints de grains, et à négliger le rôle des dislocations. Cette approximation n'est vraisemblablement pas valable pour toutes les microstructures et conditions de service. Enfin, la recristallisation dynamique présente encore davantage de difficultés conceptuelles. Si des travaux dans ce domaine s'avèrent pertinents, ils devront être menés en lien étroit avec mes collègues mécaniciens (cf. aussi section C.3).

C.2.3 Applications et extensions

Les travaux envisagés ici pourront trouver des applications diverses dans des études de comportement en oxydation et dans la conception d'alliages et de revêtements protecteurs. Décrire les propriétés d'un matériau polycristallin par une diffusivité effective permet de réduire l'appauvrissement à un problème 1D, et donc d'anticiper « facilement » le comportement en oxydation. Les simulations en champ complet permettent de traiter tous les cas sortant du domaine de validité de la diffusivité effective, au prix d'efforts plus conséquents. Prendre en compte la microstructure dans l'oxydation sélective a un intérêt particulier s'agissant des matériaux à forte texture morphologique, comme certains revêtements élaborés par PVD, ou les matériaux issus de procédés de fabrication additive à base de poudre ou de fil.

J'ai récemment contribué à un projet ONERA sur la tenue en oxydation et en fatigue d'alliages à base de nickel fabriqués par fusion laser sur lit de poudre (PR EPICEA, 2020–2023). Des essais d'oxydation isothermes et cycliques ont été effectués sur des échantillons d'Inconel 625 avec différents paramètres de fabrication. Les travaux de modélisation en cours seront utilisés en 2024 pour accompagner l'analyse des résultats expérimentaux.

La principale extension envisagée à ces travaux est la diffusion de l'oxygène dans le matériau. Le raffinement de grains et l'écrouissage de surface, généralement bénéfiques à haute température, peuvent avoir des effets délétères sur l'oxydation de certains alliages chrominifères à basse température, parce que la diffusion accélérée (joints de grains, dislocations) de l'oxygène l'emporte sur celle du chrome (cf. section B.2.1, page 67). De manière plus générale, combiner diffusion de l'oxygène et de l'élément protecteur dans des polycristaux 2D/3D permettrait d'améliorer la compréhension des problèmes d'oxydation intergranulaire⁴⁹ et d'oxydation interne. Les systèmes que j'ai étudiés jusqu'à présent étaient peu sujets à ces formes de dégradation, mais elles occupent une place importante dans différents contextes in-

⁴⁹Et *intersplats* dans les revêtements projetés, cf. par exemple la référence [233].

dustriels. Les modèles 2D/3D peuvent être appliqués à l'étude de l'effet de la forme des précipités sur les cinétiques d'oxydation interne, et donc sur le critère de transition oxydation interne/externe. Ils présentent également un intérêt pour l'étude de la corrosion des alliages de structure cristalline hexagonale (titane, zirconium), qui dissolvent de grandes quantités d'oxygène, et pour l'étude de la fragilisation par l'hydrogène : ces sujets sont abordés dans la section [C.3](#).

Enfin, d'un point de vue méthodologique, on note qu'enrichir les modèles conduit inévitablement à en augmenter le nombre de paramètres. Cette inflation comporte des risques de « dégénérescence » (plusieurs jeux de paramètres aboutissent au même résultat), des difficultés de vérifiabilité ou d'interprétation. La gestion de cette complexité pourra bénéficier des travaux engagés récemment au DMAS en science des données (analyse de sensibilité, propagation d'incertitudes).

C.3 Diffusion, microstructure et mécanique

Lors de leur fonctionnement en service, les matériaux métalliques sont communément soumis à des contraintes mécaniques, produites par des efforts appliqués, ou par des différences de dilatation thermique par exemple. Le degré d'intrication entre le comportement mécanique d'un matériau, sa microstructure, la diffusion et son comportement en corrosion varie considérablement en fonction des conditions de service. Les aspects mécaniques n'ont pas été inclus dans les travaux présentés jusqu'ici, considérant qu'ils pouvaient être négligés ou traités indépendamment. Dans certains modes de dégradation (corrosion sous contrainte, fatigue-corrosion ou fragilisation par l'hydrogène par exemple), les couplages corrosion-mécanique jouent au contraire un rôle essentiel [234].

Ces interactions sont de natures très variées : elles constituent un vaste domaine d'étude en science des matériaux, qu'on ne présentera pas ici dans ses généralités. Notons simplement que les évolutions de composition dues à l'oxydation sélective, à la diffusion d'une espèce oxydante ou aux gradients internes (interdiffusion alliage-revêtement par exemple) affectent la microstructure et donc le comportement mécanique ; que dans l'autre sens, les contraintes mécaniques affectent la diffusion et la microstructure, et donc le comportement en corrosion.

Cette section aborde certains aspects des interactions diffusion-mécanique, à travers deux projets auxquels je participe actuellement, sur la fragilisation par l'oxygène d'alliages de titane et la fragilisation par l'hydrogène d'alliages de nickel. Ces projets se distinguent des travaux présentés jusqu'ici de plusieurs manières. Sur le plan de la métallurgie, ils concernent des alliages industriels, de microstructures plus complexes que les matériaux étudiés précédemment. Les systèmes d'étude présentent certaines spécificités : forte solubilité de l'oxygène dans le titane, piégeage de l'hydrogène dans le nickel. L'intégration de considérations mécaniques ouvre bien sûr des perspectives nouvelles dans mon parcours. Les deux projets ont également en commun le rôle central joué par la microstructure, médiatrice du comportement mécanique et de la diffusion, et permettent en cela d'étendre les travaux identifiés dans la section précédente.

C.3.1 Fragilisation par l'oxygène des alliages de titane

C.3.1.1 Contexte

Le projet DGAC PHYDOM (2021–2025) s'inscrit dans le contexte de l'utilisation accrue d'alliages de titane dans certaines parties chaudes des moteurs et structures aéronautiques, en remplacement d'alliages de nickel, dans une optique d'allègement des avions et donc d'économies de carburant. Les propriétés mécaniques et d'oxydation des alliages de titane quasi- α actuels (par exemple : Ti6242S, Ti1100, IMI834) limitent leur utilisation à des températures d'environ 550 °C. Ces alliages forment des couches d'oxyde riches en titane à croissance relativement rapide ; de plus, la solubilité de l'oxygène dans la phase hexagonale α à l'équilibre avec l'oxyde de titane est très élevée (environ 30 % at.). La diffusion de l'oxygène dans ces alliages les

fragilise sur des profondeurs de plusieurs dizaines de μm et entraîne un abatement de leur durée de vie en fatigue.

Dans ce contexte, le projet PHYDOM poursuit des objectifs de compréhension (du rôle de la composition et de la microstructure sur l'oxydation et la mécanique, des interactions oxydation-mécanique) et de modélisation (méthode multi-échelle pour la simulation du comportement et de la durée de vie), avec l'ambition d'identifier des voies d'amélioration des alliages quasi- α , et de développer des outils numériques capables d'accélérer leur développement. De précédents travaux ont montré que l'ajout de certains éléments réfractaires (tungstène, tantale) permettaient d'augmenter la résistance au fluage d'alliages quasi- α à 600 °C [235]. Cette piste est poursuivie dans PHYDOM, en intégrant l'oxydation et les sollicitations mécaniques cycliques, avec l'alliage Ti6242S⁵⁰ comme référence. Le projet comporte trois lots : 1. Oxydation, 2. Microstructure, oxydation et mécanique, 3. Modélisation du comportement et de la durée de vie (cf. partie A, page 15).

Les travaux du lot 1 ont permis de montrer que la dissolution de l'oxygène dans le titane pouvait être réduite significativement en combinant les effets de l'aluminium (baisse de la diffusivité) et des éléments réfractaires (baisse de la concentration en surface), et d'analyser les origines de ces effets. Une série d'alliages dérivant du Ti6242S ont été conçus sur la base de ces résultats; leurs propriétés mécaniques et d'oxydation seront étudiées en 2024. Les travaux du lot 2 ont permis la mise au point d'essais de caractérisation multi-échelle de la plasticité dans le Ti6242S, et ont examiné le rôle néfaste de l'oxygène sur la durée de vie en fatigue dans cet alliage. Le lot 3 est surtout guidé par le développement de modèles mécaniques qu'on ne présentera pas ici. La prise en compte de la microstructure pose certains défis qu'on retrouve en partie dans la modélisation de la diffusion de l'oxygène, et qui constituent des perspectives intéressantes pour mes activités. Ils sont évoqués dans la section suivante.

C.3.1.2 Démarche

L'alliage Ti6242S forgé possède une microstructure complexe, caractérisée par une texture cristallographique à l'échelle du mm, une structure de grains bimodale (globules d' α primaire et colonies lamellaires α/β) à l'échelle de la dizaine de μm , et des lamelles d'épaisseur micrométrique dans les colonies (figure C.4). Dans les conditions d'intérêt (10^2 – 10^4 h à 500-600 °C), la zone enrichie en oxygène atteint des profondeurs de 1 à 100 μm , tandis que la couche d'oxyde mesure de quelques nm à quelques μm — le ratio à température donnée est entre 10 et 50⁵¹. Notre travail se focalise à ce stade sur l'effet de l'enrichissement en oxygène.

Le travail de modélisation prend en compte l'anisotropie des propriétés mécaniques et l'orientation des principaux systèmes de glissement. Il intègre la diffusion de l'oxygène en volume et aux interfaces, et ses effets sur les propriétés mécaniques locales. Dans l'autre sens, deux effets des contraintes sur la diffusion sont distingués. D'une part, le gradient de pression hydrostatique constitue une force motrice pour la

⁵⁰Composition nominale : Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si, % massiques.

⁵¹Calculs réalisés sur la base de cinétiques paraboliques, avec les données de la référence [236].

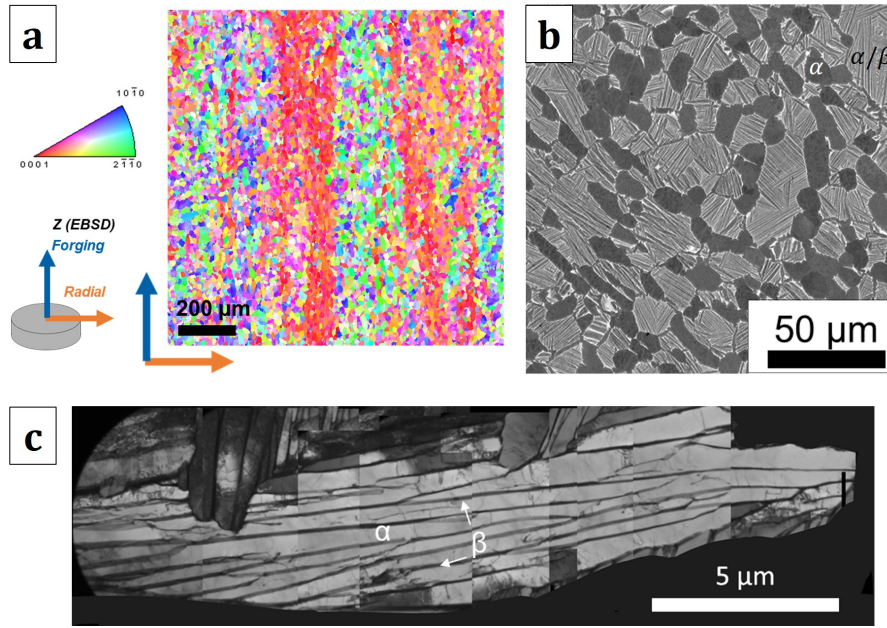


Figure C.4 – Microstructure de l’alliage Ti6242S dans son état de référence. (a) Orientation cristallographique (IPF-Z) de la phase α analysée par EBSD, montrant la texturation des macrozones, où l’axe $\langle c \rangle$ de la maille hexagonale est aligné sur la direction de forgeage; (b) micrographie MEB-BSE montrant la nature bimodale de la microstructure : globules d’ α primaires et colonies lamellaires α/β ; (c) micrographie MET en champ clair d’une colonie de lattes α/β . Source : L. Bornowsky, avec (a) N. Horezan (ONERA) et (c) X. Feaugas (LASIE).

diffusion. Considérant un système pseudo-binaire métal-oxygène⁵², le flux d’oxygène est donné par [85] :

$$J_O = -D_O \nabla C_O - \frac{D_O^* \bar{V}_O}{RT} C_O \nabla p, \quad (\text{C.1})$$

où D_O et D_O^* sont les coefficients de diffusion intrinsèque et de traceur de l’oxygène⁵³, \bar{V}_O son volume molaire partiel et p la pression hydrostatique. D’autre part, la pression affecte la mobilité de l’oxygène, de la manière suivante [237] :

$$D_O^*(T, p) = D^0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (\text{C.2})$$

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V, \quad (\text{C.3})$$

où ΔU , ΔS et ΔV sont l’énergie, l’entropie et le volume d’activation, respectivement. Le volume d’activation est de l’ordre du volume molaire partiel : $\Delta V \approx \bar{V}_O$. L’effet de la pression est modéré : à 600 °C, la variation relative de D_O^* entre 0.1 MPa et

⁵²Cette simplification est justifiée par le fait qu’aux températures d’intérêt, la mobilité de l’oxygène est 10^4 fois supérieure à celle du titane et des principaux éléments d’alliage : ceux-ci peuvent être considérés immobiles. Mobilités calculées avec Thermo-Calc [16] et la base de données MOBTI3.

⁵³Voir annexe II, page 183.

200 MPa est de 9 %. L'effet des contraintes déviatoriques est plus faible encore et peut être négligé⁵⁴.

Les défis posés par la modélisation du comportement du Ti6242S sont surtout liés à sa microstructure. Les tailles caractéristiques des éléments la constituant s'étendent sur plusieurs ordres de grandeurs ; modéliser le comportement d'un tel matériau au sein d'une pièce de dimensions centimétriques requiert une stratégie multi-échelle. Concrètement, l'équilibre mécanique et le bilan de matière sont résolus avec une représentation explicite (3D) des principaux éléments de microstructure à l'échelle de l'agrégat polycristallin, avec une méthode FFT (*fast Fourier transform*)⁵⁵. Par la suite, nous envisageons de simuler le comportement d'une pièce de microstructure homogénéisée soumise à un chargement thermomécanique, par éléments finis⁵⁶. Les résultats du calcul « macro » seront utilisés pour identifier des zones critiques, et fourniront les conditions aux limites de calculs « micro ».

Par ailleurs, les travaux du lot 1 ont montré que la concentration en oxygène à la surface de l'alliage pouvait être fortement réduite (d'un facteur deux à trois) en présence de tungstène, en raison de la formation d'une couche de nitrure de titane entre l'alliage et la couche d'oxyde. Anticiper l'effet de la composition de l'alliage sur l'enrichissement en oxygène requiert donc un calcul d'équilibre de phases, dans un système comprenant au moins le titane, l'oxygène, l'azote et les éléments d'alliage d'intérêt.

Le problème d'ensemble est donc à la fois multi-échelle et multi-physique (mécanique, thermodynamique, diffusion). De la même manière que nous n'envisageons pas de représenter explicitement des lamelles nanométriques dans une pièce centimétrique, il n'est pas forcément pertinent de résoudre toutes les physiques de manière fortement couplée (c'est-à-dire, en résolvant simultanément les équations associées). Il peut être avantageux de combiner des simulations en série ou en parallèle, dans un schéma de couplage faible (chaînage). Une réflexion sur les stratégies d'homogénéisation et de couplage est en cours et sera poursuivie dans les mois à venir.

C.3.2 Fragilisation par l'hydrogène des alliages de nickel

C.3.2.1 Contexte

Le projet DGAC PHYDROMAT (2023–2027) s'inscrit dans le cadre du développement de la propulsion aéronautique par combustion d'hydrogène, utilisé comme carburant alternatif au kérosène dans une perspective de « décarbonation »⁵⁷ du transport aérien. Il porte sur la résistance d'alliages métalliques exposés à l'hydrogène gazeux en amont de la combustion (circuit d'alimentation, échangeur de chaleur, injecteur), et sur celle de matériaux métalliques et céramiques aux gaz de

⁵⁴Les hypothèses et données utilisées pour ces estimations, détaillées dans le rapport interne RT 3/29916 DMAS, ne sont pas présentées ici par soucis de brièveté.

⁵⁵À l'aide d'AMITEX_FFFTP, code multi-physique massivement parallèle développé par L. Gélébart (CEA) et pour ces travaux par A. Marano, cf. référence [238] et <https://amitexffftp.github.io/AMITEX>.

⁵⁶Avec Z-set, code co-développé par l'ONERA et l'école des Mines de Paris, <http://www.zset-software.com/>.

⁵⁷De façon plus réaliste, de réduction des émissions de dioxyde de carbone.

combustion riches en vapeur d'eau dans la turbine. Le projet, coordonné par Cécile Davoine, implique plusieurs équipes du DMAS et diverses collaborations (CEA Saclay, Centre des matériaux / Mines Paris, LASIE, ICB). Des représentants de laboratoires académiques (LSPM, CIRIMAT, LASIE, CEA) et d'acteurs industriels concernés par la propulsion hydrogène (Airbus, Air Liquide, ArianeGroup, CETIM, Safran) participent au comité de suivi.

On s'intéresse ici à la fragilisation par l'hydrogène de l'Inconel 718 issu de fabrication additive (fusion laser sur lit de poudre, noté FA par la suite), potentiel matériau constitutif des injecteurs. Cet axe comporte des lots dédiés à l'étude de la diffusion de l'hydrogène, des mécanismes de déformation plastique et de la propagation de fissure. Son objectif général de cet axe est de développer une chaîne de modélisation du comportement et de la durée de vie de l'alliage en environnement hydrogène sous sollicitations cycliques. Je suis chargé des travaux sur la diffusion (lot 1), en collaboration avec Frantz Martin (CEA Saclay).

C.3.2.2 Enjeux scientifiques

La fragilisation par l'hydrogène des alliages de nickel est un phénomène complexe mettant en jeu de multiples interactions entre microstructure, mécanique et environnement [234]. D'un côté, la présence d'hydrogène affecte la mobilité des dislocations et donc les mécanismes de déformation plastique ; de l'autre, les dislocations ainsi que d'autres défauts cristallins (lacunes, joints de grains, interfaces interphases) constituent à la fois des pièges et des court-circuits de diffusion pour l'hydrogène — sa distribution spatiale dépend donc fortement de la microstructure. Par ailleurs, le matériau d'intérêt sera soumis à des chargements thermomécaniques complexes (température et contraintes non monotones), et donc à des évolutions de microstructure (écrouissage, recristallisation). Le lot 1 vise à déterminer l'influence de la microstructure sur les cinétiques de transport de l'hydrogène, via les mécanismes de diffusion et de piégeage, dans des conditions anisothermes.

D'un point de vue méthodologique, les techniques de perméation [239–241] et de thermodésorption [242] permettent de déterminer la nature des pièges (lacunes, dislocations, joints de grains, précipités), et, associés avec des simulations de diffusion-piégeage, d'évaluer les énergies de piégeage-dépiégeage et de diffusion. Des modèles couplés diffusion-mécanique ont été développés par de nombreux auteurs pour écrire le comportement plastique de différents matériaux en présence d'hydrogène, cf. par exemple les références [243–246]. On ne commentera pas ici les aspects mécaniques, étudiés par ailleurs dans le projet. Sur le plan métallurgique, les modèles existants utilisent typiquement une relation entre densité de pièges et déformation plastique identifiée sur le fer pur à température ambiante [247]. Afin de décrire le comportement de l'Inconel 718 soumis à des chargements thermomécaniques complexes, il semble utile d'approfondir l'étude des liens entre densités de pièges et état métallurgique, en prenant en compte les variations de température et de vitesse de déformation. À terme, cette description pourrait être combinée avec des modèles de diffusion avec pièges multiples [248, 249].

Enfin, plusieurs auteurs ont étudié le rôle des couches d'oxyde thermiques dans les cinétiques de perméation de l'hydrogène [250, 251]. Il conviendra d'examiner si

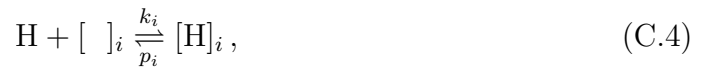
des couches d'oxyde d'épaisseur significative sont susceptibles d'être formées dans les conditions visées ici, et le cas échéant, comment représenter leur effet dans les modèles couplés diffusion-mécanique.

C.3.2.3 Démarche

La démarche mise en place dans le lot 1 combine travaux expérimentaux et numériques, et peut être résumée de la manière suivante :

- Choix des matériaux d'étude : outre la version FA partagée avec les autres activités de l'axe « fragilisation », nous utilisons de l'Inconel 718 forgé et en tôle (laminé-recuit), pour examiner le rôle de la microstructure de départ. Nous avons également conçu (par calcul d'équilibre de phases) un alliage modèle représentant la composition de la matrice γ du 718, sans les précipités, afin d'étudier par différence le rôle de ces derniers dans le comportement du 718.
- Préparation d'échantillons à différents degrés d'écrouissage par des essais mécaniques (traction et compression monotones, essais cycliques).
- Analyse des microstructures par microscopie électronique (MEB avec EDS et EBSD, MET).
- Chargement en hydrogène par voie électrochimique ou gaz.
- Mesure de la concentration d'hydrogène totale (dosage par fusion), des cinétiques de désorption (spectrométrie de thermodésorption, TDS).
- Implémentation d'un modèle de diffusion-piégeage (résolution par différences finies).
- Détermination des paramètres de diffusion et piégeage-dépiégeage par ajustement du modèle sur les résultats expérimentaux.

L'interaction entre l'hydrogène et le piège i est décrite par la réaction :



où $[]_i$ et $[\text{H}]_i$ représentent le piège vide et le piège occupé, et k_i et p_i sont les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage, respectivement. La loi de vitesse de cette réaction permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en hydrogène piégé, notée C_T^i :

$$\frac{\partial C_T^i}{\partial t} = k_i C_L (N_i - C_T^i) - p_i C_T^i, \quad (\text{C.5})$$

où C_L est la concentration d'hydrogène dans le réseau (non piégé) et N_i est la densité volumique de piège i . Cette densité évolue en réponse au chargement thermomécanique, selon une relation de type

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = f(T, \varepsilon, \dots), \quad (\text{C.6})$$

qui reste à préciser pour le matériau et les conditions d'intérêt. Le bilan de matière est obtenu en sommant les concentrations d'hydrogène libre et dans les différents

types de piège :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial C_T^i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (\text{C.7})$$

où \mathbf{J} est le flux d'hydrogène. L'hydrogène diffuse beaucoup plus vite que les éléments d'alliage, de sorte que l'on peut considérer le matériau comme un système pseudo-binaire, où le coefficient d'interdiffusion est confondu avec le coefficient de diffusion intrinsèque⁵⁸ de l'hydrogène, noté D . En l'absence de contraintes appliquées, le flux est donné par la loi de Fick :

$$\mathbf{J} = -D \nabla C_L \quad (\text{C.8})$$

La dépendance en température du coefficient de diffusion et des constantes de piégeage et de dépiégeage est décrite par une relation d'Arrhenius.

Les travaux décrits ici doivent donc permettre d'identifier les types de pièges pertinents dans les matériaux sélectionnés, à différents niveaux de déformation plastique. Ils visent également à évaluer les densités de pièges N_i et les paramètres thermocinétiques associés : facteurs préexponentiels et énergies d'activation des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains, des constantes de piégeage et de dépiégeage k_i et p_i . Ces paramètres seront à terme intégrés dans la modélisation couplée diffusion-mécanique de l'Inconel 718 FA, dans le cadre du lot 2 — comme dans le cas de l'oxygène, la pression hydrostatique sera intégrée dans les expressions du flux, équation (C.1), et du coefficient de diffusion de traceur, équation (C.2).

C.3.2.4 Premiers résultats

Les travaux du lot 1 ont débuté avec le stage Master 2 de Joan Delpech, co-encadré avec Frantz Martin (février-juillet 2023). Nous avons mis en place une procédure de chargement en voie gaz, par traitement thermique sous hydrogène pur⁵⁹ et effectué des premiers essais de TDS en rampe de température après chargement cathodique en deutérium⁶⁰ de l'Inconel 718 laminé-recuit (avant et après compression), de la version forgée et de l'alliage modèle. Ces premiers essais ont permis d'estimer des paramètres de diffusivité apparente. Dans les conditions retenues pour les analyses TDS, le flux de désorption lié à l'hydrogène piégé est masqué par la contribution de l'hydrogène diffusible, de sorte que le flux total est peu sensible à la microstructure de l'alliage ; des essais dans des conditions plus adaptées à la détection de l'hydrogène piégé seront menés par la suite.

En parallèle, nous avons implémenté un modèle de diffusion-piégeage anisotherme avec un type de piège de densité constante, par différences finies, avec un schéma Crank-Nicolson. Une procédure d'optimisation a été mise en place pour déterminer une énergie de liaison hydrogène-piège à partir des résultats de TDS. Ces travaux seront poursuivis avec une thèse à débiter en octobre 2024.

⁵⁸Voir annexe II, page 183.

⁵⁹Avec Sébastien Mercier, à l'ONERA.

⁶⁰Essais par Franz Martin, au CEA.

Bibliographie

- [1] J. Paidassi, “The kinetics of the air oxidation of iron in the range 700-1250 °C,” *Acta Metallurgica*, vol. 6, pp. 184–194, 1958.
- [2] R. Peraldi, D. Monceau, and B. Pieraggi, “Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure nickel. II. Growth kinetics,” *Oxidation of Metals*, vol. 58, pp. 275–295, 2002. DOI : [10.1023/a:1020102604090](https://doi.org/10.1023/a:1020102604090)
- [3] H. Hindam and D. P. Whittle, “Microstructure, adhesion and growth-kinetics of protective scales on metals and alloys,” *Oxidation of Metals*, vol. 18, pp. 245–284, 1982. DOI : [10.1007/BF00656571](https://doi.org/10.1007/BF00656571)
- [4] C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Setif, and C. A. Johnson, “Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits,” *Mrs Bulletin*, vol. 37, pp. 932–941, 2012. DOI : [10.1557/mrs.2012.230](https://doi.org/10.1557/mrs.2012.230)
- [5] F. Pettit, “Hot Corrosion of Metals and Alloys,” *Oxidation of Metals*, vol. 76, pp. 1–21, 2011. DOI : [10.1007/s11085-011-9254-6](https://doi.org/10.1007/s11085-011-9254-6)
- [6] G. H. Meier, “Current Aspects of Deposit-Induced Corrosion,” *Oxidation of Metals*, vol. 98, pp. 1–41, 2022. DOI : [10.1007/s11085-020-10015-6](https://doi.org/10.1007/s11085-020-10015-6)
- [7] N. J. Simms, P. J. Kilgallon, and J. E. Oakey, “Fireside issues in advanced power generation systems,” *Energy Materials*, vol. 2, pp. 154–160, 2007. DOI : [10.1179/174892408X373509](https://doi.org/10.1179/174892408X373509)
- [8] J. P. Bons, J. Crosby, J. E. Wammack, B. I. Bentley, and T. H. Fletcher, “High-Pressure Turbine Deposition in Land-Based Gas Turbines From Various Synfuels,” *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 129, pp. 135–143, 2007. DOI : [10.1115/1.2181181](https://doi.org/10.1115/1.2181181)
- [9] R. C. Reed, *The Superalloys : Fundamentals and Applications*. Cambridge : Cambridge University Press, 2006. DOI : [10.1017/CBO9780511541285](https://doi.org/10.1017/CBO9780511541285)
- [10] S. Bose, *High Temperature Coatings*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2007.
- [11] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, and F. S. Pettit, “Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings,” *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 505–553, 2001. DOI : [10.1016/S0079-6425\(00\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00020-7)
- [12] B. Gleeson, “Thermal barrier coatings for aeroengine applications,” *Journal of Propulsion and Power*, vol. 22, pp. 375–383, 2006. DOI : [10.2514/1.20734](https://doi.org/10.2514/1.20734)
- [13] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, “The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 1405–1419, 2008. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023)

- [14] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines," *Mrs Bulletin*, vol. 37, pp. 891–902, 2012. DOI : [10.1557/mrs.2012.232](https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232)
- [15] R. Darolia, "Thermal barrier coatings technology : critical review, progress update, remaining challenges and prospects," *International Materials Reviews*, vol. 58, pp. 315–348, 2013. DOI : [10.1179/1743280413y.0000000019](https://doi.org/10.1179/1743280413y.0000000019)
- [16] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, "Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science," *Calphad*, vol. 26, pp. 273–312, 2002. DOI : [10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
- [17] J. L. Smialek, F. A. Archer, and R. G. Garlick, "Turbine airfoil degradation in the persian gulf war," *JOM*, vol. 46, pp. 39–41, 1994. DOI : [10.1007/BF03222663](https://doi.org/10.1007/BF03222663)
- [18] M. P. Borom, C. A. Johnson, and L. A. Peluso, "Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 86, pp. 116–126, 1996. DOI : [10.1016/s0257-8972\(96\)02994-5](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(96)02994-5)
- [19] C. Mercer, S. Faulhaber, A. Evans, and R. Darolia, "A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–aluminosilicate (CMAS) infiltration," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 1029–1039, 2005. DOI : [10.1016/j.actamat.2004.11.028](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.028)
- [20] S. Kramer, J. Yang, C. G. Levi, and C. A. Johnson, "Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) deposits," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 3167–3175, 2006. DOI : [10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x)
- [21] J. A. Goebel, F. S. Pettit, and G. W. Goward, "Mechanisms for hot corrosion of nickel-base alloys," *Metallurgical Transactions*, vol. 4, pp. 261–278, 1973. DOI : [10.1007/bf02649626](https://doi.org/10.1007/bf02649626)
- [22] J. Stringer, "Hot Corrosion of High-Temperature Alloys," *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, pp. 477–509, 1977. DOI : [10.1146/annurev.ms.07.080177.002401](https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.002401)
- [23] R. A. Rapp, "Chemistry and electrochemistry of the hot corrosion of metals," *Corrosion*, vol. 42, pp. 568–577, 1986.
- [24] G. W. Goward, "Low-temperature hot corrosion in gas-turbines - a review of causes and coatings therefor," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme*, vol. 108, pp. 421–425, 1986.
- [25] U. Kattner, "Construction of a Thermodynamic Database for Ni-Base Superalloys : A Case Study," in *TMS : CALPHAD and Alloy Thermodynamics*, 2002.
- [26] T. Gheno, G. H. Meier, and B. Gleeson, "High Temperature Reaction of MCrAlY Coating Compositions with CaO Deposits," *Oxidation of Metals*, vol. 84, pp. 185–209, 2015. DOI : [10.1007/s11085-015-9550-7](https://doi.org/10.1007/s11085-015-9550-7)
- [27] T. Gheno and B. Gleeson, "On the Reaction Mechanism of MCrAlY Alloys with Oxide–Sulfate Deposits at 1100 °C," *Oxidation of Metals*, vol. 86, pp. 385–406, 2016. DOI : [10.1007/s11085-016-9649-5](https://doi.org/10.1007/s11085-016-9649-5)
- [28] T. Gheno and B. Gleeson, "Modes of Deposit-Induced Accelerated Attack of MCrAlY Systems at 1100 °C," *Oxidation of Metals*, vol. 87, pp. 249–270, 2017. DOI : [10.1007/s11085-016-9669-1](https://doi.org/10.1007/s11085-016-9669-1)

- [29] M. Craig, N. L. Ndamka, R. G. Wellman, and J. R. Nicholls, "CMAS degradation of EB-PVD TBCs : The effect of basicity," *Surface and Coatings Technology*, vol. 270, pp. 145–153, 2015. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2015.03.009](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.009)
- [30] F. Perrudin, M. H. Vidal-Sétif, C. Rio, C. Petitjean, P. J. Panteix, and M. Vilasi, "Influence of rare earth oxides on kinetics and reaction mechanisms in CMAS silicate melts," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 4223–4232, 2019. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.036](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.036)
- [31] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim : VCH, 1993, vol. Second.
- [32] P. D. Jose, D. K. Gupta, and R. A. Rapp, "Solubility of α -Al₂O₃ in Fused Na₂SO₄ at 1200 K," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, p. 735, 1985. DOI : [10.1149/1.2113944](https://doi.org/10.1149/1.2113944)
- [33] D. Freyer and W. Voigt, "Crystallization and Phase Stability of CaSO₄ and CaSO₄ – Based Salts," *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, vol. 134, pp. 693–719, 2003. DOI : [10.1007/s00706-003-0590-3](https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3)
- [34] C. S. Giggins and F. S. Pettit, "Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000 ° and 1200 °C," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 118, pp. 1782–1790, 1971. DOI : [10.1149/1.2407837](https://doi.org/10.1149/1.2407837)
- [35] T. Gheno, B.-C. Zhou, A. Ross, X. Liu, G. Lindwall, Z.-K. Liu, and B. Gleeson, "A Thermodynamic Approach to Guide Reactive Element Doping : Hf Additions to NiCrAl," *Oxidation of Metals*, vol. 87, pp. 297–310, 2017. DOI : [10.1007/s11085-016-9706-0](https://doi.org/10.1007/s11085-016-9706-0)
- [36] T. Gheno, X. L. Liu, G. Lindwall, Z.-K. Liu, and B. Gleeson, "Experimental study and thermodynamic modeling of the Al-Co-Cr-Ni system," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, p. 055001, 2015. DOI : [10.1088/1468-6996/16/5/055001](https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/5/055001)
- [37] C. Wagner, "Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures," *Corrosion Science*, vol. 5, pp. 751–764, 1965. DOI : [10.1016/S0010-938X\(65\)80003-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(65)80003-8)
- [38] F. H. Stott, G. C. Wood, and J. Stringer, "The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales," *Oxidation of Metals*, vol. 44, pp. 113–145, 1995. DOI : [10.1007/BF01046725](https://doi.org/10.1007/BF01046725)
- [39] G. Gulsoy and G. S. Was, "Mechanism of Internal Oxidation of Alloy 617 in He-CO-CO₂ Environments at 1123 K (850 degrees C)," *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 46A, pp. 525–535, 2015. DOI : [10.1007/s11661-014-2629-y](https://doi.org/10.1007/s11661-014-2629-y)
- [40] M. Schiek, L. Niewolak, W. Nowak, G. Meier, R. Vaßen, and W. Quadackers, "Scale Formation of Alloy 602 CA During Isothermal Oxidation at 800–1100 °C in Different Types of Water Vapor Containing Atmospheres," *Oxidation of Metals*, pp. 1–34, 2015. DOI : [10.1007/s11085-015-9595-7](https://doi.org/10.1007/s11085-015-9595-7)
- [41] A. Chyrkin, W. G. Sloof, R. Pillai, T. Galiullin, D. Gruener, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Modelling compositional changes in nickel base alloy 602 CA during high temperature oxidation," *Materials at High Temperatures*, vol. 32, pp. 102–112, 2015. DOI : [10.1179/0960340914z.00000000082](https://doi.org/10.1179/0960340914z.00000000082)
- [42] D. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 2nd ed. Elsevier, 2016. DOI : [10.1016/C2014-0-00259-6](https://doi.org/10.1016/C2014-0-00259-6)

- [43] T. J. Nijdam, L. P. H. Jeurgens, J. H. Chen, and W. G. Sloof, "On the microstructure of the initial oxide grown by controlled annealing and oxidation on a NiCoCrAlY bond coating," *Oxidation of Metals*, vol. 64, pp. 355–377, 2005. DOI : [10.1007/s11085-005-8532-6](https://doi.org/10.1007/s11085-005-8532-6)
- [44] J. M. Alvarado-Orozco, R. Morales-Estrella, M. S. Boldrick, G. Trapaga-Martinez, B. Gleeson, and J. Munoz-Saldana, "Kinetic Study of the Competitive Growth Between θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ During the Early Stages of Oxidation of β -(Ni,Pt)Al Bond Coat Systems : Effects of Low Oxygen Partial Pressure and Temperature," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, pp. 726–738, 2015. DOI : [10.1007/s11661-014-2669-3](https://doi.org/10.1007/s11661-014-2669-3)
- [45] G. C. Rybicki and J. L. Smialek, "Effect of the theta-alpha-Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of beta-NiAl+Zr," *Oxidation of Metals*, vol. 31, pp. 275–304, 1989. DOI : [10.1007/bf00846690](https://doi.org/10.1007/bf00846690)
- [46] M. W. Brumm and H. J. Grabke, "The oxidation behavior of NiAl. 1. Phase-transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys," *Corrosion Science*, vol. 33, pp. 1677–1690, 1992. DOI : [10.1016/0010-938x\(92\)90002-k](https://doi.org/10.1016/0010-938x(92)90002-k)
- [47] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides," *Materials at High Temperatures*, vol. 17, pp. 59–70, 2000.
- [48] A. H. Heuer, "Oxygen and aluminum diffusion in α -Al₂O₃ : How much do we really understand?" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 1495–1507, 2008. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020)
- [49] F. S. Pettit, J. A. Goebel, and G. W. Goward, "Thermodynamic analysis of simultaneous attack of some metals and alloys by 2 oxidants," *Corrosion Science*, vol. 9, pp. 903–913, 1969.
- [50] M. C. Pope and N. Birks, "The penetration by sulfur of NiO scales growing on nickel," *Oxidation of Metals*, vol. 12, pp. 173–181, 1978. DOI : [10.1007/BF00740258](https://doi.org/10.1007/BF00740258)
- [51] C. S. Giggins and F. S. Pettit, "Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated temperatures," *Oxidation of Metals*, vol. 14, pp. 363–413, 1980.
- [52] J. A. Goebel and F. S. Pettit, "Na₂SO₄-induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel," *Metallurgical Transactions*, vol. 1, pp. 1943–1954, 1970. DOI : [10.1007/bf02642794](https://doi.org/10.1007/bf02642794)
- [53] G. B. Gibbs and R. Hales, "Influence of metal lattice vacancies on oxidation of high-temperature materials," *Corrosion Science*, vol. 17, pp. 487–507, 1977.
- [54] P. Kofstad, "On the formation of porosity and microchannels in growing scales," *Oxidation of Metals*, vol. 24, pp. 265–276, 1985.
- [55] I. Wolf, H. J. Grabke, and P. Schmidt, "Carbon Transport Through Oxide Scales on Fe-Cr Alloys," *Oxidation of Metals*, vol. 29, pp. 289–306, 1988.
- [56] D. J. Young, "Simultaneous oxidation and carburisation of chromia forming alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3763–3769, 2007. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2006.08.027](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.027)
- [57] F. Rouillard, G. Moine, L. Martinelli, and J. C. Ruiz, "Corrosion of 9Cr Steel in CO₂ at Intermediate Temperature I : Mechanism of Void-Induced Duplex Oxide Formation," *Oxidation of Metals*, vol. 77, pp. 27–55, 2012.

- [58] D. J. Young, T. D. Nguyen, P. Felfer, J. Zhang, and J. M. Cairney, "Penetration of protective chromia scales by carbon," *Scripta Materialia*, vol. 77, pp. 29–32, 2014. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2014.01.009](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.009)
- [59] C. Sha, L. Yang, J. M. Cairney, J. Zhang, and D. J. Young, "Sulphur diffusion through a growing chromia scale and effects of water vapour," *Corrosion Science*, vol. 222, p. 111410, 2023. DOI : [10.1016/j.corsci.2023.111410](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111410)
- [60] M. W. Brumm, H. J. Grabke, and B. Wagemann, "The oxidation of NiAl .3. internal and intergranular oxidation," *Corrosion Science*, vol. 36, pp. 37–53, 1994. DOI : [10.1016/0010-938x\(94\)90107-4](https://doi.org/10.1016/0010-938x(94)90107-4)
- [61] H. J. Grabke and G. H. Meier, "Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds," *Oxidation of Metals*, vol. 44, pp. 147–176, 1995. DOI : [10.1007/bf01046726](https://doi.org/10.1007/bf01046726)
- [62] T. Gheno, M. Zahiri Azar, A. H. Heuer, and B. Gleeson, "Reaction morphologies developed by nickel aluminides in type II hot corrosion conditions : The effect of chromium," *Corrosion Science*, vol. 101, pp. 32–46, 2015. DOI : [10.1016/j.corsci.2015.08.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.029)
- [63] A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil, and N. S. Bornstein, "Reactive element - sulfur interaction and oxide scale adherence," *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 16, pp. 1164–1166, 1985.
- [64] J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch, and N. S. Bornstein, "A relationship between indigenous impurity elements and protective oxide scale adherence characteristics," *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 17, pp. 923–932, 1986. DOI : [10.1007/bf02661258](https://doi.org/10.1007/bf02661258)
- [65] J. L. Smialek, "Adherent Al₂O₃ Scales Formed on Undoped NiCrAl Alloys," *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 18, pp. 164–167, 1987.
- [66] P. Y. Hou and J. Stringer, "Oxide scale adhesion and impurity segregation at the scale metal interface," *Oxidation of Metals*, vol. 38, pp. 323–345, 1992.
- [67] J. L. Smialek, D. T. Jayne, J. C. Schaeffer, and W. H. Murphy, "Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys - a review," *Thin Solid Films*, vol. 253, pp. 285–292, 1994.
- [68] H. J. Grabke, D. Wiemer, and H. Viefhaus, "Segregation of sulfur during growth of oxide scales," *Applied Surface Science*, vol. 47, pp. 243–250, 1991.
- [69] H. J. Grabke, G. Kurbatov, and H. J. Schmutzler, "Segregation beneath oxide scales," *Oxidation of Metals*, vol. 43, pp. 97–114, 1995.
- [70] S. Y. Hong, A. B. Anderson, and J. L. Smialek, "Sulfur at nickel alumina interfaces - molecular-orbital theory," *Surface Science*, vol. 230, pp. 175–183, 1990.
- [71] W. Zhang, J. R. Smith, X. G. Wang, and A. G. Evans, "Influence of sulfur on the adhesion of the nickel/alumina interface," *Physical Review B*, vol. 67, 2003. DOI : [10.1103/PhysRevB.67.245414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.245414)
- [72] T. Gheno and B. Gleeson, "On the Hot Corrosion of Nickel at 700 °C," *Oxidation of Metals*, vol. 84, pp. 567–584, 2015. DOI : [10.1007/s11085-015-9588-6](https://doi.org/10.1007/s11085-015-9588-6)

- [73] T. Gheno, D. Monceau, and D. J. Young, "Mechanism of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide," *Corrosion Science*, vol. 64, pp. 222–233, 2012. DOI : [10.1016/j.corsci.2012.07.024](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.024)
- [74] T. D. Nguyen, J. Q. Zhang, and D. J. Young, "Microstructures of chromia scales grown in CO₂," *Materials at High Temperatures*, vol. 32, pp. 16–21, 2015. DOI : [10.1179/0960340914Z.00000000056](https://doi.org/10.1179/0960340914Z.00000000056)
- [75] C. Wagner, "Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 99, pp. 369–380, 1952. DOI : [10.1149/1.2779605](https://doi.org/10.1149/1.2779605)
- [76] D. Monceau and B. Pieraggi, "Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves," *Oxidation of Metals*, vol. 50, pp. 477–493, 1998. DOI : [10.1023/a:1018860909826](https://doi.org/10.1023/a:1018860909826)
- [77] F. N. Rhines and R. G. Connell, "Role of Grain Growth in the Oxidation of Nickel," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 124, pp. 1122–1128, 1977. DOI : [10.1149/1.2133494](https://doi.org/10.1149/1.2133494)
- [78] D. Naumenko, B. Gleeson, E. Wessel, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Correlation between the Microstructure, Growth Mechanism, and Growth Kinetics of Alumina Scales on a FeCrAlY Alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, pp. 2974–2983, 2007. DOI : [10.1007/s11661-007-9342-z](https://doi.org/10.1007/s11661-007-9342-z)
- [79] W. Weisweiler and S. Ahmed, "Kinetics of solid-state reactions in the system cao-al₂o₃," *ZEMENT-KALK-GIPS*, vol. 33, pp. 84–89, 1980.
- [80] M. A. Gulgun, O. O. Popoola, and W. M. Kriven, "Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 531–539, 1994. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1994.tb07026.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07026.x)
- [81] B. M. Mohamed and J. H. Sharp, "Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate, CaAl₂O₄," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, pp. 1595–1599, 1997. DOI : [10.1039/A700201G](https://doi.org/10.1039/A700201G)
- [82] C. Ghoroi and A. K. Suresh, "Solid–solid reaction kinetics : Formation of tricalcium aluminate," *AIChE Journal*, vol. 53, pp. 502–513, 2007. DOI : [10.1002/aic.11086](https://doi.org/10.1002/aic.11086)
- [83] J. A. Nesbitt and R. W. Heckel, "Interdiffusion in Ni-Rich, Ni-Cr-Al Alloys at 1100 °C and 1200 °C. 2. Diffusion-Coefficients and Predicted Concentration Profiles," *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 18, pp. 2075–2086, 1987. DOI : [10.1007/bf02647079](https://doi.org/10.1007/bf02647079)
- [84] T. Gheno and B. Gleeson, "Kinetics of Al₂O₃-Scale Growth by Oxidation and Dissolution in Molten Silicate," *Oxidation of Metals*, vol. 87, pp. 527–539, 2017. DOI : [10.1007/s11085-016-9686-0](https://doi.org/10.1007/s11085-016-9686-0)
- [85] J. Philibert, *Atom movements - Diffusion and mass transport in solids*. Les Ulis : Les Editions de Physique, 1991.
- [86] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, P.-J. Panteix, M. Toplis, and F. Faure, "Kinetic and equilibrium factors affecting saturation of chromium oxide in soda-silicate melts," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 31–42, 2011. DOI : [10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.012](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.012)
- [87] T. Gheno and G. Lindwall, "On the Simulation of Composition Profiles in NiCoCrAl Alloys During Al₂O₃ Scale Growth in Oxidation and

- Oxidation–Dissolution Regimes,” *Oxidation of Metals*, vol. 91, pp. 243–257, 2019. DOI : [10.1007/s11085-018-9877-y](https://doi.org/10.1007/s11085-018-9877-y)
- [88] A. Borgenstam, L. Höglund, J. Agren, and A. Engström, “DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys,” *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, pp. 269–280, 2000. DOI : [10.1361/105497100770340057](https://doi.org/10.1361/105497100770340057)
- [89] N. Saunders and A. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide*. Pergamon Press, 1998.
- [90] H. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics - The Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007.
- [91] “Thermo-Calc Software TCNI8 Ni-based Superalloys Database.”
- [92] “Thermo-Calc Software MOBNI4 Ni-alloys Mobility Database.”
- [93] C. E. Campbell, W. J. Boettinger, and U. R. Kattner, “Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys,” *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 775–792, 2002. DOI : [10.1016/s1359-6454\(01\)00383-4](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(01)00383-4)
- [94] X. L. Liu, G. Lindwall, T. Gheno, and Z.-K. Liu, “Thermodynamic modeling of Al–Co–Cr, Al–Co–Ni, Co–Cr–Ni ternary systems towards a description for Al–Co–Cr–Ni,” *Calphad*, vol. 52, pp. 125–142, 2016. DOI : [10.1016/j.calphad.2015.12.007](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.12.007)
- [95] C. Wagner, “Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen,” *Zeitschrift Fur Elektrochemie*, vol. 63, pp. 772–790, 1959. DOI : [10.1002/bbpc.19590630713](https://doi.org/10.1002/bbpc.19590630713)
- [96] R. A. Rapp, “The transition from internal to external oxidation and the formation of interruption bands in silver-indium alloys,” *Acta Metallurgica*, vol. 9, pp. 730–741, 1961. DOI : [10.1016/0001-6160\(61\)90103-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90103-1)
- [97] G. J. Yurek, D. Eisen, and A. Garratt-Reed, “Oxidation behavior of a fine-grained rapidly solidified 18-8 stainless steel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 13, pp. 473–485, 1982. DOI : [10.1007/BF02643355](https://doi.org/10.1007/BF02643355)
- [98] R. A. Holm and H. E. Evans, “The Resistance of 20Cr/25Ni Steels to Carbon Deposition. 3. Cold Work and Selective Preoxidation,” *Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion*, vol. 38, pp. 219–224, 1987.
- [99] X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, and F. Wang, “Effect of grain refinement on the resistance of 304 stainless steel to breakaway oxidation in wet air,” *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 5079–5088, 2005. DOI : [10.1016/j.actamat.2005.07.019](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.07.019)
- [100] V. Trindade, H.-J. Christ, and U. Krupp, “Grain-Size Effects on the High-Temperature Oxidation Behaviour of Chromium Steels,” *Oxidation of Metals*, vol. 73, pp. 551–563, 2010. DOI : [10.1007/s11085-010-9192-8](https://doi.org/10.1007/s11085-010-9192-8)
- [101] J.-H. Kim, D.-I. Kim, S. Suwas, E. Fleury, and K.-W. Yi, “Grain-Size Effects on the High-Temperature Oxidation of Modified 304 Austenitic Stainless Steel,” *Oxidation of Metals*, vol. 79, pp. 239–247, 2013. DOI : [10.1007/s11085-012-9347-x](https://doi.org/10.1007/s11085-012-9347-x)
- [102] T. Liu, Y. Cui, K. Zheng, F. Yin, and Z. Luo, “Synergistic effect of grain size and second-phase particle on the oxidation behaviour of a high-manganese austenitic heat-resistant steel,” *Corrosion Science*, vol. 215, p. 111054, 2023. DOI : [10.1016/j.corsci.2023.111054](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111054)
- [103] K. Lu and J. Lu, “Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials—presentation of the concept behind a new approach,” *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 15, pp. 193–197, 1999.

- [104] T. Wang, J. Yu, and B. Dong, "Surface nanocrystallization induced by shot peening and its effect on corrosion resistance of 1Cr18Ni9Ti stainless steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4777–4781, 2006. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2005.04.046](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.046)
- [105] S. Wang, Y. Hu, K. Fang, W. Zhang, and X. Wang, "Effect of surface machining on the corrosion behaviour of 316 austenitic stainless steel in simulated PWR water," *Corrosion Science*, vol. 126, pp. 104–120, 2017. DOI : [10.1016/j.corsci.2017.06.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.019)
- [106] F. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2nd ed. Oxford : Elsevier, 2004.
- [107] C. S. Giggins and F. S. Pettit, "Effect of Alloy Grain-Size and Surface Deformation on Selective Oxidation of Chromium in Ni-Cr Alloys at Temperatures of 900 ° and 1100 °C," *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, vol. 245, pp. 2509–2514, 1969.
- [108] T. Ericsson, "A study of the Cr-depleted surface layers formed on four Cr-Ni steels during oxidation in steam at 600° C and 800° C," *Oxidation of Metals*, vol. 2, p. 16, 1970. DOI : [10.1007/BF00604478](https://doi.org/10.1007/BF00604478)
- [109] S. Leistikow, I. Wolf, and H. J. Grabke, "Effects of cold work on the oxidation behavior and carburization resistance of alloy 800," *Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion*, vol. 38, pp. 556–562, 1987.
- [110] C. Ostwald and H. J. Grabke, "Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9–20% Cr steels," *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 1113–1127, 2004. DOI : [10.1016/j.corsci.2003.09.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.004)
- [111] R. Naraparaju, H.-J. Christ, F. U. Renner, and A. Kostka, "Effect of Shot-peening on the Oxidation Behaviour of Boiler Steels," *Oxidation of Metals*, vol. 76, p. 233, 2011. DOI : [10.1007/s11085-011-9250-x](https://doi.org/10.1007/s11085-011-9250-x)
- [112] J. Yuan, X. Wu, W. Wang, S. Zhu, and F. Wang, "The Effect of Surface Finish on the Scaling Behavior of Stainless Steel in Steam and Supercritical Water," *Oxidation of Metals*, vol. 79, pp. 541–551, 2013. DOI : [10.1007/s11085-013-9380-4](https://doi.org/10.1007/s11085-013-9380-4)
- [113] M. R. Ardigo-Besnard, I. Popa, O. Heintz, R. Chassagnon, M. Vilasi, F. Herbst, P. Girardon, and S. Chevalier, "Effect of surface finishing on the oxidation behaviour of a ferritic stainless steel," *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 196–206, 2017. DOI : [10.1016/j.apsusc.2017.03.280](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.280)
- [114] V. Parry, A. Col, and C. Pascal, "Beneficial effect of cold-working on high temperature oxidation resistance of austenitic stainless steel," *Corrosion Science*, p. 108149, 2019. DOI : [10.1016/j.corsci.2019.108149](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108149)
- [115] D. Caplan, "Effect of cold work on the oxidation of FeCr alloys in water vapour at 600°C," *Corrosion Science*, vol. 6, pp. 509–515, 1966. DOI : [10.1016/S0010-938X\(66\)80057-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(66)80057-4)
- [116] M. Payet, L. Marchetti, M. Tabarant, and J.-P. Chevalier, "Corrosion mechanism of a Ni-based alloy in supercritical water : Impact of surface plastic deformation," *Corrosion Science*, vol. 100, pp. 47–56, 2015. DOI : [10.1016/j.corsci.2015.06.032](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.06.032)
- [117] M. Payet, L. Marchetti, M. Tabarant, F. Jomard, and J.-P. Chevalier, "Corrosion mechanisms of 316L stainless steel in supercritical water : The

- significant effect of work hardening induced by surface finishes,” *Corrosion Science*, vol. 157, pp. 157–166, 2019. DOI : [10.1016/j.corsci.2019.05.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.014)
- [118] I. G. Wright and R. B. Dooley, “A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam,” *International Materials Reviews*, vol. 55, pp. 129–167, 2010. DOI : [10.1179/095066010X12646898728165](https://doi.org/10.1179/095066010X12646898728165)
- [119] R. P. Oleksak, G. R. Holcomb, C. S. Carney, L. Teeter, and Ö. N. Doğan, “Effect of Surface Finish on High-Temperature Oxidation of Steels in CO₂, Supercritical CO₂, and Air,” *Oxidation of Metals*, vol. 92, pp. 525–540, 2019. DOI : [10.1007/s11085-019-09938-6](https://doi.org/10.1007/s11085-019-09938-6)
- [120] S. Cissé, L. Laffont, B. Tanguy, M.-C. Lafont, and E. Andrieu, “Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water,” *Corrosion Science*, vol. 56, pp. 209–216, 2012. DOI : [10.1016/j.corsci.2011.12.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.007)
- [121] F. Carrette, “Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée,” thesis, Toulouse, INPT, 2002.
- [122] D. Morton, N. Lewis, M. Hanson, S. Rice, and P. Sanders, “Nickel Alloy Primary Water Bulk Surface and SCC Corrosion Film Analytical Characterization and SCC Mechanistic Implications,” Knolls Atomic Power Lab. (KAPL), Niskayuna, NY (United States), Tech. Rep., 2007. DOI : [10.2172/903204](https://doi.org/10.2172/903204)
- [123] Z. Zhang, J. Wang, E.-H. Han, and W. Ke, “Analysis of Surface Oxide Films Formed in Hydrogenated Primary Water on Alloy 690TT Samples With Different Surface States,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 30, pp. 1181–1192, 2014. DOI : [10.1016/j.jmst.2014.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.09.002)
- [124] H. Ming, Z. Zhang, J. Wang, R. Zhu, J. Ding, J. Wang, E.-H. Han, and W. Ke, “Effect of surface state on the oxidation behavior of welded 308L in simulated nominal primary water of PWR,” *Applied Surface Science*, vol. 337, pp. 81–89, 2015. DOI : [10.1016/j.apsusc.2015.02.066](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.066)
- [125] S. E. Ziemniak, M. Hanson, and P. C. Sander, “Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water,” *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 2465–2477, 2008. DOI : [10.1016/j.corsci.2008.06.032](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.032)
- [126] K. B. Fisher, B. D. Miller, E. C. Johns, and E. A. Marquis, “The role of surface deformation in the oxidation response of type 304 SS in high temperature deaerated water,” *Corrosion Science*, vol. 141, pp. 88–96, 2018. DOI : [10.1016/j.corsci.2018.06.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.033)
- [127] I. Kaur, Y. Mishin, and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, 3rd ed. Wiley, 1995.
- [128] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, ser. Springer Series in Solid-State Sciences. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2007, vol. 155.
- [129] L. G. Harrison, “Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, pp. 1191–1199, 1961. DOI : [10.1039/TF9615701191](https://doi.org/10.1039/TF9615701191)
- [130] A. N. Hansson, J. H. Hattel, K. V. Dahl, and M. A. J. Somers, “Modelling Cr depletion under a growing Cr₂O₃ layer on austenitic stainless steel : the influence of grain boundary diffusion,” *Modelling and Simulation in*

- Materials Science and Engineering*, vol. 17, p. 035009, 2009. DOI : [10.1088/0965-0393/17/3/035009](https://doi.org/10.1088/0965-0393/17/3/035009)
- [131] H. Zhou, J. Qu, and M. Cherkaoui, “Finite element analysis of oxidation induced metal depletion at oxide–metal interface,” *Computational Materials Science*, vol. 48, pp. 842–847, 2010. DOI : [10.1016/j.commatsci.2010.03.044](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.03.044)
- [132] T. Gheno, C. Rio, E. Rimpot, and S. Mercier, “Kinetics of Alloy Depletion During Selective Oxidation in Polycrystals,” *High Temperature Corrosion of Materials*, vol. 100, pp. 709–743, 2023. DOI : [10.1007/s11085-023-10187-x](https://doi.org/10.1007/s11085-023-10187-x)
- [133] P. Moulin, A. M. Huntz, and P. Lacombe, “Influence du carbone sur la diffusion du chrome et du nickel en volume et dans les joints de grains de l’alliage Ni-Cr 80/20,” *Acta Metallurgica*, vol. 27, pp. 1431–1443, 1979. DOI : [10.1016/0001-6160\(79\)90165-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90165-2)
- [134] T.-F. Chen, G. P. Tiwari, Y. Iijima, and K. Yamauchi, “Volume and Grain Boundary Diffusion of Chromium in Ni-Base Ni-Cr-Fe Alloys,” *Materials Transactions*, vol. 44, pp. 40–46, 2003.
- [135] T. Gheno, F. Jomard, C. Desgranges, and L. Martinelli, “Grain boundary diffusion of chromium in polycrystalline nickel studied by SIMS,” *Materialia*, vol. 6, p. 100283, 2019. DOI : [10.1016/j.mtla.2019.100283](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100283)
- [136] J. Čermák, “Grain boundary self-diffusion of ^{51}Cr and ^{59}Fe in austenitic Ni-Fe-Cr alloys,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 148, pp. 279–287, 1991. DOI : [10.1016/0921-5093\(91\)90830-G](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90830-G)
- [137] I. V. Belova and G. E. Murch, “The transition from Harrison type-B to type-A kinetics in grain-boundary tracer diffusion,” *Philosophical Magazine A*, vol. 81, pp. 2447–2455, 2001. DOI : [10.1080/01418610108217157](https://doi.org/10.1080/01418610108217157)
- [138] T. Gheno, C. Desgranges, and L. Martinelli, “On the role of surface deformation in the oxidation of NiCr alloys at 340–600 °C,” *Corrosion Science*, vol. 173, p. 108805, 2020. DOI : [10.1016/j.corsci.2020.108805](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108805)
- [139] T. Gheno, F. Jomard, C. Desgranges, and L. Martinelli, “Tracer diffusion of Cr in Ni and Ni-22Cr studied by SIMS,” *Materialia*, vol. 3, pp. 145–152, 2018. DOI : [10.1016/j.mtla.2018.08.004](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.08.004)
- [140] G. Stechauner and E. Kozeschnik, “Assessment of substitutional self-diffusion along short-circuit paths in Al, Fe and Ni,” *Calphad*, vol. 47, pp. 92–99, 2014. DOI : [10.1016/j.calphad.2014.06.008](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.06.008)
- [141] Y. Mishin and C. Herzig, “Diffusion in fine-grained materials : Theoretical aspects and experimental possibilities,” *Nanostructured Materials*, vol. 6, pp. 859–862, 1995. DOI : [10.1016/0965-9773\(95\)00195-6](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00195-6)
- [142] F. Xue and E. A. Marquis, “Role of diffusion-induced grain boundary migration in the oxidation response of a Ni-30 Cr alloy,” *Acta Materialia*, vol. 240, p. 118343, 2022. DOI : [10.1016/j.actamat.2022.118343](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118343)
- [143] M. Bacos, J. Dorvaux, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, and M. Vidal-Sétif, “Performance and Degradation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings for Turbine Blades : a Review of ONERA Activities,” *AerospaceLab*, pp. p. 1–11, 2011.
- [144] E. Kirkendall, “Diffusion of zinc in alpha brass,” in *Transactions of the AIME*, vol. 147, 1942, pp. 104–110.
- [145] A. Smigelskas and E. Kirkendall, “Zinc diffusion in alpha brass,” in *Transactions of the AIME*, vol. 171, 1947, pp. 130–142.

- [146] H. Nakajima, “The discovery and acceptance of the Kirkendall Effect : The result of a short research career,” *JOM*, vol. 49, pp. 15–19, 1997. DOI : [10.1007/BF02914706](https://doi.org/10.1007/BF02914706)
- [147] F. Seitz, “On the porosity observed in the Kirkendall effect,” *Acta Metallurgica*, vol. 1, pp. 355–369, 1953. DOI : [10.1016/0001-6160\(53\)90112-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90112-6)
- [148] R. W. Balluffi, “The supersaturation and precipitation of vacancies during diffusion,” *Acta Metallurgica*, vol. 2, pp. 194–202, 1954. DOI : [10.1016/0001-6160\(54\)90159-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90159-5)
- [149] K. Kasai, H. Murakami, and K. Noda, “Effect of Thermal History on Microstructural Changes in Aluminized Nickel-Based Single-Crystal Superalloy,” *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 54, pp. 2252–2257, 2013. DOI : [10.2320/matertrans.M2013205](https://doi.org/10.2320/matertrans.M2013205)
- [150] B. Wierzba and W. Skibiński, “The interdiffusion in copper-nickel alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 687, pp. 104–108, 2016. DOI : [10.1016/j.jallcom.2016.06.085](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.085)
- [151] T. Gheno, V. Szczepan, C. Salsi, C. Desgranges, and D. Monceau, “Simulation of diffusion with non-equilibrium vacancies, Kirkendall shift and porosity in single-phase alloys,” *Computational Materials Science*, vol. 215, p. 111785, 2022. DOI : [10.1016/j.commatsci.2022.111785](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111785)
- [152] B. Jönsson, “Assessment of the mobilities of Cr, Fe and Ni in binary fcc Cr-Fe and Cr-Ni alloys,” *Scandinavian journal of metallurgy*, vol. 24, pp. 21–27, 1995.
- [153] Y. Du and J. Schuster, “Assessment of Diffusional Mobilities of Cr, Ni, and Si in fcc Cr-Ni-Si Alloys,” *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 92, pp. 28–31, 2001.
- [154] C. Salsi, “Etude de l’interdiffusion et de l’effet Kirkendall dans les alliages métalliques à base de nickel,” These de doctorat, Toulouse, INPT, 2023.
- [155] P. Audigié, “Modélisation de l’interdiffusion et du comportement en oxydation cyclique de superalliages monocristallins à base de nickel revêtus d’une sous-couche γ - γ' riche en platine. Extension aux systèmes barrière thermique,” Ph.D. dissertation, Toulouse, INPT, 2015.
- [156] A. Epishin, B. Camin, L. Hansen, A. Chyrkin, and G. Nolze, “Synchrotron Sub- μ X-ray Tomography of Kirkendall Porosity in a Diffusion Couple of Nickel-Base Superalloy and Nickel after Annealing at 1250 °C,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 23, p. 2001220, 2021. DOI : [10.1002/adem.202001220](https://doi.org/10.1002/adem.202001220)
- [157] A. Van der Ven, H.-C. Yu, G. Ceder, and K. Thornton, “Vacancy mediated substitutional diffusion in binary crystalline solids,” *Progress in Materials Science*, vol. 55, pp. 61–105, 2010. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2009.08.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.08.001)
- [158] W. Han, M. Demkowicz, E. Fu, Y. Wang, and A. Misra, “Effect of grain boundary character on sink efficiency,” *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 6341–6351, 2012. DOI : [10.1016/j.actamat.2012.08.009](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.009)
- [159] D. Oquab, N. Xu, D. Monceau, and D. J. Young, “Subsurface microstructural changes in a cast heat resisting alloy caused by high temperature corrosion,” *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 255–262, 2010. DOI : [10.1016/j.corsci.2009.09.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.014)

- [160] J. C. Schuster and Y. Du, “Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cr-Ni-Si system,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, pp. 1795–1803, 2000. DOI : [10.1007/s11661-006-0248-y](https://doi.org/10.1007/s11661-006-0248-y)
- [161] M. J. H. van Dal, M. C. L. P. Pleumeekers, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, “Intrinsic diffusion and Kirkendall effect in Ni–Pd and Fe–Pd solid solutions,” *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 385–396, 2000. DOI : [10.1016/S1359-6454\(99\)00375-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00375-4)
- [162] G. Le Besnerais, Y. Le Sant, and D. Lévêque, “Fast and Dense 2D and 3D Displacement Field Estimation by a Highly Parallel Image Correlation Algorithm,” *Strain*, vol. 52, pp. 286–306, 2016. DOI : [10.1111/str.12194](https://doi.org/10.1111/str.12194)
- [163] S. Feld-Payet, T. Fourest, P. Bouda, J.-D. Garaud, F. Bettonte, A. Tireira, Y. Le Sant, G. Le Besnerais, and S. Belon, “Escale : une plateforme ouverte pour le dialogue essai-modèle-calcul,” in *CSMA 2022 15ème Colloque National en Calcul des Structures*, Presqu’île de Giens, France, 2022.
- [164] L. Darken, “Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems,” *Trans. AIME*, vol. 175, pp. 184–194, 1948.
- [165] M. S. A. Karunaratne, S. L. Ogden, S. D. Kenny, and R. C. Thomson, “A multicomponent diffusion model for prediction of microstructural evolution in coated Ni based superalloy systems,” *Materials Science and Technology*, vol. 25, pp. 287–299, 2009. DOI : [10.1179/174328408X355415](https://doi.org/10.1179/174328408X355415)
- [166] J. Herrring, B. Sundman, and B. Klusemann, “Diffusion-driven microstructure evolution in OpenCalphad,” *Computational Materials Science*, vol. 175, p. 109236, 2020. DOI : [10.1016/j.commatsci.2019.109236](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109236)
- [167] R. Pillai, A. Chyrkin, and W. J. Quadackers, “Modeling in High Temperature Corrosion : A Review and Outlook,” *Oxidation of Metals*, vol. 96, pp. 385–436, 2021. DOI : [10.1007/s11085-021-10033-y](https://doi.org/10.1007/s11085-021-10033-y)
- [168] L. Höglund and J. Agren, “Analysis of the Kirkendall effect, marker migration and pore formation,” *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 1311–1317, 2001. DOI : [10.1016/S1359-6454\(01\)00054-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00054-4)
- [169] R. A. Masumura, B. B. Rath, and C. S. Pande, “Analysis of Cu–Ni diffusion in a spherical geometry for excess vacancy production,” *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 4535–4544, 2002. DOI : [10.1016/S1359-6454\(02\)00273-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00273-2)
- [170] H. Strandlund and H. Larsson, “Prediction of Kirkendall shift and porosity in binary and ternary diffusion couples,” *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 4695–4703, 2004. DOI : [10.1016/j.actamat.2004.06.039](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.06.039)
- [171] G. B. Stephenson, “Deformation during interdiffusion,” *Acta Metallurgica*, vol. 36, pp. 2663–2683, 1988. DOI : [10.1016/0001-6160\(88\)90114-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90114-9)
- [172] K. Gurov and A. M. Gusak, “Description of the interdiffusion in alloys with an arbitrary power of vacancy sinks,” *Fizika metallov i metallovedenie*, vol. 59, pp. 1062–1066, 1985.
- [173] D. Monceau, C. Petot, and G. Petot-Ervas, “Kinetic demixing profile calculation in oxide solid solutions under a chemical potential gradient,” *Solid State Ionics*, vol. 45, pp. 231–237, 1991. DOI : [10.1016/0167-2738\(91\)90156-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90156-6)
- [174] G. Martin and C. Desgranges, “Diffusion in crystals with nonconservative defects,” *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 44, pp. 150–155, 1998.
- [175] J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl, and A. Kroupa, “Diffusion in multi-component systems with no or dense sources and sinks for vacancies,”

- Acta Materialia*, vol. 50, pp. 1369–1381, 2002. DOI : [10.1016/S1359-6454\(01\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00443-8)
- [176] I. V. Belova and G. E. Murch, “Analysis of vacancies produced at non-equilibrium concentrations by interdiffusion,” *Philosophical Magazine*, vol. 85, pp. 1191–1203, 2005. DOI : [10.1080/14786430412331331998](https://doi.org/10.1080/14786430412331331998)
- [177] J. Svoboda, F. Fischer, and P. Fratzl, “Diffusion and creep in multi-component alloys with non-ideal sources and sinks for vacancies,” *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 3043–3053, 2006. DOI : [10.1016/j.actamat.2006.02.041](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.041)
- [178] H.-C. Yu, D.-H. Yeon, A. Van der Ven, and K. Thornton, “Substitutional diffusion and Kirkendall effect in binary crystalline solids containing discrete vacancy sources and sinks,” *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 6690–6704, 2007. DOI : [10.1016/j.actamat.2007.08.031](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.08.031)
- [179] K. Elder, K. Thornton, and J. Hoyt, “The Kirkendall effect in the phase field crystal model,” *Philosophical Magazine*, vol. 91, pp. 151–164, 2011. DOI : [10.1080/14786435.2010.506427](https://doi.org/10.1080/14786435.2010.506427)
- [180] A. M. Gusak and N. V. Storozhuk, “Competition of K and F sinks during void formation,” *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 114, pp. 197–206, 2013. DOI : [10.1134/S0031918X13030071](https://doi.org/10.1134/S0031918X13030071)
- [181] C. Desgranges, F. Lequien, E. Aublant, M. Nastar, and D. Monceau, “Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni–Cr Alloys,” *Oxidation of Metals*, vol. 79, pp. 93–105, 2013. DOI : [10.1007/s11085-012-9328-0](https://doi.org/10.1007/s11085-012-9328-0)
- [182] B. Wierzba, “Competition between Kirkendall and Frenkel effects during multicomponent interdiffusion process,” *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 403, pp. 29–34, 2014. DOI : [10.1016/j.physa.2014.02.014](https://doi.org/10.1016/j.physa.2014.02.014)
- [183] C.-H. Xia, J. Kundin, I. Steinbach, and S. Divinski, “Model for non-equilibrium vacancy diffusion applied to study the Kirkendall effect in high-entropy alloys,” *Acta Materialia*, vol. 232, p. 117966, 2022. DOI : [10.1016/j.actamat.2022.117966](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117966)
- [184] C. E. Campbell, “A new technique for evaluating diffusion mobility parameters,” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 26, pp. 435–440, 2005. DOI : [10.1007/s11669-005-0031-6](https://doi.org/10.1007/s11669-005-0031-6)
- [185] F. D. Fischer, J. Svoboda, F. Appel, and E. Kozeschnik, “Modeling of excess vacancy annihilation at different types of sinks,” *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 3463–3472, 2011. DOI : [10.1016/j.actamat.2011.02.020](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.020)
- [186] A. J. Ardell, H. Reiss, and W. D. Nix, “Statistics of Jogs on Dislocations at Equilibrium,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 1727–1732, 1965. DOI : [10.1063/1.1703117](https://doi.org/10.1063/1.1703117)
- [187] C. Barrett and W. Nix, “A model for steady state creep based on the motion of jogged screw dislocations,” *Acta Metallurgica*, vol. 13, pp. 1247–1258, 1965. DOI : [10.1016/0001-6160\(65\)90034-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90034-9)
- [188] A. Seeger, “Recent Advances in the Theory of Defects in Crystals,” *physica status solidi (b)*, vol. 1, pp. 669–698, 1961. DOI : [10.1002/pssb.19610010702](https://doi.org/10.1002/pssb.19610010702)
- [189] H. M. Ledbetter and R. P. Reed, “Elastic Properties of Metals and Alloys, I. Iron, Nickel, and Iron-Nickel Alloys,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, pp. 531–618, 1973. DOI : [10.1063/1.3253127](https://doi.org/10.1063/1.3253127)

- [190] L. Karmazin, “Lattice parameter studies of structure changes of Ni-Cr alloys in the region of Ni₂Cr,” *Materials Science and Engineering*, vol. 54, pp. 247–256, 1982. DOI : [10.1016/0025-5416\(82\)90119-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(82)90119-7)
- [191] J. Gallet, M. Perez, R. Guillou, C. Ernould, C. Le Bourlot, C. Langlois, B. Beausir, E. Bouzy, T. Chaise, and S. Cazottes, “Experimental measurement of dislocation density in metallic materials : A quantitative comparison between measurements techniques (XRD, R-ECCI, HR-EBSD, TEM),” *Materials Characterization*, vol. 199, p. 112842, 2023. DOI : [10.1016/j.matchar.2023.112842](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112842)
- [192] L. T. W. Fey, A. M. Z. Tan, T. D. Swinburne, D. Perez, and D. R. Trinkle, “Accelerated molecular dynamics simulations of dislocation climb in nickel,” *Physical Review Materials*, vol. 5, p. 083603, 2021. DOI : [10.1103/PhysRevMaterials.5.083603](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.083603)
- [193] D. Mordehai, E. Clouet, M. Fivel, and M. Verdier, “Introducing dislocation climb by bulk diffusion in discrete dislocation dynamics,” *Philosophical Magazine*, vol. 88, pp. 899–925, 2008. DOI : [10.1080/14786430801992850](https://doi.org/10.1080/14786430801992850)
- [194] P.-A. Geslin, B. Appolaire, and A. Finel, “Multiscale Theory of Dislocation Climb,” *Physical Review Letters*, vol. 115, p. 265501, 2015. DOI : [10.1103/PhysRevLett.115.265501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.265501)
- [195] L. Klinger and E. Rabkin, “Theory of the Kirkendall effect during grain boundary interdiffusion,” *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 1389–1399, 2011. DOI : [10.1016/j.actamat.2010.10.070](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.070)
- [196] D. Beke, Y. Kaganovskii, and G. Katona, “Interdiffusion along grain boundaries – Diffusion induced grain boundary migration, low temperature homogenization and reactions in nanostructured thin films,” *Progress in Materials Science*, vol. 98, pp. 625–674, 2018. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2018.07.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.001)
- [197] T. Gheno, C. Rio, M. Ecochard, and D. Texier, “Alumina Failure and Post-failure Oxidation in the NiCoCrAlY Alloy System at High Temperature,” *Oxidation of Metals*, vol. 96, pp. 487–517, 2021. DOI : [10.1007/s11085-021-10060-9](https://doi.org/10.1007/s11085-021-10060-9)
- [198] R. Pillai, T. Galiullin, A. Chyrkin, and W. J. Quadakkers, “Methods to increase computational efficiency of CALPHAD-based thermodynamic and kinetic models employed in describing high temperature material degradation,” *Calphad*, vol. 53, pp. 62–71, 2016. DOI : [10.1016/j.calphad.2016.03.004](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.03.004)
- [199] B. Sundman, U. R. Kattner, M. Palumbo, and S. G. Fries, “OpenCalphad - a free thermodynamic software,” *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, vol. 4, p. 1, 2015. DOI : [10.1186/s40192-014-0029-1](https://doi.org/10.1186/s40192-014-0029-1)
- [200] B. Sundman, U. R. Kattner, C. Sigli, M. Stratmann, R. Le Tellier, M. Palumbo, and S. G. Fries, “The OpenCalphad thermodynamic software interface,” *Computational Materials Science*, vol. 125, pp. 188–196, 2016. DOI : [10.1016/j.commatsci.2016.08.045](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.08.045)
- [201] R. Otis and Z.-K. Liu, “picalphad : CALPHAD-based Computational Thermodynamics in Python,” *Journal of Open Research Software*, vol. 5, 2017. DOI : [10.5334/jors.140](https://doi.org/10.5334/jors.140)
- [202] A. Paul and S. Divinski, Eds., *Handbook of Solid State Diffusion. Diffusion Fundamentals and Techniques*. Elsevier, 2017, vol. 1. DOI : [10.1016/C2015-0-02019-6](https://doi.org/10.1016/C2015-0-02019-6)

- [203] M. Raissi, P. Perdikaris, and G. E. Karniadakis, “Physics-informed neural networks : A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations,” *Journal of Computational Physics*, vol. 378, pp. 686–707, 2019. DOI : [10.1016/j.jcp.2018.10.045](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.10.045)
- [204] S. Cuomo, V. S. Di Cola, F. Giampaolo, G. Rozza, M. Raissi, and F. Piccialli, “Scientific Machine Learning Through Physics-Informed Neural Networks : Where we are and What’s Next,” *Journal of Scientific Computing*, vol. 92, p. 88, 2022. DOI : [10.1007/s10915-022-01939-z](https://doi.org/10.1007/s10915-022-01939-z)
- [205] Q. Zhu, Z. Liu, and J. Yan, “Machine learning for metal additive manufacturing : predicting temperature and melt pool fluid dynamics using physics-informed neural networks,” *Computational Mechanics*, vol. 67, pp. 619–635, 2021. DOI : [10.1007/s00466-020-01952-9](https://doi.org/10.1007/s00466-020-01952-9)
- [206] E. Haghghat, M. Raissi, A. Moure, H. Gomez, and R. Juanes, “A physics-informed deep learning framework for inversion and surrogate modeling in solid mechanics,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 379, p. 113741, 2021. DOI : [10.1016/j.cma.2021.113741](https://doi.org/10.1016/j.cma.2021.113741)
- [207] H. Kumar, A. Dash, A. Paul, and S. Bhattacharyya, “A physics-informed neural network-based numerical inverse method for optimization of diffusion coefficients in NiCoFeCr multi principal element alloy,” *Scripta Materialia*, vol. 214, p. 114639, 2022. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2022.114639](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114639)
- [208] I. V. Belova and G. E. Murch, “Diffusion in nanocrystalline materials,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 873–878, 2003. DOI : [10.1016/S0022-3697\(02\)00421-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00421-3)
- [209] N. Yazdipour, A. J. Haq, K. Muzaka, and E. V. Pereloma, “2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel,” *Computational Materials Science*, vol. 56, pp. 49–57, 2012. DOI : [10.1016/j.commatsci.2012.01.003](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.01.003)
- [210] S. Jothi, T. N. Croft, S. G. R. Brown, and E. A. de Souza Neto, “Finite element microstructural homogenization techniques and intergranular, intragranular microstructural effects on effective diffusion coefficient of heterogeneous polycrystalline composite media,” *Composite Structures*, vol. 108, pp. 555–564, 2014. DOI : [10.1016/j.compstruct.2013.09.026](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.09.026)
- [211] E. Legrand, J. Bouhattate, X. Feaugas, S. Touzain, H. Garmestani, M. Khaleel, and D. S. Li, “Numerical analysis of the influence of scale effects and microstructure on hydrogen diffusion in polycrystalline aggregates,” *Computational Materials Science*, vol. 71, pp. 1–9, 2013. DOI : [10.1016/j.commatsci.2013.01.018](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.01.018)
- [212] V. Lacaille, C. Morel, E. Feulvarch, G. Kermouche, and J. M. Bergheau, “Finite element analysis of the grain size effect on diffusion in polycrystalline materials,” *Computational Materials Science*, vol. 95, pp. 187–191, 2014. DOI : [10.1016/j.commatsci.2014.07.026](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.026)
- [213] J. Jaseliunaite and A. Galdikas, “Kinetic Modeling of Grain Boundary Diffusion : The Influence of Grain Size and Surface Processes,” *Materials*, vol. 13, p. 1051, 2020. DOI : [10.3390/ma13051051](https://doi.org/10.3390/ma13051051)
- [214] J. Jaseliunaite, M. Povilaitis, and A. Galdikas, “Kinetic Modeling of Grain Boundary Diffusion : Typical, Bi-Modal, and Semi-Lamellar

- Polycrystalline Coating Morphologies,” *Coatings*, vol. 12, p. 992, 2022. DOI : [10.3390/coatings12070992](https://doi.org/10.3390/coatings12070992)
- [215] J. Sayet, B. O. Hoch, A. Oudriss, J. Bouhattate, and X. Feugas, “Multi-scale approach to hydrogen diffusion in FCC polycrystalline structure with binary classification of grain boundaries in continuum model,” *Materials Today Communications*, vol. 34, p. 105021, 2023. DOI : [10.1016/j.mtcomm.2022.105021](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105021)
- [216] E. W. Hart, “On the role of dislocations in bulk diffusion,” *Acta Metallurgica*, vol. 5, p. 597, 1957. DOI : [10.1016/0001-6160\(57\)90127-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90127-X)
- [217] W. Voigt, “Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper,” *Annalen der Physik*, vol. 274, pp. 573–587, 1889. DOI : [10.1002/andp.18892741206](https://doi.org/10.1002/andp.18892741206)
- [218] A. Reuss, “Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle .” *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, pp. 49–58, 1929. DOI : [10.1002/zamm.19290090104](https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104)
- [219] Z. Hashin and S. Shtrikman, “A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 33, pp. 3125–3131, 1962. DOI : [10.1063/1.1728579](https://doi.org/10.1063/1.1728579)
- [220] R. Quey, P. R. Dawson, and F. Barbe, “Large-scale 3D random polycrystals for the finite element method : Generation, meshing and remeshing,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 200, pp. 1729–1745, 2011. DOI : [10.1016/j.cma.2011.01.002](https://doi.org/10.1016/j.cma.2011.01.002)
- [221] M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, and P. S. Sahni, “Computer simulation of grain growth—I. Kinetics,” *Acta Metallurgica*, vol. 32, pp. 783–791, 1984. DOI : [10.1016/0001-6160\(84\)90151-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90151-2)
- [222] W. Wang, A. L. Helbert, F. Brisset, M. H. Mathon, and T. Baudin, “Monte Carlo simulation of primary recrystallization and annealing twinning,” *Acta Materialia*, vol. 81, pp. 457–468, 2014. DOI : [10.1016/j.actamat.2014.08.032](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.032)
- [223] H. W. Hesselbarth and I. R. Göbel, “Simulation of recrystallization by cellular automata,” *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 39, pp. 2135–2143, 1991. DOI : [10.1016/0956-7151\(91\)90183-2](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90183-2)
- [224] D. Raabe, “Cellular Automata in Materials Science with Particular Reference to Recrystallization Simulation,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 32, pp. 53–76, 2002. DOI : [10.1146/annurev.matsci.32.090601.152855](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.090601.152855)
- [225] F. Wakai, N. Enomoto, and H. Ogawa, “Three-dimensional microstructural evolution in ideal grain growth—general statistics,” *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 1297–1311, 2000. DOI : [10.1016/S1359-6454\(99\)00405-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00405-X)
- [226] K. Piękoś, J. Tarasiuk, K. Wierzbowski, and B. Bacroix, “Generalized vertex model of recrystallization – Application to polycrystalline copper,” *Computational Materials Science*, vol. 42, pp. 584–594, 2008. DOI : [10.1016/j.commatsci.2007.09.014](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.09.014)
- [227] L.-Q. Chen, “Phase-Field Models for Microstructure Evolution,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 32, pp. 113–140, 2002. DOI : [10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041)

- [228] I. Steinbach, “Phase-Field Model for Microstructure Evolution at the Mesoscopic Scale,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 43, pp. 89–107, 2013. DOI : [10.1146/annurev-matsci-071312-121703](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121703)
- [229] M. Bernacki, Y. Chastel, T. Coupez, and R. E. Logé, “Level set framework for the numerical modelling of primary recrystallization in polycrystalline materials,” *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 1129–1132, 2008. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2008.02.016](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.02.016)
- [230] B. Scholtes, R. Boulais-Sinou, A. Settefrati, D. Pino Muñoz, I. Poitroult, A. Montouchet, N. Bozzolo, and M. Bernacki, “3D level set modeling of static recrystallization considering stored energy fields,” *Computational Materials Science*, vol. 122, pp. 57–71, 2016. DOI : [10.1016/j.commatsci.2016.04.045](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.04.045)
- [231] A. Ask, S. Forest, B. Appolaire, and K. Ammar, “Microstructure evolution in deformed polycrystals predicted by a diffuse interface Cosserat approach,” *Advanced Modeling and Simulation in Engineering Sciences*, vol. 7, p. 9, 2020. DOI : [10.1186/s40323-020-00146-5](https://doi.org/10.1186/s40323-020-00146-5)
- [232] A. Dimokrati, Y. Le Bouar, M. Benyoucef, and A. Finel, “S-PFM model for ideal grain growth,” *Acta Materialia*, vol. 201, pp. 147–157, 2020. DOI : [10.1016/j.actamat.2020.09.073](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.073)
- [233] A. Kalush, D. Texier, M. Ecochard, Q. Sirvin, K. Choquet, T. Gheno, N. Vanderesse, W. Jomaa, and P. Bocher, “Size effects on high temperature oxidation of MCrAlY coatings processed via APS and HVOF depositions,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 440, p. 128483, 2022. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2022.128483](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128483)
- [234] C. Blanc and I. Aubert, *Couplage « mécanique - microstructure - corrosion » : concepts, essais, modélisation et cas concrets*, ser. Science des matériaux. ISTE, 2018.
- [235] Z. Huvelin, C. Gouroglian, N. Horezan, and S. Naka, “Role of refractory elements in near-alpha titanium alloys on high temperature mechanical properties,” in *Titanium 2019*, Nantes, France, 2019.
- [236] N. Vaché, Y. Cadoret, B. Dod, and D. Monceau, “Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys : Review, method and application to Ti-64 and Ti-6242s alloys,” *Corrosion Science*, vol. 178, p. 109041, 2021. DOI : [10.1016/j.corsci.2020.109041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109041)
- [237] H. Mehrer, “Diffusion in Solids under Pressure,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 309-310, pp. 91–112, 2011. DOI : [10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.91](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.91)
- [238] A. Marano and L. Gélébart, “Non-linear composite voxels for FFT-based explicit modeling of slip bands : Application to basal channeling in irradiated Zr alloys,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 198, pp. 110–125, 2020. DOI : [10.1016/j.ijsolstr.2020.04.027](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2020.04.027)
- [239] J. Bouhattate, E. Legrand, and X. Feaugas, “Computational analysis of geometrical factors affecting experimental data extracted from hydrogen permeation tests : I – Consequences of trapping,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12 644–12 652, 2011. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2011.06.143](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.143)

- [240] V. Nemanič, “Hydrogen permeation barriers : Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation,” *Nuclear Materials and Energy*, vol. 19, pp. 451–457, 2019. DOI : [10.1016/j.nme.2019.04.001](https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.001)
- [241] A. Diaz, I. I. Cuesta, E. Martinez-Pañeda, and J. M. Alegre, “Analysis of hydrogen permeation tests considering two different modelling approaches for grain boundary trapping in iron,” *International Journal of Fracture*, vol. 223, pp. 17–35, 2020. DOI : [10.1007/s10704-019-00411-8](https://doi.org/10.1007/s10704-019-00411-8)
- [242] C. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chêne, C. Blanc, and E. Andrieu, “Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen diffusion and trapping interactions in metals,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 3402–3414, 2015. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2015.01.001](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.001)
- [243] Y. Charles, H. T. Nguyen, and M. Gaspérini, “Comparison of hydrogen transport through pre-deformed synthetic polycrystals and homogeneous samples by finite element analysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 20 336–20 350, 2017. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2017.06.016](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.016)
- [244] Y. Charles, M. Gaspérini, N. Fagnon, K. Ardon, and A. Duhamel, “Finite element simulation of hydrogen transport during plastic bulging of iron submitted to gaseous hydrogen pressure,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 218, p. 106580, 2019. DOI : [10.1016/j.engfracmech.2019.106580](https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106580)
- [245] H. u. Hassan, K. Govind, and A. Hartmaier, “Micromechanical modelling of coupled crystal plasticity and hydrogen diffusion,” *Philosophical Magazine*, vol. 99, pp. 92–115, 2019. DOI : [10.1080/14786435.2018.1530466](https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1530466)
- [246] A. Hussein, A. H. M. Krom, P. Dey, G. K. Sunnardianto, O. A. Moulτος, and C. L. Walters, “The effect of hydrogen content and yield strength on the distribution of hydrogen in steel : a diffusion coupled micromechanical FEM study,” *Acta Materialia*, vol. 209, p. 116799, 2021. DOI : [10.1016/j.actamat.2021.116799](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116799)
- [247] A. J. Kumnick and H. H. Johnson, “Deep trapping states for hydrogen in deformed iron,” *Acta Metallurgica*, vol. 28, pp. 33–39, 1980. DOI : [10.1016/0001-6160\(80\)90038-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90038-3)
- [248] J. Toribio and V. Kharin, “A generalised model of hydrogen diffusion in metals with multiple trap types,” *Philosophical Magazine*, vol. 95, pp. 3429–3451, 2015. DOI : [10.1080/14786435.2015.1079660](https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1079660)
- [249] S. Leitner, W. Ecker, F. Fischer, and J. Svoboda, “Thermodynamic trapping and diffusion model for multiple species in systems with multiple sorts of traps,” *Acta Materialia*, vol. 233, p. 117940, 2022. DOI : [10.1016/j.actamat.2022.117940](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117940)
- [250] E. Legrand, J. Bouhattate, X. Feaugas, and H. Garmestani, “Computational analysis of geometrical factors affecting experimental data extracted from hydrogen permeation tests : II – Consequences of trapping and an oxide layer,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 13 574–13 582, 2012. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2012.06.043](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.043)
- [251] L. Marchetti, F. Martin, F. Datcharry, and J. Chêne, “Kinetics of hydrogen permeation through a Ni-base alloy membrane exposed to primary medium of pressurized water reactors,” *Corrosion Science*, vol. 144, pp. 1–12, 2018. DOI : [10.1016/j.corsci.2018.05.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.027)

- [252] J. Agren, “Diffusion in phases with several components and sublattices,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 43, pp. 421–430, 1982. DOI : [10.1016/0022-3697\(82\)90152-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90152-4)
- [253] A. D. Hwang, “Determine Circle of Intersection of Plane and Sphere, <https://math.stackexchange.com/q/1218805>, version : 2024-04-13 (consulté le 2024-06-23).”

Annexes

Annexe I

Présentations orales et posters

Dans les listes suivantes, le nom souligné est celui de la personne qui a présenté.

Présentations invitées dans des congrès

- [O74] Models and data needed to simulate selective oxidation in cold-worked alloys — the case of Ni–Cr
T. Gheno
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 21–26 juillet 2019, New London (États-Unis)
- [O73] Mesure de la diffusion de Cr dans Ni(–Cr) à partir d’expériences de traceurs et son application à l’oxydation d’alliages Ni–Cr chromino-formeurs
T. Gheno, C. Desgranges, L. Martinelli
Matériaux 2018, 19–23 novembre 2018, Strasbourg
- [O72] Revisiting the role of substrate microstructure and short-circuit diffusion in the oxidation of Ni–Cr alloys
T. Gheno, C. Desgranges, L. Martinelli
International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion, 21–26 octobre 2018, Matsue (Japon)
- [O71] The application of computational thermodynamics to design reactive-element doped high-temperature alloys : Hf additions to NiCrAl
B. Gleeson, T. Gheno, A. Ross, Z.-K. Liu
TMS annual meeting, 11–15 mars 2018, Phoenix (États-Unis)
- [O70] An Experimentalist’s Approach to Using Materials Computation as a Tool for Understanding and Predicting Oxidation Phenomena
B. Gleeson, T. Gheno, A. Ross, B.C. Zhou, X.L. Liu, G. Lindwall, S.-L. Shang, Z.-K. Liu
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 9–14 juillet 2017, New London (États-Unis)
- [O69] Towards predicting reactive-element tolerances in the compositional design of Al₂O₃-scale forming alloys and coatings
A. Ross, B.C. Zhou, T. Gheno, X.L. Liu, G. Lindwall, S.-L. Shang, B. Gleeson, Z.-K. Liu
TMS Annual Meeting, 26 février–2 mars 2017, San Diego (États-Unis)

- [O68] Liquid and solid-state processes of deposit-induced attack of bondcoat materials
T. Gheno
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 26–31 juillet 2015, New London (États-Unis)
- [O67] Mixed gas and deposit-induced attack of chromia- and alumina-forming alloys in CO₂-H₂O atmospheres
T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
Materials Science & Technology 2013, 27–31 octobre 2013, Montréal (Canada)
- [O66] Evolution of scale and subsurface alloy microstructure during oxidation of chromia-forming alloys in CO₂
D.J. Young, T. Gheno, D. Monceau
TMS Annual Meeting, 3–7 mars 2013, San Antonio (États-Unis)

Séminaires et présentations invitées dans des ateliers

- [O65] Évolution de la composition des alliages polycristallins pendant leur oxydation sélective
T. Gheno
Séminaire « évolutions microstructurales » du Centre des Matériaux des Mines de Paris, 30 novembre 2023, Évry
- [O64] Modélisation de l’interdiffusion dans les matériaux métalliques
T. Gheno
Webinaire de l’association française de thermodynamique des matériaux, 21 mars 2023, [en ligne](#)
- [O63] Interdiffusion dans les alliages métalliques — Méthodes de modélisation et application aux problèmes d’oxydation
T. Gheno
Webinaire du GDR 2081 CONCORD, 13 octobre 2020, en ligne
- [O62] Interdiffusion et oxydation à haute température dans les alliages de nickel — Enjeux autour de la donnée de mobilité
T. Gheno
Journée de rencontre GdR TherMatHT-RNM-Industrie sur l’apport des données thermodynamiques, 14 octobre 2019, Paris
- [O61] Thermodynamics and kinetics studies related to aerospace metallic materials
M. Perrut, T. Gheno, T. Vaubois, J.M. Joubert, A. Lacour, Z. Huvelin, I. Guillot
Rencontre des utilisateurs de Thermo-Calc à Mines ParisTech, 30 octobre 2018, Sophia Antipolis
- [O60] Grain boundary diffusion : analytical solutions, limiting regimes and application to tracer experiments
T. Gheno
Séminaire à l’Institut Jean Lamour, CNRS–Université de Lorraine, 11 juin 2018, Nancy
- [O59] Mixed gas and deposit-induced attack of NiCoCrAlY alloys
T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
International Collaborative Workshop on the Degradation of Materials in Extreme Environments, 18–19 juillet 2013, Pittsburgh (États-Unis)

Présentations orales avec actes de congrès

- [O58] Study of the role of nitrogen in the oxidation of Ti-based alloys by changing the reaction gas
K. Gautier, D. Monceau, E. Epifano, D. Connetable, T. Gheno
International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM 2024), 9–14 juin 2024, Les Embiez
- [O57] Modeling the role of the grain structure in the oxidation of polycrystals (conférence plénière)
T. Gheno, W. Djedaa
International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM 2024), 9–14 juin 2024, Les Embiez
- [O56] Theoretical and experimental studies of alloying effects on oxygen diffusion and solubility in titanium alloys
K. Gautier, D. Monceau, E. Epifano, T. Gheno, D. Connetable
Titanium 2023, 12–16 juin 2023, Edinburgh, Écosse
- [O55] A thermodynamic approach to guide reactive element doping : Hf additions to NiCrAl
T. Gheno, X.L. Liu, B.-C. Zhou, G. Lindwall, A. Ross, Z.-K. Liu, B. Gleeson
9th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, Papier 214, 15–20 mai 2016, Les Embiez
- [O54] High temperature corrosion of chromia-forming alloys under oxyfuel firing conditions
T. Gheno, J. Zhang, D.J. Young
18th International Corrosion Congress, Papier 313, 20–24 novembre 2011, Perth (Australie)
- [O53] High temperature corrosion resistance of Fe–Cr–Ni alloys in CO₂–H₂O
T. Gheno, J. Zhang, D.J. Young
Corrosion & Prevention 2010 (Australasian Corrosion Association), Papier 042, 15–17 novembre 2010, Adelaide (Australie)
- [O52] High temperature corrosion of Fe–Cr, Fe–Al, Fe–Si and Fe–Si–Al alloys in CO₂–H₂O gases
T. Gheno, H. Li, J. Zhang, D.J. Young
7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2–6 août 2010, Cairns (Australie)
Materials Science Forum, 654–656 (2010) [1948–1951](#)
- [O51] High temperature corrosion of Fe–Cr alloys in CO₂–H₂O gas atmospheres
T. Gheno, J. Zhang, D.J. Young
Corrosion & Prevention 2009 (Australasian Corrosion Association), Papier 092, 16–18 novembre 2009, Coffs Harbour (Australie)

Présentations orales sans actes

- [O50] Modélisation du rôle de la microstructure dans l'oxydation sélective des alliages polycristallins
W. Djedaa, T. Gheno
Atelier de l'institut intégratif des matériaux de l'université Paris-Saclay, 10 juillet 2024, Gif-sur-Yvette
- [O49] Diffusion et piégeage de l'hydrogène dans l'Inconel 718
T. Gheno, J. Delpech, F. Martin
Atelier du Paris-Saclay Institute of Aeronautics and Astronautics, 6 juin 2024, Gif-sur-Yvette
- [O48] Dialogue essais-calculs pour étudier l'effet Kirkendall
T. Gheno, C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges
Journées annuelles du GDR CONCORD, 6–7 juillet 2023, Dijon
- [O47] First-principles calculations of O and N diffusivity in titanium and its extension to dilute titanium alloys
K. Gautier, D. Connetable, E. Epifano, T. Gheno, D. Monceau
19th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL–2023), 26–30 juin 2023, Heraklion, Grèce
- [O46] Modeling Kirkendall porosity and deformation in multicomponent alloys
T. Gheno, C. Salsi, C. Desgranges, D. Monceau
19th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL–2023), 26–30 juin 2023, Heraklion, Grèce
- [O45] Rupture chimique généralisée et localisée d'oxydes protecteurs : effet réservoir et effet de la localisation de la déformation
D. Texier, M. Ecochard, T. Gheno, J.-C. Stinville, T.M. Pollock
Conférence du groupe SUMO de l'Institut Clément Ader, 6 juin 2023, Toulouse
- [O44] Effets des éléments réfractaires sur l'oxydation sous air et sous Ar–O₂ d'alliages de titane
K. Gautier, D. Connetable, E. Epifano, T. Gheno, D. Monceau
53^{èmes} journées d'étude de la cinétique hétérogène (JECH 53), 30–31 mars 2023, Nancy
- [O43] Effets des éléments d'alliages sur la diffusion et la solubilité de l'oxygène dans le titane : études expérimentales et théoriques
K. Gautier, D. Connetable, E. Epifano, T. Gheno, D. Monceau
4^{èmes} journées toulousaines du calcul atomique et moléculaire, 7–8 novembre 2022, Toulouse
- [O42] Sur le rôle de la microstructure dans l'oxydation sélective des alliages métalliques à haute température (présentation « keynote »)
T. Gheno, C. Rio, E. Rimpot, S. Mercier
Matériaux 2022, 24–28 octobre 2022, Lille
- [O41] Effets des éléments d'alliages sur la diffusion et la solubilité de l'oxygène dans le titane : études expérimentales et théoriques
K. Gautier, E. Epifano, D. Connetable, T. Gheno, D. Monceau
Matériaux 2022, 24–28 octobre 2022, Lille

- [O40] Effet Kirkendall : prévision et méthode expérimentale innovante
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
Matériaux 2022, 24–28 octobre 2022, Lille
- [O39] Fatigue performance at 550 °C of shot peened Inconel 718 additively manufactured by selective laser melting
C. Bianchetti, P. Kanouté, C. Davoine, A. Morel, T. Gheno, S. Mercier, L. Toualbi
14th International Conference on Shot Peening, 4–7 septembre 2022, Milan, Italie
- [O38] Phase field simulation of void growth induced by diffusion in alloys
V. Szczepan, T. Gheno, A. Finel, A. Ruffini, Y. Le Bouar
Journées annuelles du GDR CONCORD, 11–12 juillet 2022, Grenoble
- [O37] Phase-field simulation of void growth induced by diffusion in alloys
V. Szczepan, T. Gheno, A. Finel, A. Ruffini, Y. Le Bouar
18th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL–2022), 27 juin–1 juillet 2022, Florence, Italie
- [O36] Kirkendall effect in multicomponent diffusion studied by innovative methods
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
18th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL–2022), 27 juin–1 juillet 2022, Florence, Italie
- [O35] Étude de l’interdiffusion et de l’effet Kirkendall dans le système Ni–Cr–Si
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
Journée des doctorants du CIRIMAT, 22 avril 2022, en ligne
- [O34] Étude expérimentale et simulation du rôle de la diffusion aux joints de grains dans l’oxydation sélective
T. Gheno, E. Rimpot, C. Rio, S. Mercier
52^{èmes} Journées d’Étude sur la Cinétique Hétérogène, 30 mars–1 avril 2022, La Rochelle
- [O33] Modélisation de la formation de pores due à l’effet Kirkendall dans des systèmes revêtement/alliage a haute température
V. Szczepan, T. Gheno, A. Finel, A. Ruffini, Y. Le Bouar
52^{èmes} Journées d’Étude sur la Cinétique Hétérogène, 30 mars–1 avril 2022, La Rochelle
- [O32] Effets des éléments d’alliages sur la diffusion de l’oxygène dans le titane : cas du tungstène et du tantale
K. Gautier, D. Connetable, E. Epifano, T. Gheno, C. Desgranges, D. Monceau
52^{èmes} Journées d’Étude sur la Cinétique Hétérogène, 30 mars–1 avril 2022, La Rochelle
- [O31] Étude de l’interdiffusion et de l’effet Kirkendall dans le système Ni–Cr–Si
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
Journées des doctorants du département Matériaux et Structures de l’ONERA, 24–26 janvier 2022, en ligne
- [O30] Description cinétique du système Ni–Cr–Si à partir de données expérimentales d’interdiffusion
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
Journées annuelles du GDR 3584 TherMatHT, 2–3 septembre 2021, Lyon

- [O29] Diffusion-deformation interactions in the Ni-Cr-Si system
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
11th International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT 2021), 5–9 juillet 2021, en ligne
- [O28] Intrinsic and extrinsic size effects on the high temperature oxidation of APS and HVOF MCrAlY coatings
D. Texier, M. Ecochard, T. Gheno, A. Kalush, W. Jomaa, P. Bocher, P. Lours
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 26–30 avril 2021, en ligne
- [O27] Microstructure and thickness effects on breakaway oxidation of MCrAlY coatings : experiments and simulations
D. Texier, M. Ecochard, C. Rio, T. Gheno
International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, 29 mars – 2 avril 2021, en ligne
- [O26] Interdiffusion et porosité de Kirkendall dans le système NiCrSi
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
51^{èmes} Journées d'Étude sur la Cinétique Hétérogène, 11–12 mars 2021 en ligne
- [O25] Interactions diffusion-déformation dans les alliages métalliques polycristallins
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
Webinaire du GDR 2081 CONCORD, 29 janvier 2021, en ligne
- [O24] Interactions diffusion-déformation dans les alliages métalliques polycristallins
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
Journées des doctorants du département Matériaux et Structures de l'ONERA, 26–27 janvier 2021, en ligne
- [O23] Etude expérimentale et modélisation thermocinétique de la diffusion dans les alliages métalliques
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
Journée des doctorants du CIRIMAT, 26 octobre 2020, Toulouse
- [O22] Experimental study of Cr tracer diffusion in Ni(-Cr) and application to Ni-Cr oxidation
T. Gheno, F. Jomard, C. Desgranges, L. Martinelli
15th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, 24–28 juin 2019, Athènes (Grèce)
- [O21] Interdiffusion et oxydation à haute température dans les alliages de nickel
T. Gheno
Atelier sur la diffusion dans les oxydes amorphes solides et liquides (Union pour la Science et la Technologie Verrières), 13 septembre 2018, Orléans
- [O20] Mesure de la diffusion intergranulaire à partir d'expériences de traceur — cas de Cr dans Ni
T. Gheno
49^{èmes} Journées d'Étude sur la Cinétique Hétérogène, 29–30 mars 2018, Dijon
- [O19] Computational design and discovery of Ni-based alloys and coatings : thermodynamic approaches validated by experiments
A. Ross, B.-C. Zhou, T. Gheno, S.-L. Shang, B. Gleeson, Z.-K. Liu
NETL Crosscutting Technology Research review meeting, 20–23 mars 2017, Pittsburgh (États-Unis)

- [O18] Computational design and discovery of Ni-based alloys and coatings : thermo-dynamic approaches validated by experiments
B.-C. Zhou, A. Ross, T. Gheno, G. Lindwall, X.L. Liu, B. Gleeson, Z.-K. Liu
NETL Crosscutting Technology Research review meeting, 18–22 avril 2016, Pittsburgh (États-Unis)
- [O17] Environmental and compositional effects on deposit-induced hot corrosion
T. Gheno, X. Liu, Z. Tang, J.M. Alvarado-Orozco, J.E. Garcia-Herrera, B. Lutz, M. Task, G.H. Meier, B. Gleeson
Winter Study Group on High Temperature Materials, 14 janvier 2016, University of California, Santa Barbara (États-Unis)
- [O16] Alumina formation and degradation by sulfate and oxide deposits
L. Garcia-Fresnillo, Y. Kang, J.M. Alvarado-Orozco, J.E. Garcia-Herrera, T. Gheno, B. Gleeson, G.H. Meier
Winter Study Group on High Temperature Materials, 14 janvier, University of California, Santa Barbara (États-Unis)
- [O15] TBC degradation by fly ash deposits in environments relevant to advanced gas turbines for IGCC systems
N. Bohna, T. Gheno, G. Meier, B. Gleeson
Materials Science & Technology 2015, 4–8 octobre 2015, Columbus (États-Unis)
- [O14] Na₂SO₄-induced type II hot corrosion behavior of β -Ni-36Al Alloys at 700 °C
M. Zahiri Azar, T. Gheno, B. Gleeson, A.H. Heuer
Materials Science & Technology 2015, 4–8 octobre 2015, Columbus (États-Unis)
- [O13] Use of computational thermodynamics to optimize MCrAlY coating design against high temperature corrosion
T. Gheno, X.L. Liu, Z.-K. Liu, B. Gleeson
Materials Science & Technology 2014, 12–16 octobre 2014, Pittsburgh (États-Unis)
- [O12] Role of oxide and sulfate constituents in fly ash-induced degradation of MCrAlY bondcoats for thermal barrier coating systems
T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
Materials Science & Technology 2014, 12–16 octobre 2014, Pittsburgh (États-Unis)
- [O11] Early stage hot corrosion behavior of Pt/Cr-modified β -NiAl alloys at 700 °C
M. Zahiri Azar, T. Gheno, B. Gleeson, A.H. Heuer
Materials Science & Technology 2014, 12–16 octobre 2014, Pittsburgh (États-Unis)
- [O10] TBC degradation by fly-ash deposits in environments relevant to advanced gas turbines for IGCC systems
N. Bohna, T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
Materials Science & Technology 2014, 12–16 octobre 2014, Pittsburgh (États-Unis)

- [O9] Early stage scaling behavior of Ni–36Al(–5Cr) alloys undergoing type II hot corrosion at 700 °C
T. Gheno, M. Zahiri Azar, A.H. Heuer, B. Gleeson
Microscopy of Oxidation 9th International Conference, 14–16 avril 2014, Nottingham (Royaume-Uni)
- [O8] Laser raman microscopy study of the transition from high temperature alloy passivation to breakaway oxidation
D.J. Young, T. Gheno, D. Monceau
224th Electrochemical Society meeting, 27 octobre – 1 novembre 2013, San Francisco (États-Unis)
- [O7] Carburation et oxydation catastrophique d’alliages Fe–Cr exposés à des mélanges CO₂–H₂O à haute température
T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young
Commission Corrosion Haute Température et Protection du CEFACOR, 9 décembre 2011, Paris
- [O6] Simultaneous oxidation and carburisation of Fe–Cr–Ni alloys in hot CO₂–H₂O atmospheres
T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young
Gordon Research Seminar on High Temperature Corrosion, 23–24 juillet 2011, New London (États-Unis)
- [O5] Carburation d’alliages Fe–Cr par des gaz à basse activité en carbone
T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young
42^{èmes} Journées d’Étude sur la Cinétique Hétérogène, 30–31 mars 2011, La Rochelle
- [O4] Oxydation à haute température. Principes - Protection
T. Gheno
Séminaire à NOF Metal Coatings Europe, 17 mars 2011, Creil
- [O3] High temperature corrosion resistance of Fe–Ni–Cr alloys in CO₂–H₂O atmospheres
T. Gheno, J. Zhang, D.J. Young
2011 TMS Annual Meeting & Exhibition, 27 février – 3 mars 2011, San Diego (États-Unis)
- [O2] Influence de la vapeur d’eau sur l’oxydation d’alliages Fe–Cr–Ni dans le dioxyde de carbone à haute température
T. Gheno, D. Monceau
GDR CNRS EVAP, 1 février 2011, Dijon
- [O1] High temperature corrosion of Fe–Cr, Fe–Al, Fe–Si and Fe–Si–Al alloys in CO₂–H₂O gases
D.J. Young, J. Zhang, T. Gheno, H. Li
2010 TMS Annual Meeting & Exhibition, 14–18 février 2010, Seattle (États-Unis)

Communications par affiches

- [P21] Effect of refractory alloying elements on oxygen diffusion and solubility in titanium alloys
K. Gautier, D. Monceau, E. Epifano, T. Gheno, D. Connetable
 Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 16–21 juillet 2023, New London (États-Unis)
- [P20] Cyclic oxidation resistance of IN625 produced by Laser Beam Melting, influence of the building direction
S. Mercier, T. Gheno, A. Morel, D. Boivin, E. Rimpot, C. Rio
 EUROCORR 2022, 28 août–1 septembre 2022, Berlin, Allemagne
- [P19] Effet du fluage et de la compression hydrostatique sur l’interdiffusion dans les systèmes NiCr et NiSi
 C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
 Journées annuelles du GDR CONCORD, 11–12 juillet 2022, Grenoble
- [P18] Interdiffusion, oxidation and Kirkendall porosity in the Ni–Cr–Si system
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
 International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, 29 mars – 2 avril 2021, en ligne
- [P17] Étude expérimentale et modélisation thermocinétique de la diffusion dans les alliages métalliques
C. Salsi, D. Monceau, C. Desgranges, T. Gheno
 Journées des doctorants du département Matériaux et Structures de l’ONERA, 17 janvier 2020, Châtillon
- [P16] Computational thermodynamic approaches to guide reactive element doping : Hf additions to NiCrAl
B.-C. Zhou, T. Gheno, A. Ross, X.L. Liu, G. Lindwall, B. Gleeson, Z.K. Liu
 Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 21–26 juillet 2019, New London (États-Unis)
- [P15] Interdiffusion sous chargement mécanique dans les alliages de nickel
C. Salsi, T. Gheno
 Séminaire sur les couplages oxydation–mécanique, 5–6 juin 2019, Université de Technologie de Compiègne
- [P14] Design of novel γ' bondcoats and interdiffusion with Re-rich superalloys
T. Gheno, M. Poulain, S. Landais, C. Rio, O. Lavigne
 Thermal Barrier Coatings V, 24–29 juin 2018, Irsee (Allemagne) – [Résumé](#)
- [P13] Experimental study of Cr diffusion in Ni in relation with the oxidation of cold-worked alloys
T. Gheno, C. Desgranges, L. Martinelli
 Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 9–14 juillet 2017, New London (États-Unis)
- [P12] Effect of microstructure on the deposit-induced attack of a prototypical NiCo–CrAlY coating composition
D.-I. Kim, B.-K. Kim, T. Gheno, B. Gleeson
 9th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, 15–20 mai 2016, Les Embiez

- [P11] Thermodynamic modeling of high temperature oxidation in NiCrAl alloys with Hf additions
A. Ross, T. Gheno, G. Lindwall, X.L. Liu, B.-C. Zhou, Z.K. Liu, B. Gleeson
First TMS Summit on Integrated Manufacturing and Materials Innovations, 15–18 novembre 2015, Pittsburgh (États-Unis)
- [P10] Experimental study and thermodynamic modeling of NiCoCrAl coatings
X.L. Liu, T. Gheno, B. Lindahl, G. Lindwall, B. Gleeson, Z.-K. Liu
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 26–31 juillet 2015, New London (États-Unis)
- [P9] Computational design and discovery of Ni-based alloys and coatings : thermodynamic modeling of reactive element modified coating systems
G. Lindwall, X.L. Liu, T. Gheno, A. Ross, B. Gleeson, Z.-K. Liu
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 26–31 juillet 2015, New London (États-Unis)
- [P8] Degradation of TBC systems by fly-ash deposits in environments relevant to advanced gas turbines for IGCC systems
N. Bohna, T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 26–31 juillet 2015, New London (États-Unis)
- [P7] Micro-characterization of β -Ni-36Al alloys after Na₂SO₄-induced type II hot corrosion
M. Zahiri Azar, T. Gheno, B. Gleeson, A. Heuer
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 26–31 juillet 2015, New London (États-Unis)
- [P6] Computational design and discovery of Ni-based alloys and coatings : thermodynamic modeling of the Ni–Al–Cr–Hf system
X.L. Liu, G. Lindwall, T. Gheno, A. Ross, B. Gleeson, Z.-K. Liu
NETL Crosscutting Technology Research review meeting, Pittsburgh, 27–30 avril 2015, Pittsburgh (États-Unis)
- [P5] Thermodynamic investigations of the Co–Cr–Al bondcoat system
X.L. Liu, T. Gheno, B. Lindahl, G. Lindwall, B. Gleeson, Z.-K. Liu
Materials Science & Technology 2014 Conference & Exhibition, 12–16 octobre 2014, Pittsburgh (États-Unis)
- [P4] Corrosion of NiCoCrAlY alloys by individual oxides and fly ash deposits
T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 21–26 juillet 2013, New London (États-Unis)
- [P3] TBC degradation by fly-ash deposits in environments relevant to advanced gas turbines for IGCC systems
N. Bohna, T. Gheno, G.H. Meier, B. Gleeson
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 21–26 juillet 2013, New London (États-Unis)

- [P2] The effect of minor alloying additions of Cr and/or Pt on the microstructure of the oxide/metal interface of Ni36Al after hot corrosion exposure
M. Zahiri Azar, T. Gheno, D. Hovis, B. Gleeson, A.H. Heuer
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 21–26 juillet 2013, New London (États-Unis)
- [P1] Simultaneous oxidation and carburisation of Fe–Cr–Ni alloys in hot CO₂–H₂O atmospheres
T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young
Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion, 24–29 juillet 2011, New London (États-Unis)

Annexe II

Flux et coefficients de diffusion

Référentiels

On s'intéresse à la diffusion substitutionnelle dans un réseau cristallin contenant n espèces atomiques et des lacunes. On considère deux référentiels :

Le référentiel du réseau est basé sur un système de coordonnées local attaché au réseau (on parle aussi de *configuration actuelle*).

Le référentiel du laboratoire est basé sur un système de coordonnées global qui coïncide avec celui du réseau à $t = 0$ et ne se déforme pas par la suite (*configuration de référence*).

La déformation du réseau par rapport au référentiel du laboratoire est décrite par le champ de vitesse v , qui émerge des différences de volume molaire partiel et de mobilité entre les espèces atomiques. Les densités de flux (quantités de matière par unité de surface et de temps) dans les référentiels du réseau et du laboratoire, notées J_i et \tilde{J}_i respectivement, sont liées par

$$\tilde{J}_i = J_i + c_i \cdot v, \quad (\text{II.1})$$

où les c_i sont les concentrations (en mol par unité de volume).

Équations de transport

Le transport de matière est décrit par la relation d'Onsager, dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [85]. En conditions isothermes, en l'absence de forces extérieures, les flux dans le référentiel du réseau sont

$$J_i = - \sum_{j=0}^n L_{ij} \nabla \mu_j, \quad i \in [0, n], \quad (\text{II.2})$$

où les μ_j sont les potentiels chimiques et les L_{ij} les coefficients de transport, liés aux mobilités atomiques. Ces flux *intrinsèques* sont donc produits en réponse à des forces motrices thermodynamiques (les $\nabla \mu_j$), via des coefficients cinétiques (les L_{ij}). La diffusion conserve les sites du réseau :

$$\sum_{i=0}^n J_i = 0. \quad (\text{II.3})$$

Il y a donc n flux indépendants, que l'on peut écrire

$$J_i = - \sum_{j=1}^n L_{ij} \nabla \tilde{\mu}_j, \quad i \in [1, n], \quad (\text{II.4})$$

où les $\tilde{\mu}_i$ sont les potentiels de diffusion, définis par $\tilde{\mu}_j = \mu_j - \mu_0$.

Coefficients de diffusion intrinsèques

La plupart des techniques d'analyse chimique des matériaux permettent de mesurer des concentrations, plutôt que des potentiels chimiques. Il est donc commode d'exprimer les flux en fonction des concentrations. On introduit pour cela les coefficients de diffusion intrinsèques D_{ij} :

$$J_i = - \sum_{j=1}^n D_{ij} \nabla c_j, \quad i \in [1, n]. \quad (\text{II.5})$$

L'analogie entre les équations (II.4) et (II.5) fournit une définition de ces coefficients :

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^n L_{ik} \frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial c_j}. \quad (\text{II.6})$$

Les coefficients intrinsèques décrivent les flux dans le référentiel du réseau. Ils peuvent être mesurés à partir de profils de concentration si le champ de vitesse v est connu, ce qui n'est pas le cas en général, ou uniquement au plan de Kirkendall (cf. section B.3.2.3.1, page 112). On peut s'affranchir de cette contrainte en se plaçant dans le référentiel du laboratoire.

Coefficients d'interdiffusion

Les flux dans le référentiel du laboratoire sont donnés par une relation de type Onsager, via des coefficients phénoménologiques notés L'_{ij} :

$$\tilde{J}_i = - \sum_{j=1}^n L'_{ij} \nabla \tilde{\mu}_j, \quad i \in [1, n]. \quad (\text{II.7})$$

Les coefficients d'interdiffusion \tilde{D}_{ij} sont définis en exprimant ces flux d'*interdiffusion* en fonction des gradients de concentrations :

$$\tilde{J}_i = - \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \nabla c_j, \quad i \in [1, n]. \quad (\text{II.8})$$

Leur définition est fournie par analogie entre les équations (II.7) et (II.8) :

$$\tilde{D}_{ij} = \sum_{k=1}^n L'_{ik} \frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial c_j}. \quad (\text{II.9})$$

Hypothèses simplificatrices

On se place ici dans un cadre communément adopté dans l'étude de la diffusion multicomposants, formé des hypothèses suivantes :

- *Réseau idéal* : les lacunes sont maintenues à leur fraction d'équilibre, ce qui entraîne $\mu_0 = 0$ et donc $\tilde{\mu}_i = \mu_i \forall i \in [1, n]$;
- La fraction d'équilibre des lacunes est très faible ($y_0^{\text{eq}} \leq 1$) et ne dépend pas de la composition ;
- Les volumes molaires partiels des espèces atomiques sont tous égaux, par conséquent le volume molaire moyen V_m est indépendant de la composition.

Dans ce cadre, on peut montrer que le champ de vitesse v est proportionnel au flux de lacunes [151] :

$$\begin{aligned} v &= V_m J_0 . \\ &= -V_m \sum_{i=1}^n J_i . \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

La relation entre les flux intrinsèques et d'interdiffusion, équation (II.1), devient

$$\tilde{J}_i = J_i - x_i \sum_{k=1}^n J_k , \quad (\text{II.11})$$

où l'on a introduit les fractions atomiques, $x_i = c_i V_m$.

Par ailleurs, avec un volume molaire constant, il y a $n - 1$ concentrations indépendantes, et donc $n - 1$ gradients de concentration indépendants. On préfère alors éliminer un gradient dans les expressions des flux, ici celui de l'espèce n :

$$J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^n \nabla c_j , \quad i \in [1, n], \quad (\text{II.12})$$

où les D_{ij}^n sont les coefficients intrinsèques réduits : $D_{ij}^n = D_{ij} - D_{in}$. De la même manière :

$$\tilde{J}_i = - \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \nabla c_j , \quad i \in [1, n], \quad (\text{II.13})$$

avec $\tilde{D}_{ij}^n = \tilde{D}_{ij} - \tilde{D}_{in}$. En introduisant les équations (II.12) et (II.13) dans l'équation (II.11), on peut montrer que les coefficients intrinsèques et d'interdiffusion sont liés par la relation

$$\tilde{D}_{ij}^n = D_{ij}^n - x_i \sum_{k=1}^{n-1} D_{kj}^n . \quad (\text{II.14})$$

De la même manière, on montre que les coefficients de transport sont liés par

$$L'_{ij} = L_{ij} - x_i \sum_{k=1}^n L_{kj} . \quad (\text{II.15})$$

Mécanisme lacunaire

En conservant les hypothèses précédentes, on considère le mécanisme lacunaire, où les atomes diffusent en s'échangeant avec une lacune voisine. Les coefficients de transport peuvent alors être écrits [252] :

$$\begin{cases} L_{ii} = c_i M_i \\ L_{ij} = 0 \quad \text{pour } i \neq j, \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

où les M_i sont les mobilités, liées aux coefficients de traceur D_i^* :

$$M_i = \frac{D_i^*}{RT}. \quad (\text{II.17})$$

Dans ce modèle, les flux intrinsèques sont réduits à

$$J_i = -L_{ii} \nabla \mu_i \quad (\text{II.18})$$

et les coefficients intrinsèques à

$$\begin{aligned} D_{ij} &= L_{ii} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \\ &= x_i \frac{D_i^*}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}. \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

On introduit les facteurs thermodynamiques ϕ_{ij} :

$$\phi_{ij} = \frac{x_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}, \quad (\text{II.20})$$

pour finalement obtenir

$$D_{ij} = D_i^* \phi_{ij}. \quad (\text{II.21})$$

En appliquant l'équation (II.14), on obtient également une expression simplifiée des coefficients d'interdiffusion :

$$\tilde{D}_{ij} = D_i^* \phi_{ij} - x_i \sum_{k=1}^{n-1} D_k^* \phi_{kj}. \quad (\text{II.22})$$

Ces simplifications permettent de préciser une distinction importante entre coefficients :

- Les flux intrinsèques sont des flux de diffusion uniquement : la force motrice contient des interactions thermodynamiques entre espèces, mais en termes cinétiques J_i ne dépend que de la mobilité de i . Le coefficient intrinsèque D_{ij} mesure la contribution du gradient de x_j au flux de i *dans le référentiel du réseau* : la force motrice reflète l'interaction thermodynamique entre i et j (l'effet du gradient de x_j sur μ_i), mais la réponse cinétique à cette force motrice ne dépend que de la mobilité de i .
- Les flux d'interdiffusion comprennent un terme de diffusion et un terme de convection du réseau, lié au déséquilibre des mobilités atomiques et donc des flux intrinsèques — cf. équations (II.1) et (II.10) : le champ v est non nul si les flux intrinsèques des espèces atomiques ne se compensent pas. Le coefficient d'interdiffusion \tilde{D}_{ij} mesure la contribution du gradient de x_j au flux de i *dans le référentiel du laboratoire* : il dépend de tous les flux intrinsèques et donc des mobilités de toutes les espèces.

Cas particulier des systèmes binaires

Toujours dans le cadre des hypothèses précédentes, dans un système binaire AB, les facteurs thermodynamiques s'expriment :

$$\begin{cases} \phi_{AA} = 0 \\ \phi_{AB} = \frac{x_A}{RT} \frac{\partial \mu_A}{\partial x_B} \\ \phi_{BA} = 0 \\ \phi_{BB} = \frac{x_B}{RT} \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B}. \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

À l'aide de la relation de Gibbs-Duhem, on peut montrer que

$$\phi_{AB} + \phi_{BB} = 0. \quad (\text{II.24})$$

Dans un système binaire, il n'y a donc qu'un facteur thermodynamique indépendant, qu'on note $\phi = \phi_{BB} = -\phi_{AB}$. On en déduit qu'il n'y a que deux coefficients intrinsèques non nuls. On les note

$$\begin{cases} D_A = -D_{AB} = -D_{AB}^A = D_A^* \phi \\ D_B = -D_{BB} = D_{BB}^A = D_B^* \phi. \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Il suit que les coefficients d'interdiffusion réduits sont

$$\begin{cases} \tilde{D}_{AA}^A = 0 \\ \tilde{D}_{AB}^A = -x_A D_B - x_B D_A \\ \tilde{D}_{BA}^A = 0 \\ \tilde{D}_{BB}^A = x_A D_B + x_B D_A. \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Il n'y a donc qu'un seul coefficient d'interdiffusion indépendant, qu'on note

$$\begin{aligned} \tilde{D} &= x_A D_B + x_B D_A \\ &= (x_A D_B^* + x_B D_A^*) \phi. \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

On reconnaît la relation de Darken.

Mesure des coefficients de traceur

Pour résoudre le système d'équations de la diffusion, il est commode d'exprimer la conservation des espèces atomiques *dans le référentiel du laboratoire*. Dans un système binaire AB,

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_B}{\partial t} &= -\nabla \cdot \tilde{J}_B \\ &= \nabla \cdot (\tilde{D} \nabla c_B). \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

La mesure d'un coefficient de traceur s'effectue à partir du profil de concentration d'une espèce dans une zone de très faible concentration, où l'on peut appliquer l'hypothèse de dilution infinie. Cette situation est en général obtenue à l'aide d'un essai de traceur, où l'on dépose une faible quantité d'une espèce sur un métal pur ou un alliage. Prenons le cas d'un système AB, où B est l'espèce diffusante. L'hypothèse de dilution infinie implique que

- la solution de B dans A est idéale : $\mu_B = RT \ln x_B$, d'où $\phi = 1$;
- $x_B \approx 0$ et $x_A \approx 1$, d'où $\tilde{D} = D_B^*$ par l'équation (II.27) ;
- D_B^* est constant.

L'équation (II.28) est donc réduite à :

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B^* \nabla^2 c_B. \quad (\text{II.29})$$

Cette équation admet des solutions analytiques dans les conditions aux limites usuelles, qui permettent de mesurer D_B^* à partir de la pente du profil expérimental.

En résumé

Avec les hypothèses retenues ici (*réseau idéal*, volume molaire moyen indépendant de la composition, mécanisme lacunaire), les flux et coefficients associés peuvent être résumés de la manière suivante :

Référentiel	Flux	Coefficients
Réseau	$J_i = -L_{ii} \nabla \mu_i$ $J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^n \nabla c_j$	$L_{ii} = c_i \frac{D_i^*}{RT}$ $D_{ij}^n = D_i^* \phi_{ij}$
Laboratoire	$\tilde{J}_i = - \sum_{j=1}^n L'_{ij} \nabla \mu_j$ $\tilde{J}_i = - \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \nabla c_j$	$L'_{ij} = (\delta_{ij} - x_i) c_j \frac{D_j^*}{RT}$ $\tilde{D}_{ij}^n = D_i^* \phi_{ij} - x_i \sum_{k=1}^{n-1} D_k^* \phi_{kj}$

Annexe III

Relations géométriques entre une population de pores sphériques et les disques observés en coupe

On cherche à déterminer les propriétés morphologiques moyennes (rayon moyen, fraction de surface, densité surfacique) d'une population de pores, mesurées sur une coupe transverse d'un échantillon. On procède de manière numérique, en calculant les propriétés d'un grand nombre de populations aléatoires de pores. Ces derniers sont supposés sphériques.

Dans chaque tirage, on considère une population de pores dont les centres de coordonnées $c_i = (x_i, y_i, z_i)$ sont contenus dans un domaine cubique de côté L . Sans perte de généralité, on suppose que le plan de coupe P est normal à l'axe x ($P : x = x_P$, cf. figure III.1a). Chaque tirage est effectué de la manière suivante :

- Un nombre de pores n est tiré aléatoirement sur une distribution uniforme discrète, bordée par n_{\min} et n_{\max} .
- Les abscisses des centres des pores, x_i , sont tirées sur une distribution uniforme ($x \in [0, L]$)⁶¹.
- Les rayons des pores, R_i , sont tirés sur une distribution normale, de moyenne μ et d'écart-type σ : $R \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$. Les rayons négatifs ou nuls sont écartés.
- L'abscisse du plan de coupe, x_P , est tirée sur une distribution uniforme ($x_P \in [0, L]$).

La distance entre le centre des pores et le plan de coupe est :

$$\rho_i = |x_i - x_P|. \quad (\text{III.1})$$

On considère les m pores dont l'intersection avec le plan de coupe est non nulle, définis par $\rho_i < R_i$. La géométrie du problème (cf figure III.1b) est telle que le rayon du disque à l'intersection d'un pore et du plan est donné par⁶² :

$$r_i = \sqrt{R_i^2 - \rho_i^2}. \quad (\text{III.2})$$

⁶¹Par construction, les coordonnées y_i et z_i n'ont pas d'influence sur les résultats.

⁶²Pour le cas plus général où le plan de coupe est orienté de manière quelconque, le lecteur est dirigé vers la référence [253], dont nous nous sommes inspirés ici.

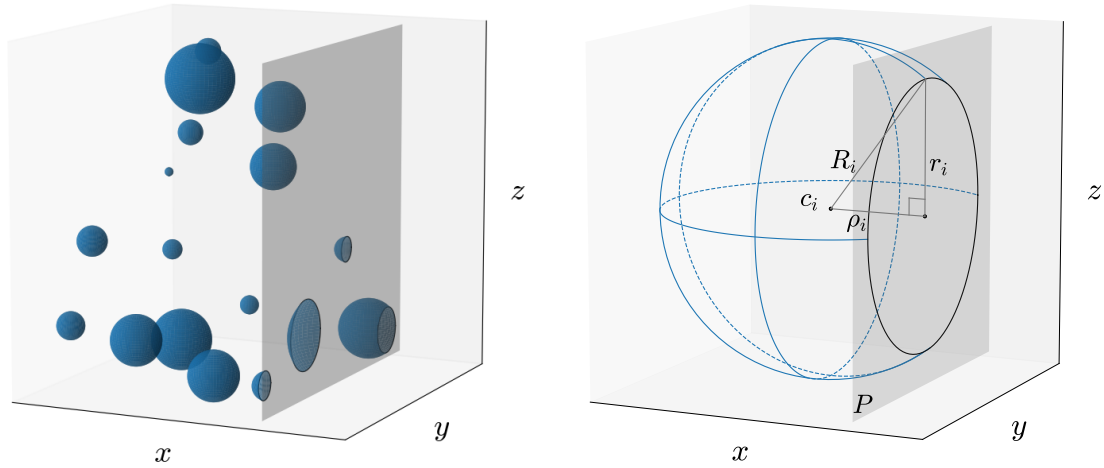


Figure III.1 – Pores sphériques et plan de coupe. Gauche : Population de pores. Droite : variables utiles au calcul du rayon du disque à l'intersection d'un pore et du plan de coupe. Inspiré de la référence [253].

La fraction volumique de pores est⁶³ :

$$f_V = \sum_{i=1}^n f_V^i = \frac{1}{L^3} \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^n R_i^3, \quad (\text{III.3})$$

tandis que la fraction de surface des disques mesurée sur le plan de coupe est :

$$f_S = \sum_{i=1}^m f_S^i = \frac{1}{L^2} \pi \sum_{i=1}^m r_i^2. \quad (\text{III.4})$$

Enfin, la densité volumique de pores est :

$$n_V = \frac{n}{L^3}, \quad (\text{III.5})$$

tandis que la densité surfacique de disques sur le plan de coupe est :

$$n_S = \frac{m}{L^2}. \quad (\text{III.6})$$

On note \bar{R}_j la moyenne des rayons des pores obtenues lors du tirage j :

$$\bar{R}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{ij}, \quad (\text{III.7})$$

et $\bar{\bar{R}}$ la moyenne des valeurs moyennes sur l'ensemble de N tirages :

$$\bar{\bar{R}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{R}_j. \quad (\text{III.8})$$

⁶³Dans notre construction, il est possible que certains pores « dépassent » du domaine. La valeur calculée par l'équation (III.3) est donc surestimée. Cependant, on se place dans des conditions telles que $R_i \ll L \forall i$; l'erreur est donc négligeable.

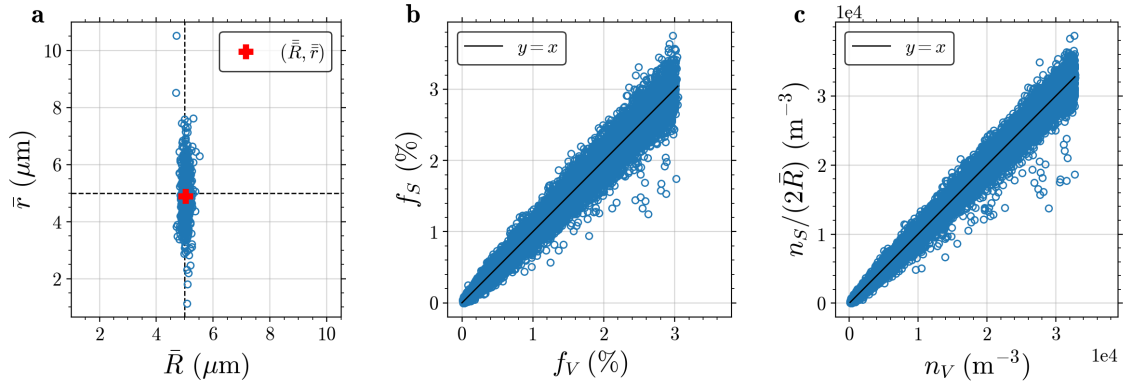


Figure III.2 – Caractéristiques de la porosité calculées à partir de 10^4 populations de pores, avec les paramètres donnés dans le texte, en volume et sur un plan de coupe. (a) Moyenne des rayons des disques mesurés sur le plan de coupe, en fonction du rayon moyen des pores ; (b) fraction surfacique des disques sur le plan de coupe en fonction de la fraction volumique de pores ; (c) rapport de la densité surfacique sur le rayon moyen des pores, en fonction de la densité volumique.

Les mêmes notations sont utilisées pour les rayons des disques r_{ij} .

Les calculs ont été effectués avec un domaine de côté $L = 1$ mm, un nombre de pores compris entre $n_{\min} = 5^3 = 125$ et $n_{\max} = 32^3 = 32768$, un rayon théorique moyen $\mu = 5$ μm et un écart-type $\sigma = 2.5$ μm . Ces paramètres ont été choisis pour retrouver l'ordre de grandeur des mesures expérimentales de la section B.3.2.2, à savoir des fractions volumiques comprises entre 0 et 3 %.

La figure III.2 présente les résultats obtenus après $N = 10^4$ tirages. La population des rayons moyens des disques \bar{r} est relativement dispersée, mais centrée autour du rayon moyen théorique des pores $\mu = 5$ μm et de la moyenne calculée, $\bar{R} = 5.02$ μm : on obtient $\bar{r} = 4.89$ μm (figure III.2a). Ce résultat peut paraître surprenant, dans la mesure où le rayon d'un disque est nécessairement inférieur ou égal à celui du pore coupé. Il est dû au fait que les pores n'ont pas tous le même rayon, et que les pores de rayon supérieur à la moyenne ont davantage de chances d'être coupés. En effet, on vérifie que lorsque l'écart-type σ diminue, la moyenne \bar{r} diminue également — dans le cas extrême où $\sigma = 0$, c'est-à-dire que tous les pores ont le même rayon $\mu = 5$ μm , on obtient $\bar{r} = 3.93$ μm .

On observe également que les fractions surfaciques f_S sont très proches des fractions volumiques f_V (figure III.2b). Ceci résulte de deux biais antagonistes : d'un côté, la fraction de la surface de coupe occupée par un disque est très supérieure à la fraction du volume occupée par le pore coupé :

$$f_S^i \gg f_V^i, \quad \text{ou encore} \quad \pi \frac{r_i^2}{L^2} \gg \frac{4}{3} \pi \frac{R_i^3}{L^3} \quad \forall i, \quad (\text{III.9})$$

puisque $R_i \ll L \forall i$ (et $R_i \sim r_i$). D'un autre côté, le nombre de disques sur le plan de coupe est très inférieur au nombre de pores dans le domaine : $m \ll n$. Plus précisément, on peut montrer (figure III.2c) que $n_S \approx 2\bar{R}n_V$, ce qui implique, en

utilisant les équations (III.5) et (III.6),

$$m \approx n \frac{2\bar{R}}{L}. \quad (\text{III.10})$$

Si l'on suppose que la fraction volumique est équivalente à n fois la fraction volumique d'un pore de rayon \bar{R} ,

$$f_V \sim n \frac{4}{3} \pi \frac{\bar{R}^3}{L^3}, \quad (\text{III.11})$$

et, de façon équivalente,

$$f_S \sim m \pi \frac{\bar{r}^2}{L^2}, \quad (\text{III.12})$$

le ratio entre les deux fractions peut s'écrire

$$\frac{f_V}{f_S} \sim \frac{n}{m} \frac{4}{3} \frac{\bar{R}^3}{L\bar{r}^2}. \quad (\text{III.13})$$

En utilisant l'équation (III.10) et en notant que $\bar{r} \sim \bar{R}$, on obtient

$$\frac{f_V}{f_S} \sim \frac{2}{3}. \quad (\text{III.14})$$

Le ratio mesuré d'après les simulations est en moyenne 1.002, ce qui indique que les hypothèses faites ici ne sont pas tout à fait vérifiées. L'ordre de grandeur est néanmoins valide. Ce résultat n'est pas lié à la dispersion des rayons des pores : on l'observe aussi avec $\sigma = 0$.

Titre : Contributions à l'étude de la corrosion à haute température par le dialogue essais-calculs: données, modèles, outils

Mots clés : oxydation, diffusion, thermodynamique, microstructure, matériaux métalliques

Résumé : Mes travaux visent à mieux comprendre les évolutions chimiques et microstructurales associées à la corrosion des matériaux métalliques à haute température, et à fournir des outils à même d'anticiper ces évolutions. Après une présentation de mon parcours, le manuscrit illustre mes contributions à ce domaine d'étude par le dialogue essais-calculs à travers trois sujets. Le premier chapitre concerne la corrosion d'alliages NiCoCrAlY sous des dépôts contenant des oxydes, des silicates et des sulfates. On analyse les modes de dégradation associés aux constituants des dépôts, et la manière dont la réaction de l'alumine thermique pour former des aluminates et sa dissolution dans des silicates fondus affectent la consommation de l'aluminium. Le deuxième chapitre traite du rôle de la microstructure des matériaux dans leur capacité à former une couche d'oxyde protectrice. Les cinétiques d'appauvrissement en chrome liées à son oxydation

sélective sont étudiées dans les cas de polycristaux lamellaires et d'alliages écrouis. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'interdiffusion dans les solutions solides. Nos travaux précisent les mécanismes de développement de la porosité Kirkendall et permettent d'évaluer les forces de puits associées à la montée de dislocation en combinant simulations et mesures de déformation du réseau. Enfin, une dernière partie présente mes perspectives de recherche à court et moyen terme. Celles-ci concernent le développement d'outils de simulation dans les domaines de la diffusion multicomposants (couplage diffusion-équilibres de phases, optimisation des données de mobilité) et de la diffusion dans les polycristaux (effet de la morphologie des grains, recristallisation). Des applications sont présentées en lien avec le développement de revêtements protecteurs et avec l'étude de phénomènes de fragilisation impliquant des couplages corrosion-mécanique.

Title : Combining experiments and simulations to study high temperature corrosion: data, models, tools

Keywords : oxidation, diffusion, thermodynamics, microstructure, metallic materials

Abstract: The aim of my work is to gain a better understanding of the chemical and microstructural changes associated with the high temperature corrosion of metallic materials, and to provide tools capable of anticipating these changes. After a summary of my career, the manuscript illustrates my contributions to this field through a dialogue between experiments and simulations across three topics. The first chapter addresses the corrosion of NiCoCrAlY alloys under deposits containing oxides, silicates and sulfates. We analyze the degradation modes associated with the deposit constituents, and the way in which the reaction of thermally grown alumina to form aluminates and its dissolution in molten silicates affect aluminum consumption. The second chapter focuses on the role of the microstructure of materials in their ability to form a protective oxide scale. Chromium depletion kinetics

due to its selective oxidation are studied in the cases of lamellar polycrystals and cold-worked alloys. The third chapter concerns interdiffusion in solid solutions. Our work provides insight into the development of Kirkendall porosity and an evaluation of the sink strength associated with dislocation climb by combining simulations and lattice deformation measurements. A last part presents my short- and medium-term research prospects. These relate to the development of simulation tools in the fields of multicomponent diffusion (diffusion-phase equilibrium, optimization of mobility data) and diffusion in polycrystals (effect of grain morphology, recrystallization). Applications are presented in connection with the development of protective coatings and the study of embrittlement problems involving interactions between corrosion and mechanics.