



HAL
open science

Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliage alumino-formeur

Sandrine Sureau

► **To cite this version:**

Sandrine Sureau. Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliage alumino-formeur : Modélisation Monte Carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de thermogravimétrie cyclique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2006. Français. NNT : 2006INPT033G . tel-04578922

HAL Id: tel-04578922

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04578922>

Submitted on 17 May 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.

N° d'ordre : 2380

THESE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Matériaux – Structure – Mécanique

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Par Sandrine SUREAU

Titre de la thèse **QUANTIFICATION DE LA CINETIQUE D'OXYDATION CYCLIQUE
D'ALLIAGE ALUMINO-FORMEUR :**

**MODELISATION MONTE CARLO DE L'ECAILLAGE ET MISE AU
POINT D'UN NOUVEL APPAREIL DE THERMOGRAVIMETRIE
CYCLIQUE.**

Soutenue le 20 Octobre 2006 devant le jury composé de :

M.	C. VAHLAS	Président
M.	D. MONCEAU	Directeur de thèse
M.	J. P. RIVIERE	Rapporteur
M.	M. VILASI	Rapporteur
M.	P. LOURS	Membre
M.	E. FAVIER	Membre
Mme	D. POQUILLON	Invité
M.	D. OQUAB	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Mécanique - Microstructure – Oxydation du Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT - UMR 5085, INPT/UPS/CNRS).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Constantin Vahlas de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs des Arts Chimique Et Technologique de Toulouse pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse. Mes sincères remerciements vont également à Messieurs Jean-Paul Rivière, Professeur à l'Université de Poitiers, et Michel Vilasi, Professeur à l'Université Henry Poincaré de Nancy qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur Eric Favier, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne, Monsieur Philippe Lours, Maître de Conférence à l'Ecole des Mines d'Albi-Carnaux, Madame Dominique Poquillon, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs des Art Chimique et Technologique et Monsieur Djar Oquab du CIRIMAT.

Je suis également très reconnaissante à Monsieur Jean-Claude Salabura (CIRIMAT) sans qui la conception et le montage de la TM05 n'aurait pas pu être réalisé, à Monsieur Raoul Chodzisner-Bonne qui durant son stage de fin d'année d'école d'ingénieurs (INSA mesure

Remerciements

physique) puis durant son CDD a conçu le logiciel de commande de la TM05 et m'a aidé à mener à bien la série d'essais de caractérisation du prototype.

Je remercie également l'ONERA pour les barreaux qu'ils nous ont fournis gracieusement et qui m'ont permis de réaliser tous les essais d'oxydation cyclique et d'obtenir les données nécessaires à cette étude.

Je remercie très sincèrement l'ensemble du personnel du laboratoire (permanents, doctorants et stagiaires) au sein duquel règne une ambiance très chaleureuse. Plus particulièrement, je tiens à saluer Mayerling, Rocio, Raluca, Fabienne et Christel.

Merci à la femme qui partage ma vie, Emeline pour son soutien et sa patience tout au long de ces trois années.

Enfin, je remercie les quatre personnes qui m'ont encadré durant ces trois ans. Merci à Dominique Poquillon, Djar Oquab et Jean-Claude Salabura et enfin à Daniel Monceau.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1. L'oxydation cyclique	3
1.1. Généralités	3
1.2. Les essais d'oxydation cyclique.....	4
1.2.1. La réaction d'oxydation	5
1.2.2. Grandeurs calculées	6
1.2.3. Les différents types de courbe de variation de masse et d'écaillage	7
1.2.4. Les différents types d'écaillage.....	9
2. Modélisation numérique de l'oxydation cyclique	10
2.1. Modélisation de l'oxydation isotherme.....	10
2.1.1. Croissance de la couche d'oxyde avec une cinétique parabolique	10
2.1.2. Cinétique de croissance de l'oxyde, non parabolique.....	13
2.2. Modélisation de l'écaillage	14
2.2.1. Ecaillage sous contraintes de traction	15
2.2.2. Ecaillage sous contraintes de compression	17
2.2.2.1. Modèles théoriques de l'écaillage par flambement (Route II de la Figure 12)..	18
2.2.2.2. Modèles théoriques de l'écaillage par « wedging » (Route I de la Figure 12) ..	19
2.3. Modélisation des cinétiques d'oxydation cyclique (oxydation et écaillage)	21
2.3.1. « Smialek 1978 » [70].....	21
2.3.2. COSP (Computer Model of Cyclic Oxidation) [7]	22
2.3.2.1. Cinétiques de croissance de la couche d'oxyde	22
2.3.2.2. Ecaillage de la couche d'oxyde.....	22
2.3.3. Modèle p, kp [71-73]	23
2.3.4. DICOSM [74-76]	25
2.3.5. Modèle de G. Strehl [79]	29
3. Bilan	31
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX	33
1. Matériaux : NiPtAl monocristallin	33
1.1. Intérêt	33
1.2. Dimensions et compositions	33
1.3. Polissage	34
2. Moyens expérimentaux	34
2.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB)	34
2.1.1. Morphologie de surface	34
2.1.2. Évolution de la proportion de surface écaillée.....	34
2.2. Technique d'analyse d'images.....	35
2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	38
2.4. Moyens d'oxydation	39
2.4.1. Banc d'oxydation cyclique	39
2.4.2. Thermogravimétrie (ATG).....	42

CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEL APPAREIL EXPERIMENTAL D'OXYDATION CYCLIQUE.....	44
1. Revue bibliographique.....	44
1.1. La gravimétrie (pesée discontinue).....	45
1.1.1. Essais sans utilisation de creuset.....	46
1.1.2. Essais avec creuset.....	46
1.2. L'analyse thermogravimétrique (pesée continue).....	47
2. Genèse	49
2.1. Choix du système de pesée	49
2.2. Pilotage en température du prototype TM01	50
2.3. Durée de vie des lampes.....	52
2.4. Stabilité des mesures de masse à température ambiante et à haute température	54
3. Caractérisation du prototype préindustriel « TM05 »	57
3.1. Principe de fonctionnement de l'appareil de thermogravimétrie cyclique	57
3.2. Cartographie du four	60
3.2.1. Homogénéité de la température dans la zone utile	61
3.2.2. Homogénéité de la température dans un échantillon	62
3.2.3. Influence du choix des témoins thermiques.....	64
3.3. Performances de l'appareil.....	66
3.3.1. Vitesses de chauffe et de refroidissement maximum atteintes	66
3.3.2. Température maximum atteinte	68
4. Essai sur l'oxalate de calcium	69
4.1. But de l'essai.....	69
4.2. Conditions d'essai.....	70
4.3. Résultats.....	70
5. Essai d'oxydation cyclique d'un alliage NiCr	72
5.1. Composition.....	72
5.2. Conditions d'essai et préparation des échantillons	72
5.3. Courbes de variations de masse et analyse des échantillons au Microscope Electronique à Balayage.....	73
6. Conclusion	76
CHAPITRE 4 : MODELISATION DE L'OXYDATION CYCLIQUE DE NiPtAl.....	78
1. Revue bibliographique.....	78
1.1. Diagramme de phases du ternaire Ni-Pt-Al	78
1.2. Processus d'oxydation à haute température et morphologie des oxydes.....	79
1.2.1. Oxydation de β -NiAl	79
1.2.2. Oxydation à 1150°C.....	80
1.2.3. Ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde.....	81
1.2.4. Addition du platine.....	81
2. Essais d'oxydation.....	81
2.1. Introduction.....	81
2.2. Les essais d'oxydation isotherme	82
2.2.1. Echantillon NiPtAl-isotherme (S=0,21ppm _{at.} , T=1150°C, air synthétique)	82
2.2.1.1. Variation de masse	82
Observations MEB et analyse par Diffraction des RX	83
2.2.2. Echantillon NiPtAlS-isotherme (S=160ppm _{at.} , T=1150°C, air synthétique)	85
2.2.2.1. Variation de masse	85
2.2.2.2. Observations MEB et analyse par diffraction des RX	86

2.2.3.	Discussion	88
2.3.	Essai d'oxydation cyclique	89
2.3.1.	Introduction.....	89
2.3.2.	Variation de masse	89
2.3.3.	Observations MEB et analyses par diffraction des RX.....	91
2.3.4.	Etude en coupe transverse des échantillons	93
2.3.4.1.	Introduction.....	93
2.3.4.2.	Préparation des coupes transverses et méthode de mesure.....	94
2.3.4.3.	Résultats des mesures d'épaisseur de couche d'oxyde sur les échantillons NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C	94
2.3.5.	Quantification et localisation de l'écaillage.....	95
2.3.5.1.	Quantification de l'écaillage	96
2.3.5.1.1.	Ecaillage de NiPtAIS-1	96
2.3.5.1.2.	Ecaillage de NiPtAIS-2	96
2.3.5.2.	Forme des zones écaillées	98
2.3.5.3.	Conclusion	101
3.	Modélisation	101
3.1.	Simulation de l'écaillage.....	101
3.2.	Développement du modèle de simulation de l'oxydation cyclique	103
3.2.1.	But du modèle	103
3.2.2.	Principes du modèle proposé	103
3.2.3.	Application du modèle numérique d'oxydation cyclique aux courbes expérimentales obtenues pour NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2	104
3.2.3.1.	Simulation avec p fonction de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde.....	105
3.2.3.1.1.	Hypothèses du modèle	105
3.2.3.1.2.	Application du modèle.....	106
3.2.3.1.3.	Conclusion pour les simulations $p=f(e^l)$	109
3.2.3.2.	Simulation avec p fonction du temps.....	110
3.2.3.2.1.	Hypothèses du modèle	110
3.2.3.2.2.	Application du modèle.....	110
3.2.3.2.3.	Conclusion pour les simulations avec $p=f(t)$	115
3.2.3.3.	Conclusion	115
	CONCLUSIONS GENERALES	117
	BIBLIOGRAPHIE	120
	LISTE DES ILLUSTRATIONS	127
	ANNEXE 1 : ANALYSE D'IMAGE.....	134
1.	Introduction.....	134
2.	Influence du choix de la valeur seuil sur la quantification de la proportion de surface écaillée	134
2.1.	Méthode	134
2.2.	Résultats.....	135
2.2.1.	NiPtAIS-2 après 306 cycles	136
2.2.2.	NiPtAIS-1 après 1368 cycles	137
2.3.	Conclusion	138
3.	Opération d'ouverture.....	138

3.1.	L'opération de dilatation.....	139
3.2.	L'opération d'érosion.....	139
ANNEXE 2 : QUANTIFICATION DU « DESKSPALLING ».....		141
1.	NiPtAl (160ppm _{at.} de S) oxydé 20h à 1150°C sous air synthétique.....	141
2.	NiPtAl (160ppm _{at.} de S) oxydé 10 cycles de 20h à 1150°C sous air synthétique.....	143

Introduction

L'amélioration des performances des turbines à gaz est un enjeu important, qui nécessite d'identifier et de comprendre les mécanismes de détérioration qui ont lieu durant leur utilisation. Les turbines à gaz sont présentes dans plusieurs applications, dont :

- Les turbines terrestres (ou industrielles) qui constituent un moyen de production simultanée d'électricité et de chaleur relativement peu coûteux et peu polluant ;
- Les turbines aéronautiques servant à propulser les avions ou les hélicoptères.

Dans les parties les plus chaudes des turbines à gaz (par exemple la chambre de combustion, voir Figure 1), les matériaux utilisés sont soumis à de fortes sollicitations thermiques et mécaniques. Cela est notamment le cas des aubes de turbines (Figure 2). Les températures d'usage sont de l'ordre de 800°C ou 900°C pour les turbines à gaz terrestres et jusqu'à 1150°C pour les turbines à gaz aéronautiques.

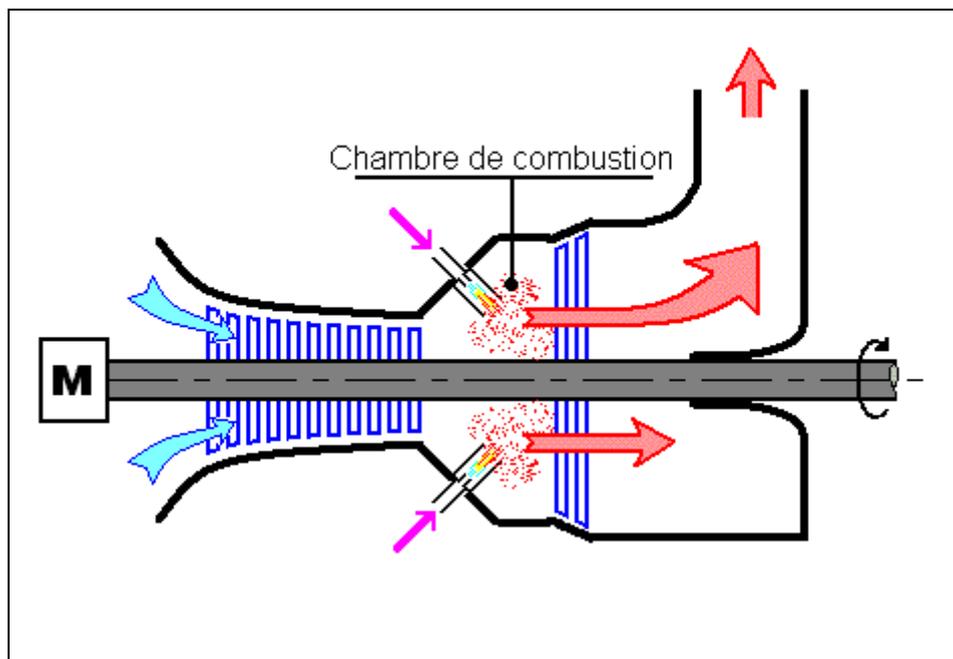


Figure 1 : Turbine à gaz.

Ces sollicitations induisent différents types de dégradation, les plus fréquentes pour les aubes de turbines sont :

- le fluage ;
- la corrosion ;
- l'oxydation ;
- l'érosion ;
- la fatigue.

Les matériaux utilisés pour résister à de telles sollicitations et dégradations sont des superalliages à base de nickel. Leurs propriétés mécaniques leur assurent une bonne résistance aux sollicitations mécaniques, mais leur résistance à la corrosion est généralement insuffisante. Ils sont donc revêtus avec des alliages aluminiformes. Ces alliages, tels que

les MCrAlY et les aluminures de nickel, permettent de former des oxydes protecteurs et ayant des cinétiques d'oxydation lentes (c'est-à-dire que la vitesse de consommation de l'aluminium, suivant les cas, pour former l'oxyde est faible).

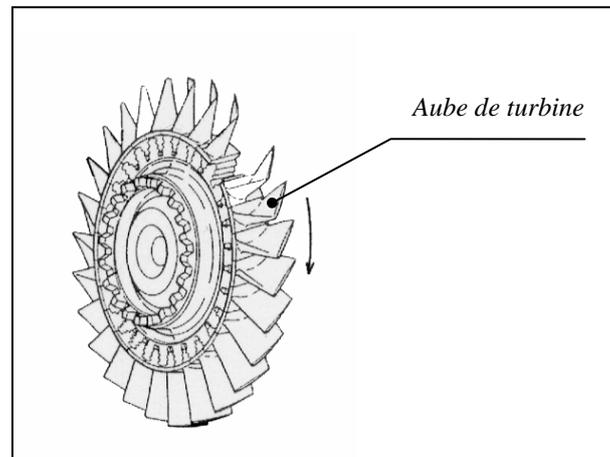


Figure 2 : Aube de turbine à gaz.

A haute température ($>1000^{\circ}\text{C}$), l'oxydation de l'alliage NiPtAl (par exemple) provoque la formation d'une fine couche d'alumine protectrice de quelques micromètres. L'écaillage de cette couche d'alumine lors d'un cyclage thermique peut conduire à la mise à nu du matériau qui s'endommage alors très rapidement. La conséquence directe de ce phénomène est le remplacement prématuré de la pièce altérée.

Ce manuscrit présente, dans un premier chapitre, une synthèse bibliographique portant sur les généralités de l'oxydation cyclique ainsi que les différents modèles de simulation numérique d'oxydation et/ou d'écaillage. Le second chapitre est une présentation des matériaux et des techniques d'analyse que nous avons utilisés. Le chapitre 3 correspond au développement d'un nouvel appareillage de thermogravimétrie permettant de se placer dans des conditions proches de celles d'utilisation des matériaux. Nous nous sommes intéressés, après une revue bibliographique sur les différents appareils permettant de réaliser des essais d'oxydation cyclique, au montage et à la qualification de cet appareil. Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'oxydation d'un matériau modèle, le NiPtAl monocristallin, nous avons pu tester deux teneurs en soufre et quantifier leur effet sur l'écaillage. Ce chapitre s'articule de la manière suivante : dans un premier temps nous avons réalisé une synthèse bibliographique sur l'oxydation des alliages NiPtAl, dans un second temps nous nous sommes intéressés aux résultats expérimentaux des essais d'oxydation isotherme et cyclique, puis à la quantification et à la caractérisation de l'écaillage et enfin à la modélisation numérique de l'oxydation cyclique par un modèle basé sur une approche Monte Carlo.

Chapitre 1 : Revue bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de présenter ce qu'est l'oxydation cyclique de façon générale, en particulier comment sont définies les quantités mesurées, ainsi que les différents modèles de simulation numérique modélisant l'oxydation, l'écaillage de la couche d'oxyde ou encore l'oxydation cyclique.

1. L'oxydation cyclique

1.1. Généralités

Certaines pièces mécaniques, comme par exemple les aubes des turbines à gaz, sont soumises à des chargements mécaniques et thermiques dans un environnement corrosif. La résistance de ces alliages à ces contraintes dépend en partie de leurs capacités à former une couche d'oxyde protectrice. Un oxyde protecteur étant un oxyde avec une cinétique de croissance lente et ayant une forte adhérence à l'alliage (comme par exemple $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur du NiAl). La cinétique de croissance, ainsi que la nature et la microstructure de l'oxyde formé sont dans un premier temps, étudiées en utilisant des tests isothermes. La quantification de l'adhérence à haute température est difficile, et plusieurs méthodes ont été développées (par exemple [1, 2]). Mais généralement, ce qui est observé sur les échantillons après refroidissement n'est pas l'adhérence mais l'ampleur de l'écaillage. En effet, il n'est pas possible de déduire directement la quantité de surface écaillée à partir des propriétés d'adhérence de l'oxyde sur le substrat. Car l'écaillage dépend également de l'intensité des contraintes (contraintes de croissance et contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation de l'oxyde et du substrat), ainsi que de l'épaisseur et des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde et du substrat métallique.

Le chargement thermique étant cyclique, les échantillons peuvent s'écailler à chaque cycle. De ce fait le comportement du matériau en oxydation cyclique est différent de celui en oxydation isotherme.

Durant les trois dernières décennies, l'accent a été mis sur l'étude des performances des alliages à haute température en oxydation cyclique [3-10] en plus des études isothermes classiques. De telles études sont réalisées sur les matériaux utilisés pour les composants des turbines à gaz, par exemple des turbines d'avion que ce soit dans le domaine militaire ou civil. Ces matériaux sont susceptibles de subir un très grand nombre de cycles thermiques durant leur durée de vie. Le but des essais d'oxydation cyclique est de tester un matériau dans des conditions proches de celles d'utilisation. La rupture mécanique de la couche d'oxyde qui a pour résultat la fissuration et l'écaillage de la couche d'oxyde, est le mode de dégradation dominant. Le moment où l'écaillage se produit dépend d'interactions complexes (température de fonctionnement maximum, fréquence des cycles, temps accumulé à haute température, vitesses de chauffe et de refroidissement et atmosphère).

L'écaillage de la couche d'oxyde pourrait être l'un des critères dimensionnant pour des pièces utilisées à haute température. L'oxyde est formé en utilisant l'un des éléments métalliques présents dans l'alliage (Al pour Al_2O_3 , Cr pour Cr_2O_3). L'oxydation appauvrit donc l'alliage en cet élément. L'écaillage, suivi d'une réoxydation augmente encore la consommation en cet

élément et peut modifier suffisamment la teneur de l'alliage aluminé- (ou chromé-) formeur pour changer :

- (1) les phases en présence dans l'alliage ;
- (2) la nature de l'oxyde formé.

Ce dernier cas se rencontre quand la concentration de l'élément formant l'oxyde (aluminium ou chrome) tombe en deçà d'un niveau critique. Par exemple, la concentration critique en aluminium pour former une couche d'alumine protectrice habituellement citée est de 4-5%_{pds} pour les bases Co ou Ni pour les revêtements de type MCrAlY [11], 1,3-2,9%_{pds} [12, 13] pour les FeCrAl et de ~9%_{pds} pour les revêtements modifiés platine [14]. De ce fait, les mécanismes d'écaillage de la couche d'oxyde sont très étudiés [15-19]. Par exemple le travail de modélisation de Evans [20] (voir paragraphe 2.2) a mis en évidence le rôle important du procédé de relaxation des contraintes qui permettent de réduire l'écaillage de la couche d'oxyde. Ces études ont montré que les paramètres critiques le contrôlant sont l'énergie d'adhésion de l'oxyde, l'épaisseur de la couche d'oxyde et l'ampleur de la relaxation des contraintes possible durant la première partie du cycle de refroidissement.

1.2. Les essais d'oxydation cyclique

Un essai d'oxydation cyclique exige des arrêts (baisse de température) réguliers et périodiques dans le but de connaître le rôle de tels arrêts sur le processus en cours d'oxydation. Cela implique que la procédure d'arrêt, c'est-à-dire l'étape de refroidissement, soit correctement définie, contrôlée et par conséquent reproductible.

Un essai d'oxydation cyclique est donc la répétition d'un chargement thermique. Il faut donc définir un cycle thermique qui sera appliqué autant de fois que souhaité. Le plus souvent les cycles thermiques utilisés sont constitués de deux rampes de température et de deux paliers (voir Figure 3).

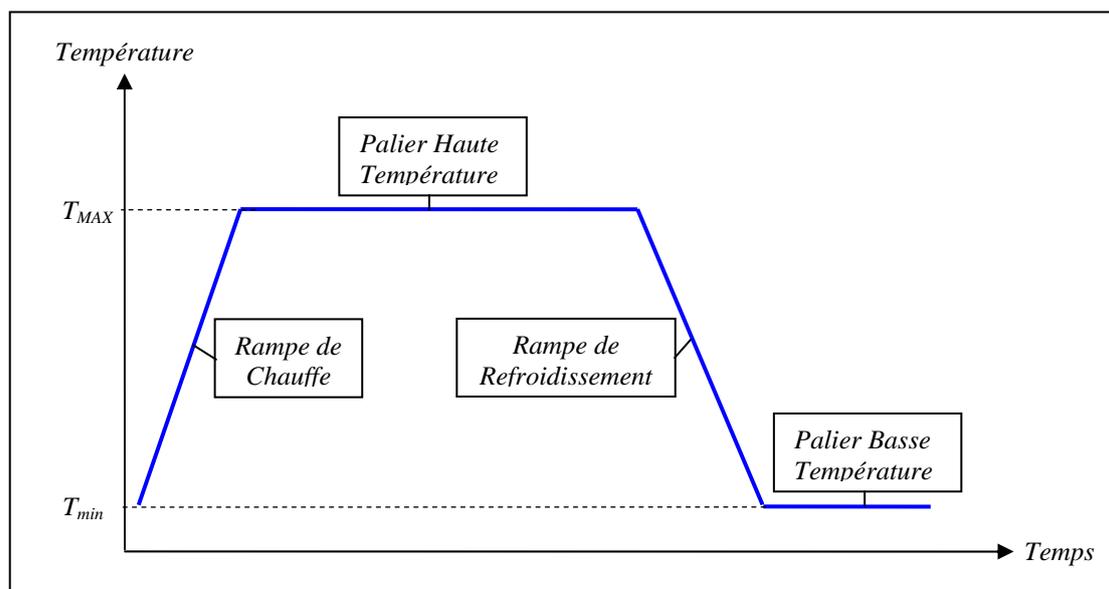


Figure 3 : Cycle thermique simple.

Donc les paramètres à définir pour réaliser un essai d'oxydation cyclique sont les suivants :

- La vitesse de chauffe ;

- La température du palier chaud ;
- La durée du palier chaud ;
- La vitesse de refroidissement ;
- La température du palier froid ;
- La durée du palier froid ;
- Le nombre de cycles à effectuer.

Pour bien comprendre les différentes grandeurs mesurées via les résultats d'un essai d'oxydation cyclique nous allons dans un premier temps rappeler ce qu'est une réaction d'oxydation puis expliciter le vocabulaire et les notations qui seront utilisés dans la suite de ce document et qui sont les notations classiquement employées. Ces essais sont en cours de normalisation (voir [21]).

1.2.1. La réaction d'oxydation

Une grande variété d'oxydes peut être rencontrée. En effet l'oxyde formé peut être volatil (cas du PtO_2), ou bien fragile, poreux ou bien il peut être compact et adhérent. Le type de matériaux testés dans notre étude forme un oxyde compact et adhérent. La réaction d'oxydation se fait en cinq étapes [22, 23] :

- adsorption et dissociation du dioxygène sur la surface du métal ;
- réaction entre les atomes d'oxygène sur la surface du métal pour former des germes d'oxydes (Figure 4-1) ;
- croissance latérale des germes jusqu'à la jonction, formation d'un film continu (Figure 4-2) ;
- croissance du film d'oxyde en épaisseur par diffusion dans le film (Figure 4-3) ;
- rupture du film d'oxyde par les contraintes induites par sa croissance et par le cyclage thermique (Figure 4-4).

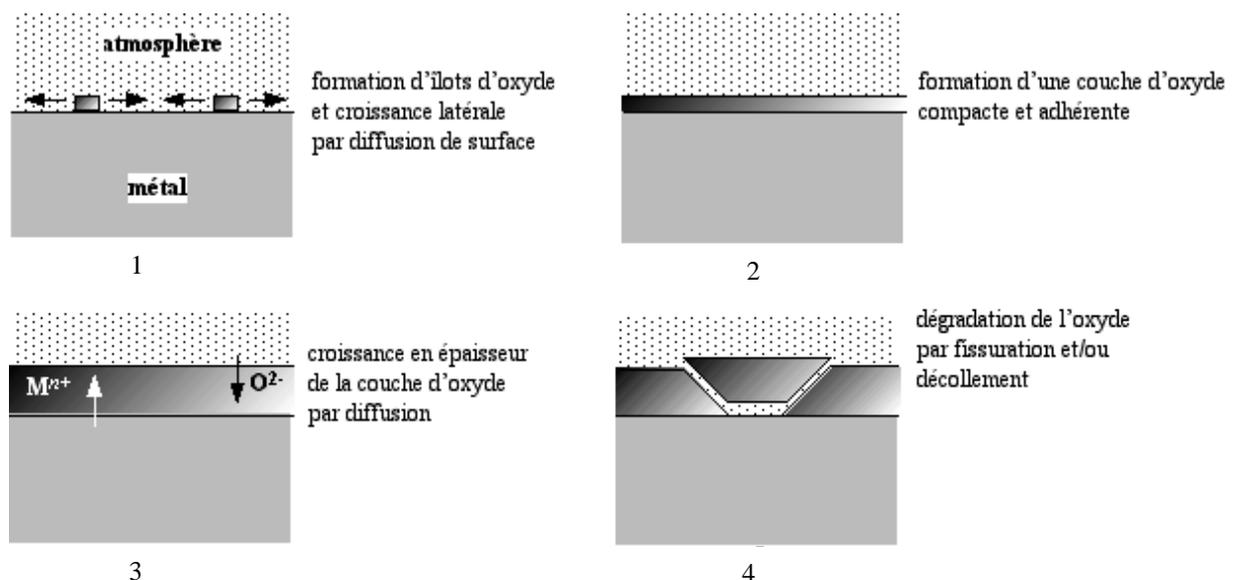
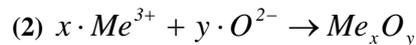
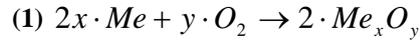


Figure 4 : Oxydation à haute température : mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte [24].

Lorsqu'un matériau s'oxyde, des atomes métalliques réagissent avec l'oxygène contenus dans l'environnement pour former de l'oxyde en suivant la réaction chimique (1) soit en utilisant la réécriture correspondant à la réaction ionique (2).



Me étant le métal oxydé. Donc, lorsqu'un matériau s'oxyde, il va gagner de la masse par absorption d'oxygène. En oxydation cyclique, le matériau testé peut s'écailler lors du refroidissement et pendant le palier froid et donc perdre de la masse. De plus lors de la réaction d'oxydation (1) et (2) du métal est consommé pour former l'oxyde, donc plus l'essai est long plus le métal est consommé. Lorsqu'une pièce mécanique est sollicitée de façon thermomécanique, la consommation du métal dans une pièce de structure diminue la section portante et donc entraîne une augmentation des contraintes mécaniques. Il faut donc être capable de connaître la quantité de métal consommée et/ou la vitesse de consommation du métal afin de prédire la durée de vie de cette pièce.

1.2.2. Grandeurs calculées

A partir d'une courbe de variation de masse d'un échantillon enregistrée lors de l'oxydation, nous allons pouvoir déterminer plusieurs grandeurs telles que :

- La cinétique de croissance de la couche d'oxyde (détaillé au paragraphe 2-1-1) ;
- Le changement de masse nette (NMC), il correspond à la variation de masse d'un échantillon par unité de surface après refroidissement (Figure 5) ;
- Le gain de masse globale (GMG), il correspond à la variation de masse d'un échantillon par unité de surface après refroidissement plus la variation de masse d'oxyde écaillé par unité de surface (Figure 5).

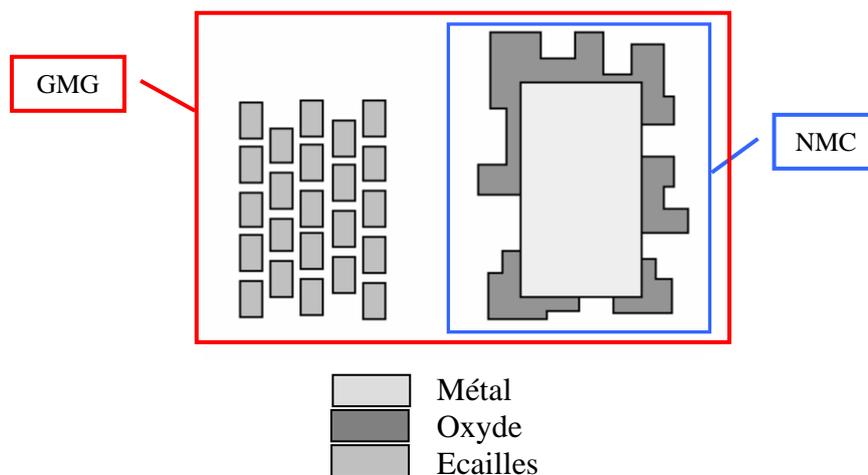


Figure 5 : Schéma représentatif de la signification de NMC et GMG.

Il existe différents types de courbes de variation de masse suivant les matériaux et les conditions d'essai. De plus, tous les matériaux n'ont pas le même comportement lors de l'écaillage. Le paragraphe suivant présente les différents types de courbes de variation de masse qu'il est possible de rencontrer puis les différents types d'écaillage.

1.2.3. Les différents types de courbes de variation de masse et d'écaillage

Les cycles thermiques provoquent l'écaillage de la couche d'oxyde. L'écaillage résulte de la combinaison de différents phénomènes. Tout d'abord, d'une mauvaise adhérence de l'oxyde, puis, des contraintes de croissance qui apparaissent lors de la formation de la couche d'oxyde pendant le maintien à haute température, et enfin des contraintes d'origine thermique lors du refroidissement, ces contraintes sont liées à la différence des coefficients de dilatation thermique de l'oxyde et du métal [18, 19] (Figure 6). Dans la majorité des systèmes, l'oxyde est en compression et le métal en traction. L'écaillage conduit à la consommation de métal (en aluminium dans le cas des alliages alumino-formeurs) plus rapide du fait de la réoxydation du substrat. Cette succession d'écaillage et de réoxydation accélère la détérioration du substrat.

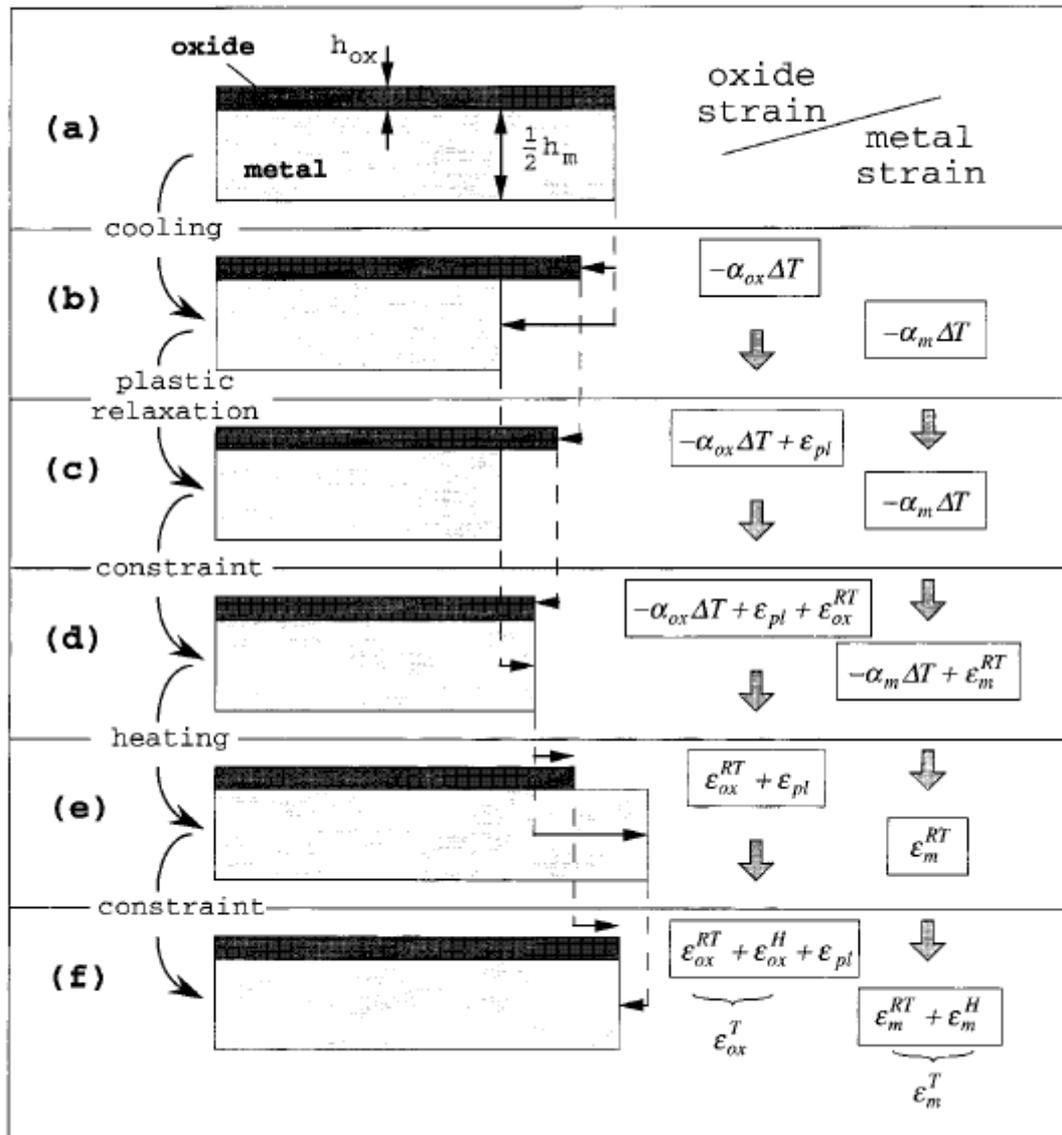


Figure 6 : Illustration schématique des déformations de l'oxyde et du métal lors d'un cycle de refroidissement/chauffage accompagné par la relaxation des contraintes [18].

Suivant quand l'essai d'oxydation cyclique est stoppé, et suivant le type de matériau utilisé et les conditions d'essai, nous pouvons rencontrer différents types de courbes :

- La courbe de variation de masse est toujours en phase « gain de masse » (Figure 7-a) : le gain de masse par oxydation est plus important que la perte de masse par écaillage (ou bien il n'y a pas d'écaillage) ;
- La courbe de variation de masse à une forme en « cloche » et à atteint son régime linéaire (Figure 7-b) : pendant ce régime linéaire, la masse d'oxyde formée à chaque cycle est égale à la masse d'oxyde perdue par écaillage ;
- La courbe présente un changement de régime linéaire (Figure 7-c) : la dégradation du matériau est telle que de nouveaux oxydes moins protecteurs se forment ;
- Le breakaway est atteint (Figure 7-d).

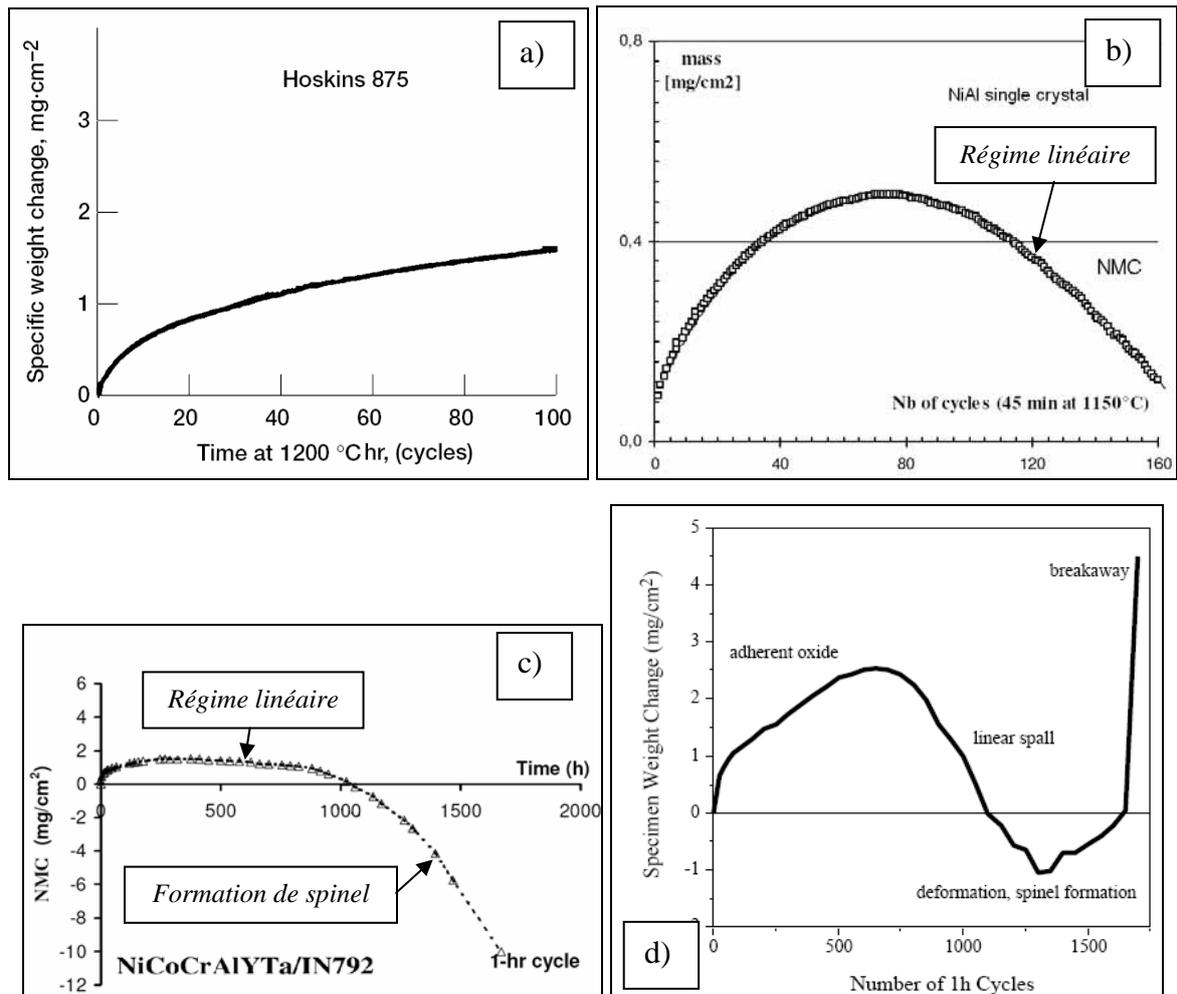


Figure 7 : Types de courbe de variation de masse (a) phase de gain de masse [25], (b) régime linéaire atteint [26], (c) formation d'oxyde moins protecteur [27] et (d) breakaway [28].

1.2.4. Les différents types d'écaillage

Suivant le type de matériau oxydé et donc d'oxyde formé (Figure 8-a), l'écaillage peut se produire soit à l'interface métal/oxyde, soit dans la couche d'oxyde (Figure 8-b). Enfin, l'oxyde peut se fissurer, être non protecteur mais rester accroché sur l'échantillon.

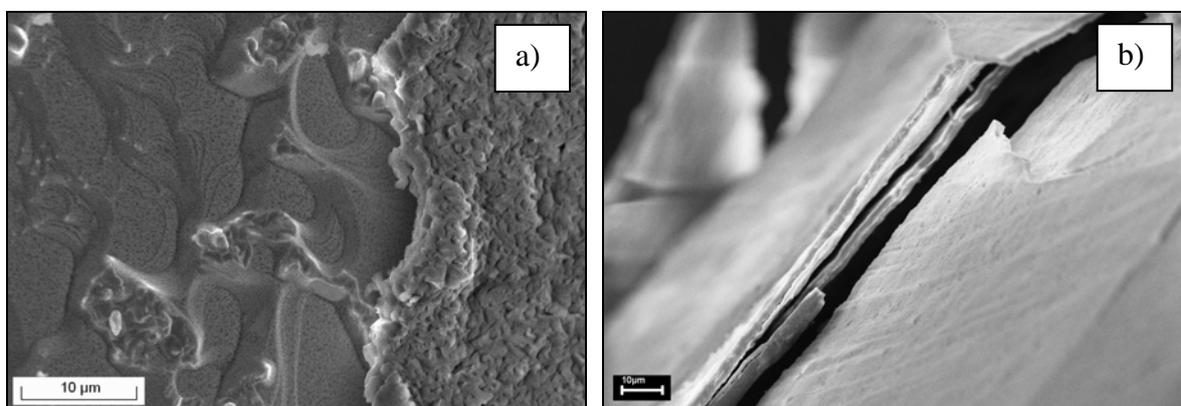


Figure 8 : Différents types d'écaillage (a) à l'interface métal/oxyde (NiPtAl oxydé 100h à 1150°C sous air synthétique), (b) dans l'oxyde (Ti6242 oxydé 180 cycles de 1h à 750°C).

2. Modélisation numérique de l'oxydation cyclique

Il existe différents types de modèles numériques permettant de simuler l'oxydation et/ou l'écaillage durant des essais isotherme ou cyclique. Dans un premier temps, nous allons présenter ceux permettant de modéliser l'oxydation isotherme, puis ceux modélisant l'écaillage uniquement et enfin ceux qui permettent de modéliser à la fois l'oxydation et l'écaillage.

2.1. Modélisation de l'oxydation isotherme

2.1.1. Croissance de la couche d'oxyde avec une cinétique parabolique

Une étape dans l'étude de l'oxydation à haute température de n'importe quel matériau est la détermination de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Elle est généralement contrôlée par la diffusion des espèces réactives à travers l'oxyde et/ou le métal ou l'alliage sous-jacent [23, 29]. La cinétique d'oxydation contrôlée par la diffusion conduit généralement une cinétique appelée cinétique parabolique qui est décrite à travers une constante de vitesse parabolique k_p .

Cependant, la définition d'un k_p instantané, et ses variations avec le temps ont été utilisés par plusieurs auteurs [30-32] pour expliquer les différences apparentes entre les courbes expérimentales et une cinétique de croissance purement parabolique. Ces différences sont souvent observées pour des temps d'exposition relativement courts, pour lesquels plusieurs facteurs peuvent affecter la cinétique d'oxydation. Certains de ces facteurs, tels que la variation des coefficients de diffusion dans la couche d'oxyde comme une fonction de la taille de grain et de la composition de l'oxyde sont inhérents à la croissance de la couche d'oxyde, mais la vitesse de chauffe, la préparation de surface, et la manipulation de spécimen sont également connus pour beaucoup influencer les premiers instants de la croissance de la couche d'oxyde. Ces facteurs sont d'une grande importance pour l'oxydation des alliages pour lesquels un régime transitoire se produit souvent avant que le régime stationnaire de croissance de la couche d'oxyde ne s'établisse (par exemple, des transformations des formes métastables d'alumine en alumine α stable, ou un changement de composition d'alliage au-dessous de l'oxyde). En outre, les étapes de réaction interfaciale liées à la masse ou au transfert de défauts aux interfaces gaz-oxyde et/ou oxyde-alliage peuvent, au moins partiellement, contribuer au contrôle de la croissance de l'oxyde [33-35], de sorte que la cinétique de croissance soit décrite par au moins deux constantes, k_p et k_l . Par conséquent, ignorer le rôle des réactions d'interface et le taux linéaire constant associé k_l peut mener à une constante parabolique apparente k_{app} qui change avec le temps. Ainsi, n'importe quelle méthode permettant une analyse plus précise des données expérimentales est utile en fournissant des données expérimentales plus fiables.

L'ATG (Analyse ThermoGravimétrique) permet sur de longues périodes d'avoir des mesures de masse continues et précises et, en conséquence, une détermination précise de la cinétique d'oxydation. En outre, la capacité croissante de calcul et de stockage des ordinateurs nous permettent de tirer avantage de l'augmentation des performances des thermobalances à enregistrement automatique en termes d'exactitude, sensibilité et reproductibilité. Les ordinateurs rapides permettent maintenant une analyse systématique soignée de l'enregistrement continu des variations de masse (fréquence possible $>1\text{Hz}$).

Depuis les travaux classiques de Tammann [36] et Pilling et Bedworth [37], la cinétique d'oxydation des métaux et des alliages déterminée à partir de la thermogravimétrie est généralement décrite par une loi parabolique « simple » (3).

$$(3) \Delta m^2 = k_p \cdot t$$

Où Δm est le gain de masse par unité de surface à un instant t et k_p est le coefficient de cinétique de croissance parabolique. La théorie de Wagner d'oxydation du métal a prouvé qu'une telle cinétique parabolique résulte du contrôle de la croissance de l'oxyde par diffusion de sorte que le k_p soit alors lié aux coefficients de diffusion des cations ou des anions à travers l'oxyde [38]. Cette loi purement parabolique s'applique d'une manière satisfaisante à la cinétique d'oxydation à température élevée d'un nombre limité de métaux purs. Cependant, des déviations sont souvent observées et rapportées dans la littérature pour l'oxydation des métaux purs (par exemple, pour nickel pur [30-32, 39-42] ou des alliages (par exemple, [43, 44]), en particulier aux températures intermédiaires, c'est-à-dire, aux températures inférieures à environ $0,5T_m$ (K), où T_m est la température de fusion de l'oxyde formé.

Indépendamment à tout changement dans les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde, lesquels peuvent dépendre du temps et/ou de la température, une mauvaise interprétation peut être faite dans l'utilisation de l'équation (3). Elle provient de la donnée des conditions initiales nécessaire pour intégrer l'équation dérivée. En effet, l'intégration classique de l'équation dérivée (4) est réalisée avec les conditions initiales suivantes : à $t=0$, $\Delta m=0$ et à température constante. Or ces conditions sont très difficiles à obtenir expérimentalement.

$$(4) \frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2 \cdot \Delta m}$$

Par exemple, avant que la température d'essai ne soit atteinte et stabilisée, les échantillons peuvent s'oxyder pendant la première montée en température. Et même dans le cas où les échantillons sont chauffés dans une atmosphère non-oxydante, ce qui n'est pas toujours possible, l'introduction du gaz oxydant perturbe souvent la température et la mesure des variations de masse pour plusieurs minutes et entraîne une erreur systématique sur le premier point de la courbe de variation de masse.

Les équations (3) et (4) sont également utilisées pour décrire la cinétique d'oxydation des alliages. Or une oxydation conjointe peut avoir lieu (formation de spinel et d'oxyde protecteur) rendant l'analyse de la cinétique difficile [43, 45].

L'oxydation transitoire est également observée durant les premiers instants d'oxydation des métaux purs. Dans ce cas, les vitesses de réaction rapides du début de l'oxydation peuvent être liées aux instabilités thermiques locales (dégagement de chaleur), ou à la cinétique de germination rapide des grains d'oxyde qui peut entraîner des instabilités dans la microstructure, ou des gradients très importants dans le potentiel chimique à travers la fine couche d'oxyde initiale. Donc, les conditions initiales $\Delta m=0$ à $t=0$ ne peuvent généralement pas être appliquées. Afin de prendre en compte l'oxydation transitoire où la cinétique est non-parabolique, les conditions initiales deviennent $\Delta m=\Delta m_i$ à $t=t_i$, et l'intégration de l'équation (4) devient :

$$(5) \Delta m^2 - \Delta m_i^2 = k_p \cdot (t - t_i)$$

Si on considère que l'oxyde formé à $t > t_i$ a les mêmes propriétés protectrices que l'oxyde formé à $t < t_i$. Donc toutes les courbes de variation de masse peuvent être ajustées par une parabole de la forme dite « complète » [46] :

$$(6) \quad t = A + B \cdot \Delta m + C \cdot \Delta m^2$$

Le Tableau 1 résume toutes les lois de cinétique de croissance de l'oxyde pour l'oxydation des métaux et des alliages et le Tableau 2 permet de faire le lien entre les lois de cinétique et les coefficients A, B et C de l'équation (6).

Cas	Conditions initiales	Loi de cinétique d'oxydation
Même oxyde formé pendant toute l'oxydation	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$	$\Delta m^2 - \Delta m_i^2 = k_p \cdot (t - t_i)$
Premier oxyde formé non-protecteur	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$	$(\Delta m - \Delta m_i)^2 = k_p \cdot (t - t_i)$
Premier oxyde formé protecteur	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$	$t - t_i = \frac{\Delta m^2 - \Delta m_i^2}{k_p} + \frac{\Delta m - \Delta m_i}{k_l}$
Premier oxyde formé non-protecteur	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$	$t - t_i = \frac{(\Delta m - \Delta m_i)^2}{k_p} + \frac{\Delta m - \Delta m_i}{k_l}$

Tableau 1 : Loi de cinétique de croissance de la couche d'oxyde pour l'oxydation des métaux et des alliages [47].

Loi de cinétique d'oxydation	A	B	C
$\Delta m^2 - \Delta m_i^2 = k_p \cdot (t - t_i)$	$t_i - \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	0	$\frac{l}{k_p}$
$(\Delta m - \Delta m_i)^2 = k_p \cdot (t - t_i)$	$t_i + \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	$-2 \frac{\Delta m_i}{k_p}$	$\frac{l}{k_p}$
$t - t_i = \frac{\Delta m^2 - \Delta m_i^2}{k_p} + \frac{\Delta m - \Delta m_i}{k_l}$	$t_i - \frac{\Delta m_i}{k_l} - \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	$\frac{l}{k_l}$	$\frac{l}{k_p}$
$t - t_i = \frac{(\Delta m - \Delta m_i)^2}{k_p} + \frac{\Delta m - \Delta m_i}{k_l}$	$t_i - \frac{\Delta m_i}{k_l} + \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	$\frac{l}{k_l} - 2 \frac{\Delta m_i}{k_p}$	$\frac{l}{k_p}$

Tableau 2 : Correspondance entre les coefficients paraboliques (A, B, C) de l'équation (6) et les paramètres de cinétiques k_p et k_l [47].

2.1.2. Cinétique de croissance de l'oxyde, non parabolique

Cependant, d'autres modèles de simulation de la cinétique d'oxydation considèrent que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde n'est pas parabolique [48, 49] mais de la forme :

$$(7) \Delta m = k \cdot t^n$$

Avec Δm qui représente la variation de masse par unité de surface, k , la constante de cinétique d'oxydation, t , le temps d'oxydation et n , l'exposant de la vitesse d'oxydation.

Cependant, le processus suggéré par l'équation (7) ne représente pas entièrement le comportement suivis par beaucoup d'alliages pendant l'oxydation. Il peut être représenté comme série de quatre événements :

- (1) une étape d'oxydation transitoire ;
- (2) par un régime stationnaire d'oxydation ;
- (3) le « breakaway ».

Pieraggi a montré la nécessité d'isoler les effets d'oxydation transitoire [46]. Le régime stationnaire modifié (l'étape 3) est décrite dans le modèle COSP [7] comme une perte de masse presque-linéaire (voir paragraphe 2.3.2), mais pour certains alliages, l'étape 3 peut engendrer un gain de masse ou d'autre comportement plus complexe [28].

Bien que dans la plupart des cas, la totalité du processus d'oxydation des alliages soit considérée comme stationnaire, les variables telles que les dimensions physiques du spécimen, la préparation de la surface, la microstructure des phases de l'alliage, et la dépendance des propriétés mécaniques du substrat à la température peuvent modifier de manière significative la durée des différentes étapes de l'oxydation, la morphologie de l'oxyde formé, ou l'écaillage de l'oxyde. Le Tableau 3 énumère les effets les plus classiques et les hypothèses simplificatrices associées à chaque étape de l'oxydation.

	Oxydation transitoire	Régime Stationnaire	Régime stationnaire modifié	Breakaway
Hypothèses simplificatrices	<ul style="list-style-type: none"> - Courte durée - Etape déterminée par la diffusion à la température T 	<ul style="list-style-type: none"> - L'oxyde croit avec le temps selon une cinétique de croissance parabolique - La dépendance à la température est en accord avec la loi d'Arrhenius - L'oxyde à une épaisseur uniforme - L'oxyde est adhérent 	<ul style="list-style-type: none"> - L'écaillage de l'oxyde est dû à la croissance des contraintes - L'écaillage se produit à l'interface métal/oxyde - L'oxyde recroît avec toujours la même cinétique - L'écaillage débute pour une épaisseur d'oxyde donné 	<ul style="list-style-type: none"> - Débute quand $C_{Bi} < C_{Bi}^*$
Interactions complexes	<ul style="list-style-type: none"> - L'état de surface - Les contraintes dans le substrat - Formation conjointe de plusieurs oxydes - $C_B > C_{Bi}^*$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Loi de cinétique de croissance non parabolique - Effet de P_{O_2} sur la cinétique - Effets de la vapeur d'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - Les effets de l'épaisseur du substrat - Les effets de bords - La déformation du substrat - La rugosité de l'interface - L'épaisseur de la couche d'oxyde 	<ul style="list-style-type: none"> - Modification brutale de la courbe de variation de masse = début du breakaway

Tableau 3 : Facteurs modifiant l'oxydation et hypothèses du modèle associées à chaque étape de l'oxydation [49] pour un alliage binaire AB (C_{Bi} : concentration à l'interface métal/oxyde en B, C_{Bi}^* : la concentration minimal en B permettant de former l'oxyde protecteur $B_2O_{Z_B}$ où Z est la valence de B).

Ce modèle peut être utilisé en tant que modèle multi-étape. Nous avons vu précédemment que les courbes expérimentales pouvaient être constituées de une à quatre phases, de ce fait l'équation (7) va être modifiée de façon à prendre en compte (8) toutes ces étapes jusqu'au début du breakaway :

$$(8) \Delta m = k_1 \cdot t_1^{n_1} + k_2 \cdot t_2^{n_2} + k_3 \cdot t_3^{n_3}$$

Où t_1 , t_2 et t_3 sont les durées de chaque étape d'oxydation : 1) oxydation transitoire, 2) régime stationnaire, 3) régime stationnaire modifié.

La durée de l'étape d'oxydation transitoire étant souvent très courte par rapport aux autres étapes elle est souvent négligée et l'équation (8) devient :

$$(9) \Delta m = k_2 \cdot t_2^{n_2} + k_3 \cdot t_3^{n_3}$$

Les modèles présentés dans ce paragraphe permettent de simuler la cinétique d'oxydation d'un échantillon. Le paragraphe suivant est une revue du deuxième phénomène à modéliser pour quantifier la cinétique d'oxydation cyclique : l'écaillage.

2.2. Modélisation de l'écaillage

Le caractère protecteur de l'oxyde n'est assuré que s'il ne se fissure pas et ne s'écaille pas sur de longues durées. L'écaillage appauvrit l'alliage en élément bénéfique tel que le chrome, l'aluminium, ou le silicium et celui-ci est de nouveau exposé à l'atmosphère oxydante, ce qui

entraîne localement une cinétique d'oxydation rapide ce qui conduit à une consommation rapide. Il est donc intéressant de comprendre les principes intervenant dans l'écaillage, donc d'avoir une comparaison du comportement des différents alliages afin d'employer le plus adapté à une situation thermomécanique donnée.

2.2.1. Ecaillage sous contraintes de traction

Les contraintes de traction plane peuvent se développer dans la couche d'oxyde (Figure 9) en raison du refroidissement à partir de la température d'oxydation (par exemple CoO sur Co, Fe₃O₄ sur l'acier 9Cr), mais dans la majorité des systèmes métal/oxyde elles apparaissent lors de la chauffe jusqu'à la température d'oxydation. Les contraintes de traction peuvent également se former dans l'oxyde à cause de la mise en solution de l'oxygène dans le substrat [50], de l'oxydation interne ou de la courbure à l'interface métal/oxyde [51]. Les déformations imposées en service peuvent également être source de contrainte de traction. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence des contraintes de traction sur l'écaillage. Sauf cas contraire, la discussion s'appliquera aux spécimens plats pour lesquels les effets de bord et les contraintes de croissance seront ignorées.

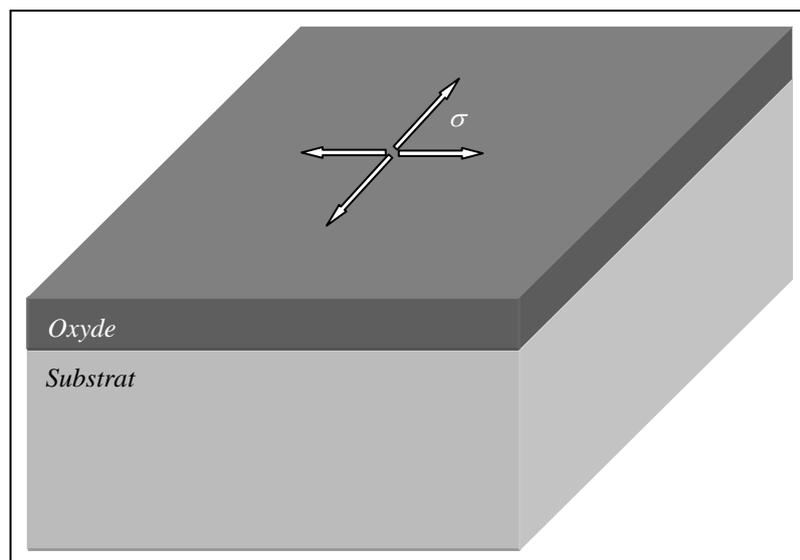


Figure 9 : Couche d'oxyde soumise à des contraintes planes de traction.

Pour qu'il y ait écaillage, il est nécessaire de former des fissures à travers la couche d'oxyde et/ou le long de l'interface d'écaillage. Dans des conditions de chargement thermique simple, où les efforts dérivent des différences entre les coefficients d'expansion thermique et si l'oxyde est non fissuré, il n'y aura pas de contrainte de cisaillement le long de l'interface métal/oxyde, ni de contraintes normales à travers l'interface pour les spécimens infiniment longs. La première phase du processus d'écaillage doit alors être la rupture à travers toute l'épaisseur de la couche d'oxyde en traction puisqu'il n'y a aucun mécanisme susceptible de provoquer la décohésion à l'interface et de précéder la fissuration de l'oxyde.

Les fissures dues aux contraintes de tractions dans la couche d'oxyde ont fait l'objet de plusieurs études et revues [52-58]. Pour beaucoup d'alliages et de revêtements utilisés technologiquement formant des oxydes protecteurs, les déformations à la rupture de l'oxyde en traction sont souvent nettement inférieures à 1% même à haute température (1200°C). Ce

qui implique que l'oxyde se déforme de façon élastique jusqu'à la rupture et que les fissures se développent probablement à partir de défauts préexistants. La formation de longues fissures à travers l'épaisseur de la couche d'oxyde peut être décrite par la contrainte critique σ_c (10).

$$(10) \sigma_c = \frac{K_{Ic}}{f \cdot (\pi \cdot a)^{1/2}} \quad [59]$$

Où f est un facteur permettant de prendre en compte des dimensions fines de la couche d'oxyde, K_{Ic} facteur de concentration de contrainte critique en mode I (Figure 10) également appelé ténacité et a est la demie longueur d'un défaut dans l'oxyde ou la profondeur d'un défaut de surface. Les valeurs de K_{Ic} des oxydes classiques [60] varient entre 1 et 10 MPa \sqrt{m} mais tendent à augmenter dans cet intervalle avec l'augmentation de la température de l'essai. La formation de fissures dans l'épaisseur de la couche d'oxyde va perturber la distribution des déformations planes et donc générer des contraintes de cisaillement à l'interface métal/oxyde [53, 61, 62] qui sont alors maximales à la base du segment d'oxyde adhérent bordant les fissures de tractions. Ce sont ces contraintes interfaciales qui peuvent provoquer la décohésion et donc l'écaillage de l'oxyde. La possibilité de germination de fissure de cisaillement élastique à l'interface a été en premier identifiée par Tien et Davidson [62] qui suggèrent qu'il y a fissuration si l'équation (11) est vérifiée.

$$(11) \tau_{max} \geq \tau_i$$

Où τ_{max} est la contrainte de cisaillement maximum et τ_i est la résistance au cisaillement de l'interface. Tien et Davidson suggèrent également que ce critère est suffisant pour la propagation de la fissure le long de l'interface et pour l'écaillage. Mais des travaux [56, 63-65] plus récents suggèrent que c'est un processus plus complexe que celui envisagé par Tien et Davidson qui se produit. Les valeurs actuelles des contraintes de cisaillement mesurées sont beaucoup plus faibles que ce qu'envisageaient Tien et Davidson, comme discuté dans [53], et prolongées à moindre degré le long de l'interface. Les modèles quantitatifs prévoyant des contraintes de cisaillement à l'interface du système métal/oxyde sont encore insatisfaisants.

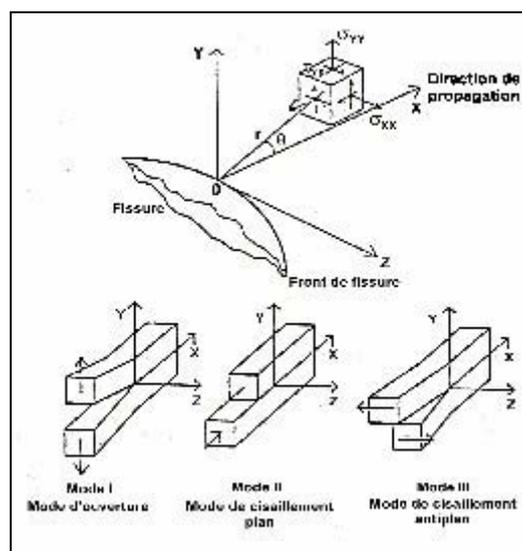


Figure 10 : Mode de propagation de fissure.

Un autre mode de fissuration à l'interface se produit si de la déformation de cisaillement peut avoir lieu à l'interface métal/oxyde [53]. Dans ce cas, l'interface peut agir comme une zone de cisaillement dans laquelle des vides peuvent se former. Leur coalescence le long de l'interface entre les fissures de traction pourrait alors conduire à l'écaillage. Ce processus de fluage et d'endommagement associé n'aura lieu qu'à haute température. Cependant des essais de traction à haute température ont montré que des couches d'oxyde très endommagées restent adhérentes [56]. Les observations suggèrent que les fissures de cisaillement à l'interface ne se produisent pas aisément et que la couche d'oxyde tend à rester adhérente au métal même en présence de contraintes de traction perpendiculaires à l'interface.

2.2.2. Ecaillage sous contraintes de compression

En revanche, l'écaillage se produit souvent quand l'oxyde est soumis à des contraintes planes de compression (Figure 11). Ce qui est le cas dans la majorité des systèmes métal/oxyde pendant le refroidissement. Nous avons vu précédemment, qu'il est nécessaire de générer des fissures à travers l'épaisseur de la couche d'oxyde et d'augmenter la décohésion entre le métal et l'oxyde pour qu'il y ait écaillage. Mais contrairement à ce qui se passe en traction plane, il est possible d'avoir de l'écaillage en compression avec seulement un des deux processus (rupture de l'oxyde et décohésion de celui-ci) [66].

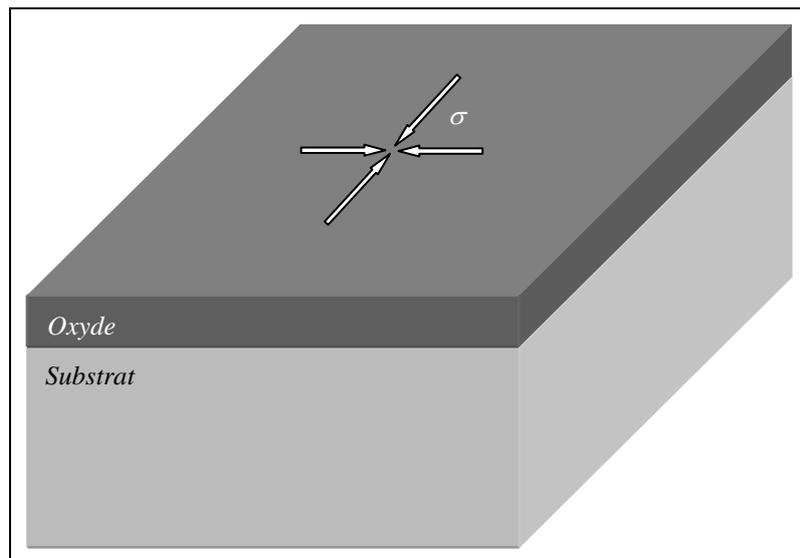


Figure 11 : Couche d'oxyde soumise à des contraintes planes de compression.

Si l'énergie nécessaire pour fissurer l'interface métal/oxyde est très supérieure à celle nécessaire pour fissurer l'oxyde, celui-ci sera fissuré avant la décohésion à l'interface métal/oxyde. Inversement si l'énergie nécessaire pour fissurer l'interface métal/oxyde est plus faible que celle nécessaire pour fissurer l'oxyde, la décohésion à l'interface métal/oxyde se produira avant la fissuration. Ces deux voies distinctes conduisent à l'écaillage de l'oxyde sont représentée schématiquement sur la Figure 12 :

- La Route I de la Figure 12 (« wedging ») implique l'initiation de fissure sous l'action du cisaillement et de la compression dans l'oxyde ;
- La Route II (« buckling » ou flambement) de la Figure 12 implique le décollement de l'oxyde puis la fissuration de la couche d'oxyde au dessus des zones de décohésion à l'interface métal/oxyde.

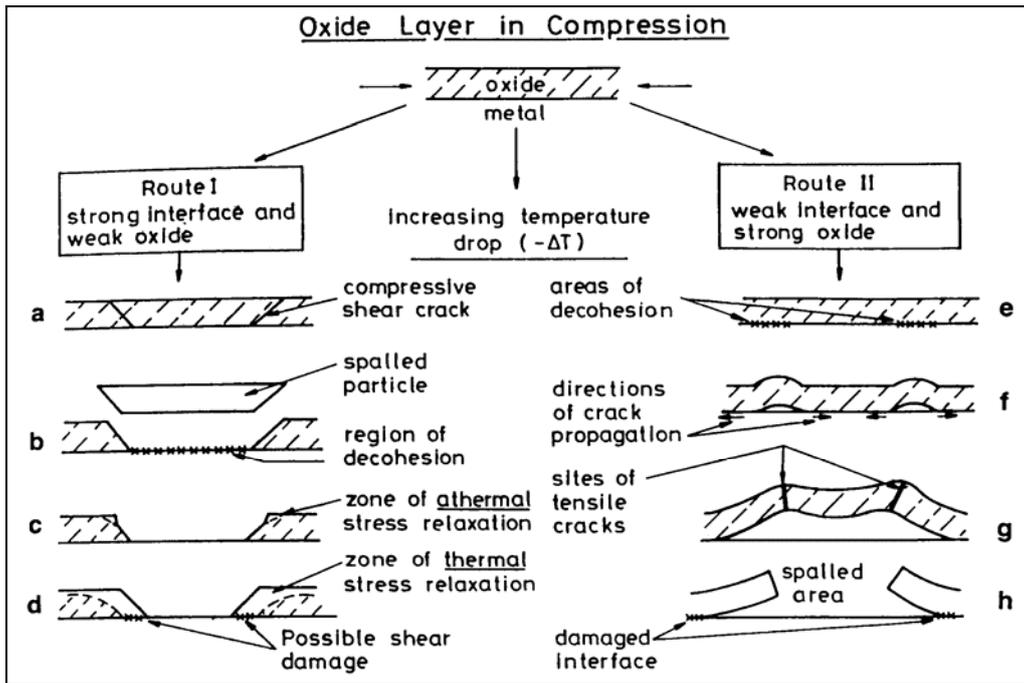


Figure 12 : Rupture et écaillage de la couche d'oxyde causées par les contraintes de compression dans l'oxyde [59].

2.2.2.1. Modèles théoriques de l'écaillage par flambement (Route II de la Figure 12)

Pour des oxydes tels que l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), les déformations sont probablement élastiques à la température d'utilisation des alliages (1000-1200°C). La contrainte critique σ_b nécessaire pour avoir la formation du premier décollement, comme représenté schématiquement sur la route II de la Figure 12, peut être déduite par l'application directe des théories de stabilité élastique [67] par l'équation (12) qui décrit le flambement d'une plaque encastree d'épaisseur ξ recouvrant une zone de décohesion circulaire de rayon R .

$$(12) \sigma_b = \frac{1,22 \cdot E_{ox}}{(1 - \nu_{ox}^2)} \cdot \left(\frac{\xi}{R} \right)^2$$

En considérant que l'unique source de contraintes de compression est la différence entre les coefficients d'expansion thermique, la variation de température critique ΔT_b pour débiter le flambement est :

$$(13) \Delta T_b = \frac{1,22}{\Delta \alpha \cdot (1 - \nu_{ox}^2)} \cdot \left(\frac{\xi}{R} \right)^2$$

Où ν_{ox} est le coefficient de Poisson de l'oxyde. Pour des échantillons plats, les zones de décohesion se développent pendant l'oxydation (par exemple accumulation de lacunes conduisant à des cavités ou ségrégation d'éléments affaiblissant comme le soufre) sans la présence de contrainte de traction à l'interface métal/oxyde. Il faut noter cependant, que, dans

certaines circonstances, l'état de surface du substrat peut permettre le développement de contraintes de traction perpendiculairement à l'interface et donc aider le processus de décohésion [68]. Néanmoins, les calculs montrent que ces contraintes de traction peuvent être beaucoup plus faibles (environ deux fois) que dans les contraintes de compression planes. Donc leur effet sur l'écaillage n'est sans doute pas très significatif [60].

Si dans une zone, l'oxyde est décollé, alors les contraintes locales peuvent satisfaire l'équation (10) et la fissuration avoir lieu.

2.2.2.2. Modèles théoriques de l'écaillage par « wedging » (Route I de la Figure 12)

Une proposition faite en 1948 par U.R. Evans [69] était que l'écaillage d'une partie de la couche d'oxyde se produisant quand l'énergie de traction élastique contenue dans cette partie d'oxyde est égale à l'énergie exigée pour former de nouvelles surfaces de l'interface fondamentale d'oxyde/métal. Donc, si W^* est l'énergie de déformation (élastique) par unité de volume d'oxyde, alors la quantité maximum disponible pour causer la décohésion est $\lambda^2 \xi W^*$, où λ est la distance entre deux fissures de cisaillement. L'écaillage se produit quand l'équation (14) est vérifiée.

$$(14) \lambda^2 \xi W^* = \lambda^2 \gamma_F$$

Où γ_F est l'énergie de rupture par unité de surface. Si la rupture est complètement élastique, alors :

$$(15) \gamma_F = \gamma_o + \gamma_m - \gamma_{om}$$

Où γ_o et γ_m sont les énergies de surface respectivement de l'oxyde et du métal et γ_{om} est l'énergie de l'interface métal/oxyde. Si une partie de l'énergie de déformation contenue dans l'oxyde est absorbée par d'autres mécanismes (énergie acoustique, l'énergie cinétique de la particule écaillée, les déformations plastiques et de fluage de l'oxyde et du métal), alors des termes d'énergie additionnels doivent être ajoutés à l'équation (15) de façon à augmenter γ_F . Ce qui est équivalent à diviser l'énergie de rupture vraie de l'équation (15) par un facteur f qui représente la fraction d'énergie de déformation directement impliqué dans la décohésion [66] comme cela est fait dans l'équation (10).

Le terme de l'énergie élastique de déformation W^* peut être obtenue [66] aisément pour un oxyde soumis à une compression bi axiale (16), si la seule source de contrainte est la différence de contraction (entre l'oxyde et le substrat) pendant le refroidissement depuis la température d'oxydation.

$$(16) W^* = \frac{\sigma_{ox}^2}{E_{ox}} \cdot (1 - \nu_{ox}) = E_{ox} \cdot (1 - \nu_{ox}) \cdot (\Delta T)^2 \cdot (\Delta \alpha)^2$$

L'insertion de l'équation (14) dans l'équation (16) nous donne la variation de température critique ΔT_c pour qu'il y ait écaillage (17).

$$(17) \Delta T_c = \left[\frac{\gamma_F}{\xi \cdot E_{ox} \cdot (\Delta\alpha)^2 \cdot (1 - \nu_{ox})} \right]^{1/2}$$

A partir de ces deux modes d'écaillage (flambement et « wedging »), il nous est possible de tracer pour un couple d'oxyde/substrat donné une carte d'écaillage, nous permettant de savoir quel type d'écaillage se produira en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure 13).

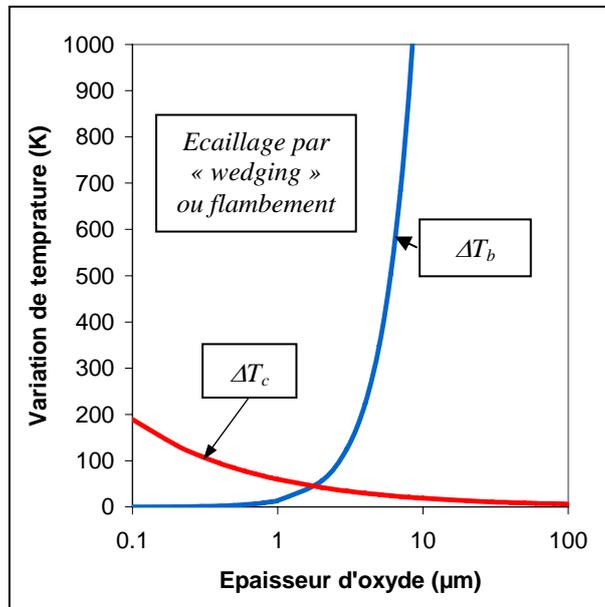


Figure 13 : Carte d'écaillage pour un acier 20Cr/25Ni pour un refroidissement à partir de 900°C (1173K) [59] pour les paramètres voir le Tableau 4.

R	$100\mu m$
γ_F	$6 J \cdot m^{-2}$
$\Delta\alpha$	$9,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
ν_{ox}	$0,3$
E_{ox}	$2,6 \cdot 10^{11} MPa$

Tableau 4 : Paramètres utilisés pour la modélisation de la Figure 13 [59].

La modélisation de l'écaillage et la cinétique d'oxydation permettent de connaître le comportement d'un matériau pendant un refroidissement ou un maintien à haute température. Or, lors d'essais d'oxydation cyclique le comportement du matériau peut évoluer. Plusieurs modèles ont donc été développés afin de simuler des essais d'oxydation cyclique.

2.3. Modélisation des cinétiques d'oxydation cyclique (oxydation et écaillage)

Nous avons vu jusqu'à présent des modèles permettant soit de modéliser la cinétique de croissance de la couche d'oxyde soit de modéliser l'écaillage de l'oxyde lors du refroidissement. Nous allons maintenant nous intéresser aux modèles permettant de modéliser à la fois la cinétique d'oxydation et l'écaillage de la couche d'oxyde en oxydation cyclique. En effet, il existe différents modèles permettant de simuler des essais d'oxydation cyclique. Nous allons présenter les principaux modèles dans l'ordre chronologique d'apparition :

- Smialek 1978 [70] ;
- COSP : Computer Model of Cyclic Oxidation [7] ;
- Modèle p, kp [71-73] ;
- DICOSM : Deterministic Interfacial Cyclic Oxidation Spalling Model [74-76].

2.3.1. « Smialek 1978 » [70]

Les hypothèses faites dans le modèle « Smialek 1978 » [70] ont été par la suite reprises pour développer d'autres modèles tels que le modèle p-kp [71]. Les principales hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- La cinétique de croissance suit une loi parabolique ;
- L'écaillage se produit à l'interface métal/oxyde ;
- La proportion de surface écaillée à chaque cycle est constante ;
- La surface est divisée en segment de même taille pour le calcul statistique.

Les relations permettant d'effectuer les différents calculs sont reportées dans le Tableau 5.

$Ox_n = \sqrt{k_p \cdot \Delta t} \cdot (1 - k_s)^n \cdot \left[\sqrt{n} + k_s \cdot \sum_{i=2}^n (1 - k_s)^{i-1} \cdot \sqrt{n - m + 1} \right]$
$Me_n = f_{Me} \cdot \sqrt{k_p \cdot \Delta t} \cdot k_s \cdot \sum_{i=1}^n \sqrt{i} \cdot (1 + (n - i) \cdot k_s) \cdot (1 - k_s)^{i-1}$
$(\Delta W / A)_n = Ox_n - Me_n$

Tableau 5 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans le Tableau 6.

n	Numéro du cycle
k_p	Coefficient de cinétique parabolique ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$)
Δt	Durée du palier à haute température (s)
k_s	Proportion de surface écaillée à chaque cycle
f_{Me}	Rapport de conversion de la masse de métal en masse d'oxygène ($f_{Me}=1,125$ pour Al_2O_3)
Me_n	Masse d'oxyde perdue par écaillage par unité de surface au cycle n (mg/cm^2)
Ox_n	Masse d'oxygène dans l'oxyde sans écaillage par unité de surface au cycle n (mg/cm^2)
$(\Delta W/A)_n$	Net Mass Change au cycle n (mg/cm^2)

Tableau 6 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle de Smialek [70].

2.3.2. COSP (Computer Model of Cyclic Oxidation) [7]

Ce modèle numérique permet un grand nombre de variantes. Nous allons, dans un premier temps, présenter celles pour la cinétique de croissance de la couche d'oxyde et dans un second temps celles pour l'écaillage.

2.3.2.1. Cinétiques de croissance de la couche d'oxyde

La croissance de la couche d'oxyde est généralement caractérisée par des essais d'oxydation isotherme. La cinétique de croissance de l'oxyde est généralement parabolique (18) pour des oxydes protecteurs car la cinétique est contrôlée par la diffusion. Les modifications dues à la croissance des grains d'oxyde couplée à la diffusion aux joints de grains ou dues à la rapide oxydation transitoire qui se produit avant la formation de l'oxyde protecteur peuvent faire que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde suit une loi en puissance (19) ou logarithmique (20). Les équations (18) à (20) permettent, dans COSP, de décrire la cinétique d'oxydation.

$$(18) (\Delta W/A)^2 = k_p \cdot t$$

$$(19) (\Delta W/A)^m = k \cdot t$$

$$(20) (\Delta W/A) = \ln\left((k \cdot t + c)^{1/m}\right)$$

2.3.2.2. Ecaillage de la couche d'oxyde

La géométrie de la proportion d'oxyde écaillé doit être définie afin de complètement définir l'épaisseur de la couche d'oxyde adhérent et la vitesse de croissance correspondante sur le palier à haute température suivant. Dans un cas, on considère que tout l'écaillage se produit uniformément comme couche externe de l'oxyde (Figure 14 cas A). Ceci s'appliquerait aux oxydes extrêmement adhérents qui restent attachés au substrat, et rompent alors dans la

couche d'oxyde après l'accumulation d'une quantité d'énergie mécanique suffisante. Bien que dans la pratique nous n'observons pas une couche uniforme, cette hypothèse est simplificatrice et donne une approximation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, en moyenne, sur l'ensemble de la surface.

Dans l'autre cas, un grand nombre de segments s'écaillent à l'interface métal/oxyde (Figure 14 cas C). Enfin une situation intermédiaire, (Figure 14 cas B), permet que l'écaillage d'un segment se produise à une certaine profondeur dans la couche d'oxyde R_s .

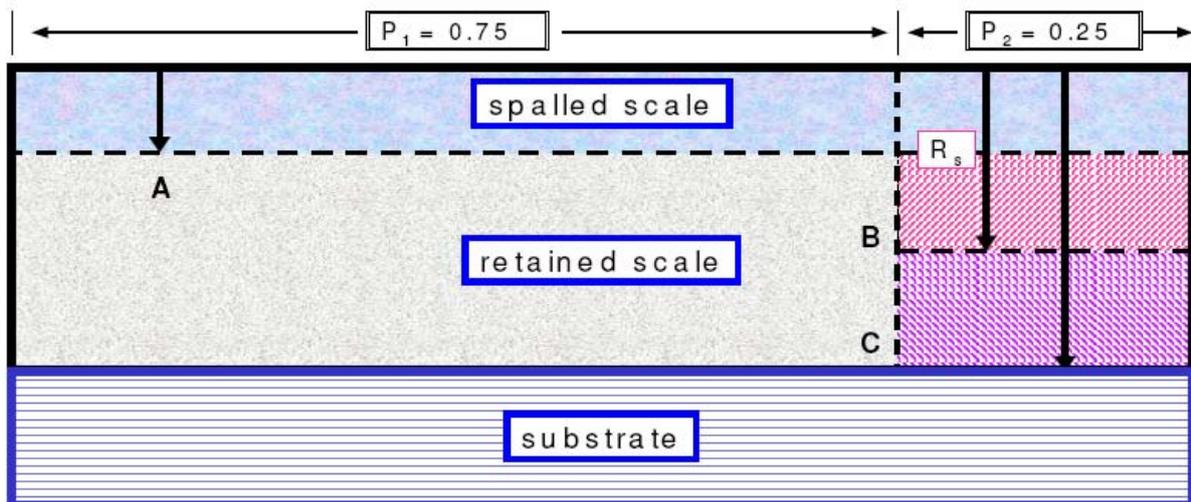


Figure 14 : Schéma d'écaillage pour le modèle COSP. Cas A une couche uniforme, B) fraction de profondeur partielle, R_s , c) segment complet écaillé à l'interface métal oxyde [76].

Le modèle, complexe, ayant plusieurs paramètres peut ajuster beaucoup de courbes expérimentales mais doit être confronté aux mesures expérimentales d'écaillage (lieu, surface, ...). Nous notons qu'une version « windows » a été développée (ref COSP windows).

2.3.3. Modèle p, k_p [71-73]

Dans ce modèle, la croissance de l'oxyde suit une cinétique parabolique pendant des oxydations isothermes à haute température successives (constante k_p). Durant le refroidissement l'oxyde s'écaille partiellement (Figure 15). L'écaillage est caractérisé à travers une approche probabiliste. Ce modèle est similaire à celui proposé par Smialek [70] (voir le paragraphe suivant) à la seule différence, que dans le modèle $p-k_p$, la fraction d'oxyde écaillée p ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les principales caractéristiques du modèle sont les suivantes :

- C'est une approche statistique analytique ;
- La croissance de l'oxyde suit une cinétique parabolique, la vitesse de croissance dépend de l'épaisseur locale de l'oxyde ;
- L'écaillage de l'oxyde se produit toujours à l'interface métal/oxyde ;
- L'oxydation transitoire est négligée : l'oxydation pendant la chauffe et le refroidissement est supposée négligeable comparée à celle qui a lieu durant le palier à haute température ;
- La probabilité d'écaillage p ne varie pas avec le temps ou l'espace ;
- L'écaillage se produit à la fin de chaque cycle, pendant le refroidissement.

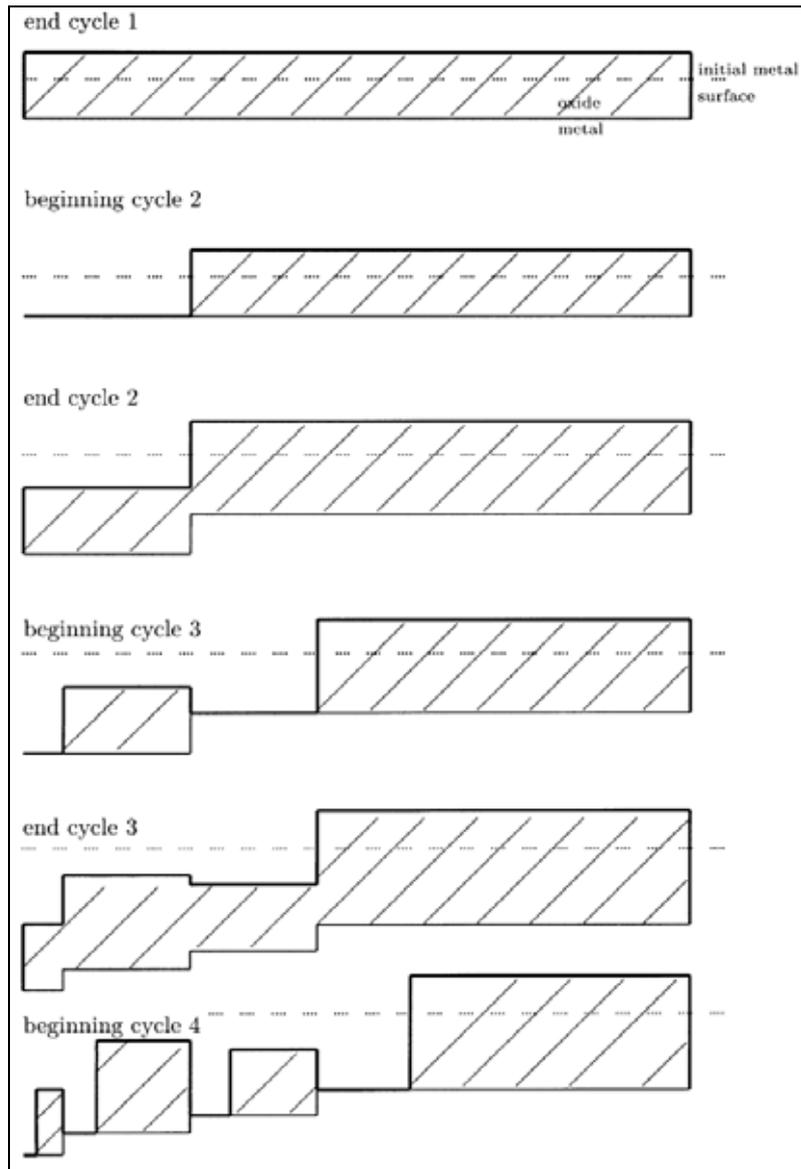


Figure 15 : Schéma d'oxydation successive d'écrit par le modèle avec $p=0.25$. La section écaillée est choisie arbitrairement à gauche sur le schéma. La consommation du métal est mise en évidence par la ligne brisée. L'écaillage se produit lors du refroidissement, entre la fin du cycle n et le début du cycle $n+1$ [71].

Les relations permettant d'effectuer les différents calculs sont reportées dans le Tableau 7.

$\text{Si } p = 0 \quad \Delta M_n = A \cdot (\sqrt{n} - \sqrt{(n-1)})$
$\text{Si } p > 0 \quad \Delta M_n = A \cdot p \cdot \sum_{k=1}^n (1-p)^{k-1} \cdot [\sqrt{k} - \sqrt{(k-1)}]$
$A = \sqrt{k_p \cdot \Delta t}$
$Ox_n^{ad} = (1-p) \cdot \left(Ox_{n-1}^{ad} + \frac{102}{48} \cdot \Delta M_n \right)$
$NMC_n = NMC_{n-1} + \left(1-p \cdot \frac{102}{48} \right) \Delta M_n - p \cdot Ox_{n-1}^{ad}$
$GMG_n = GMG_{n-1} + \Delta M_n$

Tableau 7 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans Tableau 8, le rapport 102/48 correspondant au rapport stœchiométrique de l'alumine.

n	Numéro du cycle
k_p	Coefficient de cinétique parabolique ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$)
Δt	Durée du palier à haute température (s)
p	Probabilité d'écaillage
ΔM_n	Gain de masse par absorption d'oxygène au cycle n (mg/cm^2)
Ox_n^{ad}	Oxyde adhérent au cycle n (mg/cm^2)
NMC_n	Net Mass Change au cycle n (mg/cm^2)
GMG_n	Growth Mass Gain (mg/cm^2)

Tableau 8 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle p-kp.

Ce modèle a permis aux auteurs de proposer pour la première fois une carte de performance d'oxydation cyclique [71, 72] qui a ensuite été reprise par Smialek [74-76] dans le modèle suivant.

2.3.4. DICOSM [74-76]

L'hypothèse de base du modèle DICOSM est que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est parabolique. L'écaillage se produit sur une fraction de surface, F_A à chaque cycle et il a lieu à l'interface métal/oxyde. Le segment d'aire qui s'écaille est toujours celui où **l'oxyde est le plus épais**. La surface peut être envisagée ainsi : divisée en n_0 segments avec $n_0 = 1/F_A$ dont un s'écaille à chaque cycle. Les Figure 16 et Figure 17 sont des représentations schématiques du processus d'écaillage [74, 77, 78].

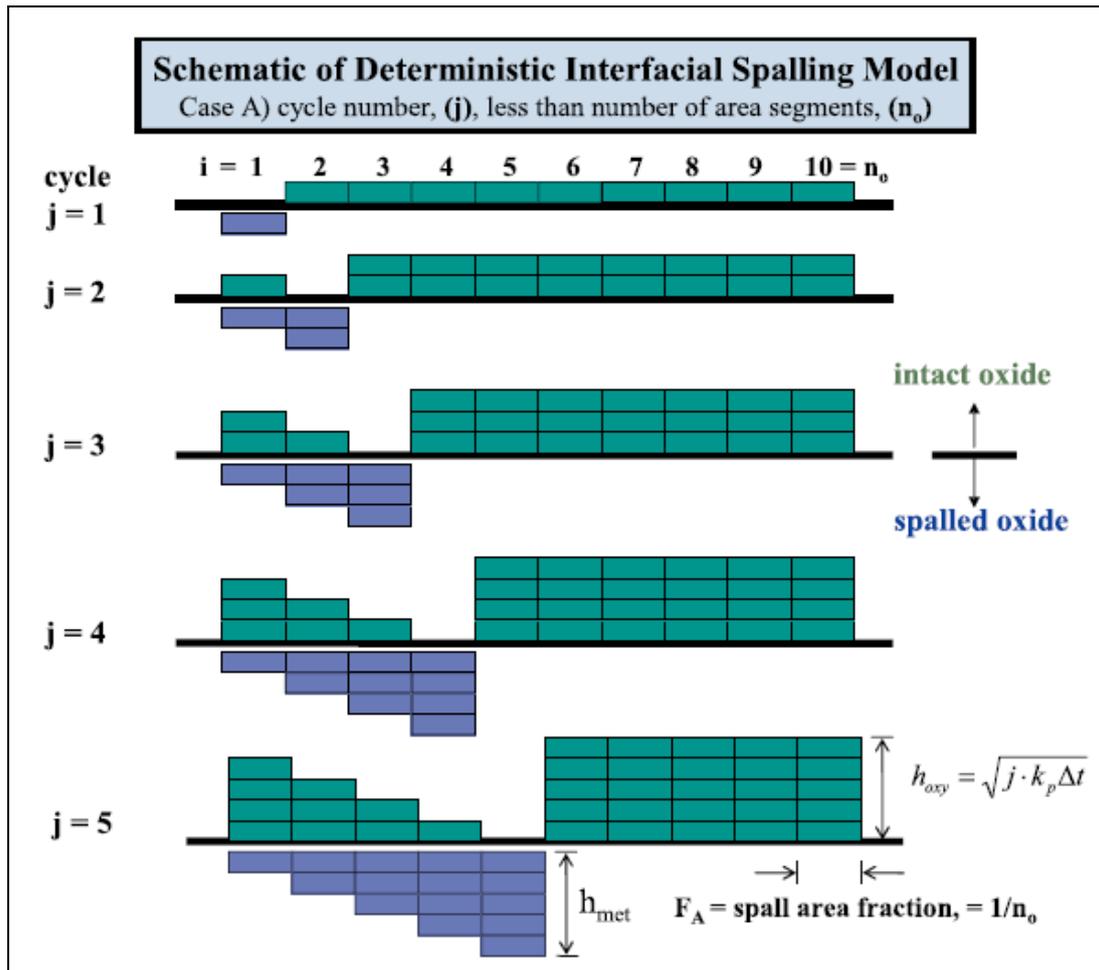


Figure 16 : Schémas pour le développement séquentiel initial du modèle DICOSM ($j < n_0$, cas A) de 10 (n_0) segments effectifs d'oxyde (adhérent au dessus de la ligne, écaillé en dessous). L'unité de hauteur se rapporte à la croissance d'oxyde pendant un cycle Δt ; et la fraction d'aire constante F_A écaillée à chaque cycle [75].

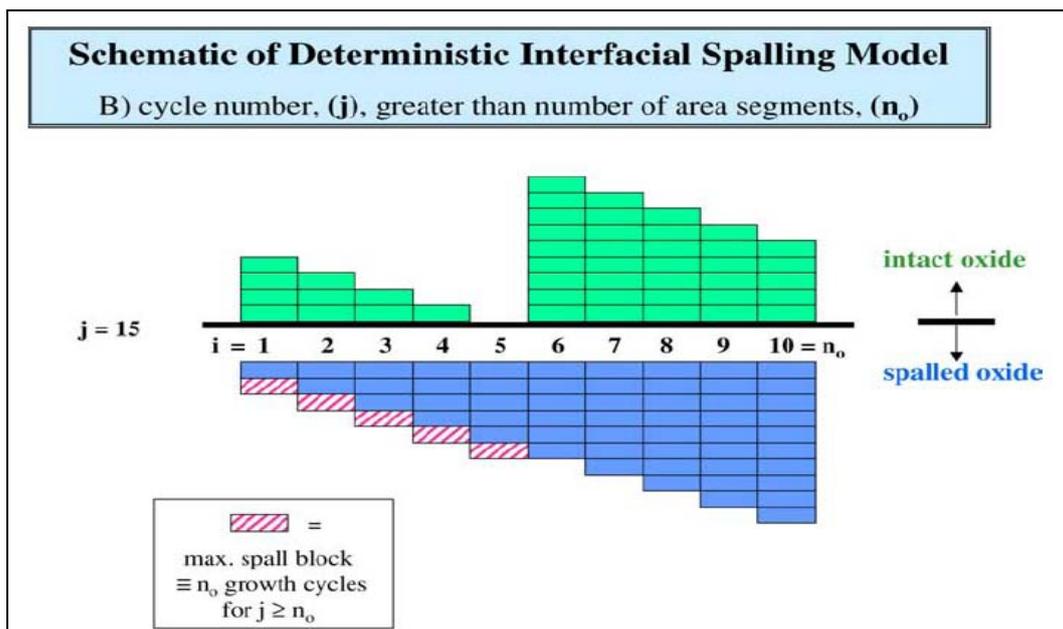


Figure 17 : Schémas après $j > n_0$ cycles, chaque segment s'étant écaillé une fois (cas B), réalisant un état d'équilibre pour la masse d'oxyde écaillée égale à n_0 (ici 10) intervalles d'oxydation [75].

Les relations permettant de déterminer le gain de masse (oxygène) et la perte de masse ne sont pas les mêmes dans les deux cas de figures et sont reportées dans le Tableau 9.

Cas A	Cas B
Masse totale d'oxygène consommé pour former l'oxyde	
$\sum W_{oxy,A} = F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left[2 \sum_{i=1}^j \sqrt{i} + (n_0 - j - 1) \sqrt{j} \right]$	$\sum W_{oxy,B} = F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left[2 \sum_{i=1}^{n_0} \sqrt{i} + (j - n_0 - 1) \sqrt{n_0} \right]$
Masse d'oxyde adhérant avant écaillage	
$W'_{r,A} = S_c F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left[\sum_{i=1}^j \sqrt{i} + (n_0 - j) \sqrt{j} \right]$	$W'_{r,B} = S_c F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left(\sum_{i=1}^{n_0} \sqrt{i} \right)$
Masse d'oxyde adhérant après écaillage	
$W_{r,A} = S_c F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left[\sum_{i=1}^j \sqrt{i} + (n_0 - j - 1) \sqrt{j} \right]$	$W_{r,B} = S_c F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left(\sum_{i=1}^{n-1} \sqrt{i} \right)$
Masse totale d'oxyde écaillé	
$\sum W_{s,A} = S_c F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left(\sum_{i=1}^j \sqrt{i} \right)$	$\sum W_{s,B} = S_c F_A \sqrt{k_p \Delta t} \left[\sum_{i=1}^{n_0} \sqrt{i} + (j - n_0) \sqrt{n_0} \right]$
Fraction de masse d'oxyde écaillé à chaque cycle	
$F_{s,A} = \frac{\sqrt{j}}{\sum_{i=1}^j \sqrt{i} + (n_0 - j) \sqrt{j}}$	$F_{s,B} = \frac{\sqrt{n_0}}{\sum_{i=1}^{n_0} \sqrt{i}}$

Tableau 9 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans Tableau 10 (les valeurs des masses sont exprimée par unité de surface).

i	Numéro du segment
j	Nombre de cycles d'oxydation
n_0	Nombre de segments effectifs
F_A	Fraction de surface écaillée constante ($1/n_0$)
k_p	Cinétique de croissance d'oxyde parabolique ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{h}$)
Δt	Durée du palier à haute température (h)
S_c	Constante stœchiométrique, fraction de masse d'oxyde/masse d'oxygène dans l'oxyde
W_r	Masse d'oxyde après refroidissement (mg/cm^2)
W'_r	Masse d'oxyde avant refroidissement (mg/cm^2)
$\sum W_{oxy}$	Quantité cumulée d'oxygène consommé (mg/cm^2)
$\sum W_s$	Quantité cumulée d'oxyde écaillé (mg/cm^2)
F_s	Fraction de masse d'oxyde écaillé

Tableau 10 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle DICOSM.

Donc en jouant sur les paramètres k_p et F_A , le modèle permet de simuler différents types de courbes de variation de masse.

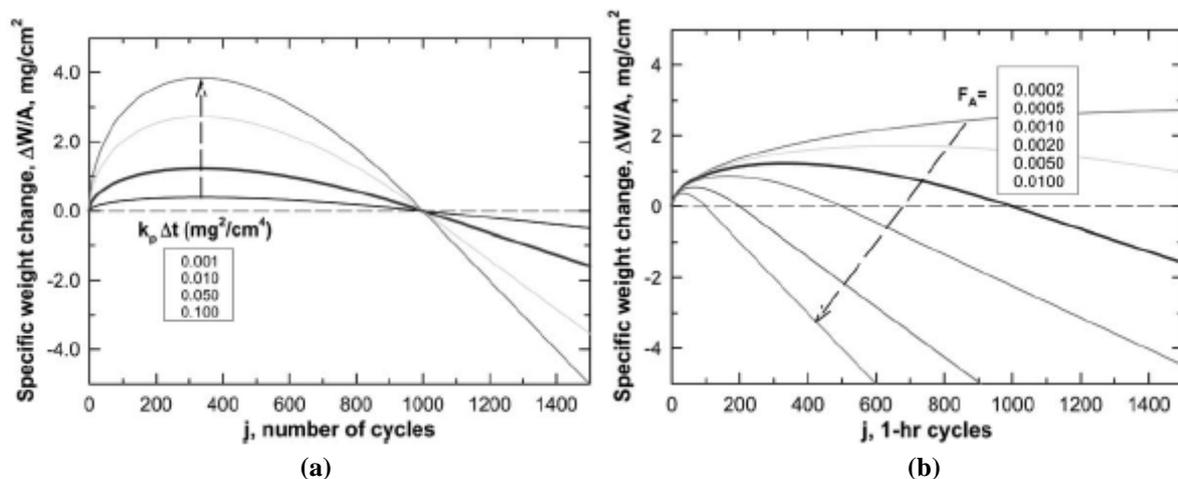


Figure 18 : Effet sur la courbe de variation de masse (a) du terme de prise de masse pour différentes valeurs du couple ($k_p, \Delta t$) avec $k_p \Delta t = 0,01 \text{mg}^2/\text{cm}^4$, $S_c = 2$ et $F_A = 0,001$ et (b) de la fraction de surface F_A écaillée à chaque cycle avec $S_c = 2$, $k_p = 0,01 \text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{h}$ et $\Delta t = 1 \text{h}$ [74].

Notons que ce modèle possède une solution analytique polynomiale (en deux parties) qui a permis à Smialek de proposer une normalisation de la courbe d'oxydation cyclique [70].

Tous les modèles présentés jusqu'ici sont des modèles unidimensionnels et où il n'est pas possible de prendre en compte l'influence des voisins. Durant sa thèse, G. Strehl [79] a développé un modèle 2D qui prend en compte l'influence des voisins sur l'écaillage d'une cellule.

2.3.5. Modèle de G. Strehl [79]

Pour ce modèle la surface est divisée en cellules hexagonales. Avec ce type de représentation il est possible de prendre en compte l'influence des voisins en affectant un poids aux cellules voisines, en fonction de leur éloignement, au moment de déterminer la probabilité d'écaillage de la cellule (Figure 19). Les calculs sont réalisés indépendamment sur chacune d'elles.

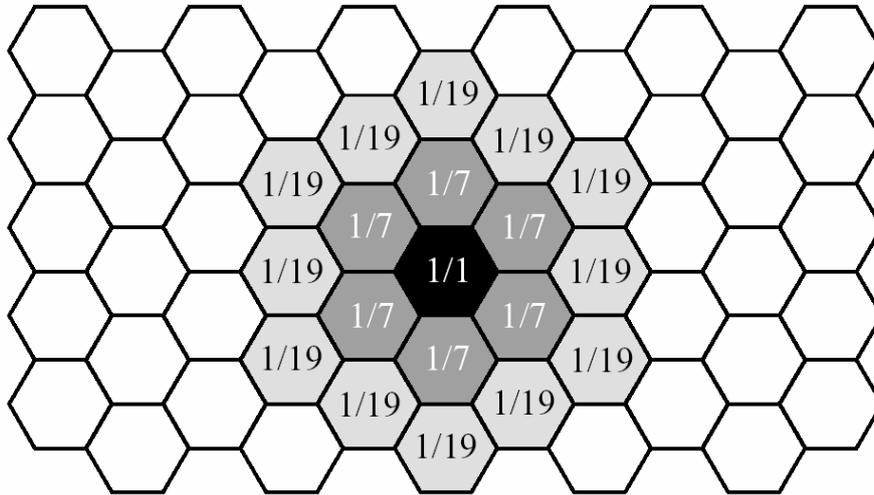


Figure 19 : Prise en compte des voisins sur la probabilité d'écaillage.

Dans son modèle Strehl introduit une épaisseur critique (g^*) en dessous de laquelle l'oxyde s'écaille très peu et au dessus de laquelle la probabilité d'écaillage atteint rapidement la valeur 1 (Figure 20) à partir de l'équation (21).

$$(21) P(g_i) = \frac{1}{2} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{g_i - g^*}{\sqrt{2} \cdot \Delta g^*} \right) + 1 \right]$$

Où g_i représente l'épaisseur de la couche d'oxyde après i cycles d'oxydation, g^* représente l'épaisseur d'oxyde tel que la probabilité d'écaillage est de 50% et que Δg^* représente une épaisseur d'oxyde qui donne la pente de la fonction erf et $P(g_i)$ est la probabilité d'écaillage pour une épaisseur d'oxyde g_i .

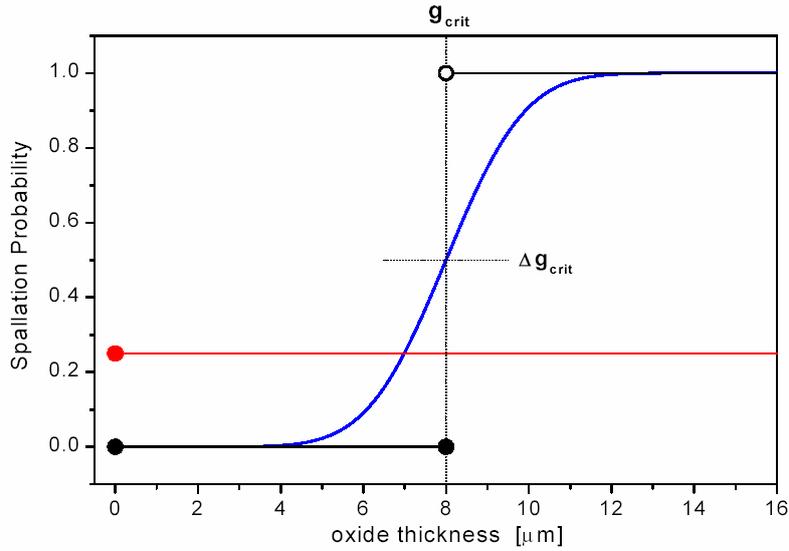


Figure 20 : Exemple de courbe de probabilité d'écaillage.

Les relations pour les calculs de variation de masse sont reportées dans le Tableau 11

$\varphi_0^0 = 1, \varphi_i^0 = 0 \text{ pour } i \neq 0$
$\varphi_i^k = \varphi_{i-1}^{k-1} \cdot (1 - P(g_i)) \text{ pour } i > 0$
$I = \sum_{i=0}^{\infty} \varphi_i^k$
$g_i = g(i \cdot t_{cycles}) \text{ avec } g(t) = s \cdot \sqrt{k_p \cdot t}$
$\frac{\Delta m^{gross}}{A}(k) = \frac{\Delta m^{gross}}{A}(k-1) + \frac{I}{s} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \varphi_i^{k-1} \cdot (g_{i+1} - g_i)$
$\frac{\Delta m^{spall}}{A}(k) = \frac{\Delta m^{spall}}{A}(k-1) + \frac{r}{s} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \varphi_i^{k-1} \cdot g_{i+1} \cdot P(g_{i+1})$
$\frac{\Delta m^{net}}{A}(k) = \frac{\Delta m^{gross}}{A}(k) - \frac{\Delta m^{spall}}{A}(k)$

Tableau 11 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans Tableau 12.

i	Nombre de cycles d'oxydation
k	Numéro du cycle
s	Facteur de conversion entre la variation de masse et l'épaisseur d'oxyde $s = 0,5337 \mu\text{m}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$ pour Al_2O_3
r	Relations entre la masse de l'oxygène dans l'oxyde et la masse de l'oxyde $r = 2,124$ pour Al_2O_3
k_p	Constante d'oxydation parabolique ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$)
t	Temps (s)
t_{cycle}	Durée du palier à haute température (s)
A	Surface totale de l'échantillon (m^2)
g_i	Epaisseur de l'oxyde après le i -ème cycle d'oxydation (μm)
g^*	Epaisseur critique (μm)
Δg^*	Epaisseur d'oxyde donnant la pente de la fonction erf
φ_i^k	Fonction de distribution de l'épaisseur de la couche d'oxyde
m^{gross}	Masse totale de l'échantillon y compris celle de l'oxyde écaillé (g)
m^{net}	Masse de l'échantillon (g)
m^{spall}	Masse d'oxyde écaillé (g)
Δm	Variation de masse, différence entre avant et après oxydation de l'échantillon (g)
F_s	Fraction de masse d'oxyde écaillé

Tableau 12 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle de G. Strehl.

Ce modèle permet de prendre en compte l'influence des voisins mais n'a pas été confronté aux résultats expérimentaux.

3. Bilan

Nous avons vu tout au cours de ce chapitre qu'il est nécessaire de pouvoir caractériser la cinétique d'oxydation et l'écaillage d'un matériau pour prédire la durée de vie des pièces mécaniques telles que les aubes de turbine à gaz. Pour cela des essais d'oxydation cyclique et isotherme sont réalisés, et il est nécessaire d'avoir des outils numériques pour pouvoir comparer les performances des différents matériaux. Il existe plusieurs types de modèles permettant de simuler l'oxydation et/ou l'écaillage d'un alliage.

Lors des essais isothermes, il est intéressant de pouvoir déterminer la cinétique de croissance de la couche d'oxyde avec des modèles simples d'oxydation [47]. Il peut être également intéressant de savoir si l'oxyde va s'écailler lors du refroidissement, et comment, suivant qu'il est soumis à des contraintes de traction ou de compression [59, 80]. Mais l'inconvénient de ces modèles, c'est qu'ils ne peuvent pas être utilisés pour modéliser des essais d'oxydation

cyclique. C'est pour cela que des modèles d'oxydation cyclique qui prennent à la fois en compte l'oxydation et l'écaillage, ont été développés. La modélisation de l'écaillage n'est pas réalisée de la même façon pour tous les modèles : la répartition de l'écaillage peut être statistique [7, 70, 71, 74], ou par une fonction plus complexe [79], prenant en compte l'influence des voisins [79], ou non, et enfin l'écaillage peut se produire à l'interface métal/oxyde, ou non [81]. De même, il existe plusieurs méthodes pour modéliser la cinétique d'oxydation mais dans la majorité des modèles la cinétique de croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique. Ces modèles peuvent ainsi nous permettre de prédire la durée de vie d'une pièce mécanique soumise à un chargement thermique cyclique.

La validation d'un modèle passe par la connaissance expérimentale à chaque cycle de la masse d'oxyde formée et de son écaillage (localisation, statistique). Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons participé au développement d'un nouvel appareil de thermogravimétrie qui permet d'oxyder des échantillons dans des conditions proches de celles d'utilisation, mais aussi de mesurer ces paramètres. Nous nous sommes également intéressés à l'oxydation cyclique de deux barreaux de monocristaux de NiPtAl afin d'obtenir des données expérimentales qui seront par la suite utilisées pour les comparer aux résultats des simulations numériques d'oxydation cyclique obtenus avec les modèles développés au cours de cette étude.

Chapitre 2 : Matériaux et moyens expérimentaux

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Les essais d'oxydation employés seront explicités, ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser l'écaillage, les morphologies et l'identification des oxydes formés.

1. Matériaux : NiPtAl monocristallin

1.1. Intérêt

Le NiPtAl (β -NiAl modifié Pt) est un matériau utilisé comme revêtement ou sous-couche pour barrière thermique sur les aubes de turbines à gaz.

L'intérêt de choisir des échantillons monocristallins est de contrôler un certain nombre de facteurs (composition bien définie, présence d'impuretés comme le soufre) qui peuvent intervenir dans les mécanismes de croissance de la couche d'alumine. L'utilisation d'un système modèle simple (matériau massif, homogène et monocristallin) permet également de s'affranchir des phénomènes complexes d'interdiffusion qui se produisent dans les systèmes réels entre le superalliage et la sous-couche β -NiAl.

1.2. Dimensions et compositions

Différents barreaux monocristallins de $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{50}\text{Pt}_{10}$ de 8mm de diamètre ont été élaborés et découpés à l'ONERA. Les faces des échantillons sont orientés suivant la direction [001] [82] (Figure 21). Au cours de leur élaboration certains barreaux ont été enrichis en soufre. La composition des deux barreaux étudiés est reportée dans le Tableau 13. Les échantillons cylindriques à haute teneur en soufre ont une épaisseur de 2mm et les échantillons à faible teneur en soufre une épaisseur de 1mm.

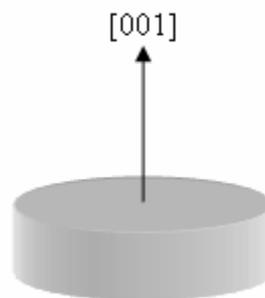


Figure 21 : Orientation des faces des échantillons.

% _{at.}	Ni ⁽¹⁾	Pt ⁽¹⁾	Al ⁽¹⁾	S ⁽²⁾
Haute teneur en S	38,66	8,00	53,18	0,016
Faible teneur en S	38,53	8,04	53,20	0,21 ppm

Tableau 13 : Composition des échantillons de NiPtAl (1) par analyse EDX, (2) par analyse GDMS.

1.3. Polissage

Les surfaces des échantillons sont polies mécaniquement jusqu'au $\frac{1}{4}$ μm . La surface devient polie « miroir ». Ces opérations sont suivies d'une phase de nettoyage aux ultrasons dans un bain d'acétone, puis d'alcool avant séchage.

2. Moyens expérimentaux

2.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Au cours de cette étude un appareil de marque JEOL 6400 a été très largement utilisé pour la caractérisation de la morphologie des couches d'oxyde formées et pour suivre l'évolution de la proportion de surface écaillée.

2.1.1. Morphologie de surface

La surface des échantillons oxydés est observée au microscope électronique à balayage, en mode électrons secondaires et mode électrons rétrodiffusés.

2.1.2. Évolution de la proportion de surface écaillée

Les modèles d'oxydation cyclique nécessitent pour être validés par des résultats expérimentaux, la connaissance de la proportion de surface écaillée à chaque cycle. Une méthode de mesure de cette grandeur a été mise au point et appliquée systématiquement. Elle est décrite ci-dessous.

Les échantillons sont observés en mode électrons rétrodiffusés. Pour toutes nos images, la tension d'accélération est de 15kV, le courant de sonde de 2nA et la distance de travail de 15 mm. Les échantillons sont observés à un faible grossissement mais cependant suffisant pour distinguer nettement toutes les zones écaillées. De cette façon, la surface de l'échantillon est couverte en quatre images (Figure 22-a cadre A à D), une cinquième est réalisée au centre de l'échantillon (Figure 22-a cadre E) afin d'étudier les effets de bords de l'échantillon sur la proportion de surface écaillée. Les observations en mode rétrodiffusé permettent de mettre en évidence une différence de composition chimique sur l'ensemble de la surface observée. En effet, plus un élément est lourd plus le signal renvoyé est important, et la densité de NiPtAl (280,75 g/mol) étant beaucoup plus importante que celle de l'alumine (101,96 g/mol), l'oxyde va apparaître plus sombre que le métal mis à nu. Le réglage de la luminosité est effectué afin que le signal correspondant au NiPtAl mis à nu soit blanc. Dans l'oxyde, nous pouvons alors distinguer différents niveaux de gris qui correspondent à différentes épaisseurs de la couche d'oxyde (Figure 22-b). Selon l'épaisseur d'oxyde, la poire d'interaction pénétrera plus ou moins dans le substrat. Il en résulte divers niveaux de gris correspondant à diverses épaisseurs de la couche d'oxyde.

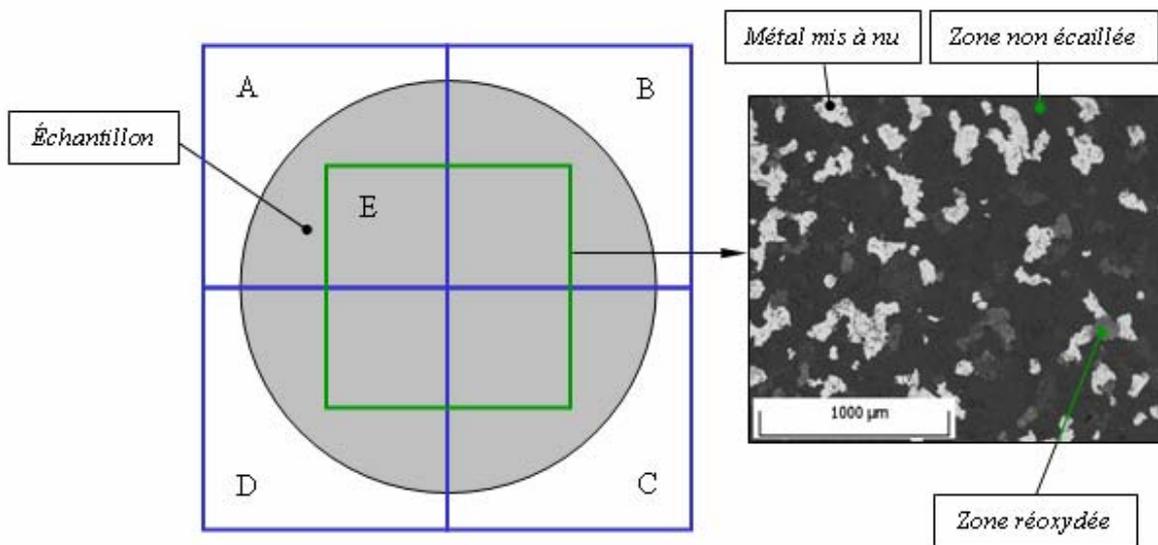


Figure 22 : (a) Zone d'observation de la surface de l'échantillon pour la quantification de l'écaillage (quatre quarts (A, B, C et D) pour couvrir l'ensemble de la surface et une de même taille au centre), (b) image MEB en électrons rétrodiffusés mettant en évidence les différences entre le métal mis à nu, les zones réoxydées et oxydées.

2.2. Technique d'analyse d'images

Le logiciel d'analyse d'images Scion Image [83] a été utilisé afin de quantifier la proportion de surface écaillée des échantillons de NiPtAl monocristallin. Une méthode a été mise au point afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à différents stades de l'essai d'oxydation cyclique, autant sur la détermination des contours de la zone à étudier, que sur le seuillage et autres opérations appliquées sur l'image binaire (cf. Annexe 1 pour le détail).

A partir d'une image provenant de microscopie électronique à balayage en électron rétrodiffusés (voir paragraphe 2.1.2), nous avons déterminé le contour de la zone à étudier de façon à ne pas prendre en compte le bord de l'échantillon. Les images MEB obtenues sont des images en noir et blanc avec 256 niveaux de gris (le niveau de gris 255 étant le noir et 0 le blanc). Le logiciel Scion Image permet d'obtenir l'histogramme de la répartition des niveaux de gris (Figure 23-a) que nous allons pouvoir utiliser pour l'opération de seuillage. Cette opération consiste à choisir une valeur seuil (voir l'influence du choix de la valeur seuil en Annexe 1) en dessous de laquelle la couleur du pixel est noire et est blanche quand la valeur du niveau de gris est supérieure à la valeur seuil. Sur l'histogramme des niveaux de gris de l'image en 256 niveaux de gris se trouve un minimum qui sépare les zones claires, qui représentent les zones où le métal est à nu, et les zones sombres, qui représentent les zones où le métal est oxydé. Une fois la valeur seuil choisie (Figure 23-b), nous allons pouvoir transformer définitivement l'image en 256 niveaux de gris en une image binaire noire et blanche (Figure 23-c).

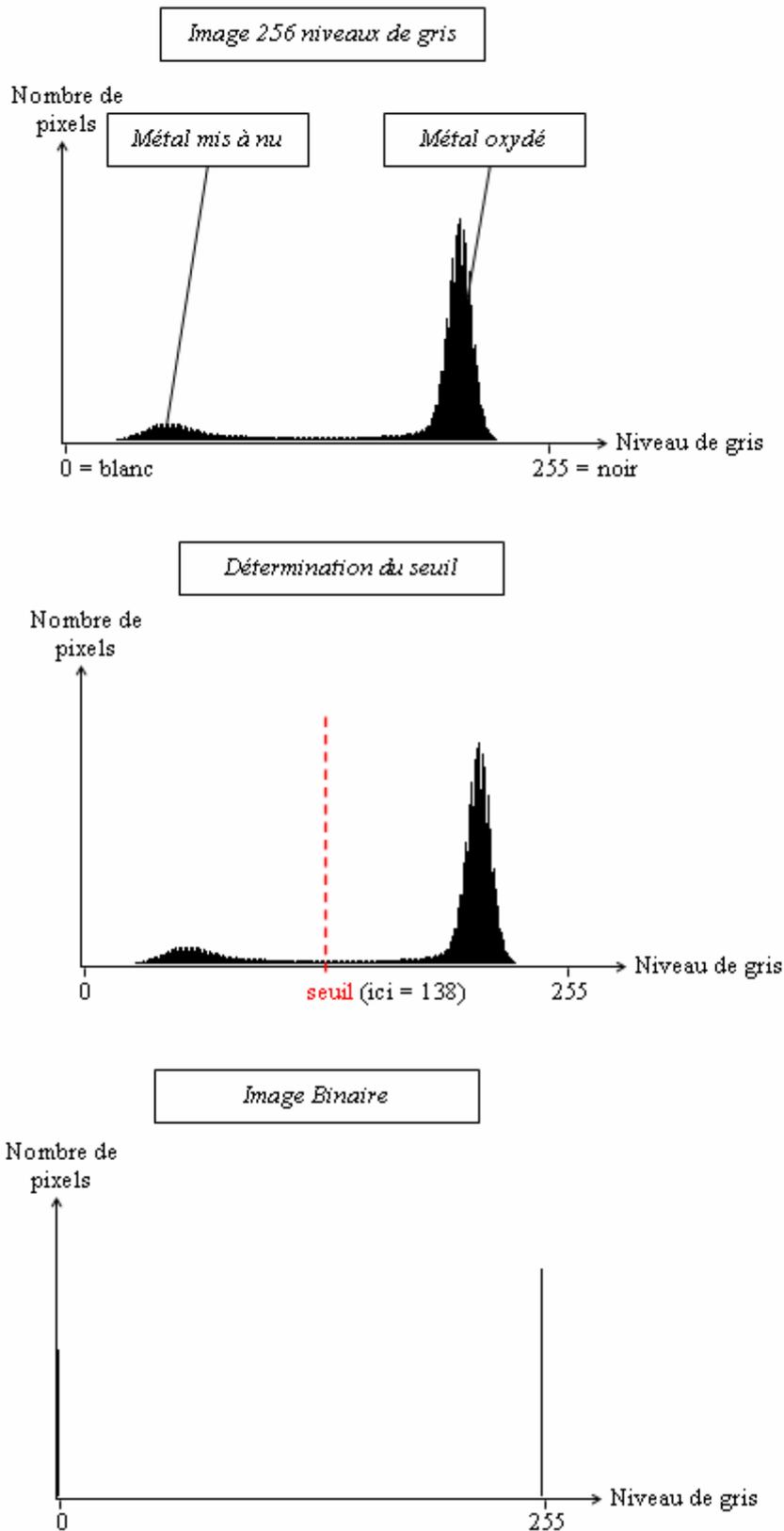


Figure 23 : Exemple de transformation d'une image en 256 niveaux de gris en une image binaire : effet sur l'histogramme des niveaux de gris.

Nous obtenons ainsi une image sur laquelle les zones où le métal a été mis à nu lors du dernier cycle sont mises en évidence. Il est parfois possible qu'il reste un pixel isolé dans une zone écaillée. Une opération d'ouverture (voir Annexe 1) est systématiquement appliquée afin de supprimer ces pixels « résiduels ». La Figure 24 montre la transformation d'une image en 256 niveaux de gris (Figure 24-a) en une image binaire avec l'opération d'ouverture effectuée (Figure 24-b).

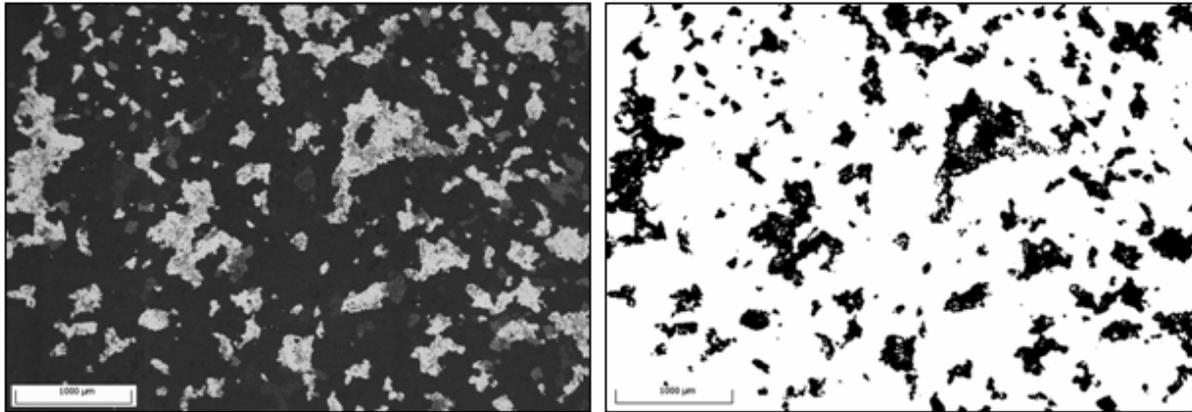


Figure 24 : Exemple de transformation d'une image MEB (256 niveaux de gris) (a) en image binaire inversée (b) : effet sur l'image.

Une fois l'image binaire obtenue, il faut vérifier que seules les zones où le métal est à nu sont prises en compte et qu'il n'y a pas de zone qui commence à se réoxyder. Pour faciliter la comparaison entre l'image MEB et l'image binaire les couleurs de cette dernière ont été inversées (Figure 25-b). La Figure 25 illustre cette vérification : (1) la zone est réoxydée depuis plusieurs cycles et l'épaisseur de la couche d'oxyde est suffisamment importante pour ne pas risquer d'être prise en compte comme zone écaillée (le niveau de gris est faible), par contre la zone (2) est réoxydée depuis le dernier cycle uniquement donc l'épaisseur de la couche d'oxyde est faible, et le niveau de gris est donc élevé. Sur la Figure 25 nous pouvons constater que la valeur seuil choisie tient compte de cette épaisseur « minimum » et que la zone est considérée comme oxydée et non « fraîchement » écaillée.

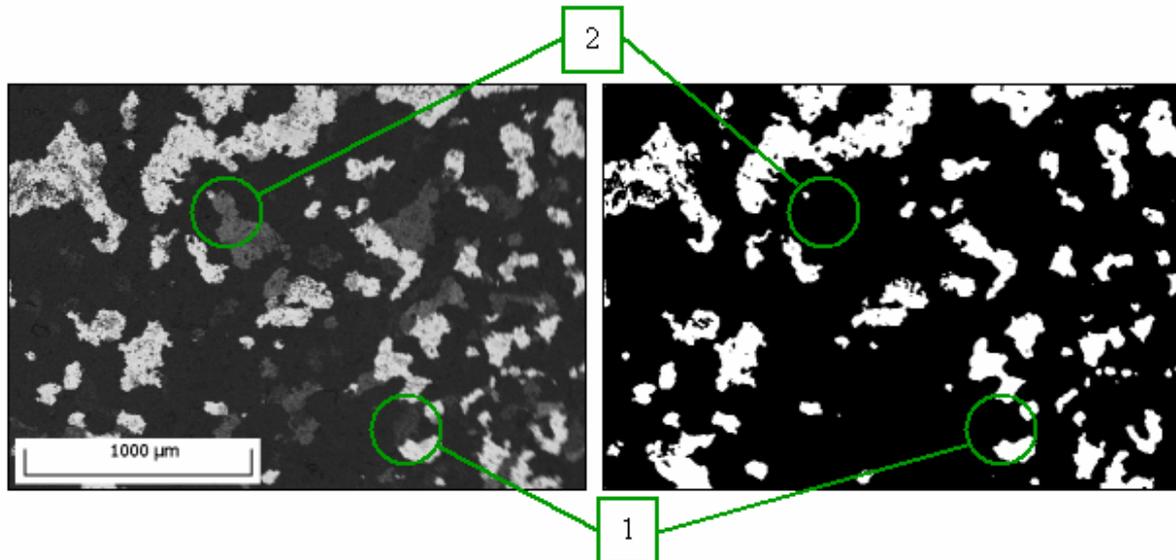


Figure 25 : Vérification de la valeur seuil choisie de façon à ne pas prendre en compte : (1) zone réoxydée depuis plusieurs cycles, (2) zone réoxydée depuis un cycle uniquement

Le logiciel Scion Image permet d'accéder à la valeur moyenne de la couleur des pixels d'une image (i) sur une image binaire les pixels sont soit à 0 (surface où le métal est mis à nu), soit à 255 (surface où le métal est oxydé). Donc nous pouvons en déduire le pourcentage de surface écaillée à l'aide de la formule (22).

$$(22) \quad \% \text{ _ surface _ écaillée } = \frac{i}{255} \times 100$$

2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases cristallines présentes. Le diffractomètre utilisé est un SEIFERT 3000TT, la longueur d'onde de travail est celle d'une anticathode en cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,54056\text{\AA}$, $K_{\alpha 2} = 1,54439\text{\AA}$, filtre k_{β}). Les mesures sont effectuées en mode rasant, le faisceau incident arrive sur l'échantillon avec un angle $\theta = 4^\circ$. L'angle ω du détecteur varie de 10 à 50° , par pas de $0,05^\circ$, avec un temps de comptage de 4s à chaque pas. L'indexation des diffractogrammes est effectuée grâce aux fichiers JCPDS disponibles ou en utilisant le logiciel « CaRine Crystallography » [84]. Le Tableau 14 répertorie les fichiers JCPDS que nous avons plus particulièrement utilisés.

Phase recherchée	Fichiers JCPDS
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10-173
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	10-517
NiAl_2O_4	10-339
NiO	4-835

Tableau 14: Fichiers JCPDS utilisé pour l'identification de phase.

2.4. Moyens d'oxydation

Pour effectuer les essais d'oxydation cyclique deux moyens étaient à notre disposition :

- Un banc d'oxydation cyclique où la masse est mesurée de façon discontinue par une balance de type SARTORIUS GENIUS™ de précision $\pm 10 \mu\text{g}$;
- Deux thermobalances SETARAM TAG24S permettant de mesurer en continu la variation de masse d'un échantillon avec une précision de $1\mu\text{g}$;
- Appareil de thermogravimétrie cyclique présenté au Chapitre 3.

2.4.1. Banc d'oxydation cyclique

Nous avons réalisé des essais d'oxydation à cycle court [21] à l'aide d'un banc d'oxydation cyclique, schématisé en Figure 26. Ce dispositif permet de réaliser des essais jusqu'à 1400°C , sous atmosphère contrôlée pendant toute la durée d'un cycle. Les échantillons sont maintenus sur un porte-échantillon par des crochets en Pt/Rh (Figure 27). Ils sont insérés automatiquement dans le four par un automate programmé par ordinateur. Le porte-échantillon permet d'oxyder six échantillons en même temps. La vitesse de chauffe est d'environ $4^\circ\text{C}/\text{s}$ (calculée selon les instructions COTEST [21]). Le palier à haute température (échantillons dans le four) est de 1h, puis les échantillons sont retirés automatiquement du four et le maintien dans la zone froide (échantillons hors du four) est de 15 minutes (Figure 28). Les essais ont été réalisés sous flux d'air synthétique. Les échantillons sont périodiquement retirés du banc afin d'être pesés, analysés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Puis ils sont replacés sur le porte échantillons. Les essais d'oxydation cyclique sur ce dispositif sont constitués de 1800 cycles à 1150°C .

La température est contrôlée par un thermocouple S placé en bout du porte échantillons (Figure 27). Une cartographie du four a été réalisée afin de connaître la température de consigne à appliquer pour que la température des échantillons soit de $1150^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$. L'ensemble des points relevés est reporté sur la Figure 29.

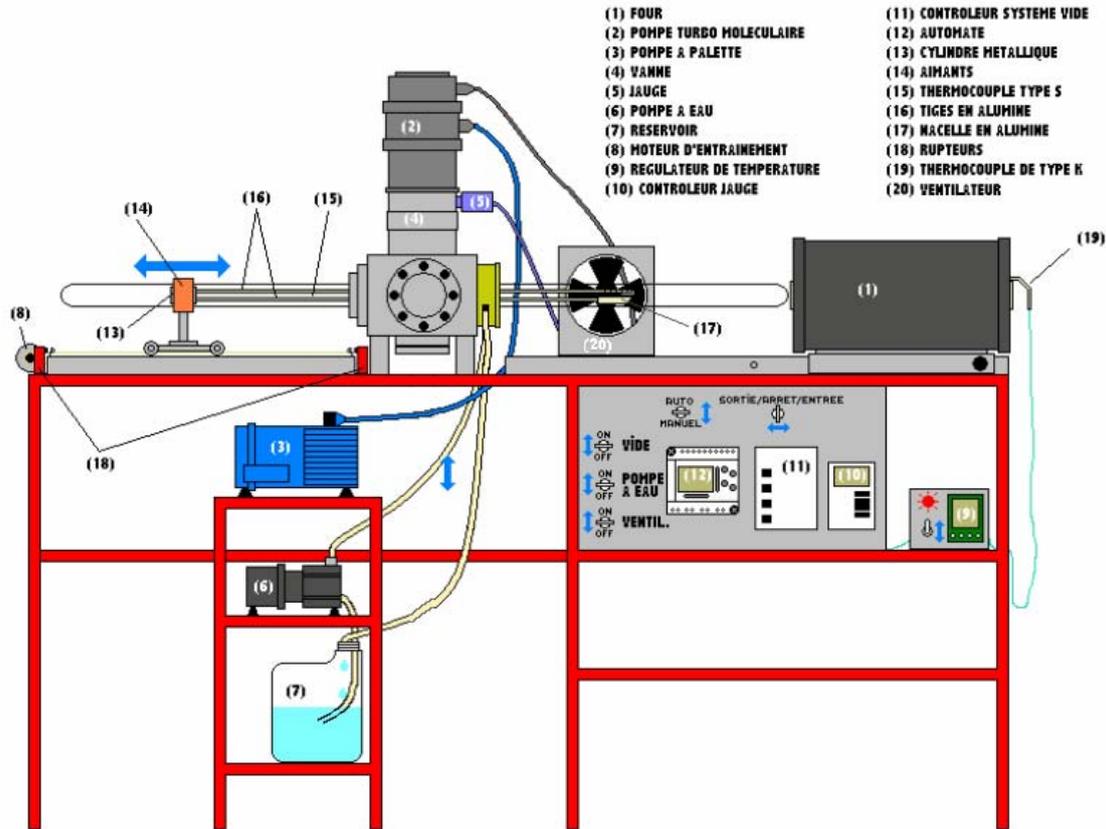


Figure 26 : Schéma de fonctionnement du banc d'oxydation cyclique.

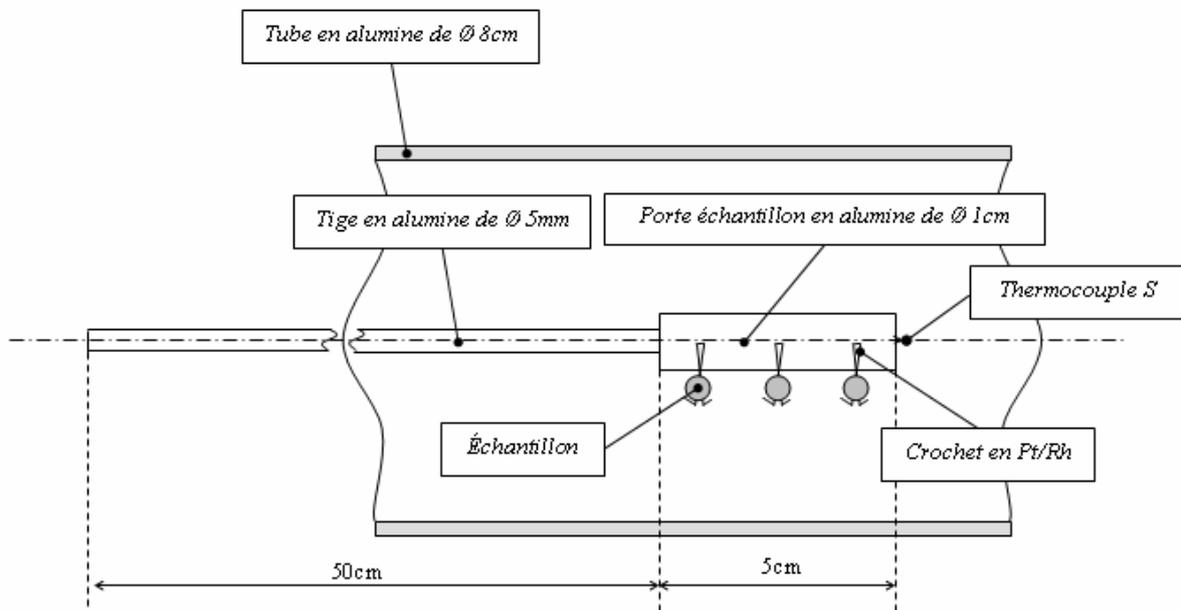


Figure 27 : Porte échantillon en alumine (le porte échantillon de 5cm de longueur est introduit périodiquement au centre du four de longueur 30cm).

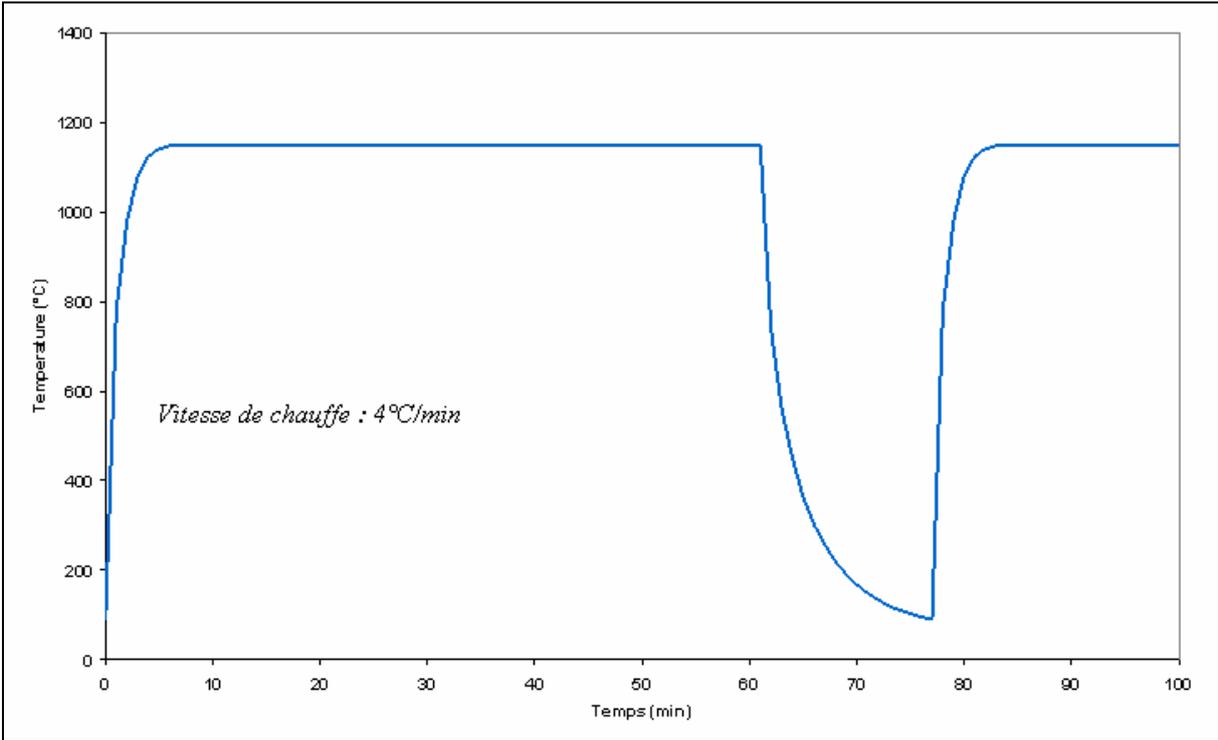


Figure 28 : Allure d'un cycle thermique.

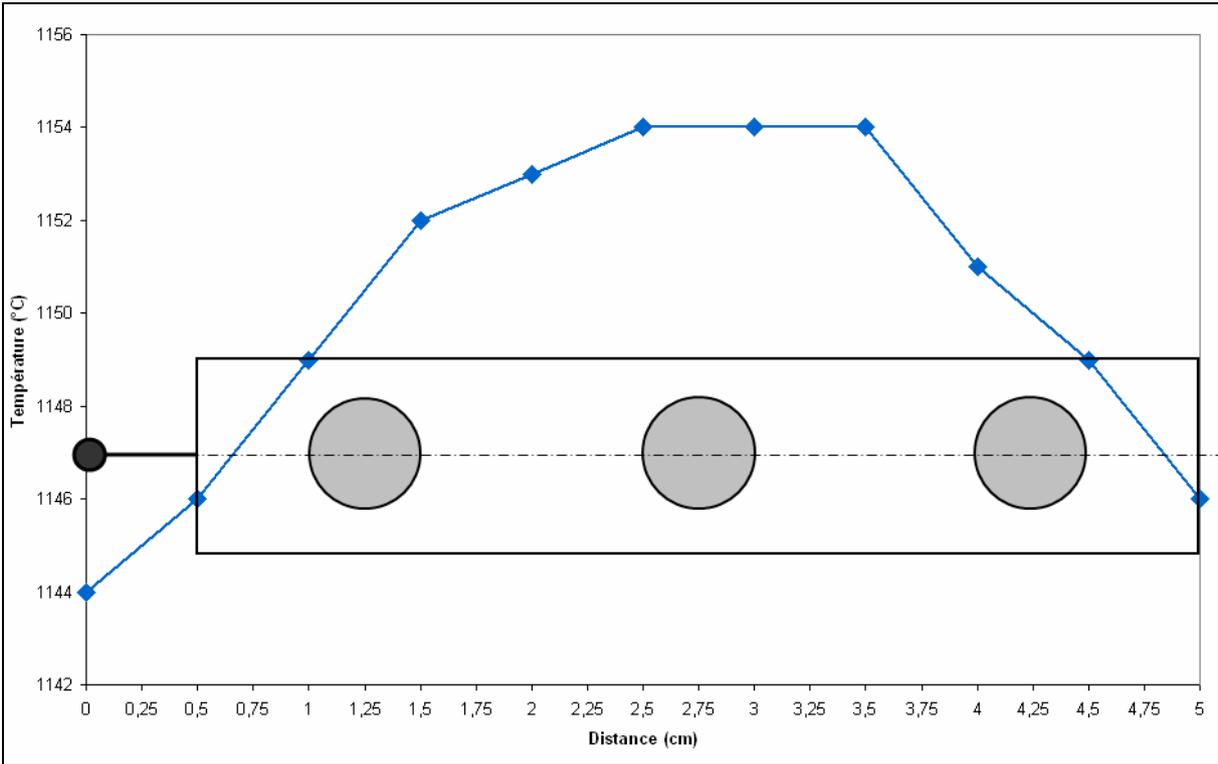


Figure 29 : Cartographie du four.

2.4.2. Thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) est une technique permettant de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Elle consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée. Les deux thermobalances utilisées lors de cette étude sont de type SETARAM TAG24S (Figure 30).

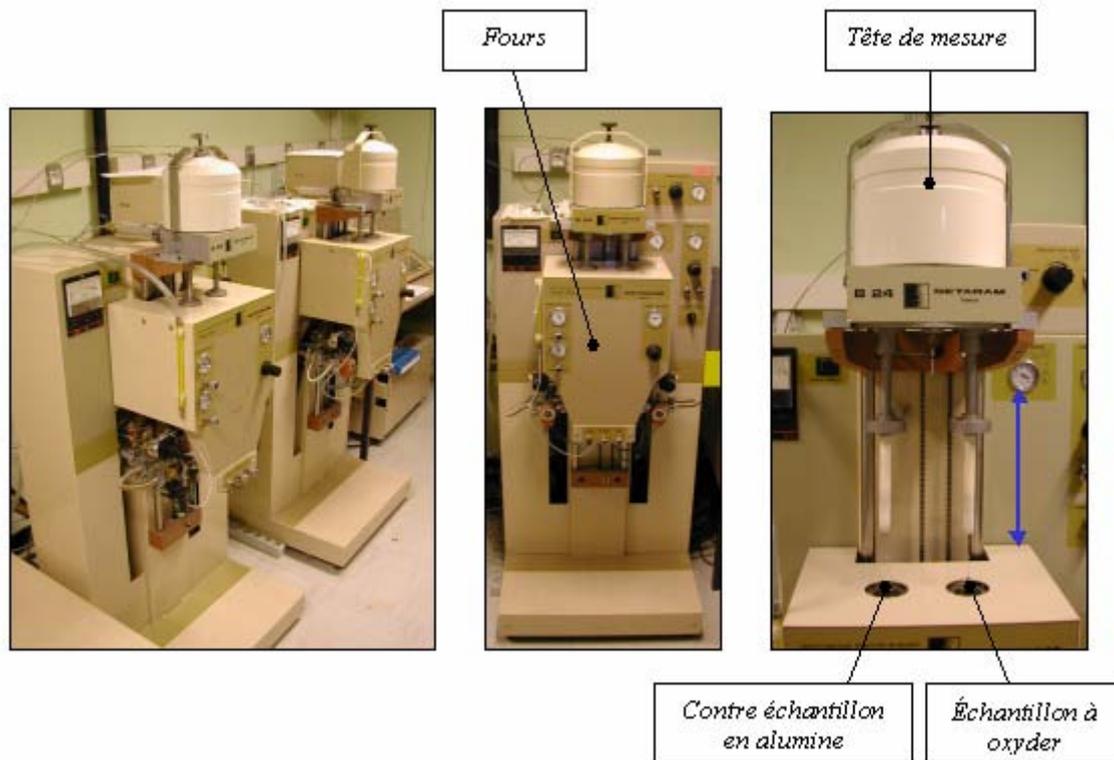


Figure 30 : Thermobalance SETARAM TAG24S.

Elles comprennent deux fours identiques et symétriques, l'échantillon à oxyder est placé dans l'un des fours, et un échantillon inerte en alumine, de géométrie identique, est positionné dans l'autre four (Figure 31). Ce système permet de compenser les perturbations provenant du flux gazeux, de la poussée d'Archimède et de la convection. Par conséquent la mesure de la variation de la masse peut être enregistrée avec une grande précision durant de longues durées (sensibilité de l'ordre de $0,1\mu\text{g}$ et précision de l'ordre du μg). Ces thermobalances sont tout à fait adaptées à la mesure de faibles changements de masse sur des temps courts tels que ceux engendrés par la croissance lente d'une couche d'alumine.

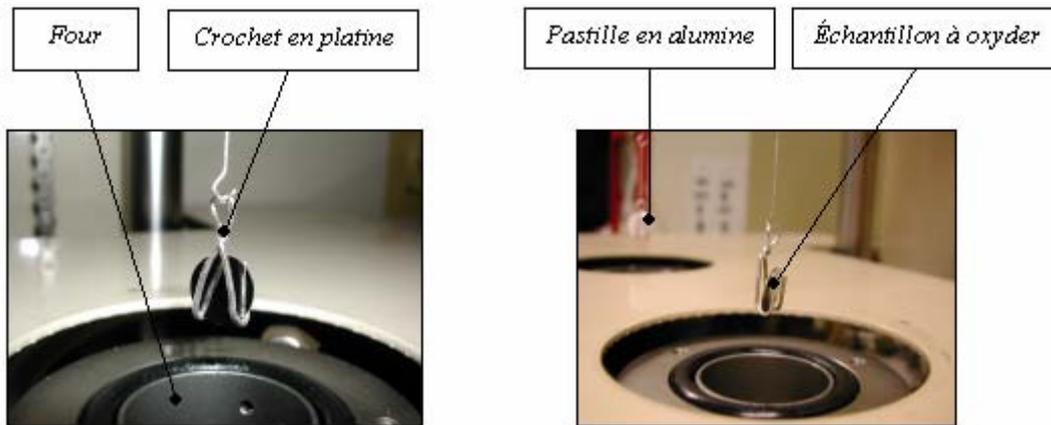


Figure 31 : Échantillon à oxyder et contre échantillon en alumine.

Les échantillons sont sous forme de pastilles ($\varnothing = 8\text{mm}$, $e \cong 2\text{mm}$ pour les échantillons NiPtAl à $160\text{ppm}_{\text{at. S}}$, et $e \cong 1\text{ mm}$ pour les échantillons à $0,21\text{ppm}$ de S) polis jusqu'au $\frac{1}{4}\mu\text{m}$. Avant d'être oxydés les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone puis d'alcool. Ils sont maintenus dans la thermobalance à l'aide de crochets en platine (Figure 31).

Les essais sur les échantillons de NiPtAl ont été réalisés à 1150°C sous flux d'air synthétique avec une montée et descente en température à $60^\circ/\text{min}$. Plusieurs types d'essais ont été réalisés :

- essais isothermes avec des temps de maintien à haute température de 20h ou 100h ;
- essais cycliques avec des durées de palier à haute température de 20h.

Les essais avec un palier à chaud de 20h permettent de suivre l'évolution de la morphologie de l'oxyde. En effet, la comparaison de la morphologie de l'oxyde formé après 1 et 3 cycles permet de connaître l'effet de la réoxydation de zone écaillée sur la morphologie de l'oxyde formé, et l'effet du cyclage thermique sur la morphologie de l'oxyde non écaillé.

Les essais isothermes de 100h permettent de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde des matériaux testés. Les courbes expérimentales de prise de masse en fonction du temps ont une allure parabolique, de ce fait la constante de vitesse parabolique peut être déterminée, sur les 50 dernières heures de l'essai selon la méthode décrite dans [47].

Chapitre 3 : Développement d'un nouvel appareil expérimental d'oxydation cyclique

Ce chapitre est consacré au développement d'un nouvel appareil expérimental d'oxydation cyclique. Une revue bibliographique sera réalisée suivie par les détails concernant la conception et la caractérisation de cet appareil. Des tests techniques seront décrits et leurs résultats discutés. Enfin, nous concluons sur les performances de cet appareil.

1. Revue bibliographique

Dans le chapitre 1 nous avons vu que l'oxydation cyclique est une méthode très utilisée dans la caractérisation des matériaux subissant des chargements thermiques cycliques. Pour réaliser ce type d'essais, nous avons deux solutions à notre disposition. La première est la technique classique où la mesure de masse est discontinue, nous l'appellerons « gravimétrie ». La seconde est peu employée jusqu'à présent et la mesure de masse est continue : c'est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Suivant le domaine d'utilisation des matériaux, la durée d'un cycle est plus ou moins longue. Pour une turbine utilisée dans l'aéronautique la durée typique d'un cycle est de 2h dont 1h à chaud alors qu'elle est de 200h pour une turbine industrielle (production d'énergie) [85]. Donc, suivant les domaines d'application, la notion de cycle court n'est pas la même. De plus les conditions d'essais sont différentes selon les applications visées (Tableau 15). Il est donc important lors d'un essai de définir la température ainsi que la vitesse de chauffe et de refroidissement.

Comme une grande variété d'essais est possible, plusieurs projets européens ont essayé d'harmoniser la terminologie. Dans un premier temps le programme européen TESTCORR (Corrosion Testing At High Temperature) [86], puis le programme européen COTEST (Cyclic Oxidation Testing) [21] ont défini des paramètres d'essais (taille limite des échantillons, méthode de préparation, type de cycle utilisé : long, court, ultra court, la définition d'un cycle thermique, ...) pour les mesures de masses discontinues qui peuvent également être utilisés pour les mesures continues. D'autres paramètres comme la fréquence de pesée ne s'appliquent que dans le cas de la gravimétrie.

Domaine utilisation	Vitesse Chauffe	Durée du palier à haute température (h)	Vitesse Refroidissement
<u>Turbine à Gaz :</u>			
Classe courte – Militaire	50°C/s	0,3 – 1	50°C/s
Transport court – Civil	50°C/s	0,6 – 2	50°C/s
Transport moyen – Civil	50°C/s	2 – 6	50°C/s
Transport long – Civil	50°C/s	6 – 18	50°C/s
Centrale industrielle – Pic	50°C/s	1 – 3	50°C/s
Centrale industrielle – Chargement de Base	50°C/s	100 – 200	50°C/s
<u>Centrale thermique au charbon :</u>			
Cycles à « deux lignes »	0,05°C/s	12	0,05°C/s
Continu – Chargement de Base	0,05°C/s	2 000 – 8 000	0,05 °C/s
<u>Equipement de procédés à haute température :</u>			
Traitement thermique de courte durée	5°C/s	0,3 – 6	5°C/s
Unité « en ligne »	0,05 / 5°C/s	120 – 140	0,05 / 5°C/s
Éléments de chauffe	5°C/s	0,1 – 0,3	5°C/s
<u>Automobile :</u>			
Convertisseur catalytique	5°C/s	0,1 – 4	5°C/s
Turbocompresseur	5 / 50°C/s	0,1 – 4	5 / 50°C/s
Tubulure d'échappement	5°C/s	0,1 – 4	5°C/s

Tableau 15: Vitesses de chauffe et de refroidissement, durée des cycles représentant le comportement en service des matériaux [85].

Dans la suite de ce paragraphe nous allons détailler les avantages et inconvénients de chaque méthode (gravimétrie et thermogravimétrie) et expliciter les choix faits pour le développement du banc d'oxydation.

1.1. La gravimétrie (pesée discontinue)

Lors d'essais de gravimétrie, et il en est de même pour l'analyse thermogravimétrique utilisée en oxydation cyclique, nous voulons connaître le comportement d'un matériau soumis à un chargement cyclique en température. En particulier, nous voulons connaître la variation de masse d'un échantillon. Pour cela différents types d'appareils existent. Ils peuvent être constitués de fours électriques, résistifs ou à lampes (chauffe par rayonnement), et le mouvement des échantillons par rapport au four peut être horizontal ou vertical [87] où les

échantillons peuvent être sortis du four pour réaliser les cycles thermiques. Les essais peuvent être réalisés sous une atmosphère contrôlée (par exemple sous O₂) ou non (c'est-à-dire sous air laboratoire). Les échantillons peuvent être placés ou non dans des creusets. Mais ces techniques (utilisation de creuset ou non) ont des limites [28, 88] qui vont être décrites dans le paragraphe suivant. Enfin, en gravimétrie, les échantillons doivent être retirés régulièrement de l'installation d'oxydation cyclique afin de pouvoir être pesés manuellement.

Cette pesée nécessite de sortir les échantillons de l'environnement (contrôlé ou non) d'oxydation. Ceci, plus les manipulations (sortie des creusets ou des crochets) augmentent la variabilité de la mesure de masse.

1.1.1. Essais sans utilisation de creuset

Dans ce type d'essais, les échantillons sont suspendus dans le four, et cette méthode est la plus couramment utilisée en oxydation. Un des avantages de ce type d'essais est qu'il est plus flexible et plus simple à mettre en œuvre. Cette méthode est aussi préférée pour des environnements complexes, comme un mélange de gaz ou la vapeur d'eau, où il est nécessaire que l'environnement entourant l'échantillon ait une composition constante ou lorsque le débit de gaz peut être variable. Les durées de chauffe et de refroidissement sont relativement courtes : les échantillons sont placés et enlevés de l'enceinte du four. La vitesse de refroidissement peut même être augmentée en utilisant un refroidissement par flux de gaz forcé sur les échantillons hors du four. Ce type d'essais permet la mesure de la masse nette de l'échantillon et non pas de sa masse totale (qui correspond à la somme de la masse nette et de la masse d'oxyde écaillé).

1.1.2. Essais avec creuset

Dans ce type d'essais, les échantillons sont placés individuellement dans des creusets qui peuvent être soit en silice (pour des températures inférieures à 1000°C), soit en alumine [87]. Les creusets peuvent être ensuite refermés avec des couvercles de même nature que les creusets. Ces creusets vont ainsi pouvoir recueillir les écailles. Les creusets et les échantillons seront pesés régulièrement. Le premier avantage de cette méthode est que nous allons pouvoir mesurer directement la variation globale de masse de l'échantillon. Ce qui va nous permettre de connaître précisément la vitesse de consommation du métal (ce qui n'est pas possible pour les essais sans creuset). La masse perdue par écaillage est mesurée par différence entre la masse totale du creuset (masse regroupant le creuset proprement dit, l'échantillon et les écailles) et la masse de l'échantillon seul. La masse de métal consommée est calculée après hypothèse sur, ou mesure de, la composition de l'oxyde écaillé. Cependant, les écailles pouvant « sauter » à plusieurs dizaines de centimètres de l'échantillon [89], le couvercle doit rester en place pendant le test et le refroidissement.

Les essais en creuset, comme ceux sans creuset ont certaines limitations. L'inertie thermique du creuset et le problème de résistance aux chocs thermiques de l'alumine fait qu'il est impossible de réaliser des essais à rampe rapide (>10°C/s). Aussi, lorsqu'un jeu de plusieurs creusets est inséré dans un four préchauffé, la température du four est souvent modifiée pendant 10 min ou plus. Cette variation de température peut entraîner des différences conséquentes sur l'histoire thermique du matériau [88]. De plus les échantillons étant isolés

dans les creusets fermés il va y avoir un effet de confinement de l'atmosphère, c'est-à-dire que l'atmosphère autour de l'échantillon peut être différente de celle du four, le milieu oxydant est alors mal contrôlé. Or, pour mettre en évidence les effets de l'environnement (mélange de gaz, vapeur d'eau) [90-92] il est nécessaire de pouvoir contrôler l'atmosphère autour de l'échantillon.

Enfin, dans ce type d'essais, la principale source d'erreur pour la mesure de masse est la différence entre les ordres de grandeur. L'ordre de grandeur de la masse du creuset est de 10 – 13g alors que la variation de masse de l'échantillon due à l'oxydation et la masse des écailles ne sont de l'ordre que de quelques microgrammes. Une autre source d'erreur sur la détermination de la masse des écailles est le fait que le creuset peut perdre de petits morceaux pendant le cyclage thermique [28, 88].

1.2. L'analyse thermogravimétrique (pesée continue)

Nous avons vu précédemment les limites et avantages de la gravimétrie, nous allons donc nous intéresser maintenant à l'analyse thermogravimétrique. Cette méthode est plus généralement utilisée pour réaliser des essais d'oxydation isotherme [93]. Nous allons nous intéresser ici uniquement à l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique en oxydation cyclique.

L'analyse thermogravimétrique en oxydation cyclique a été utilisée pour la première fois, à notre connaissance, pour connaître l'influence de l'Yttrium sur la cinétique d'oxydation d'alliage FeNiCrAl [94, 95]. Cette technique permet de suivre en continue les variations de masse d'un échantillon. Depuis, plusieurs laboratoires l'ont utilisé pour l'oxydation cyclique de différents matériaux [26, 73, 96-99].

Dans le cas de l'analyse thermogravimétrique, l'échantillon est pesée en continue à l'aide d'une balance de haute précision (pouvant aller de 4 μ g [94, 95], jusqu'au microgramme [26, 71, 96-99]). L'intérêt principal de cette méthode est qu'il va être possible de déterminer une cinétique de croissance de la couche d'oxyde à chaque palier haute température [47] à partir d'une courbe de variation de masse (Figure 32). De plus, avec l'analyse thermogravimétrique, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'oxydation transitoire (oxydation pendant la montée en température), nous allons pouvoir aisément savoir si de l'écaillage se produit. En effet, lors du refroidissement l'échantillon peut s'écailler, et si de l'écaillage se produit la masse de l'échantillon au début du cycle n+1 et plus faible que celle en fin du cycle n (voir Figure 32 courbe FeNi₂₀Cr₂₀Al₅).

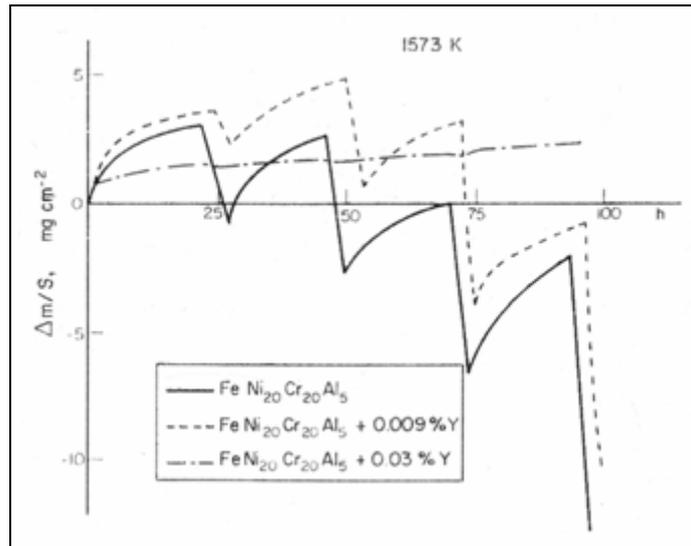


Figure 32 : Oxydation cyclique entre 1300 et 250°C d'alliages bruts de coulé de Fe-20Ni-20Cr-5Al avec différentes teneurs en yttrium [95].

Contrairement à la gravimétrie, il n'est pas possible d'utiliser de creuset pour connaître la variation de masse globale d'un échantillon, mais comme la masse est mesurée en continue et moyennant certaines hypothèses (pas d'oxydation transitoire), elle peut être accessible [99]). En gravimétrie, la principale source d'erreur sur la pesée des échantillons est le fait de devoir les sortir de l'atmosphère contrôlée où ils se trouvent et le fait que cette opération soit manuelle. Ici la pesée est automatique, mais surtout les échantillons ne sortent pas de l'atmosphère contrôlée pendant toute la durée de l'essai.

Cette technique, bien qu'ayant de nombreux avantages, a certaines limites. En effet, pendant la chauffe ou le refroidissement les mesures de masses sont perturbées par la poussée d'Archimède. Lorsqu'un gaz est chauffé, il exerce une poussée d'Archimède plus faible que lorsque le gaz est froid. De ce fait, pour déterminer s'il y a eu écaillage ou non, par exemple, il faut comparer les masses pour une même température [99]. Afin de limiter les effets de la poussée d'Archimède¹, certains fours sont symétriques (voir paragraphe 2.4.2 du chapitre 2). D'autres perturbations de second ordre (perturbation <1μg) peuvent modifier la poussée d'Archimède : le changement de volume de l'échantillon à cause de l'augmentation de volume par dilatation thermique ainsi que celle due à l'oxydation. De plus, les appareils de thermogravimétrie sont conçus pour accueillir uniquement un échantillon, ce qui rend les campagnes d'essais beaucoup plus coûteuses en temps et financièrement. Un autre point qui limite l'utilisation de la thermogravimétrie pour réaliser des essais d'oxydation cyclique est la vitesse de chauffe et de refroidissement. En effet les fours des thermobalances sont généralement des fours résistifs, de ce fait les vitesses courantes de chauffe sont de l'ordre 1°C/s [99].

¹ Un échantillon cylindrique de diamètre 8mm et d'épaisseur 2mm dans un flux d'air sous pression atmosphérique voit une variation de la poussée d'Archimède de 85μg entre 50 à 1150°C.

2. Genèse

L'analyse thermogravimétrique en oxydation cyclique est une thématique qui préoccupe le CIRIMAT depuis plusieurs années. Compte tenu des éléments détaillés dans les paragraphes précédents un certain nombre d'études, puis un prototype (TM01), ont été développés au CIRIMAT [100]. Ces travaux préliminaires ont permis la mise au point d'un nouvel appareil expérimental qui a été développé et a fait l'objet d'un dépôt de brevet [101]. Cet appareil devait répondre aux deux contraintes principales du cahier des charges : chauffer et refroidir vite ($>10^{\circ}\text{C/s}$) et avoir une précision de l'ordre de quelques μg pour les mesures de masse.

Pour chauffer rapidement des échantillons deux techniques existent :

- les fours à induction ;
- les fours à lampes.

L'inconvénient des fours à induction, c'est qu'ils ne peuvent pas être utilisés avec tous les types de matériaux et qu'ils génèrent des bruits électromagnétiques. Restrictions qui n'existent pas pour les fours à lampes. De plus, le CIRIMAT a une forte expérience des fours à lampes acquise sur d'autres moyens expérimentaux (essais mécaniques) développés au sein du laboratoire. De ce fait, la solution retenue pour le four du premier prototype est un four à lampes à trois zones permettant de tester six échantillons simultanément.

Pour des raisons de coût pour ce premier prototype, seule une ligne de pesée a été installée : les variations de masse d'un seul échantillon peuvent être mesurées.

Le premier prototype appelé « TM01 » construit nous a permis d'identifier et de chercher des solutions aux problèmes rencontrés que ce soit aux niveaux du choix du système de pesée, l'identification des problèmes de convections, de la durée de vie des lampes. Les résultats obtenus seront présentés dans la suite de ce paragraphe.

2.1. Choix du système de pesée

Une balance destinée à la pesée de produit sur paillasse, d'une précision de $10\mu\text{g}$ (SARTORIUS GENIUS™) a été d'abord mise en place. Le problème de ce type de balance est que la mesure de masse dérive dans le temps. Or les essais que nous voulons réaliser avec ce type d'appareil sont des essais très long ($>100\text{h}$). Au final la balance choisie est une balance SETARAM de modèle B SETSYS 100™ d'une précision de $0,4\mu\text{g}$ pour la gamme 0-200mg et $4\mu\text{g}$ pour la gamme 0-2000mg. Ce modèle de balance est une balance à fléau.

Les mesures vont être réalisées à différentes températures durant l'essai, or avec le changement de température la poussée d'Archimède va changer. La solution classique pour limiter les effets dus à la variation de la poussée d'Archimède consiste à l'utilisation d'un four symétrique pour lequel l'échantillon qui s'oxyde est contrebalancé par un échantillon inerte de même volume.

Or, cette solution est très coûteuse en place et n'était pas intégrable dans le concept de four à lampes multi-échantillon. Elle n'a pas été retenue. Donc, les signaux de masses ne pourront être analysés et comparés que pour des mêmes températures ou alors en retraitant le signal de masse obtenu.

Nous avons réalisé différents essais sur le premier prototype (TM01) afin de valider la faisabilité du projet et de connaître les limites du prototype (durée de vie des lampes pour des essais cycliques à 1000°C, stabilité des mesures de masses à température ambiante et à haute température, pilotage en température). Certains essais exploraient des modifications destinées à améliorer la mesure de masse :

- Direction du flux de gaz ;
- Choix des témoins thermiques ;
- Design et mise en place d'une chambre pour réduire la convection.

2.2. Pilotage en température du prototype TM01

La précision des mesures de masses que nous souhaitons atteindre est de l'ordre du μg dans la gamme de mesure 0-200mg. Il est très difficile de mesurer la masse avec cette précision tout en contrôlant la température au niveau de l'échantillon. Nous avons donc opté pour des témoins thermiques placés 2mm sous les échantillons testés (Figure 33). De plus, le four est un four trois zones, c'est-à-dire que la température est régulée pour un échantillon sur deux (voir Figure 34), la température vue par le deuxième échantillon de la zone est fonction de celle de l'échantillon de régulation. Il faut donc vérifier que la température vue par les deux échantillons est la même.

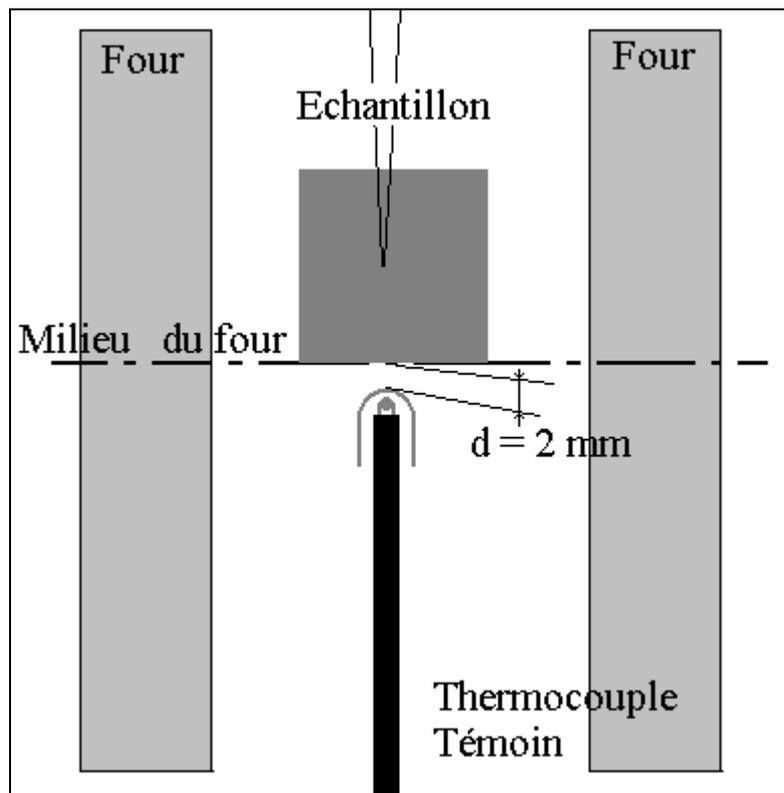


Figure 33 : Position d'origine d'un échantillon et d'un témoin thermique dans le four.

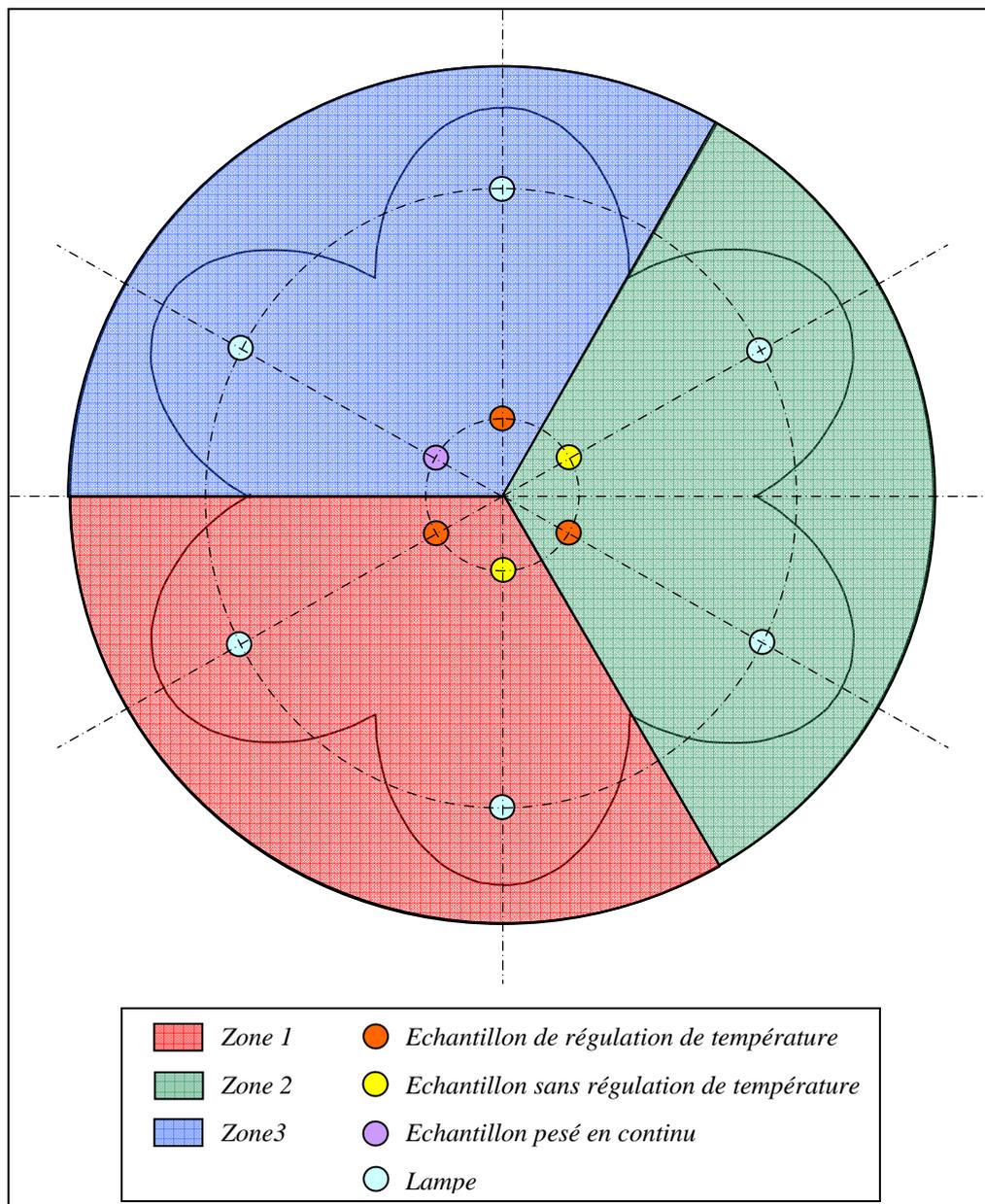


Figure 34 : Répartition des zones du four à lampes et position des échantillons de régulation thermique.

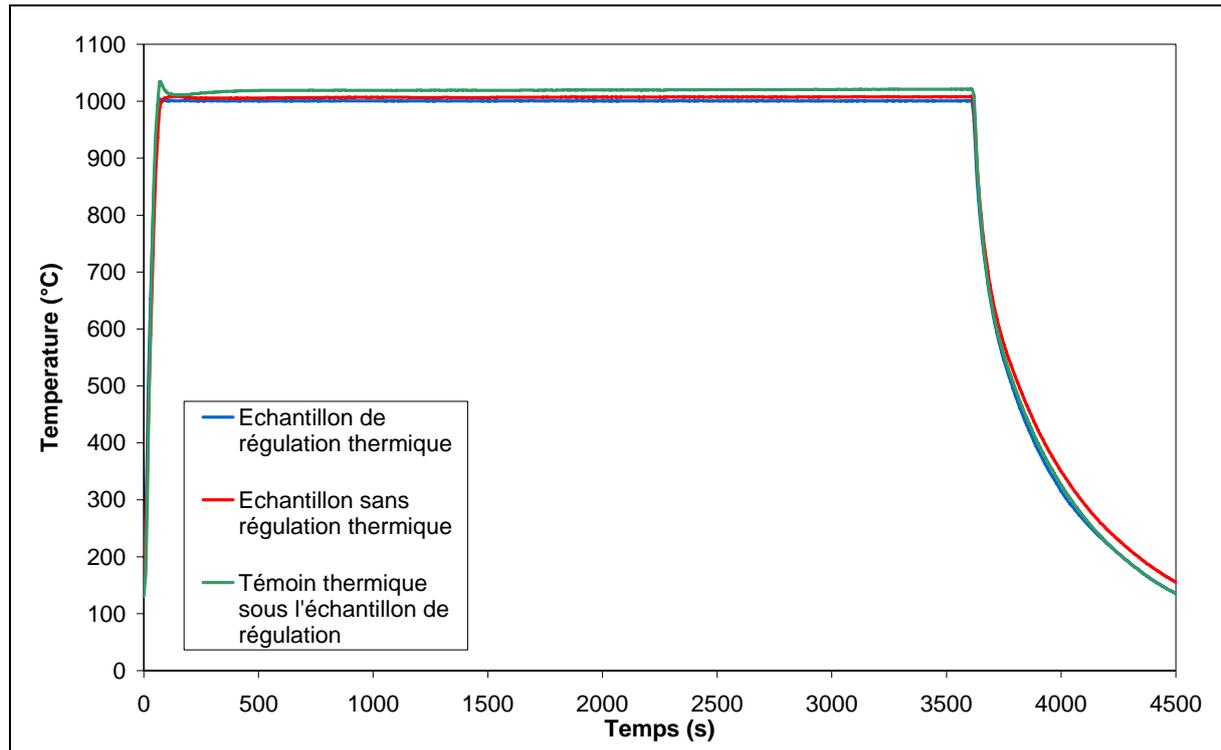


Figure 35 : Comparaison des températures des échantillons de régulation thermique, sans régulation et témoins thermiques pour la zone 1 pour le prototype TM01.

La Figure 35 représente les différentes températures mesurées pour une zone. Pour chaque zone nous avons deux échantillons. Le premier qui permet de réguler la température d'une zone, et le second permet la mesure de la température. Nous avons également un témoin thermique placé 2mm sous l'échantillon de régulation thermique. La température de consigne pour cet essai est 1000°C. La température de l'échantillon de régulation se stabilise rapidement et correspond à la température de consigne désirée, par contre la température de l'échantillon sans régulation est de 20°C plus élevée que la température de consigne. Donc il est possible de réguler la température sous les échantillons à condition de placer le témoin thermique le plus près possible de l'échantillon à tester et d'effectuer une calibration préalable à l'essai.

La température dépend de la façon dont sont placés les échantillons par rapport au rayonnement, donc pour réguler la température il est préférable d'avoir autant de zones que d'échantillons dans le four.

2.3. Durée de vie des lampes

Un paramètre important pour la validation de l'appareil en vue d'une utilisation pour l'oxydation cyclique est la durée de vie des lampes. En effet le type d'essai qui sera réalisé avec l'appareil a une durée généralement supérieure à 1000h avec des cycles de 1h à haute température (1000°C par exemple). Il est donc primordial de connaître la durée de vie des lampes utilisées dans de telles conditions sachant qu'elles ont une durée de vie théorique de 2000h (données fabricant). Nous avons donc vérifié la durée de vie des lampes pour des cycles de 1h à 1000°C.

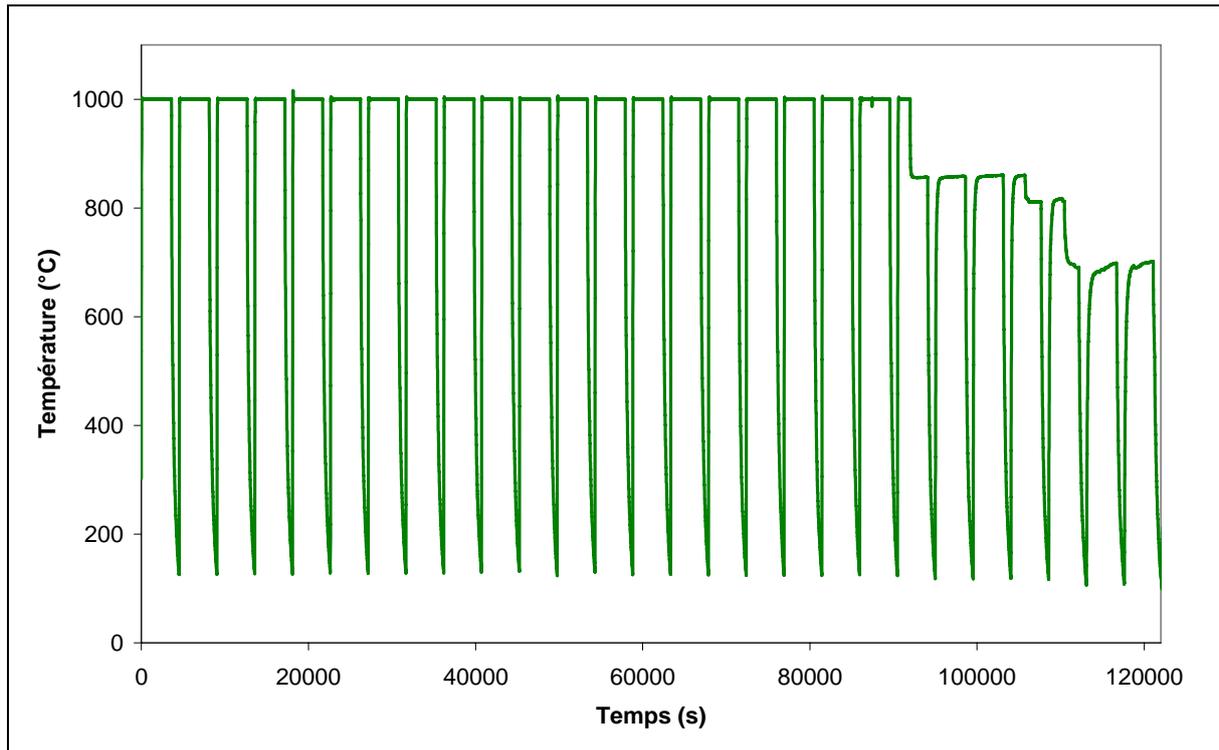


Figure 36 : Durée de vie des lampes (TM01).

La Figure 36 représente les mesures de température réalisées sur la ligne où la première lampe a grillé. Nous pouvons voir que pendant le vingt et unième cycle la lampe claque (chute brutale de la température), puis la température se stabilise à 860°C. Les chutes de température suivantes sont dues au claquage des lampes voisines. La durée de vie des autres lampes est donc comparable à celle de la Figure 36. La durée de vie des lampes est donc beaucoup plus faible que celle annoncée par le fabricant et trop faible pour les essais que nous voulons réaliser par la suite.

Nous avons cherché à comprendre pourquoi la durée de vie de ces lampes était si courte. Lorsque nous avons changé les lampes nous avons remarqué qu'au moins un des culots en céramique (Figure 37) était cassé. En effet pour être mis en place les lampes sont en compression entre deux douilles réglables en hauteur. Nous avons donc laissé un peu plus de jeu de façon à ce que les lampes soient moins comprimées mais qu'il n'y ait pas de faux contacts. Mais la durée de vie des lampes était toujours aussi courte. En fait, le filament près des contacts était totalement oxydé. Donc la température au niveau de la tête des lampes (au niveau des connecteurs) est trop élevée. Il faut donc réduire la température au niveau des têtes de lampes et voir comment changer de type de lampes : remplacer les lampes halogènes classiques à double culot (Figure 37) par des lampes halogènes à fil (Figure 38). Avec les lampes halogènes à fil, nous n'aurons plus de problème au niveau des connecteurs qui peuvent être trop comprimés et cassés. De plus, au niveau de la tête des ampoules le système de maintien doit être changé de façon à ce que la température soit plus faible. Ce système (lampe/connexion) a été mis en place et validé sur la deuxième machine (TM05).



Figure 37 : Lampe halogène à double culot (TM01).



Figure 38 : Lampe halogène à fil (TM05).

2.4. Stabilité des mesures de masse à température ambiante et à haute température

Les variations de masse des matériaux étudiés peuvent être très faibles (de l'ordre de quelques μg après une heure d'oxydation). Il faut donc que les mesures de masse soient précises et stables. Nous avons réalisé deux types d'essai :

- une série à température ambiante ;
- une série à 600°C pour voir la stabilité de la mesure à haute température.

Les essais à température ambiante (four éteint) vont nous permettre de connaître la stabilité de la mesure avec pour source d'erreur la balance elle-même. Les essais à 600°C vont nous permettre de connaître les effets de la poussée d'Archimède et de convection du gaz.

De façon à mieux caractériser ces courbes, nous avons calculé les écarts types des mesures de masses (reporté dans le Tableau 16 sur une mesure de 1h comportant 4200 points). A température ambiante (four éteint) l'écart type obtenu est valide par rapport au cahier des charges (pouvoir mesurer les variations de masse avec une précision de $1\mu\text{g}$). Par contre pour l'essai à 600°C , l'écart type est tel que le cahier des charges est loin d'être respecté. Nous avons voulu savoir si ces perturbations provenaient d'un problème de convection. Nous avons réalisé un essai à 600°C sous une pression de 10^{-3}mbar . Et les résultats obtenus sont proches de ceux pour l'essai effectué avec le four éteint. Donc l'instabilité de la mesure de masse à 600°C sans flux de gaz forcé provient de problèmes de convection qui perturbe la poussée subie par l'échantillon.

Essais	Ecart Type (μg)
A température ambiante	0,51
A 600°C sans flux	46,43
A 600°C sous vide	1,60

Tableau 16 : Ecart types calculés pour les essais à 600°C et le four éteint.

De manière générale pour réduire les problèmes de convection il faut réduire la taille des chambres. Donc pour le deuxième prototype nous avons décidé de cloisonner la chambre du four autour de chaque échantillon.

Un second prototype appelé « TM05 » a été développé et assemblé. Son schéma de principe est en Figure 39. Il a fallu dans un premier temps valider la forme de la pièce centrale en alumine permettant de compartimenter la chambre du four (Figure 40). Les résultats de la mesure de masse avec cette pièce n'étant pas satisfaisants (écart type de $35\mu\text{g}$), elle a été remplacée par un système de deux pièces en alumine (Figure 41).

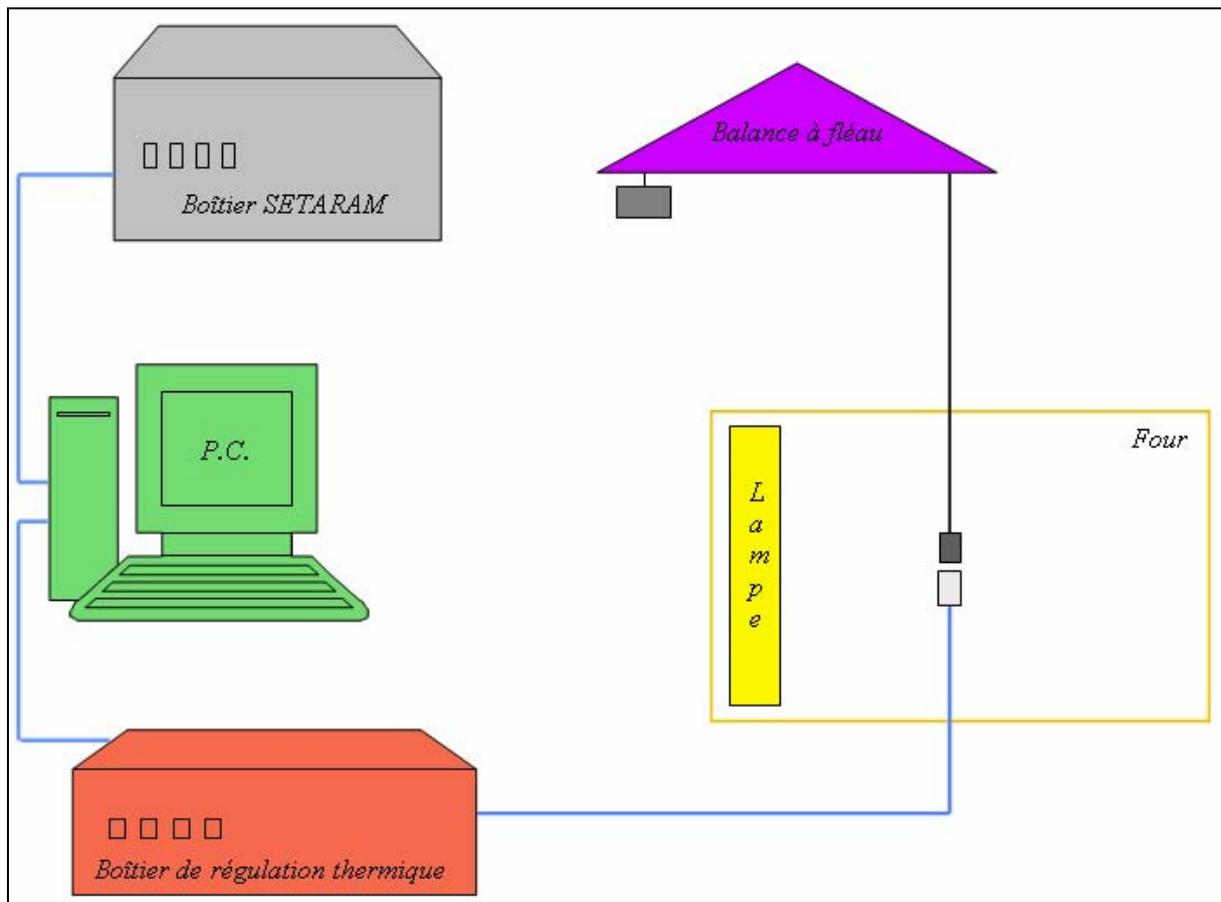


Figure 39 : Schéma de principe de la TM05.

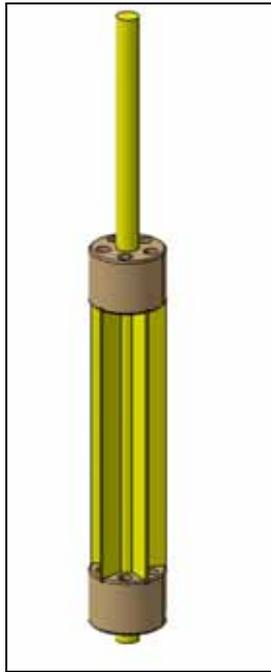


Figure 40 : Première pièce en alumine permettant de compartimenter la chambre du four de façon verticale (TM05).

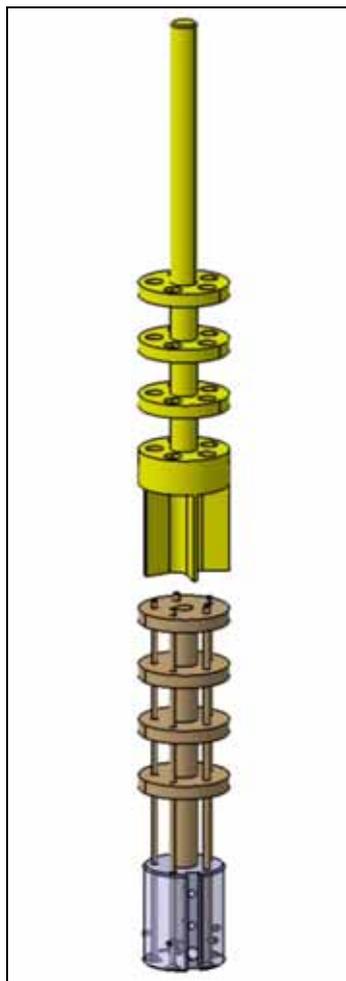


Figure 41 : Seconde pièce en alumine permettant de compartimenter la chambre du four de façon horizontale et verticale (TM05).

En effet, avec ce système, les thermocouples de régulation placés 2mm sous les échantillons à tester ne risquent plus d'être arrachés lors de l'ouverture du four (Figure 41). De plus, les chambres dans lesquelles se trouvent les échantillons sont beaucoup plus petites et le gradient thermique s'en trouve réduit, ce qui limite les problèmes de convection et nous permet d'avoir une stabilité de mesure satisfaisante.

3. Caractérisation du prototype préindustriel « TM05 »

3.1. Principe de fonctionnement de l'appareil de thermogravimétrie cyclique

Le nouvel appareil (Figure 42), que nous allons appeler dans la suite du document « TM05 », permet de tester cinq échantillons dans les mêmes conditions (de température, environnement, vitesse de chauffe, vitesse de refroidissement, durée des paliers chauds, durée des paliers froids). Chaque échantillon est suspendu au bout d'une ligne de pesée.

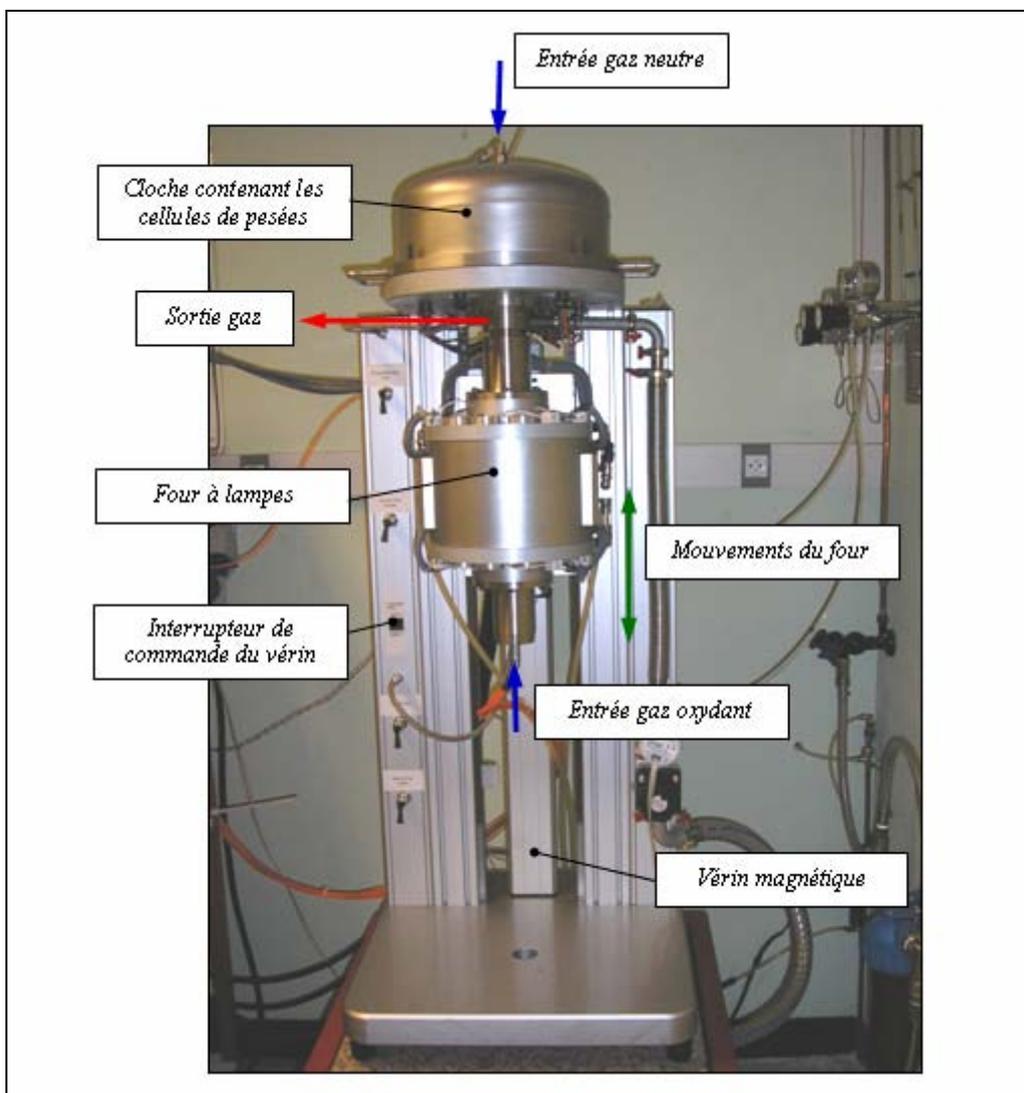


Figure 42 : Appareil de thermogravimétrie à cyclage rapide TM05.

Nous voulons que l'appareil atteigne des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées ($>10^{\circ}\text{C/s}$) tout en permettant l'acquisition précise de la masse. Le four est donc un four à lampes appelé aussi four à image. Il est divisé en cinq zones (une par échantillon) qui sont indépendamment régulées en température. Pour chaque zone, nous avons deux demi ellipses usinées dans la masse et polies miroir (Figure 43). Ces deux ellipses ont un foyer en commun où est placé l'échantillon, et des lampes de 750W choisies suite aux essais réalisés sur la « TM01 » sont placées aux autres foyers (Figure 44). L'enceinte du four est divisée en cinq chambres par une pièce en alumine (Figure 41).



Figure 43 : Four à lampes cinq zones (TM05).

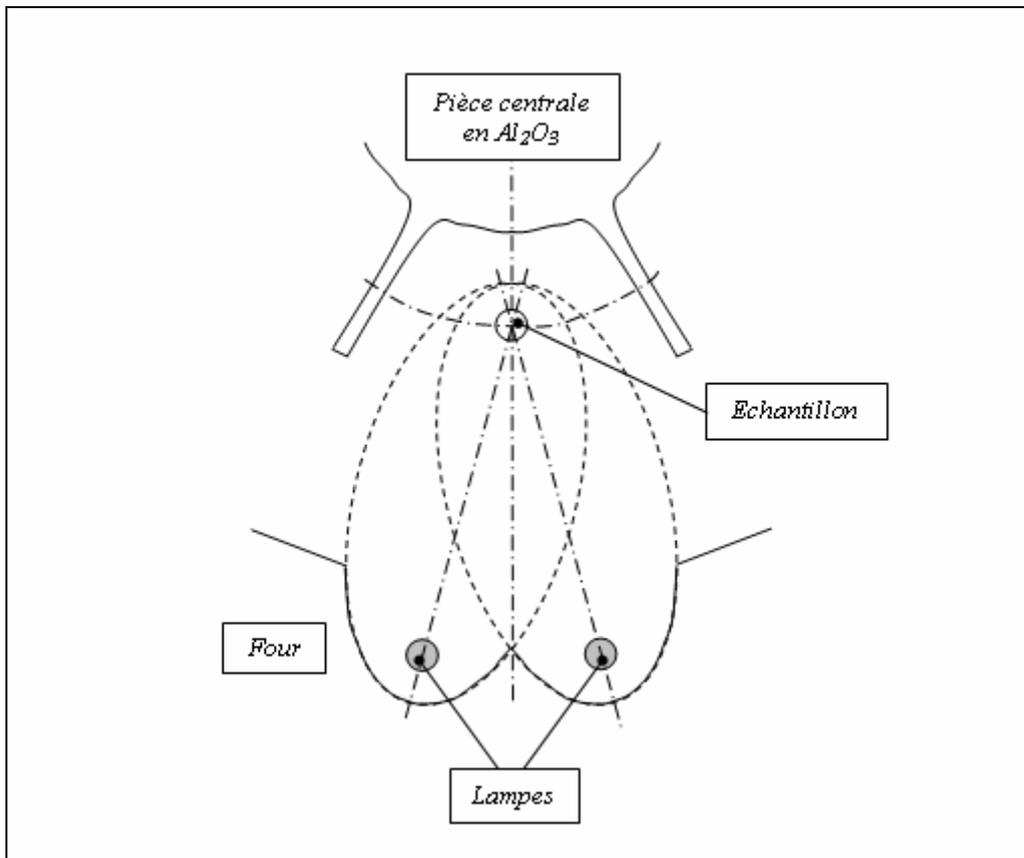


Figure 44 : Représentation schématique d'une zone du four (TM05).

L'appareil est doté de cinq cellules de pesée (Figure 42 et Figure 45) SETARAM d'une précision de $0,4\mu\text{g}$ qui vont nous permettre de mesurer en continue les variations de masse des cinq échantillons oxydés. Il permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Une entrée de gaz neutre a été placée au niveau de la cloche protégeant les cellules de pesée (en cas d'utilisation d'atmosphère corrosive) et une autre entrée de gaz oxydant placée sous le four (Figure 42), la sortie du gaz s'effectuant au dessus du four (Figure 42). Le système de mesure de masse étant très précis, il est très difficile de mesurer la température et la masse sur la même ligne. Suite aux essais réalisés avec la TM01, la température est mesurée par des thermocouples S (un par échantillon) placés juste en dessous des échantillons (2mm en dessous). Le four est un four à lampes : tout ce qui est placé à l'intérieur de l'enceinte du four et qui n'est pas transparent est chauffé par rayonnement. Or, le platine est un matériau très brillant donc son comportement est très différent de celui des échantillons oxydés qui sont mats : le platine va chauffer moins vite que les matériaux à tester. De ce fait les thermocouples sont placés dans des témoins thermiques de forme cylindrique (Figure 46) qui sont choisis pour avoir une inertie thermique semblable à celle des échantillons testés et dont l'aspect de surface reste stable pendant l'essai.

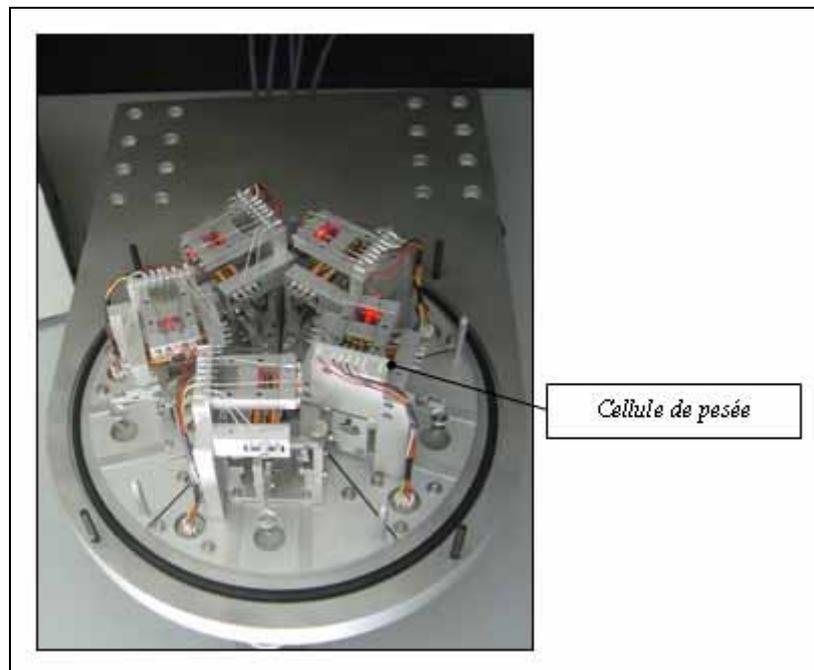


Figure 45 : Cellules de pesée (TM05).

Afin de mettre en place et de retirer les échantillons de l'enceinte du four, celui-ci peut se déplacer verticalement. Ce mouvement est réalisé grâce à un vérin électrique que l'utilisateur peut facilement actionner à l'aide d'un interrupteur (Figure 42). De plus la course du vérin est limitée par deux capteurs de fin de course.

Enfin le pilotage de l'appareil se fait à partir d'un logiciel développé au laboratoire avec le concours de BetaTech et le travail de Raoul CHODZIESNER-BONNE [102]. Ce programme permet la programmation des régulateurs de température EurothermsTM de commande. En effet, la régulation en température est assurée par un boîtier constitué de cinq régulateurs de température avec un maître et quatre esclaves. Il suffit donc de programmer le régulateur maître pour que le programme soit transmis automatiquement aux quatre autres. Ce boîtier (Figure 47) ainsi constitué permet la régulation de la température dans les cinq zones avec un

régulateur par zone. La communication entre le P.C. et le boîtier de régulation (contenant les cinq régulateurs thermiques) se fait par un port RS32. Le programme développé permet également de communiquer avec le boîtier de communication des balances (Figure 47) afin de réaliser l'acquisition des mesures de températures et de masses. Il a été réalisé en suivant un cahier des charges validé par l'équipe.

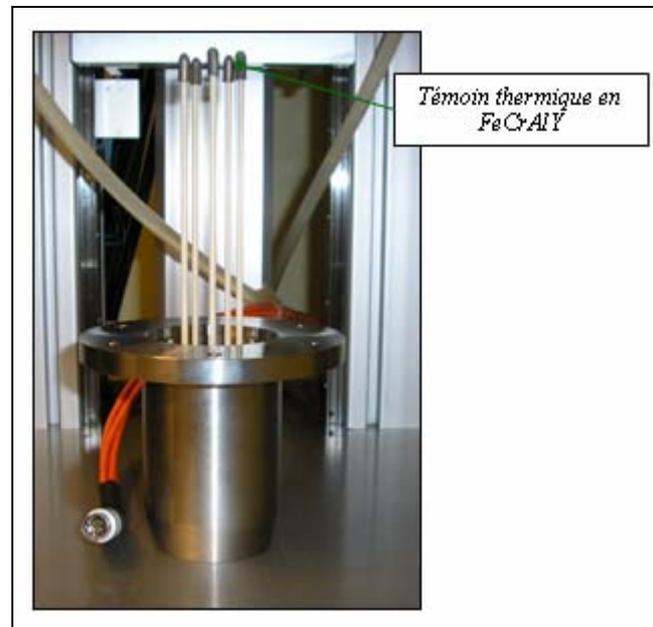


Figure 46 : Les 5 thermocouples S permettant le contrôle et la régulation de la température (TM05).

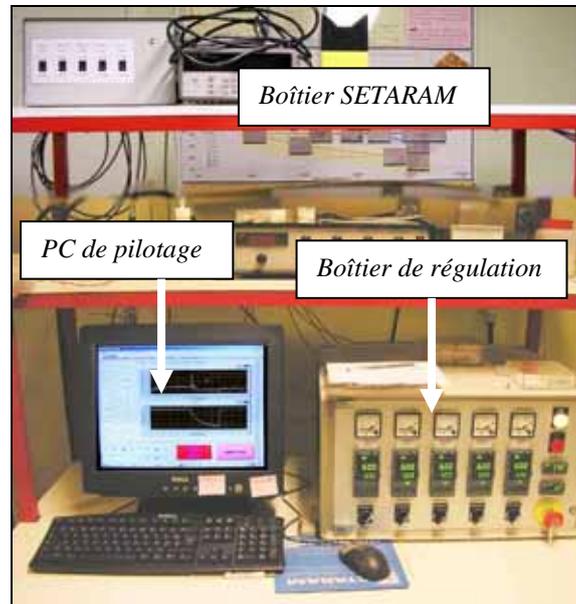


Figure 47 : P.C. de commande, boîtier de régulation thermique, et de communication avec les balances SETRAM™ (TM05).

3.2. Cartographie du four

En réalisant la cartographie du four nous nous sommes intéressés à plusieurs choses :

- l'homogénéité de la température dans la zone utile ;

- l'homogénéité de la température d'un échantillon.

La suite de ce paragraphe décrit les méthodes et résultats obtenus pour les deux types de test.

3.2.1. Homogénéité de la température dans la zone utile

La température est toujours régulée sous les échantillons par les témoins thermiques (Figure 46). Afin de mesurer la température réelle de l'échantillon celui-ci est muni d'un thermocouple S soudé par point au centre de l'une de ses faces. L'échantillon utilisé tout au long des essais de cartographie du four est un échantillon de FeCrAlY de $9 \times 9 \times 2,8\text{mm}$. Sa taille est en accord avec les recommandations de COTEST [21].

Dans sa position d'origine, le bas de l'échantillon se trouve au milieu du four et le témoin thermique 2mm en dessous (Figure 33). La cartographie du four s'est déroulée en deux étapes : dans un premier temps l'échantillon instrumenté avec un thermocouple est éloigné de sa position d'origine et ensuite c'est le témoin thermique qui est déplacé.

La Figure 48 représente la cartographie du four réalisée à une température de 600°C et 1000°C. Pour l'essai à 600°C la puissance fournie aux lampes est inférieure à 40% de la puissance totale et elle est de 70% pour l'essai à 1000°C. Nous rappelons que les témoins thermiques sont situés 2mm sous le milieu du four.

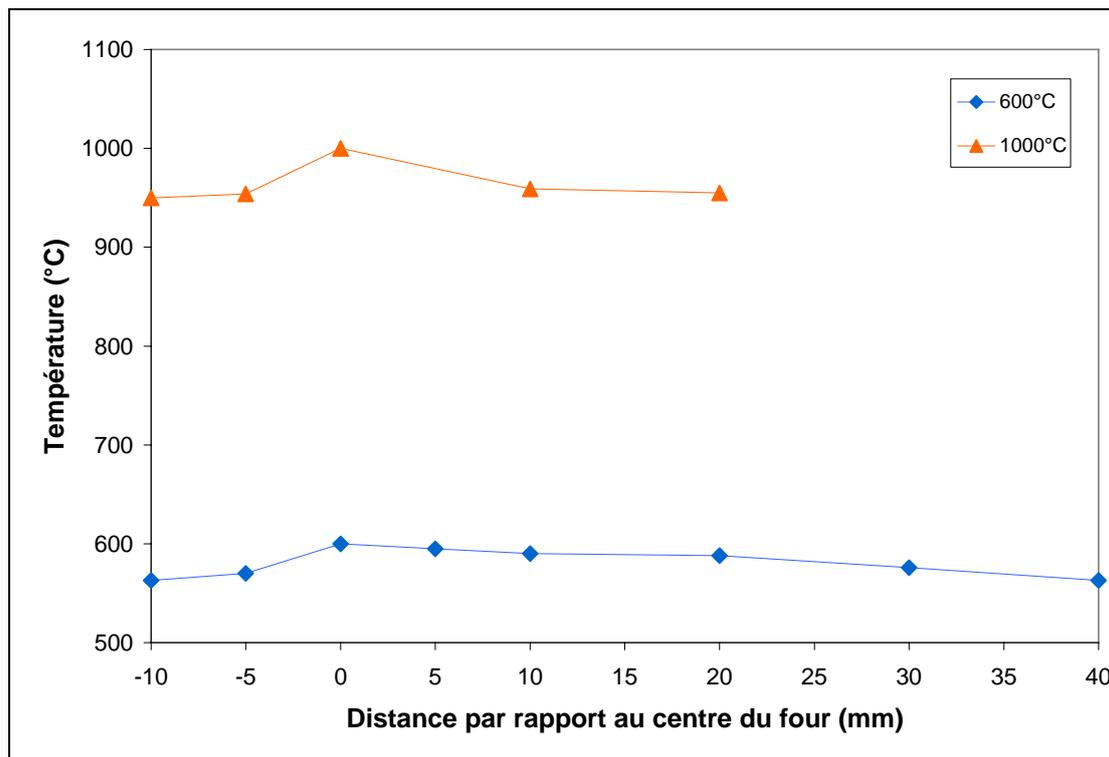


Figure 48 : Cartographie du four à 600°C et 1000°C avec les échantillons face au rayonnement (TM05).

La Figure 48 montre qu'un bon positionnement de l'échantillon et du témoin thermique est primordial pour que la température de l'échantillon soit celle de consigne. Il faut donc toujours veiller à placer les échantillons le plus près possible de leur position de base, c'est-à-dire que le bas des échantillons à tester doit se trouver à 2mm du haut des témoins thermiques

(Figure 33). Il peut donc être judicieux de vérifier la température vue par l'échantillon avant de lancer l'essai et de corriger la température de consigne en fonction des résultats obtenus.

3.2.2. Homogénéité de la température dans un échantillon

Les échantillons chauffent différemment selon qu'ils sont placés face au rayonnement direct ou non. Dans le cas de la Figure 49-a, l'éclairage reçu par chaque face de l'échantillon est identique. Par contre dans le cas de la Figure 49-b, la face 1 est éclairée par les deux lampes alors que la face 2 l'est indirectement via la pièce en alumine placée au centre du four.

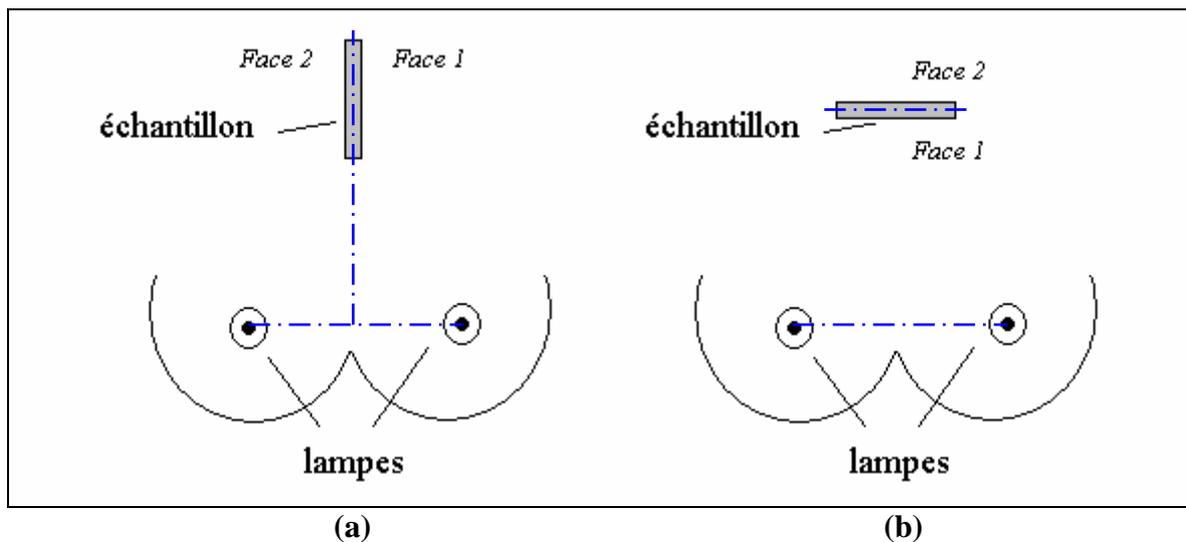


Figure 49 : Position de l'échantillon par rapport au rayonnement : (a) échantillon perpendiculaire au segment reliant les deux lampes, (b) échantillon parallèle au segment reliant les deux lampes (TM05).

Nous avons donc réalisé des essais avec un thermocouple S soudé par point sur chaque face et un placé au cœur de l'échantillon. L'échantillon utilisé pour ces essais est un échantillon en FeCrAlY de dimensions $9 \times 9 \times 2,8\text{mm}$. Les essais ont été réalisés pour deux températures (600°C et 1000°C).

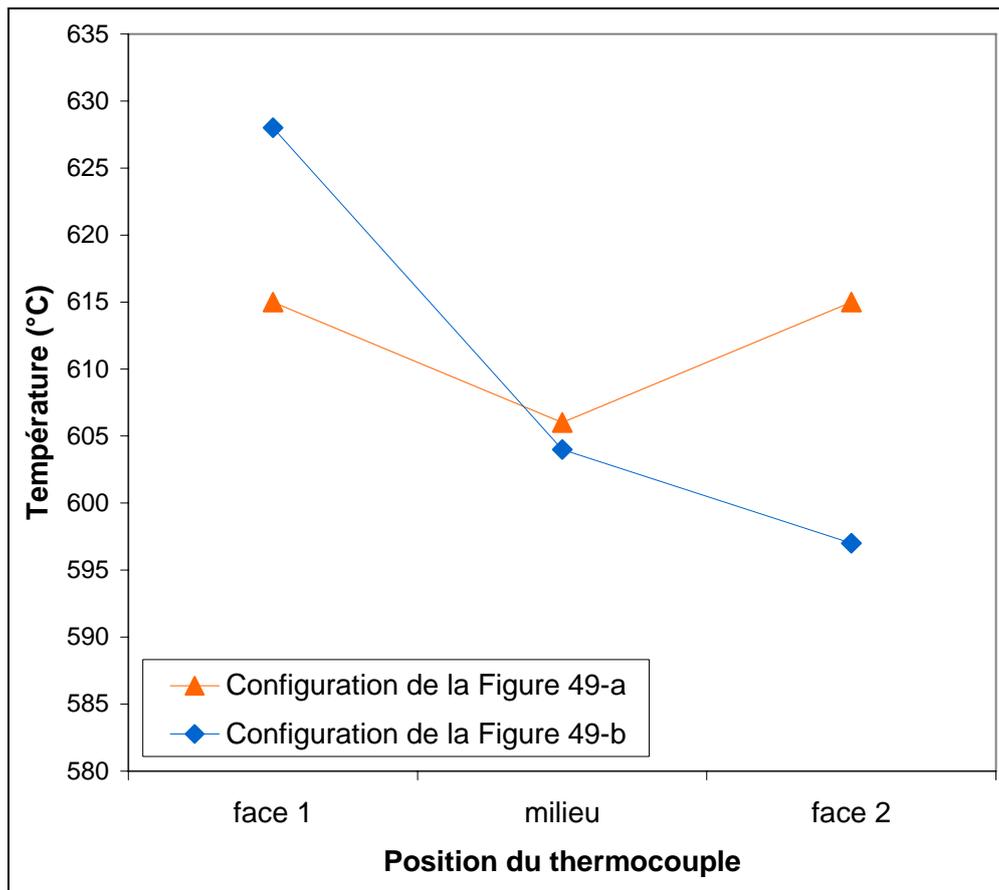


Figure 50 : Influence de la position de l'échantillon par rapport au rayonnement sur la température des faces de l'échantillon à 600°C (TM05).

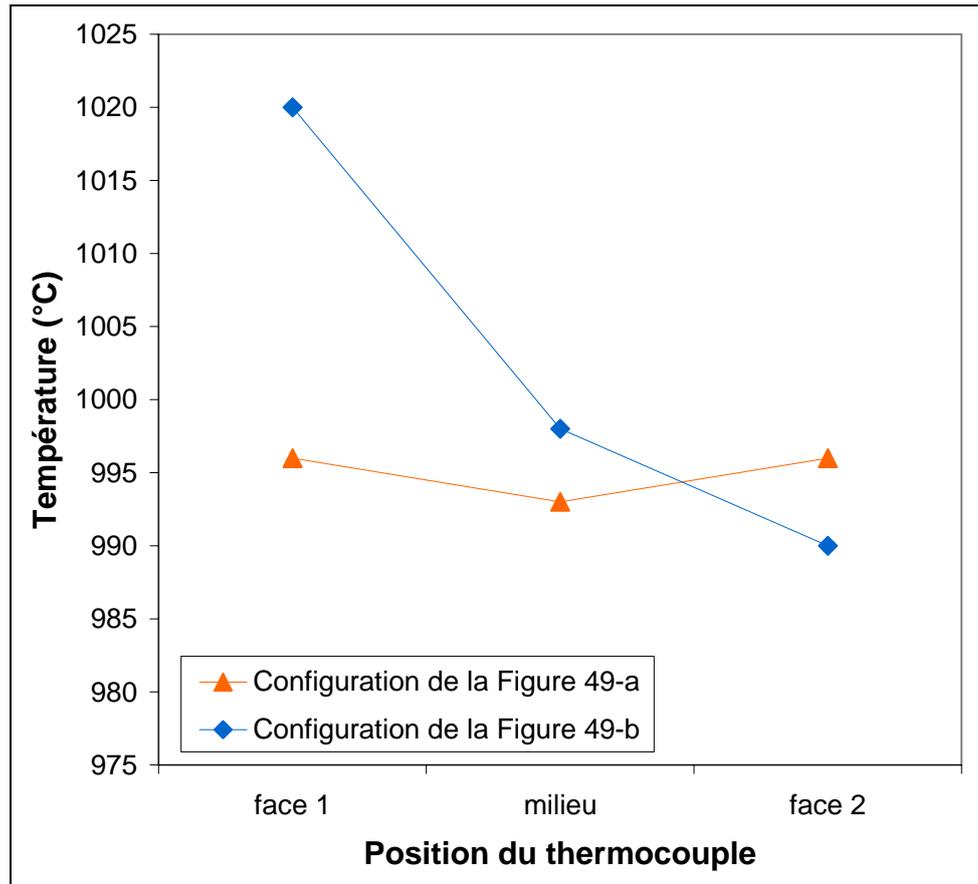


Figure 51 : Influence de la position de l'échantillon par rapport au rayonnement sur la température des faces de l'échantillon à 1000°C (TM05).

Dans les deux cas (Figure 50 et Figure 51), l'influence de la position de l'échantillon par rapport au rayonnement direct est très visible. D'autre part, nous constatons que compte tenu du mode de chauffage par rayonnement, la température est plus homogène dans l'échantillon pour la configuration de la Figure 49-a que ce soit à 600°C ou 1000°C.

D'autre part, la température est régulée par un témoin thermique placé sous l'échantillon. Ce témoin thermique est de forme cylindrique, il est donc plus uniformément chauffé. Ces résultats montrent clairement que :

- 1) les échantillons parallélépipédiques ou disques) doivent être placés suivant les rayons du four ;
- 2) En plaçant ainsi les échantillons, leur température est uniforme dans les limites de la précision des mesures de température effectuées.

3.2.3. Influence du choix des témoins thermiques

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la position de l'échantillon par rapport au rayonnement était importante et que celle-ci pouvait modifier l'uniformité de la température sur les faces de l'échantillon. Donc la forme des témoins thermiques peut également modifier la température des échantillons. Nous avons donc étudié le comportement de différents types de témoins thermiques et nous avons comparé leur vitesse de chauffe par rapport aux échantillons. En effet nous voulons que les témoins thermiques aient la vitesse de chauffe et de refroidissement la plus proche possible de celles des échantillons testés afin d'obtenir une

meilleure régulation thermique du four. De plus, la fonction première de la TM05 est de permettre de réaliser des essais d'oxydation cyclique à haute température. Donc le matériau utilisé pour les témoins thermiques doit être résistant à l'oxydation haute température, c'est-à-dire qu'il doit s'oxyder peu et ne pas s'écailler (ou très peu) pour que les témoins thermiques puissent être utilisés pour effectuer plusieurs essais longs (plusieurs milliers d'heures) et que leur comportement lors de la chauffe soit toujours le même cycle après cycle.

Un matériau stable chimiquement et mécaniquement. Les principaux inconvénients de ce matériau sont son émissivité thermique et sa faible conductivité thermique. Afin d'avoir des propriétés thermiques proches de celles des échantillons oxydés, il est souhaitable d'utiliser le même type de matériau. Dans notre cas où nous étudions l'oxydation cyclique d'alliages métalliques, le témoin en FeCrAlY apparaît comme une bonne solution car il a une cinétique d'oxydation très faible et la couche d'oxyde formée (alumine) est très adhérente.

Nous avons donc testé différents modèles de témoins thermiques :

- cylindrique en alumine (épaisseur 1mm) ;
- cylindrique massif en FeCrAlY (épaisseur 1mm) ;
- cylindrique en feuillard de FeCrAlY (épaisseur 100 μ m).

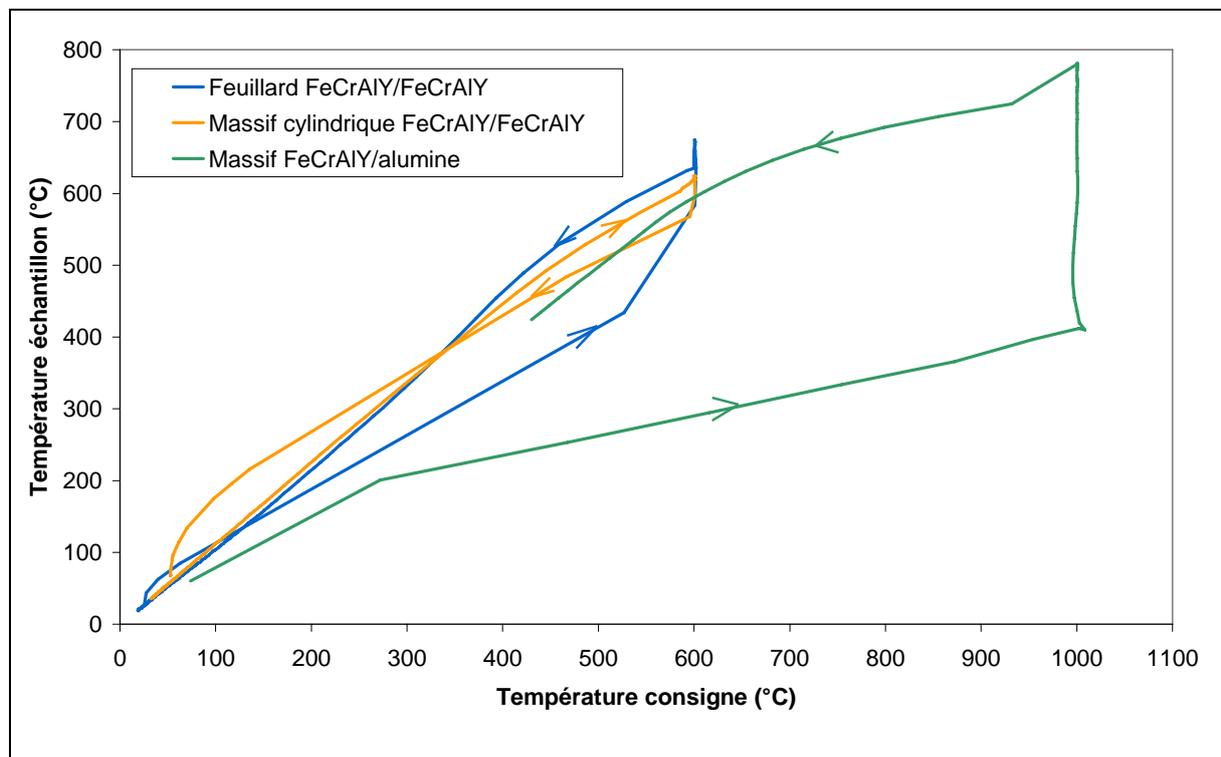


Figure 52 : Influence de la nature du témoin thermique choisie sur la température de l'échantillon avec : le témoin thermique massif en FeCrAlY et l'échantillon en alumine, le témoin thermique massif en FeCrAlY et l'échantillon en FeCrAlY et le témoin thermique en feuillard de FeCrAlY et l'échantillon en FeCrAlY, pour une vitesse de chauffe et de refroidissement de 20°C/s (TM05).

La représentation de la Figure 52 nous permet de savoir si l'échantillon et le témoin ont la même cinétique de chauffe et de refroidissement. S'ils ont le même comportement alors la courbe obtenue sera une droite. Pour réaliser ces essais les échantillons étaient des pavés en FeCrAlY de dimension 10x10x2mm. Pour l'essai avec les témoins thermiques en alumine la température était réglée au niveau des échantillons et non au niveau des témoins thermiques (essai réalisé le prototype TM01). L'essai n'étant pas concluant à cause de la trop grande

inertie thermique et la faible émissivité de l'alumine. Cet essai montre clairement que le témoin thermique doit être d'une dimension comparable à celle des échantillons et avoir des propriétés thermiques proches.

Nous avons donc choisi des témoins thermiques de forme cylindrique en FeCrAlY d'épaisseur 1mm.

3.3. Performances de l'appareil

3.3.1. Vitesses de chauffe et de refroidissement maximum atteintes

Un four à image permet d'obtenir des vitesses beaucoup plus élevées qu'un four résistif. Cependant les vitesses de chauffe et de refroidissement maximum qu'il est possible d'atteindre dépendent des propriétés thermiques et des dimensions de l'échantillon. Nous avons donc réalisé des essais afin de mesurer les vitesses maximales de chauffe et de refroidissement qu'il était possible d'atteindre en fonction de l'épaisseur des échantillons d'alliages métalliques réfractaires (qui nous intéressent pour l'étude de l'oxydation cyclique). De façon à pouvoir comparer les différents essais, tous ont été effectués avec les mêmes conditions au niveau de la consigne:

- vitesse de chauffe : 100°C/s ;
- durée du palier chaud : 1h30 ;
- température du palier chaud : 1000°C ;
- vitesse de refroidissement : 100°C/s ;
- durée du palier froid : 1h30 ;
- température du palier froid : 20°C ;
- atmosphère : air laboratoire.

Nous avons utilisé des échantillons à base carrée de 9mm de côté en FeCrAlY et avec des épaisseurs de 100µm, 1,5mm (épaisseur la plus classique pour les échantillons d'oxydation cyclique), 3mm et 3,5mm.

L'équation (23) est utilisée pour calculer de la vitesse de chauffe reportée sur la Figure 53 et l'équation (24) pour la vitesse de refroidissement reporté en Figure 54. La Figure 55 regroupe les différentes valeurs calculées. Pour une épaisseur de 1,5mm (épaisseur moyenne des échantillons à oxyder) la vitesse de chauffe maximum est de 20°C/s pour atteindre une température de 1000°C et la vitesse de refroidissement maximum sans flux de gaz forcé est de 10°C/s entre 1000°C et 700°C.

$$(23) V_{Chauffe} = \frac{T_{Consigne} - T_{Ambiante}}{t_{Consigne} - t_{Ambiante}}$$

$$(24) V_{Chauffe} = \frac{T_{Consigne} - T_{Froid}}{t_{Froid} - t_{Consigne}}$$

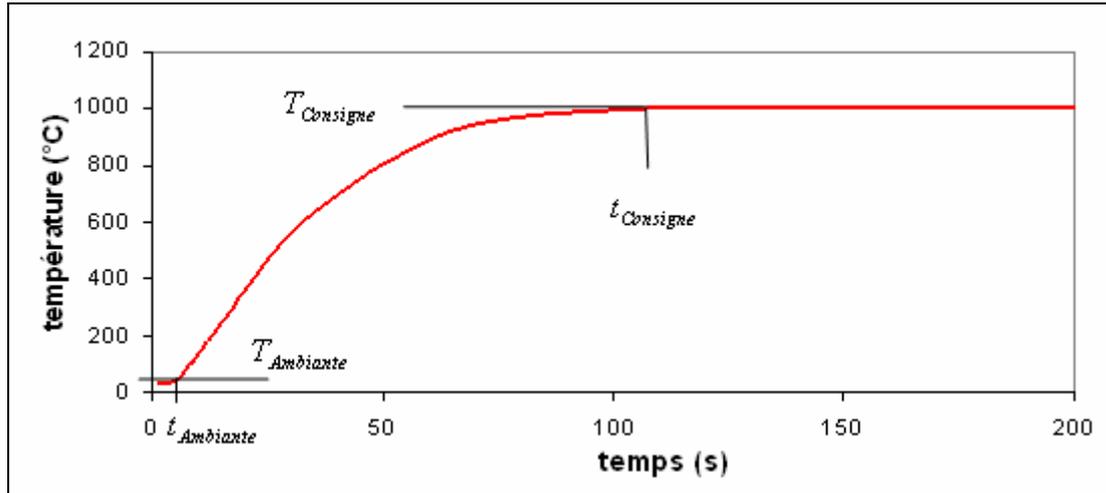


Figure 53 : Calcul de la vitesse de chauffe (TM05).

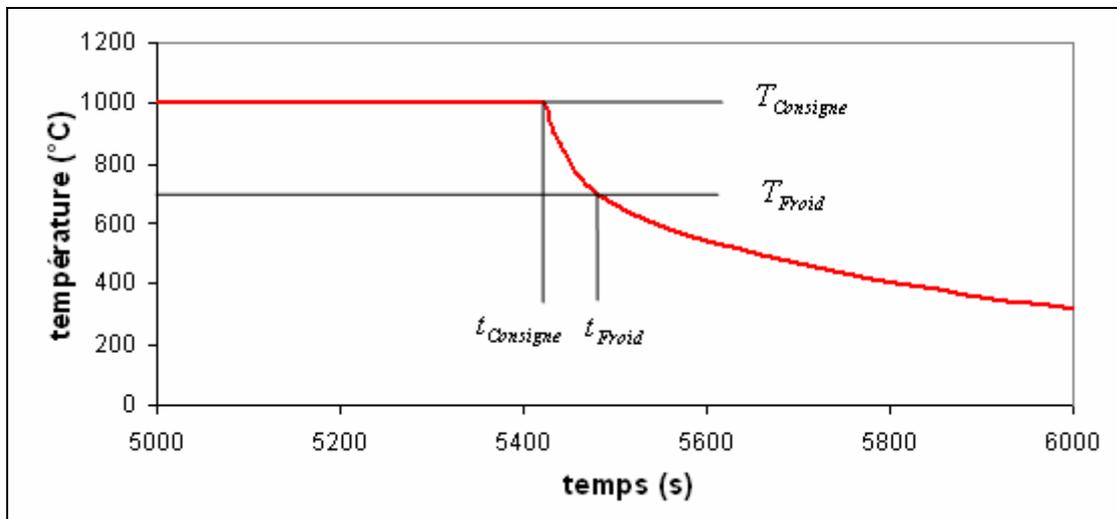


Figure 54 : Calcul de la vitesse de refroidissement (TM05).

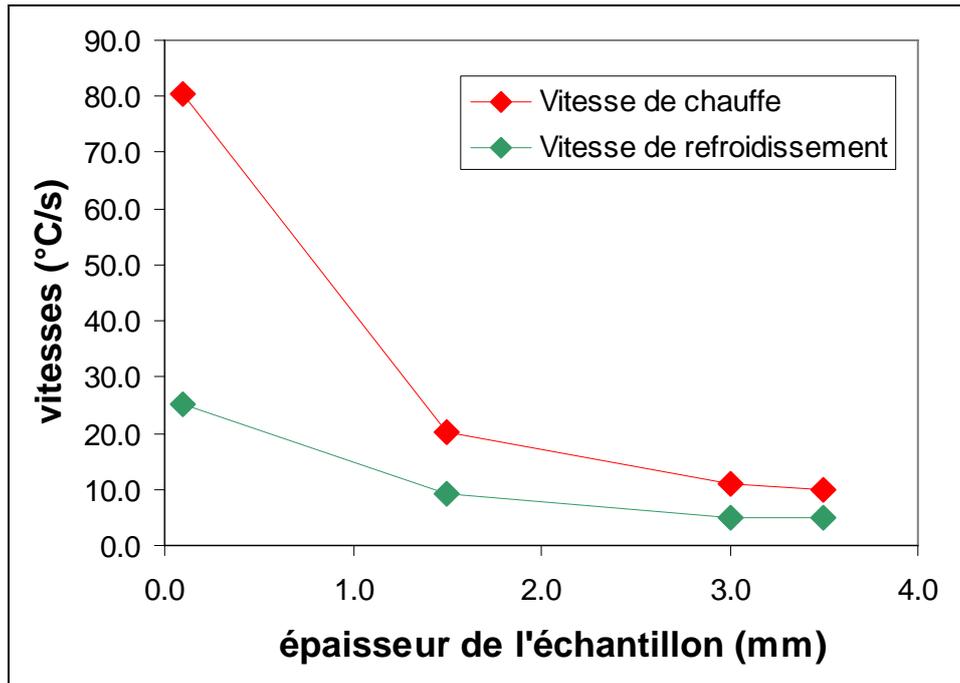


Figure 55 : Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les vitesses de chauffe et de refroidissement (TM05).

3.3.2. Température maximum atteinte

L'appareil d'oxydation cyclique est prévu pour réaliser des essais à haute température (températures supérieures à 1000°C, par exemple pour l'application « turbine à gaz aéronautique »). Nous avons donc lancé un essai en utilisant toute la puissance que les lampes peuvent fournir (Figure 56). Et nous avons obtenu une température maximale de 1200°C. Les lampes utilisées sont des lampes halogènes classiques, il est donc facile de les remplacer, par exemple, par des lampes plus puissantes et donc augmenter la température maximum que peut atteindre le four.

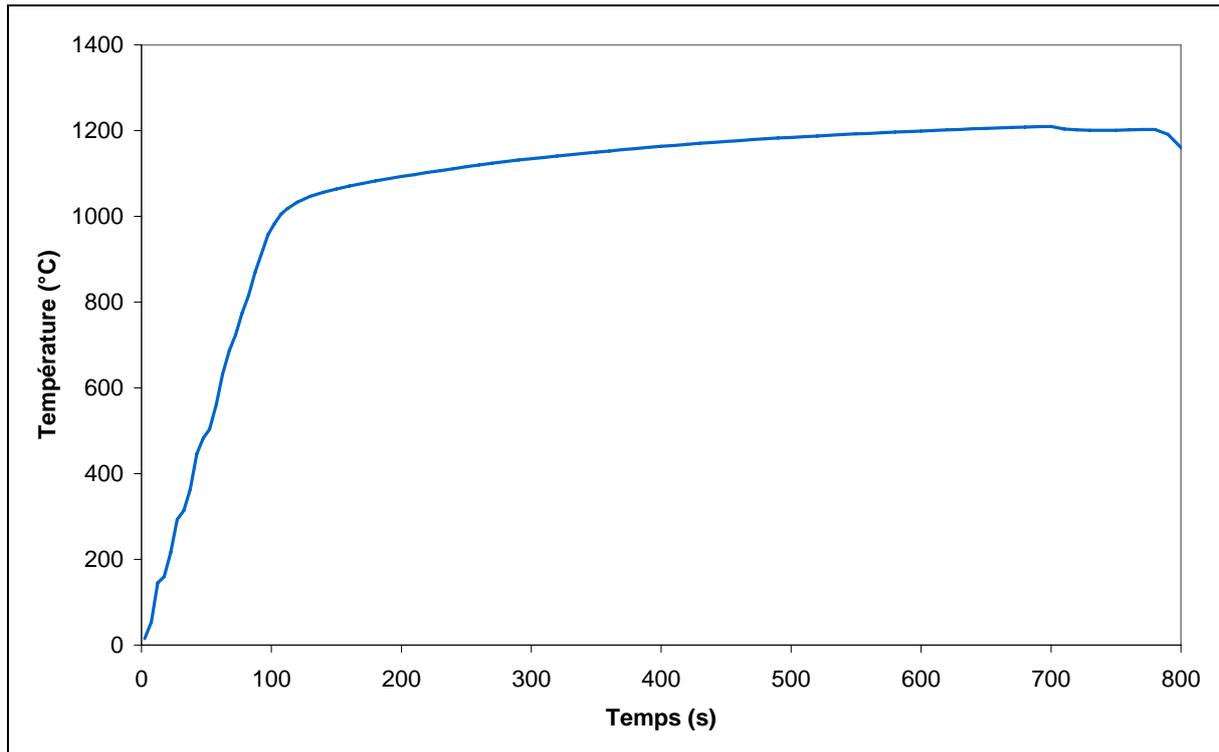


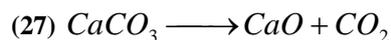
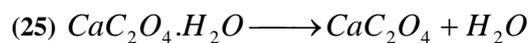
Figure 56 : Température maximum atteinte (TM05).

4. Essai sur l'oxalate de calcium

4.1. But de l'essai

L'oxalate de calcium monohydrate est un matériau très utilisé pour démontrer les performances des thermobalances.

Durant la chauffe le matériau va se décomposer de la manière suivante [103] : dans un premier temps l'oxalate de calcium monohydrate va se transformer en oxalate de calcium anhydre (25) d'où la première perte de masse due à la formation de vapeur d'eau, puis du monoxyde de carbone va se former et l'oxalate de calcium anhydre va se transformer en carbonate de calcium (deuxième perte de masse) (26) et enfin ce carbonate de calcium va se décomposer pour former du dioxyde de carbone et de l'oxyde de calcium (troisième perte de masse) (27).



Ces réactions sont lentes de ce fait la vitesse de chauffe utilisée doit être suffisamment faible afin que chaque réaction soit finie avant que la suivante ne débute. De même, les températures de début de réduction dépendent également de la vitesse de chauffe [103]. Par contre les pertes de masses dues aux trois décompositions sont toujours les mêmes quelles que soient les vitesses de chauffe et sont reportées dans Tableau 17.

Perte de masse due à la formation de :	Proportion de masse perdue
Vapeur d'eau	12,3%
Monoxyde de Carbone	19,2%
Dioxyde de Carbone	30,1%

Tableau 17 : Proportion de masse perdue lors d'un essai de décomposition sur de l'oxalate de calcium [104].

4.2. Conditions d'essai

Dans le but de valider la mesure de masse de notre nouvelle thermobalance, nous avons réalisé le même essai avec notre prototype TM05 et une thermobalance SETARAM TAG24S. Pour cela nous avons réalisé les deux essais dans les mêmes conditions (voir Tableau 18).

Gaz utilisé :	Argon
Débit :	1 l/h
Vitesse de chauffe	5°C/min
Température max. du matériau :	900°C
Vitesse de refroidissement :	5°C/min
Type de creuset :	alumine
Taille du creuset :	Ø8 x 5mm
Masse d'oxalate utilisée :	10mg

Tableau 18 : Conditions pour les deux essais.

4.3. Résultats

La Figure 57 représente les courbes de variation de masse pour les deux essais (TAG24S et le nouvel appareil de thermogravimétrie, la TM05).

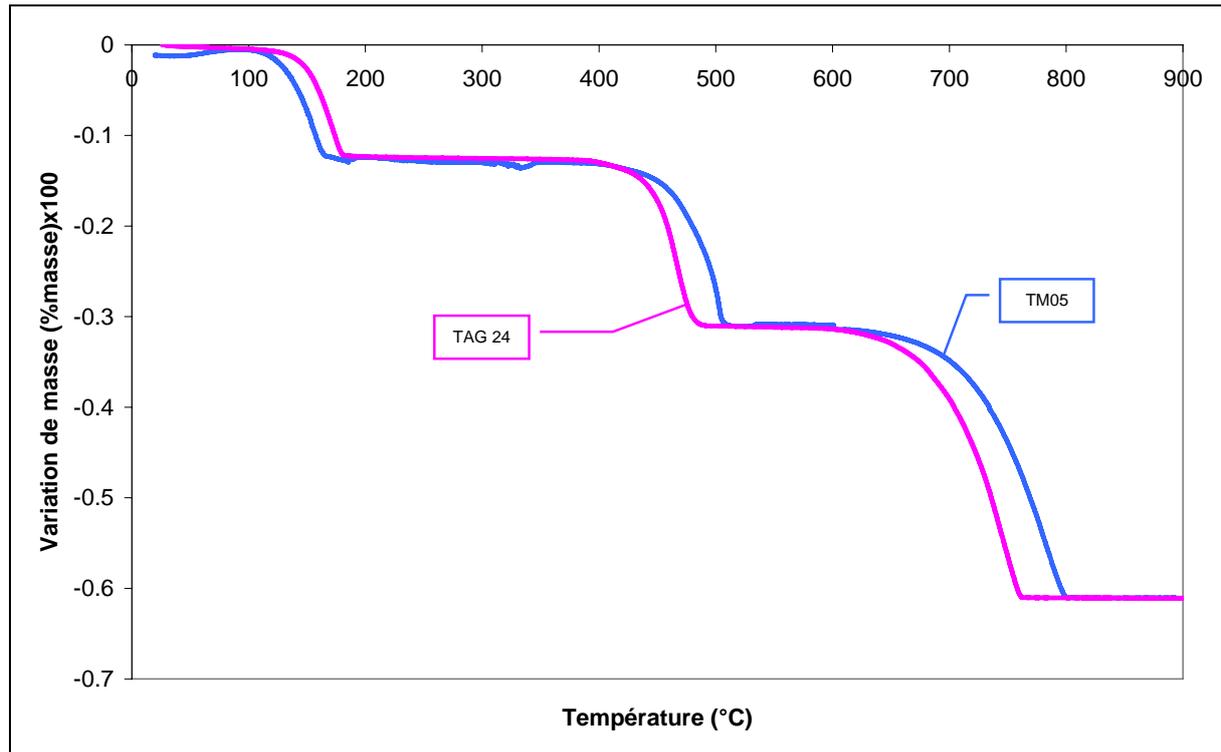


Figure 57 : Courbe de variation de masse de l'oxalate de calcium lors de la montée en température jusqu'à 900°C sous argon.

Perte de masse due à la formation de :	Théorique [104]	Knaepen & al. [104]	TAG24S	TM05
Vapeur d'eau	12,3%	12,6%	12,7%	12,2%
Monoxyde de Carbone	19,2%	19,1%	18,3%	18,5%
Dioxyde de Carbone	30,1%	29,6%	30,1%	30,0%
Total	61,5%	61,3%	61,1%	60,7%

Tableau 19 : Comparaison des proportions de masse perdue à chaque transformation.

Perte de masse due à la formation de :	Knaepen & al. [104]	TAG24S	TM05
Vapeur d'eau	100-160°C	100-190°C	100-170°C
Monoxyde de Carbone	370-480°C	390-490°C	400-510°C
Dioxyde de Carbone	520-690°C	600-760°C	600-800°C

Tableau 20 : Températures des transformations.

Nous pouvons voir sur la Figure 57 et le Tableau 20 que les débuts et fins de transformations n'ont pas lieu à la même température, alors que les pourcentages de masse perdue lors de celles-ci (Tableau 19) sont toutes du même ordre de grandeur ($\pm 0,5\%$) et proche des valeurs théoriques ($\pm 0,5\%$). Donc la température n'est pas un paramètre que nous pouvons utiliser pour caractériser les performances de la TM05, seule la proportion de masse perdue peut être utilisée. Et nous pouvons voir que pour les deux essais effectués (celui avec la TAG24S et la

TM05), les résultats obtenus sont à $\pm 0,5\%$ des valeurs théoriques et comparables aux résultats expérimentaux de Kaepen et al. [104].

5. Essai d'oxydation cyclique d'un alliage NiCr

5.1. Composition

Dans le cadre de la caractérisation du nouvel appareil de thermogravimétrie continu multi-échantillons, nous avons réalisé un essai d'oxydation cyclique d'échantillons d'un alliage NiCr. La composition de cet alliage est reportée dans le Tableau 21.

Ni	Cr	Si	C	Fe	O	Mn	N	S
78,4	21,1	0,14	0,11	0,02	25,1 ppm	14,6 ppm	13,1 ppm	1,26 ppm

Tableau 21 : Composition de l'alliage NiCr en %_{at.} obtenue par analyse GDMS.

5.2. Conditions d'essai et préparation des échantillons

De la même façon que pour l'essai sur l'oxalate de calcium, l'essai a été réalisé avec une TAG24S et la TM05 afin de comparer les variations de masses.

Les conditions d'essai sont reportées dans le Tableau 22. Les échantillons carrés de 1cm de côté sont découpés dans une feuille de NiCr de 200 μ m d'épaisseur. La préparation est la même pour les deux essais. Après découpe, les échantillons sont polis mécaniquement au papier SiC de grade 1200. Ces opérations sont suivies d'une phase de nettoyage aux ultrasons dans un bain d'acétone, puis d'alcool et les échantillons sont enfin séchés.

	TAG24S	TM05
Atmosphère :	Air Laboratoire	Air Laboratoire
Vitesse de chauffe :	60°C/min	50°C/s
Vitesse de refroidissement :	60°C/min	50°C/s
Durée du palier haute température :	40h	1h
Durée du palier basse température :	1h	20min
Température du palier chaud :	850°C	850°C
Température du palier froid :	20°C	50°C
Nombre de cycle :	Isotherme	35 cycles

Tableau 22 : Conditions d'essai pour l'alliage NiCr.

5.3. Courbes de variations de masse et analyse des échantillons au Microscope Electronique à Balayage

Le but de cette étude est de comparer les résultats obtenus en oxydation cyclique avec le prototype et en oxydation isotherme avec la TAG24S. L'essai isotherme permet de déterminer précisément la cinétique d'oxydation de ce matériau et ainsi d'analyser les variations de masse mesurées en oxydation cyclique. Au regard des courbes de variations de masse (Figure 58), il semble que les cinétiques d'oxydation isotherme et cyclique soient semblables. Mais nous pouvons tout de même constater que le gain de masse dû à l'oxydation transitoire est plus important pour l'essai en isotherme que dans le cas de l'oxydation cyclique. Ceci peut s'expliquer par le fait que les vitesses de chauffe sont très différentes dans les deux types d'essai (60°C/min contre 50°C/s).

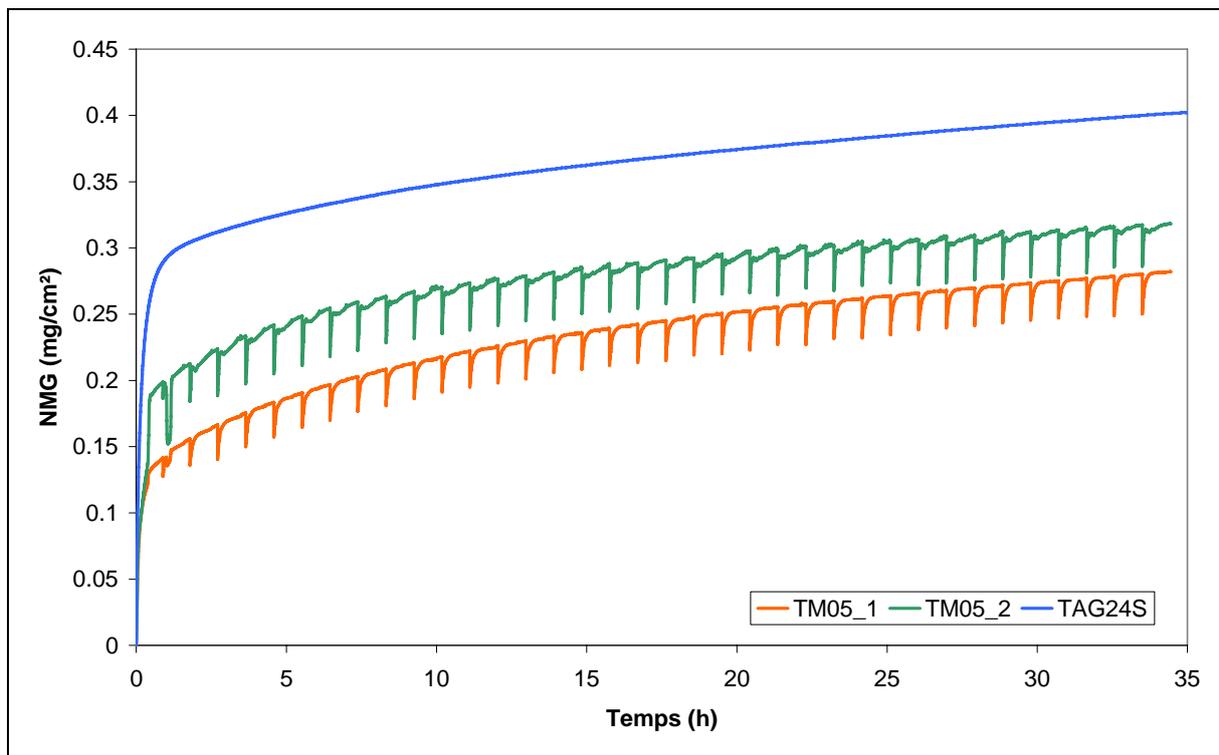


Figure 58 : Courbes de variation de masse en oxydation isotherme et cyclique sur les échantillons de NiCr à 850°C sous air labo.

Le Tableau 23 regroupe les valeurs des constantes paraboliques d'oxydation (k_p) calculées (en utilisant la méthode [47]) dans le cas de l'essai isotherme et de l'essai d'oxydation cyclique. Au début de l'essai les k_p isotherme et cyclique sont comparables, puis la valeur du k_p en oxydation cyclique diminue légèrement pour se stabiliser à une valeur de $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$.

Oxydation Isotherme	Oxydation Cyclique	
Valeur du k_p en (mg/cm ²)/s	Numéro du cycle	Valeur du k_p en (mg/cm ²)/s
$8,7.10^{-8}$	1	$9,4.10^{-8}$
	10	$3,6.10^{-8}$
	19	$1,3.10^{-8}$
	25	$1,5.10^{-8}$

Tableau 23 : Valeur des constantes paraboliques d'oxydation k_p (cinétique de croissance de la couche d'oxyde).

Nous avons également étudié la morphologie de la couche d'oxyde des échantillons après oxydation, et vérifié si les différents échantillons s'étaient écaillés lors des refroidissements.

Pour tous les échantillons, qu'ils aient été oxydés dans la TM05 ou la TAG24S, nous n'avons pas observé d'écaillage. La couche d'oxyde est homogène et semblable pour les deux types d'essai (Figure 59).

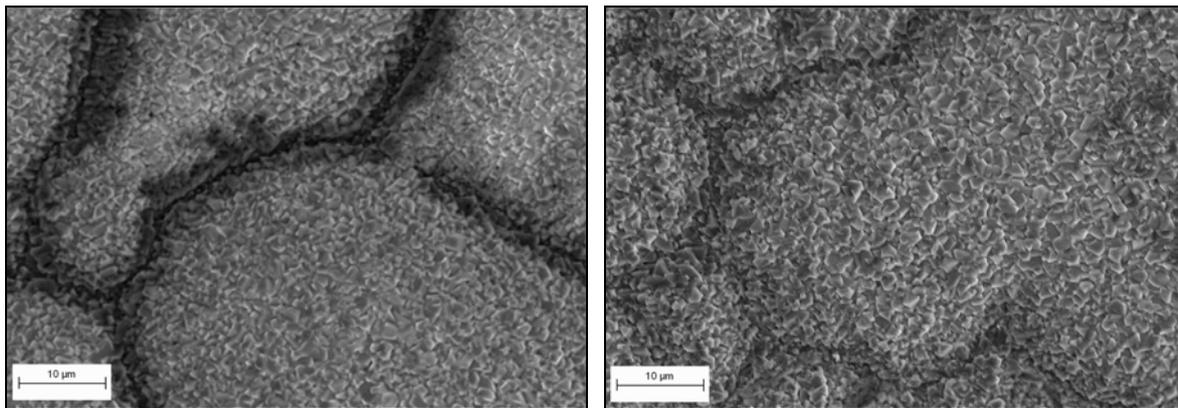


Figure 59 : Morphologie de la couche d'oxyde pour un échantillon de NiCr oxydé à 850°C sous air labo dans a) la TAG24S et b) dans la TM05.

Nous avons donc effectué des analyses par diffraction des RX sur les échantillons d'oxydation isotherme et cyclique pour connaître les phases d'oxyde présent.

Les Figure 60 et Figure 61 donnent les résultats obtenus pour les deux types d'essais.

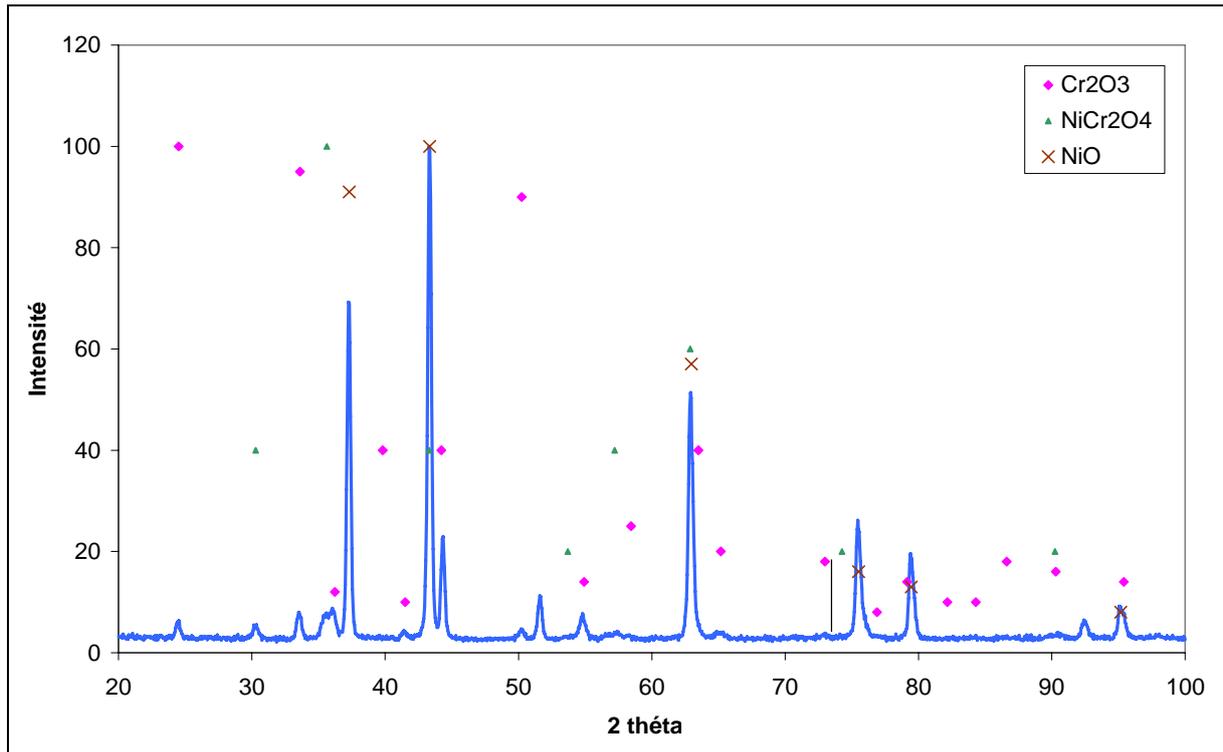


Figure 60 : Analyse DRX de l'échantillon de NiCr issu d'oxydation isotherme (40h à 850°C sous air labo).

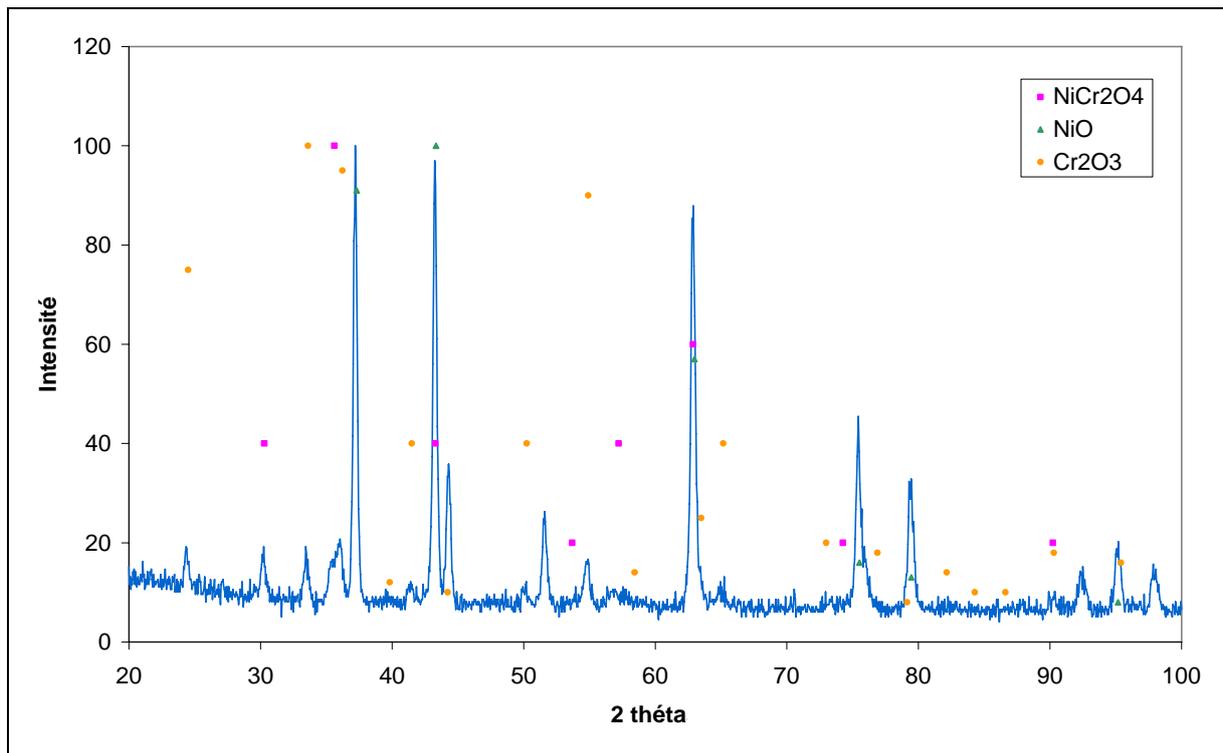


Figure 61 : Analyse DRX pour un échantillon issu d'oxydation cyclique (35 cycles de 1h à 850°C sous air labo).

Pour l'alliage étudié, trois types d'oxyde peuvent se former selon [105]. Ces oxydes sont : α -Cr₂O₃, NiCr₂O₄ et NiO. Nous pouvons remarquer que les deux diagrammes DRX sont semblables, donc que les oxydes formés sont les mêmes. Après analyse de ces diagrammes

nous pouvons constater que la nature l'oxyde majoritairement formé est le NiO mais que quelques traces de α -Cr₂O₃, le NiCr₂O₄ sont toutefois présentes.

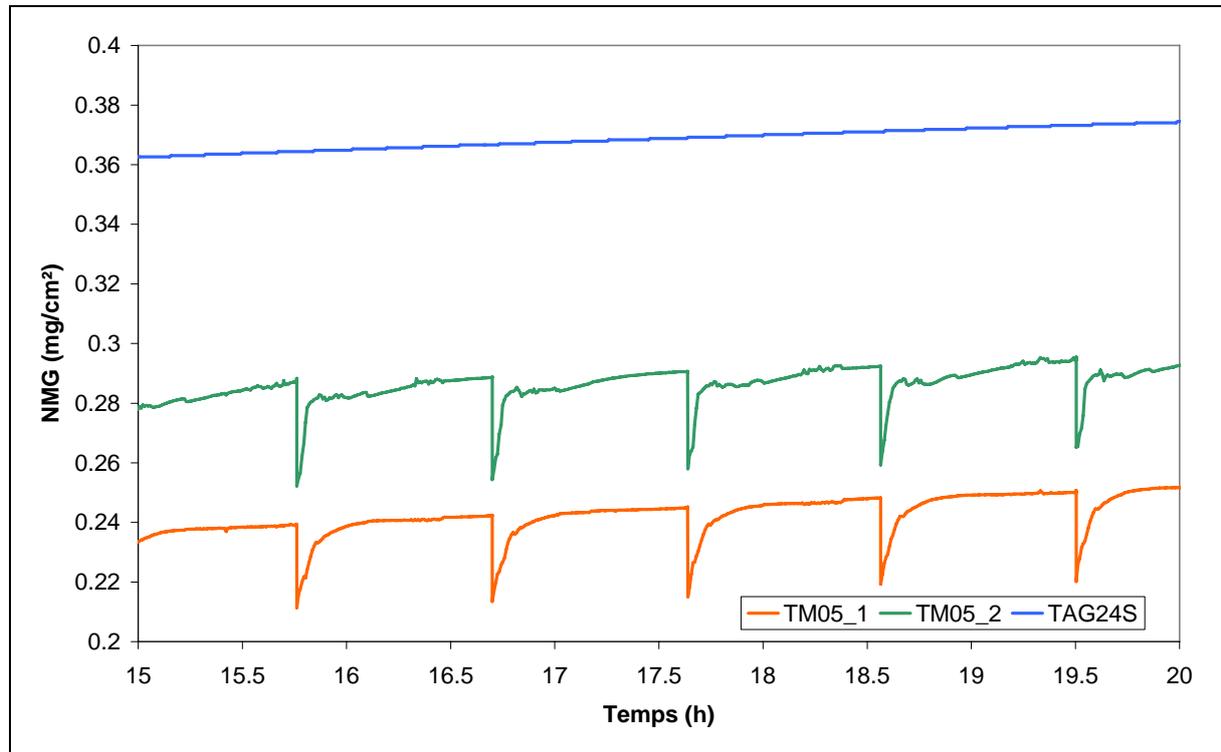


Figure 62 : Stabilité du signal de masse pour les échantillons de NiCr oxydés à 850°C sous air labo.

Nous pouvons voir sur la Figure 62 que le signal de masse est très stable pour les deux échantillons d'alliage NiCr oxydés dans la TM05.

6. Conclusion

La TM05 est un nouvel appareil expérimental permettant de réaliser des essais d'oxydation cyclique à haute température (1200°C) avec des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées (>10°C/s) pour des échantillons respectant les recommandations du COTEST [21].

Au niveau du pilotage de la température par des témoins thermiques placés sous les échantillons testés, le choix du témoin thermique est très important et il peut être encore judicieux de contrôler également la température sur un échantillon pour vérifier que le cycle thermique vu par l'échantillon est bien celui souhaité, autant au niveau des vitesses de chauffe et de refroidissement que des températures atteintes (celle du palier chaud et du palier froid). Pour obtenir une précision de quelques degrés, une calibration thermique est nécessaire avec chaque type d'échantillon testés.

Avec cet appareil, il est possible de tester cinq échantillons en même temps, dans les mêmes conditions de température et d'environnement. L'appareil permet de travailler sous atmosphère oxydante au niveau des échantillons tout en ayant une atmosphère neutre au niveau des cellules de mesure.

En conclusion, des améliorations restent à être apportées au prototype afin de mieux piloter la température au niveau des échantillons en fonction des témoins thermiques de façon à n'avoir qu'un seul type de témoins thermiques et une table de correspondance (par exemple) afin de modifier les cycles thermiques à programmer sur le régulateur Eurotherm™ de pilotage pour que la température des échantillons à oxyder soit celle désirée. Mais le prototype actuel permet de faire des mesures de masse précises avec ou sans flux de gaz et avec des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées.

Chapitre 4 : Modélisation de l'oxydation cyclique de β -NiPtAl

Ce chapitre est consacré à l'étude de la cinétique d'oxydation cyclique de NiPtAl monocristallin avec deux teneurs en soufre (voir le paragraphe 1 du chapitre 2). Une revue bibliographique précède les résultats expérimentaux obtenus. Le modèle numérique développé est ensuite détaillé et appliqué. Les résultats seront ensuite discutés avant de conclure sur le comportement de ce matériau et les possibilités et limites du modèle numérique.

1. Revue bibliographique

1.1. Diagramme de phases du ternaire Ni-Pt-Al

Le premier diagramme de phase NiPtAl a été proposé dans les années 70 par Jackson et Rairden [106]. Il a été réalisé à partir d'observations expérimentales faites sur un superalliage (IN-738) revêtu avec un alliage de NiPtAl à 1060°C. Plus récemment, Gleeson [107] a proposé un diagramme beaucoup plus précis à 1100°C (Figure 63).

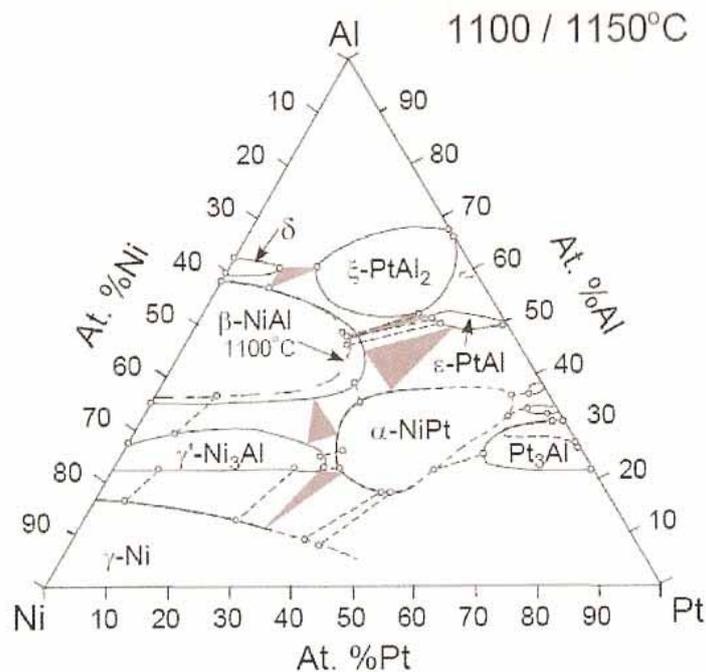


Figure 63 : Diagramme de phase ternaire Ni-Pt-Al à 1100°C d'après Gleeson [107]

1.2. Processus d'oxydation à haute température et morphologie des oxydes

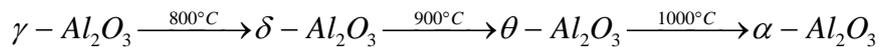
Dans β -NiAl, le nickel et l'aluminium sont susceptibles de s'oxyder. L'écart important entre les enthalpies libres de formation entre NiO et Al_2O_3 ainsi que la concentration élevée en aluminium dans l'alliage conduisent à la formation quasi-exclusive de l'alumine.

1.2.1. Oxydation de β -NiAl

Lors de l'oxydation de β -NiAl une couche d'alumine est formée. Cependant différents types d'alumine peuvent se former en fonction de la durée et de la température d'oxydation :

- Jusqu'à 800°C, une forme cubique de l'alumine, γ - Al_2O_3 , va croître ;
- Entre 800°C et 900°C, c'est la forme cubique δ - Al_2O_3 qui va apparaître ;
- Entre 900°C et 1000°C, l'oxyde formé est à structure monoclinique (θ - Al_2O_3) [108-110] ;
- Au dessus de 1000°C, une transformation irréversible vers la forme stable α (structure hexagonale) se produit à l'interface métal/oxyde [111-113].

Donc plusieurs transformations de structure se produisent pendant les premiers stades de l'oxydation et sont décrites dans la littérature de la manière suivante [109, 114, 115] :



Il est possible de reporter dans un diagramme Temps-Température-Transformation [116] à partir des données de la littérature sur l'oxydation de β -NiAl afin de délimiter les différents domaines de phases (Figure 64).

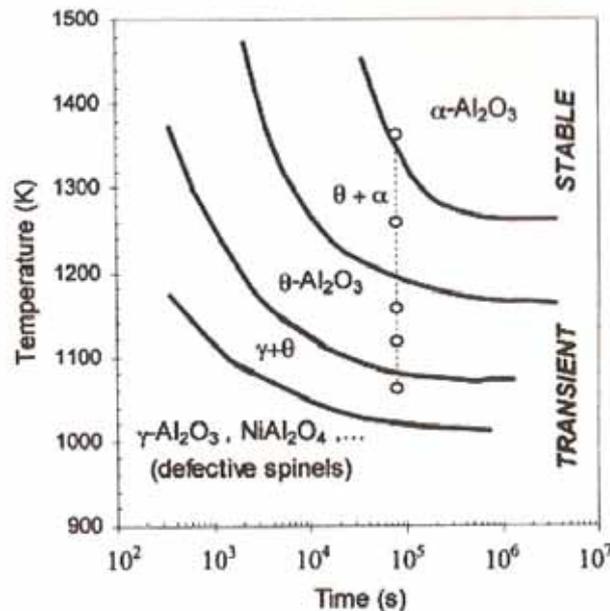


Figure 64 : Diagramme Temps-Température-Transformation de l'alumine formée à haute température sur β -NiAl [116].

La différence de densité entre la forme θ -Al₂O₃ (3,64g/cm³) et la forme α -Al₂O₃ (3,97 g/cm³) engendre une diminution de volume de l'ordre de 10% lors de la transformation de l'alumine θ en alumine α qui s'effectue vers 1100°C [117, 118]. De ce fait, des contraintes de traction apparaissent dans la couche d'oxyde qui peut alors parfois se fissurer.

Dans le paragraphe suivant nous allons nous intéresser à l'oxydation à 1150°C des alliages β -NiAl.

1.2.2. Oxydation à 1150°C

A 1150°C, le mécanisme de croissance est une combinaison entre la diffusion anionique de l'oxygène à travers la couche d'oxyde vers l'interface métal/oxyde et la diffusion cationique de l'aluminium vers la surface [119-121]. En effet, l'alumine α a une croissance plus lente et prédomine très largement (Figure 64) et les aiguilles de θ -Al₂O₃ présentes en surface tendent à disparaître. Cependant à cette température la diffusion anionique devient majoritaire et de ce fait la germination de l'alumine α se fait au niveau de l'interface métal/oxyde [111-113]. Le Tableau 24 regroupe des données de la littérature pour la cinétique d'oxydation de β -NiAl, nous pouvons constater que l'orientation du monocristal ne modifie pas la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Orientation	Durée d'oxydation (s)	Cinétique de croissance ($mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$)
(100)	64800	$8,0 \cdot 10^{-7}$
(110)	72000	$7,3 \cdot 10^{-7}$

Tableau 24 : Cinétique de croissance de la couche d'oxyde pour des monocristaux de NiAl à 1150°C sous flux de O₂ [73].

Au niveau des fissures créées par la transformation de l'alumine θ en α -Al₂O₃, l'oxydation est plus rapide, de ce fait des rides ou boursouflures (Figure 65-a) apparaissent en surface [115, 122]. La croissance étant principalement anionique, lors de l'écaillage l'alumine α laisse des empreintes dans le métal caractéristiques de ses gains équiaxes (Figure 65-b).

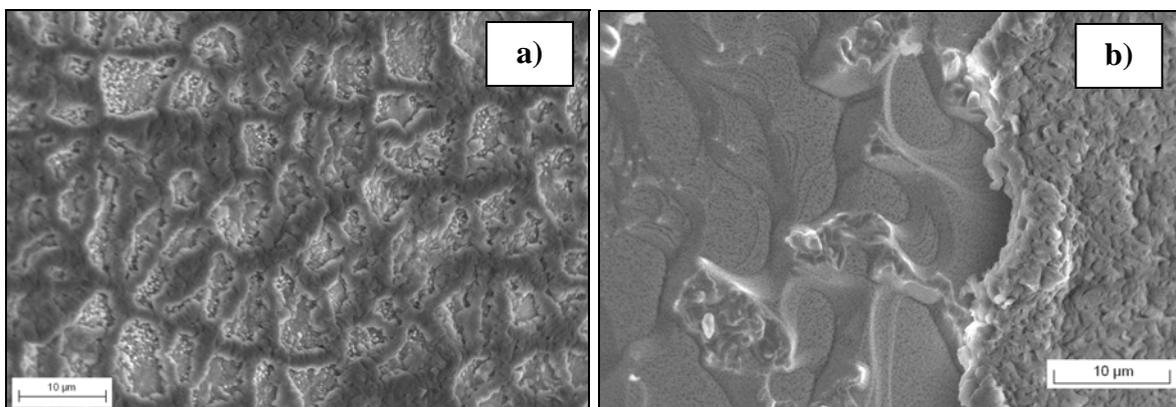


Figure 65 : β -Ni₄₀Al₅₀Pt₁₀ (100) oxydé 100h à 1150°C avec (a) la surface et (b) l'interface métal/oxyde.

Plusieurs paramètres tels que l'addition de platine et la ségrégation du soufre à l'interface métal oxyde peuvent modifier l'adhérence de la couche d'oxyde.

1.2.3. Ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde

Le soufre est une impureté à faible concentration (quelques ppm), qui ségrége à l'interface métal/oxyde. Le soufre ségrégé affaiblit les liaisons interfaciales [123-125]. De ce fait, la couche d'oxyde est moins adhérente [126] et elle s'écaille plus lors du refroidissement. Cependant, si la concentration en soufre est inférieure à 1ppm, alors il n'a aucun effet sur l'écaillage de la couche d'oxyde [127].

Il existe deux hypothèses concernant la ségrégation du soufre au niveau de l'interface :

- La première, proposée par Grabke et al. [128], est que le soufre ne peut pas ségréger à une interface intacte à cause de sa taille et de sa charge électronique. Pour eux, le soufre ségrége à l'interface métal/oxyde dès que des cavités interfaciales se forment.
- La seconde, proposée par Hou et al., est que la ségrégation du soufre n'est pas contrôlée par la présence de cavité à l'interface métal/oxyde mais qu'elle dépend de la disponibilité des sites interfaciaux [129-132].

Bien que les deux hypothèses soient contradictoires, Grabke et Hou s'accordent pour dire que la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde entraîne une perte d'adhérence de ce dernier. Du point de vue industriel, la solution adoptée est une désulfuration des matériaux utilisés [133, 134] sous 0,4ppm de soufre. Pour cela il faut effectuer un recuit sur les alliages sous hydrogène de 100h à 1200°C pour un échantillon de 1mm d'épaisseur. Bien évidemment cette procédure est coûteuse.

1.2.4. Addition du platine

De manière générale l'addition de platine améliore l'adhérence de la couche d'oxyde [82, 135-138] tout en diminuant la quantité de soufre qui ségrége à l'interface métal/oxyde ainsi que la quantité des cavités interfaciales [82]. Mais l'addition de platine ne modifie pas ou peu la cinétique d'oxydation isotherme à 1100°C. En fait, il semblerait même que le platine augmente légèrement la cinétique de croissance de l'alumine sur β -NiAl en ralentissant la transformation de phase $\theta - Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3$ [136]. La même observation a été faite par Vialas sur des revêtements à base de Pt-NiAl [139], à 1050°C.

2. Essais d'oxydation

2.1. Introduction

Dans cette étude deux barreaux de NiPtAl avec des teneurs en soufre différentes nous ont été aimablement fournis par l'ONERA (voir le paragraphe 1 du chapitre 2). Afin de faciliter la lecture de ce document nous allons toujours utiliser la même dénomination pour chaque type d'échantillon (voir Tableau 25)

	S 160ppm _{at.}	S 0,21ppm _{at.}
Oxydation isotherme	NiPtAlS-isotherme	NiPtAl-isotherme
Oxydation cyclique	NiPtAlS- <i>n</i> ⁽¹⁾	NiPtAl- <i>n</i> ⁽¹⁾

Tableau 25 : Dénomination des échantillons (⁽¹⁾ *n* étant le numéro de l'échantillon).

Afin de pouvoir comparer les variations de masse pour chaque échantillon, il est nécessaire de connaître la surface et la masse avant oxydation. Ces opérations sont réalisées après la phase de nettoyage. Les dimensions des échantillons sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse d'une précision de $\pm 10^{-2}$ mm et ils sont pesés à l'aide d'une balance SARTORIUS GENIUS™ d'une précision de ± 10 μ g. De plus, chaque type d'échantillon a été oxydé en condition isotherme et en condition cyclique. Dans un premier temps nous allons nous intéresser aux essais isothermes puis nous détaillerons les essais d'oxydation cyclique.

2.2. Les essais d'oxydation isotherme

Afin de pouvoir déterminer le cinétique de croissance de la couche d'oxyde pour les deux types d'échantillons utilisés, les essais d'oxydation isotherme ont été réalisés dans les mêmes conditions d'environnement et de température que les essais d'oxydation cyclique, à savoir, un maintien de 100h à 1150°C et sous air synthétique avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de 60°C/min (pour la préparation des échantillons se reporter au paragraphe 1.3 chapitre 2).

2.2.1. Echantillon NiPtAl-isotherme ($S=0,21\text{ppm}_{at.}$, $T=1150^{\circ}\text{C}$, air synthétique)

2.2.1.1. Variation de masse

A partir de la courbe de variation de masse (Figure 66), nous allons pouvoir connaître le coefficient cinétique de croissance parabolique de la couche d'oxyde (k_p) et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde à la fin du palier haute température pour ces conditions d'essai. Au début de l'essai, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde n'est pas parabolique à cause de l'oxydation transitoire. La cinétique d'oxydation décroît pendant la première heure, puis croît très légèrement avant de se stabiliser. Le coefficient k_p calculé sur les cinquante dernières heures en appliquant la méthode décrite au chapitre 2 est de $9,6 \cdot 10^{-7}$ ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$). La prise de masse totale en fin d'essai correspond à une épaisseur moyenne d'oxyde de 2,4 μ m.

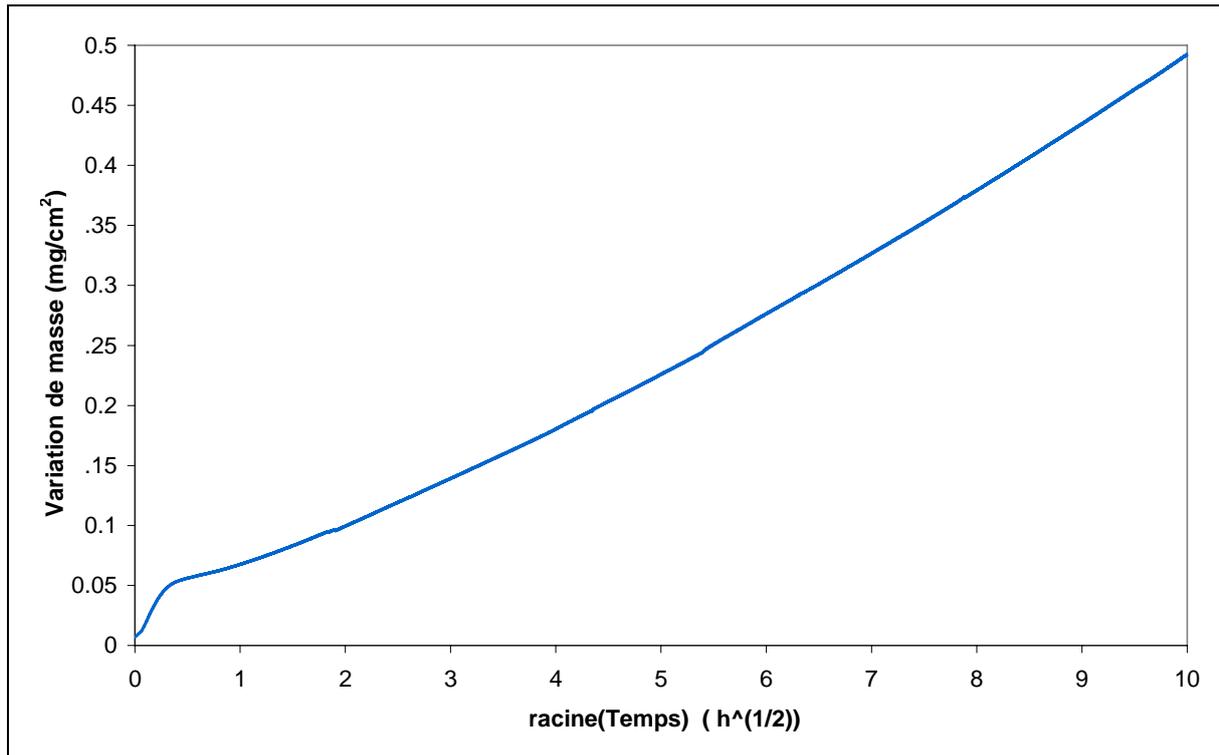


Figure 66 : Courbe de variation de masse de NiPtAl-isotherme à 1150°C sous air synthétique pendant 100h.

Observations MEB et analyse par Diffraction des RX

A cette température, l'oxyde qui doit se former est de l'alumine α , mais la vitesse de chauffe n'étant pas très élevée (1°C/s), de l'alumine θ peut se former pendant les premiers stades de l'oxydation (oxydation transitoire). Il est donc important de vérifier par des analyses MEB et RX la nature de l'oxyde présent après 100h.

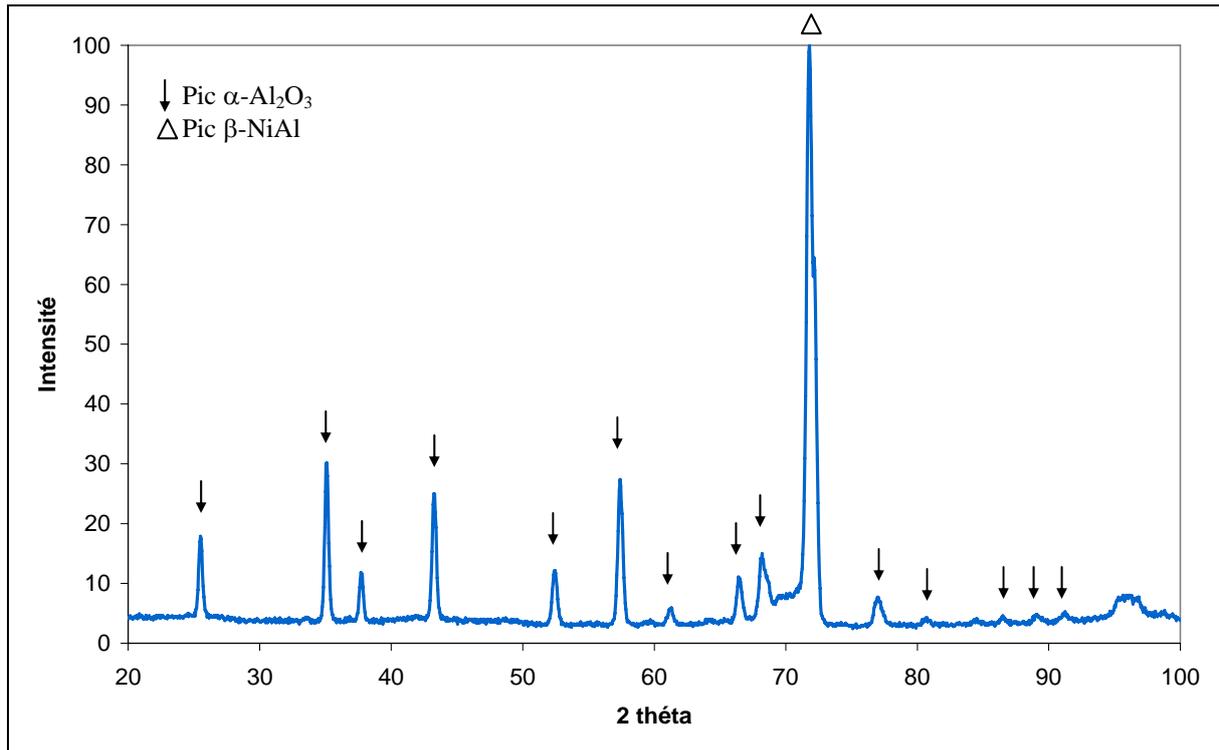


Figure 67 : Analyse par diffraction des rayons X (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

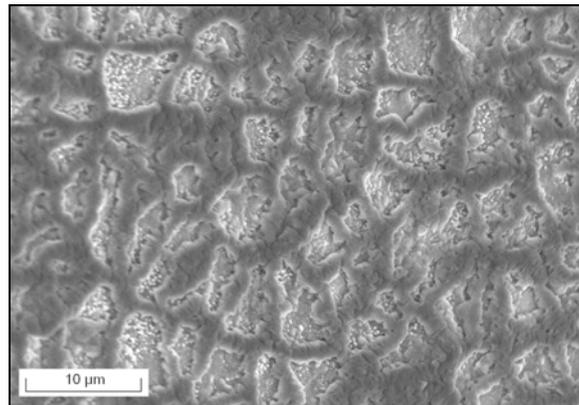


Figure 68 : Morphologie de la couche d'oxyde (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

L'analyse par DRX (Figure 67) montre que l'oxyde formé est bien α - Al_2O_3 . De plus la morphologie de la couche d'oxyde (Figure 68) est celle de l'alumine α . Enfin nous n'avons pas observé d'aiguilles caractéristiques indiquant la présence d'alumine θ qui auraient pu se former lors de la chauffe.

Sur l'ensemble de la surface (Figure 70) nous pouvons voir de petites zones écaillées, la surface étant écaillée à 0,18%. La zone écaillée de la Figure 69 a une dimension de $45\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$. Sur cette zone, nous pouvons voir des empreintes laissées par l'oxyde et des cavités dues à la consommation de métal.

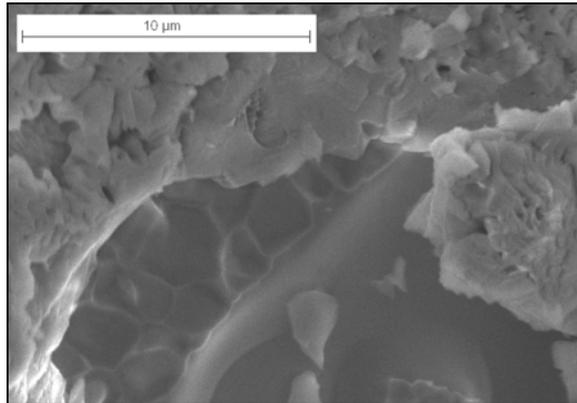


Figure 69 : Zone écaillée (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

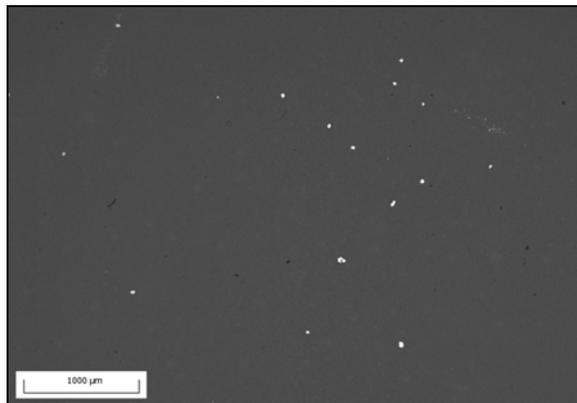


Figure 70 : Répartition de l'écaillage sur la surface (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

2.2.2. Echantillon NiPtAlS-isotherme ($S=160\text{ppm}_{at.}$, $T=1150^\circ\text{C}$, air synthétique)

2.2.2.1. Variation de masse

Comme précédemment, à partir de la courbe de variation de masse (Figure 71), nous allons pouvoir déterminer le coefficient de la cinétique de croissance parabolique de la couche d'oxyde (k_p) et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. Nous retrouvons une phase où la cinétique d'oxydation n'est pas parabolique, puis une seconde où elle l'est. Comme pour l'échantillon précédent, après une dizaine d'heures, la cinétique de d'oxydation est parabolique. Pour cet échantillon la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur les cinquante dernières heures est de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ (mg}^2/\text{cm}^4/\text{s)}$ et l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde après 100h à 1150°C est de 3,7 μm .

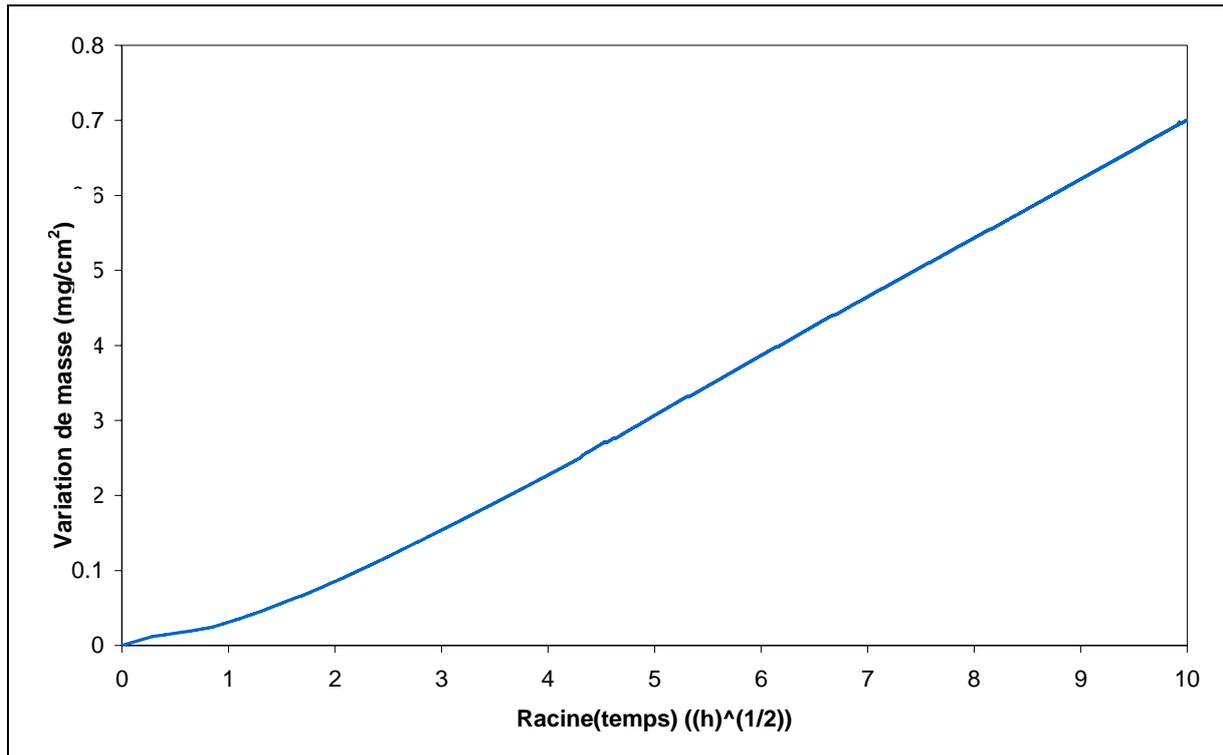


Figure 71 : Courbe de variation de masse (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

2.2.2.2. Observations MEB et analyse par diffraction des RX

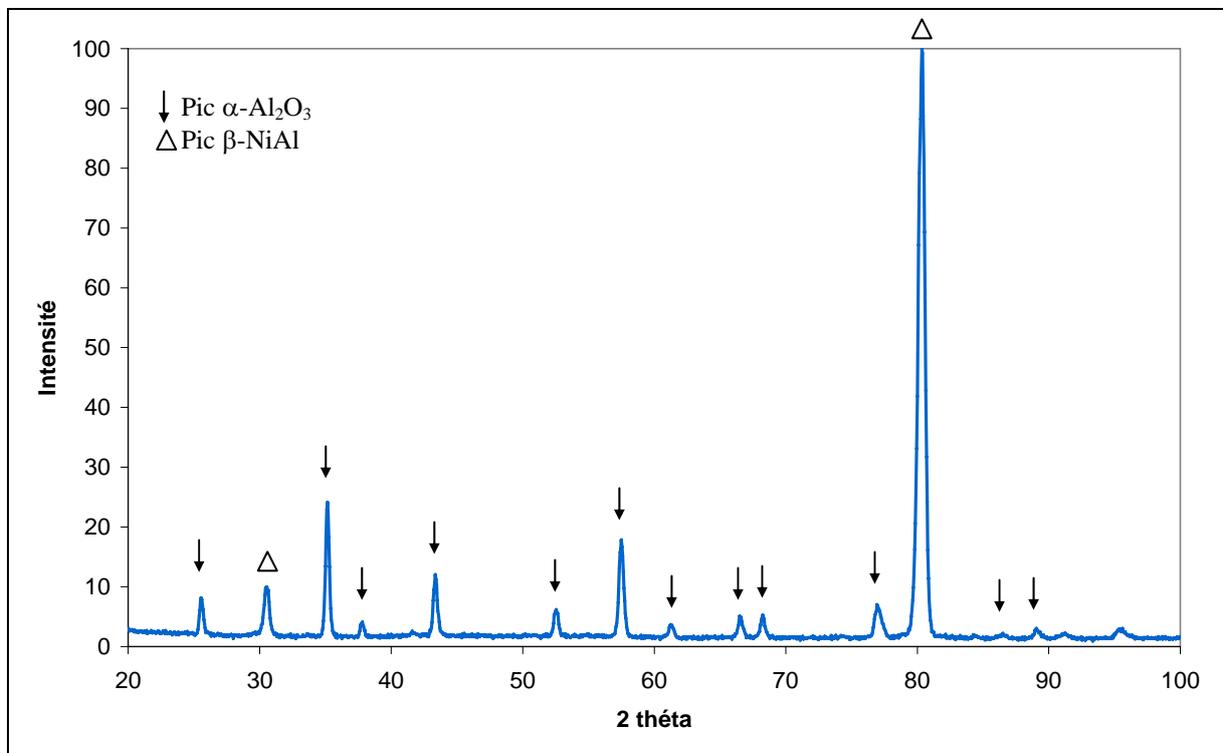


Figure 72 : Analyses par diffraction des rayons X (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

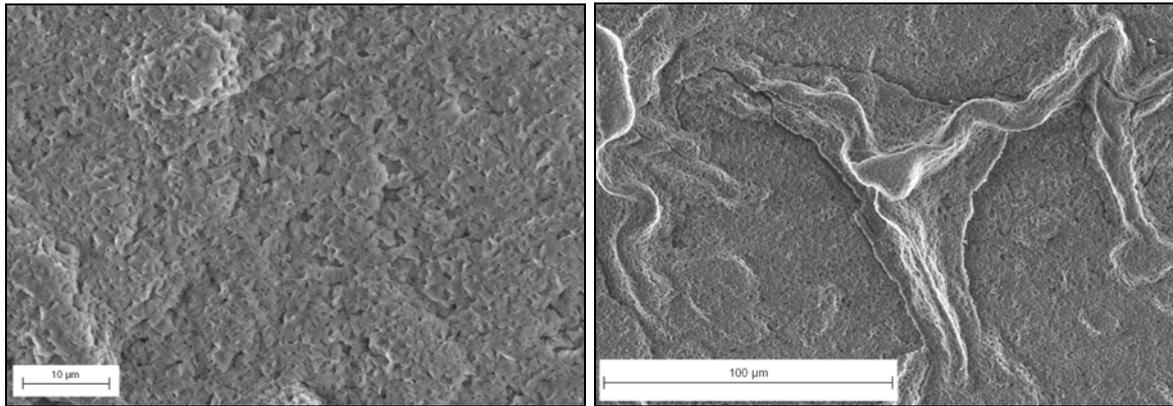


Figure 73 : Morphologie de la couche d'oxyde (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

L'analyse par DRX (Figure 72) est en tout point comparable à celle de la Figure 67 et montre que l'oxyde formé est bien de l' α -Al₂O₃. De plus, la morphologie de la couche d'oxyde (Figure 73) est celle de l' α -Al₂O₃. Enfin, l'oxyde présente par endroits des rides ou boursoufflures, ce qui n'avait pas été observé pour l'échantillon à plus faible teneur en soufre.

De même que pour l'échantillon à 0,21ppm de soufre, l'écaillage a été observé (Figure 74) et quantifié (Figure 75).

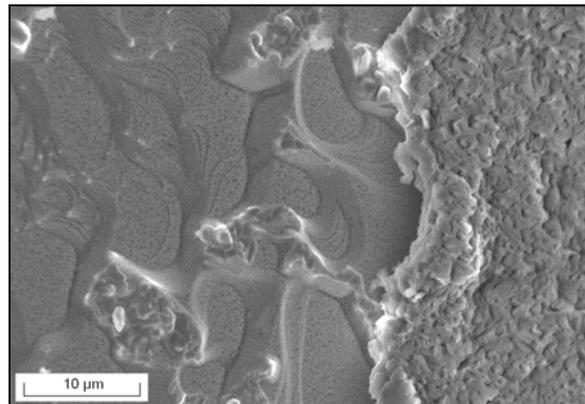


Figure 74 : Zone écaillée (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

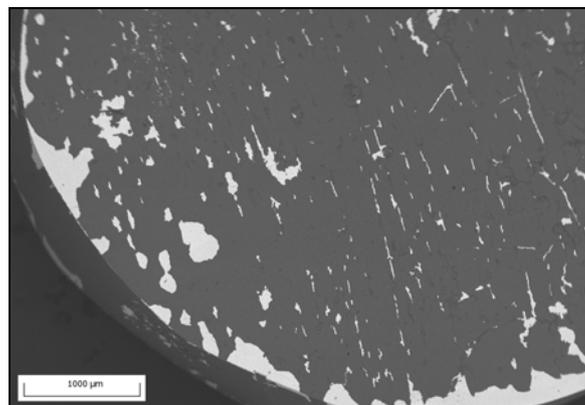


Figure 75 : Répartition de l'écaillage sur la surface (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).

Sur l'ensemble de la surface (Figure 75) nous pouvons voir de petites zones écaillées, mais l'écaillage principal a eu lieu sur les bords de l'échantillon. En effet, c'est là que les

contraintes sont les plus importantes. Dans ce cas la surface est écaillée à 9,30%. Sur la zone écaillée de la Figure 74, nous pouvons voir des empreintes laissées par l'oxyde et des cavités dues à la consommation de métal.

2.2.3. Discussion

Nous avons pu constater que la teneur en soufre ne modifie pas beaucoup la cinétique de croissance de la couche d'oxyde (Tableau 26), comme ce qui avait été observé par Cadoret [137] lors d'essais d'oxydation isotherme à 1100°C sous oxygène.

Cependant, pour l'échantillon 160ppm de S, l'écaillage est beaucoup plus important que celui pour l'échantillon à 0.21ppm de S. Mais les cinétiques de croissance sont peu différentes pour les deux teneurs en soufre et l'épaisseur de la couche d'oxyde est un peu plus importante pour l'échantillon à haute teneur en soufre (Tableau 26). Donc le soufre a influé sur l'adhérence de la couche d'oxyde, et nous pouvons voir très nettement une perte d'adhérence de la couche d'oxyde pour l'échantillon à haute teneur en soufre (160ppm_{at.}) ce qui avait déjà été observé par Smeggil et al. [126] et de nombreux auteurs [82, 123-125] à des températures différentes.

	NiPtAl-isotherme	NiPtAlS-isotherme	
Coefficient de cinétique de croissance (k_p)	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$(mg^2/cm^4/s)$
Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde (e)	2,4	3,7	μm

Tableau 26 : Comparaison des résultats numériques pour le calcul de k_p et de e pour NiPtAl-isotherme et NiPtAlS-isotherme.

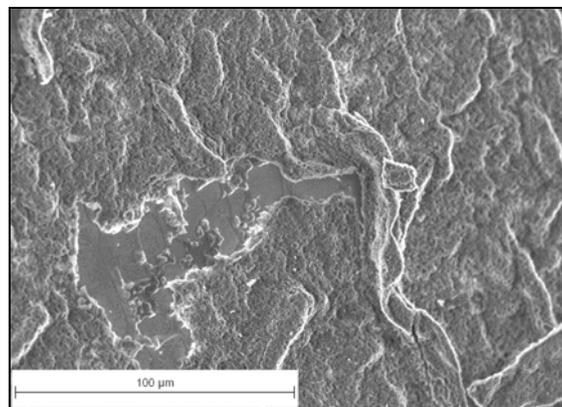


Figure 76 : Boursouffures sur NiPtAlS-isotherme.

De plus nous pouvons voir sur la Figure 76 que les boursouffures qui avaient été observées uniquement pour l'échantillon NiPtAlS-isotherme proviennent du décollement de la couche d'oxyde. Ce qui confirme l'hypothèse que le soufre modifie l'adhérence de la couche d'oxyde. En ce qui concerne les zones écaillées, bien que l'échantillon NiPtAl-isotherme soit très peu écaillé, nous avons observé qu'il y avait dans les deux cas des empreintes et des cavités. Bien que les zones écaillées de plus petites tailles aient des dimensions équivalentes pour les deux échantillons, celles de plus grandes tailles sont dix fois plus grandes pour l'échantillon NiPtAlS-isotherme que celles de l'échantillon à faible teneur en soufre.

2.3. Essai d'oxydation cyclique

2.3.1. Introduction

Dans le banc d'oxydation cyclique (voir description au paragraphe 2.4.1 du chapitre 2), nous pouvons tester six échantillons en même temps et dans les mêmes conditions, la liste des échantillons utilisés étant reportée dans Tableau 27. Les conditions d'essai sont les mêmes que pour les essais isothermes, seules les vitesses de chauffe et de refroidissement sont différentes. Ici la vitesse de chauffe est de 4°C/s contre 60°C/min précédemment. De plus, lors des essais d'oxydation cyclique les échantillons sont sortis du four pour refroidir à une vitesse de 4°C/s jusqu'à 600°C .

	Nom de l'échantillon
S 0,21ppm _{at.}	NiPtAl-1
	NiPtAl-2
	NiPtAl-3
	NiPtAl-4
	NiPtAl-5
S 160ppm _{at.}	NiPtAlS-1
	NiPtAlS-2

Tableau 27 : Liste des échantillons utilisés dans le banc d'oxydation cyclique.

Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la variation de masse des échantillons ainsi qu'à leur écaillage. Ces données seront par la suite utilisées pour valider le modèle numérique d'oxydation cyclique. Dans un premier temps nous allons nous intéresser à la variation de masse des échantillons ainsi qu'à l'oxyde formé aux cours des cycles, puis à leur écaillage.

2.3.2. Variation de masse

Afin de pouvoir tracer la courbe de variation de masse par unité de surface pour les différents échantillons, nous les avons périodiquement sortis du banc d'oxydation cyclique et donc de l'atmosphère contrôlée (air synthétique) pour les peser avant de les replacer dans le banc d'oxydation cyclique. Cette opération est réalisée une fois par jour soit tous les 18 cycles. Les différentes mesures de masse ont été reportées sur les courbes de la Figure 77.

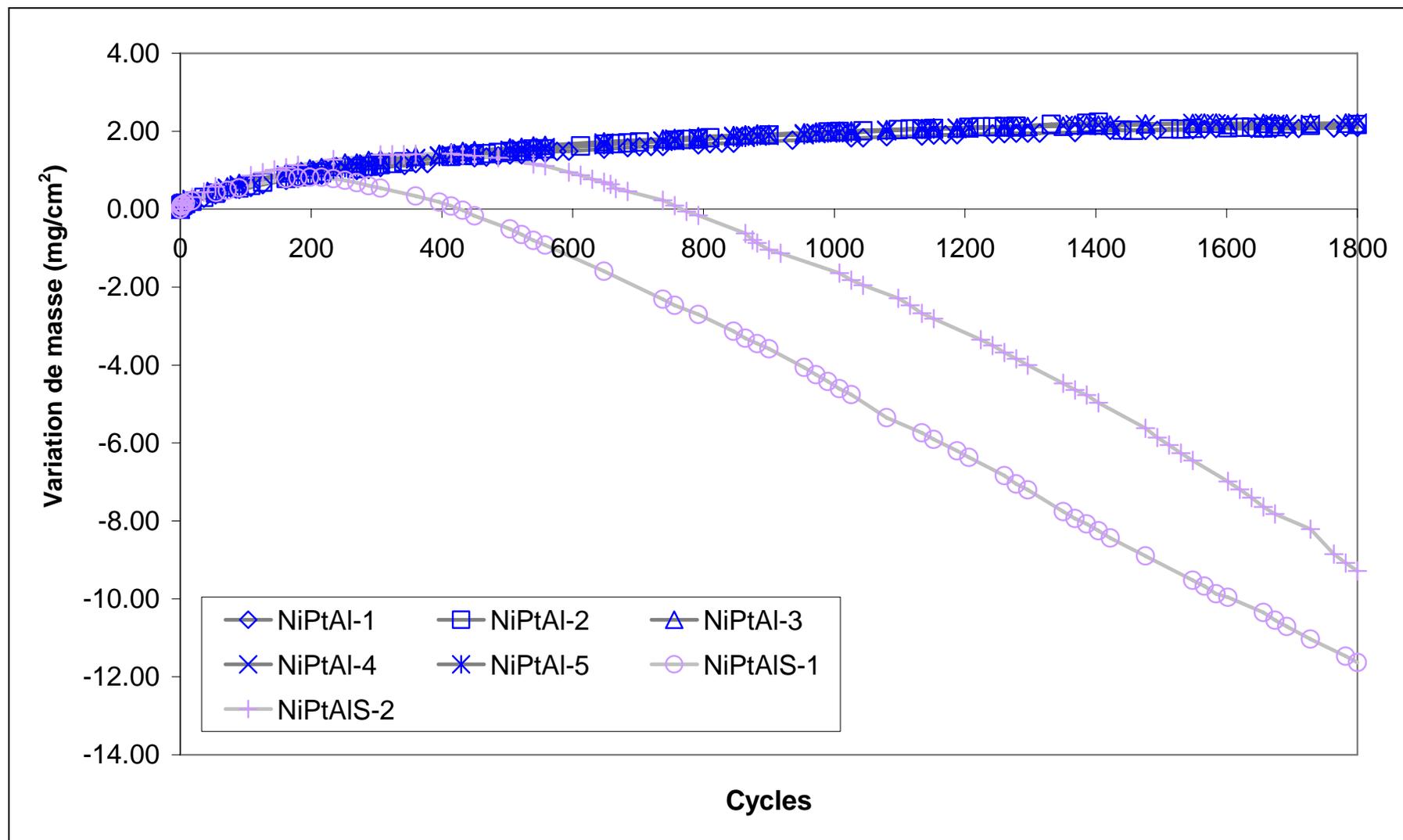


Figure 77 : Courbes de variation de masse pour les différents échantillons testés oxydés 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.

Le comportement en oxydation cyclique pour les échantillons à faible teneur en soufre (0,21ppm_{at.}) est différent de celui des échantillons à haute teneur en soufre (160ppm_{at.}). En effet alors que pour les échantillons à 160ppm de S, le maximum de la courbe NMC « Net Mass Change » est atteint en moins de 1800 cycles, les échantillons à 0,21ppm de S sont toujours en phase de gain de masse. C'est-à-dire que pour les échantillons à 0,21ppm de S, le gain de masse dû à l'oxydation est supérieur à la perte de masse par écaillage, alors que dans le cas des échantillons à 160ppm de S, le gain de masse par oxydation est plus faible que la perte de masse due à l'écaillage. Donc il apparaîtrait que les échantillons à haute teneur en soufre s'écaillent plus, ou plus tôt, que les échantillons à faible teneur en soufre, ce qui sera vérifié par la suite avec les observations MEB et la quantification de l'écaillage par analyse d'image.

De plus dans le cas des échantillons à 0,21ppm de S, nous pouvons constater une grande répétabilité des résultats. Alors que pour les échantillons à 160ppm de S, les comportements sont plus différents, bien que la pente finale soit la même dans les deux cas. Le maximum est atteint beaucoup plus tôt pour NiPtAIS-1 que pour NiPtAIS-2. Les deux échantillons n'ont pas été prélevés au même endroit dans le barreau : NiPtAIS-1 provient du centre du barreau alors que NiPtAIS-2 provient de la fin de celui-ci. Une étude complémentaire est donc nécessaire pour comprendre ce phénomène, en particulier au niveau de la teneur en soufre. En effet le taux de soufre influe beaucoup sur l'écaillage de l'échantillon (Figure 77) et il est possible que le taux de soufre de NiPtAIS-1 soit plus important que NiPtAIS-2.

2.3.3. Observations MEB et analyses par diffraction des RX

Afin de pouvoir suivre la proportion de surface écaillée et la modification éventuelle de la morphologie de la couche d'oxyde, certains échantillons (deux à faible teneur en soufre : NiPtAl-1 et NiPtAl-4 et deux à haute teneur en soufre : NiPtAIS-1, et NiPtAIS-2) sont régulièrement observés au MEB (tous les 126 cycles).

A partir des courbes de variations de masse, nous avons constaté que le comportement des différents échantillons était différent suivant leur teneur en soufre. Les échantillons ont donc été observés à faible grossissement et en électrons rétrodiffusés afin d'obtenir des images qui seront par la suite utilisées en analyse d'image (voir paragraphe 2.1.2 du chapitre 2 pour la méthode d'obtention de ces images). La Figure 78 représente un exemple d'observation pour les échantillons observés.

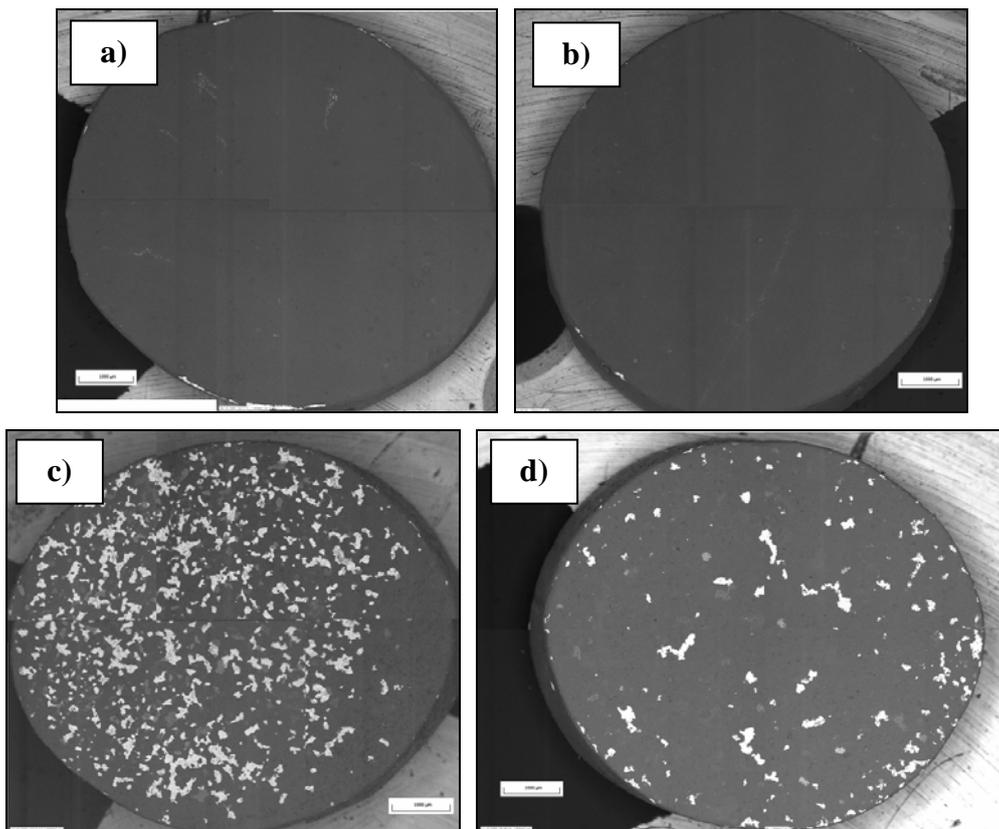


Figure 78 : Différence d'écaillage entre les différents types d'échantillons : a) NiPtAl-1 après 1656 cycles, b) NiPtAl-4 après 1368 cycles, c) NiPtAlS-1 après 864 cycles et d) NiPtAlS-2 après 1242 cycles.

Le NiPtAl à faible teneur en soufre ($0,21\text{ppm}_{\text{at}}$ de S) est un matériau qui s'écaille peu et dont l'oxyde est très adhérent. Cependant, l'écaillage des échantillons NiPtAl-1 et NiPtAl-4 a été suivi tout au cours des essais d'oxydation cyclique. Et nous avons pu constater que l'écaillage est concentré sur les bords des échantillons à cause de la concentration de contraintes aux niveaux des arrêtes (voir Figure 78-a l'échantillon NiPtAl-1 après 1656 cycles et la Figure 78-b l'échantillon NiPtAl-4 après 1368 cycles). Cet écaillage ne peut pas être utilisé pour l'étude statistique de l'écaillage.

Pour les échantillons à haute teneur en soufre ($160\text{ppm}_{\text{at}}$ de S) l'écaillage est beaucoup plus important (Figure 78 c et d), mais surtout, il n'est pas concentré sur les bords de l'échantillon. Le centre de celui-ci est tout aussi écaillé que le reste de la surface. L'écaillage étant important sur l'ensemble de la surface, nous allons par la suite pouvoir utiliser ces données pour l'analyse d'image et ainsi caractériser plus précisément la statistique de cet écaillage.

La morphologie de l'oxyde formé au cours de l'essai à également été observée afin de pouvoir comparer les différents échantillons étudiés. Après 18 cycles, la morphologie de la couche d'oxyde est semblable pour les deux teneurs en soufre (Figure 79), la surface est parcourue par des ridules qui sont plus ou moins compactes selon où l'on se trouve sur la surface.

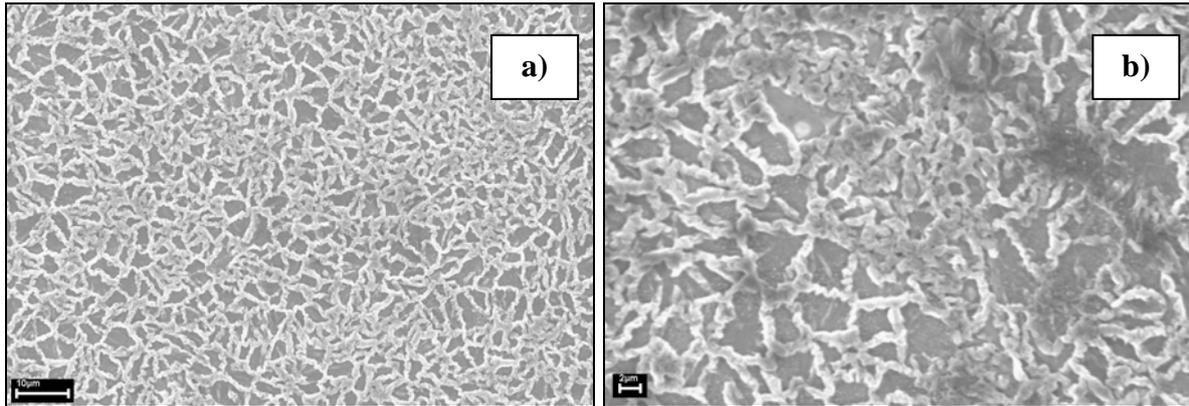


Figure 79 : Morphologie de la couche d'oxyde après 18 cycles, a) NiPtAl-4 et b) NiPtAlS-1.

Comme l'écaillage est différent suivant la teneur en soufre des échantillons, la morphologie de la couche d'oxyde évolue de manière différente en fonction du type d'échantillon (haute ou faible teneur en soufre). De ce fait, la couche d'oxyde est très homogène sur l'ensemble de la surface pour les échantillons à 0,21ppm de S (Figure 80-a) et ne l'est pas pour les échantillons à 160ppm de S (Figure 80-b).

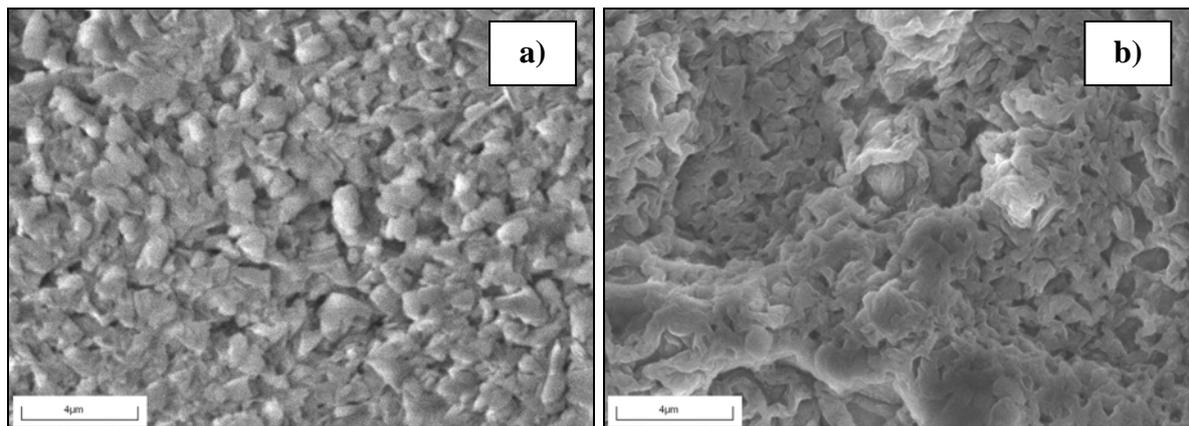


Figure 80 : Morphologie de la couche d'oxyde pour a) NiPtAl-1 et b) NiPtAlS-2 après 1800 cycles.

2.3.4. Etude en coupe transverse des échantillons

2.3.4.1. Introduction

De façon à mesurer précisément l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde, nous avons préparé des coupes transverses pour les deux échantillons contenant le plus de soufre (NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2). La méthode utilisée est décrite dans le paragraphe suivant et elle est la même pour toutes les coupes transverses préparées.

Les observations vont nous permettre de nous rendre compte si l'épaisseur de la couche d'oxyde est régulière sur l'ensemble de la surface ou si il y a des zones très épaisses et d'autres très fines.

2.3.4.2. Préparation des coupes transverses et méthode de mesure

Les échantillons sont, dans d'un premier temps, coupés en deux de façon à obtenir une section transverse. Puis dans un deuxième temps les demi-échantillons sont métallisés avec un dépôt d'argent qui est suivi d'un dépôt électrochimique de nickel. Ce dépôt ayant pour but de fixer et protéger la couche d'oxyde. Les demi-échantillons sont ensuite enrobés puis polis mécaniquement jusqu'au $\frac{1}{4}$ μm .

Pour mesurer l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde et avoir une bonne répartition statistique de celle-ci nous avons procédé de la manière suivante :

- Une première étape a consisté à observer les échantillons au MEB : les images ont toutes été réalisées dans les mêmes conditions. Pour chaque échantillon, nous avons fait une vingtaine d'images dans des zones différentes et représentative de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde.
- Une deuxième étape a consisté à mesurer l'épaisseur de l'oxyde : nous avons pour cela utilisé le logiciel Scion Image. Nous avons fixé l'échelle afin d'obtenir les mesures directement en μm et non en nombre de pixels. Puis sur chaque image, nous avons effectué dix mesures d'épaisseur (Figure 81), soit en tout 200 mesures. Nous avons ainsi une bonne répartition statistique de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde.

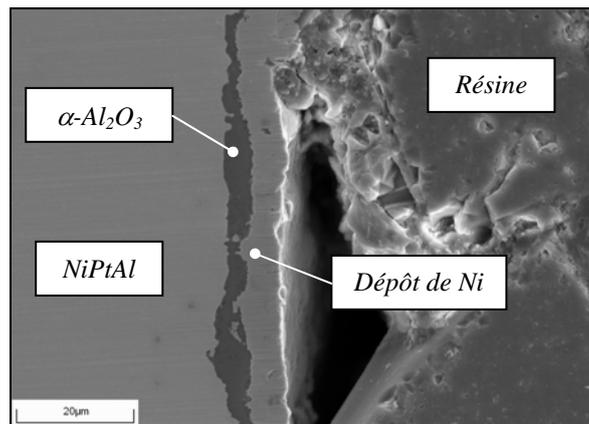


Figure 81 : Coupe transverse pour NiPtAlS-2.

2.3.4.3. Résultats des mesures d'épaisseur de couche d'oxyde sur les échantillons NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C

Nous avons reporté les différents résultats mesurés ou calculés pour les échantillons NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2 dans le Tableau 28. Sachant que pour chaque échantillon nous avons cherché à mesurer :

- e_{mini} : l'épaisseur minimale mesurée en dehors des zones écaillées ;
- e_{moy} : l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde ;
- e_{max} : l'épaisseur maximale mesurée.

	e_{mini} (μm)	e_{moy} (μm)	e_{max} (μm)	Ecart type (μm)
NiPtAlS-1	0,17	3,30	14,8	4,25
NiPtAlS-2	0,35	4,6	15,2	2,96

Tableau 28 : Mesures d'épaisseur en coupe transverse pour NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2 oxydés 1800 cycles de 1h à 1150°C (200 mesures par échantillon).

D'après la cinétique de croissance déterminée avec l'essai de thermogravimétrie isotherme de 100h ($k_p = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$, paragraphe 2.2.2.1) l'épaisseur maximale de la couche d'oxyde (non écaillée) devrait être de 18 μm . Pour les deux échantillons, nous obtenons des épaisseurs de couches d'oxyde de l'ordre de 15 μm (Tableau 28) Cette différence peut être due au fait que la valeur de 18 μm est une extrapolation d'un essai de 100h alors que la valeur de 15 μm est le résultats de 1800h d'oxydation. Or, il est connu [140] que la constante parabolique des alliages alumino-formeurs a tendance à diminuer lentement lors de longues durées d'oxydation du fait du grossissement des grains d'alumine. En accord avec les résultats de variation de masse (paragraphe 2.3.2) l'épaisseur moyenne de NiPtAlS-2 est plus importante que celle de NiPtAlS-1. Pour les épaisseurs minimum mesurées, elles sont dans les deux cas inférieures ou proche de l'épaisseur d'oxyde formé pendant 1h à 1150°C (0,40 μm pour la première heure d'oxydation) donc correspondent à des zones qui semblent s'être écaillées au début du refroidissement et qui se sont réoxydées pendant la descente en température.

2.3.5. Quantification et localisation de l'écaillage

Les données issues de l'étude et la quantification de l'écaillage vont être par la suite utilisées pour alimenter le modèle numérique développé au cours de cette thèse.

Pour l'étude et la quantification de l'écaillage, nous nous sommes intéressés à deux paramètres :

- la quantification de l'écaillage sur l'ensemble de la surface ;
- une analyse de la forme des zones écaillées.

Afin de quantifier la proportion de surface écaillée, nous avons employé la méthode présentée au chapitre 2. Nous avons vu précédemment (paragraphe 2.2) que les échantillons à faible teneur en soufre s'écaillent de façon localisée aux bords et donc seule l'étude sur les échantillons à 160ppm de S a été réalisée.

Pour les échantillons à haute teneur en soufre (160ppm_{at}.) oxydés, l'écaillage est beaucoup plus important, mais surtout homogène sur l'ensemble de la surface. Il semble donc intéressant de savoir sur quel échantillon l'écaillage est le plus important et de comparer la localisation de l'écaillage pour les deux échantillons étudiés.

2.3.5.1. Quantification de l'écaillage

2.3.5.1.1. Ecaillage de NiPtAIS-1

Afin de tracer la Figure 82, nous avons fait la moyenne des mesures obtenues sur l'ensemble de la surface.

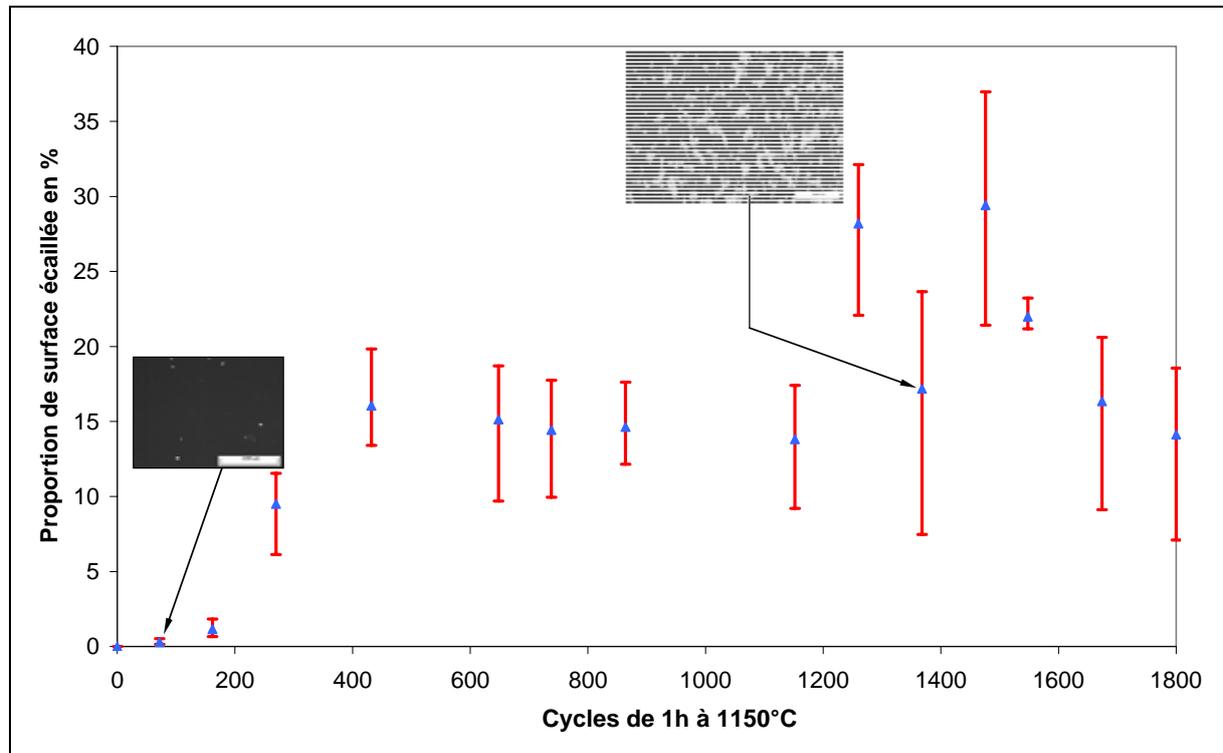


Figure 82 : Quantification de l'écaillage de NiPtAIS-1. Les barres d'erreur représentent le maximum et le minimum mesuré.

Il apparaît sur la Figure 82 que dans un premier temps la proportion de surface écaillée augmente doucement puis beaucoup plus rapidement. En effet du cycle 0 à 162 la proportion de surface écaillée passe de 0 à 1,15%, puis la proportion de surface écaillée passe de 1,15 à 16% entre les cycles 162 et 270. Dans un troisième temps, la proportion de surface écaillée se stabilise.

2.3.5.1.2. Ecaillage de NiPtAIS-2

De la même façon que précédemment nous avons tracé la Figure 83. Elle représente l'évolution de la proportion de surface écaillée en fonction du nombre de cycles.

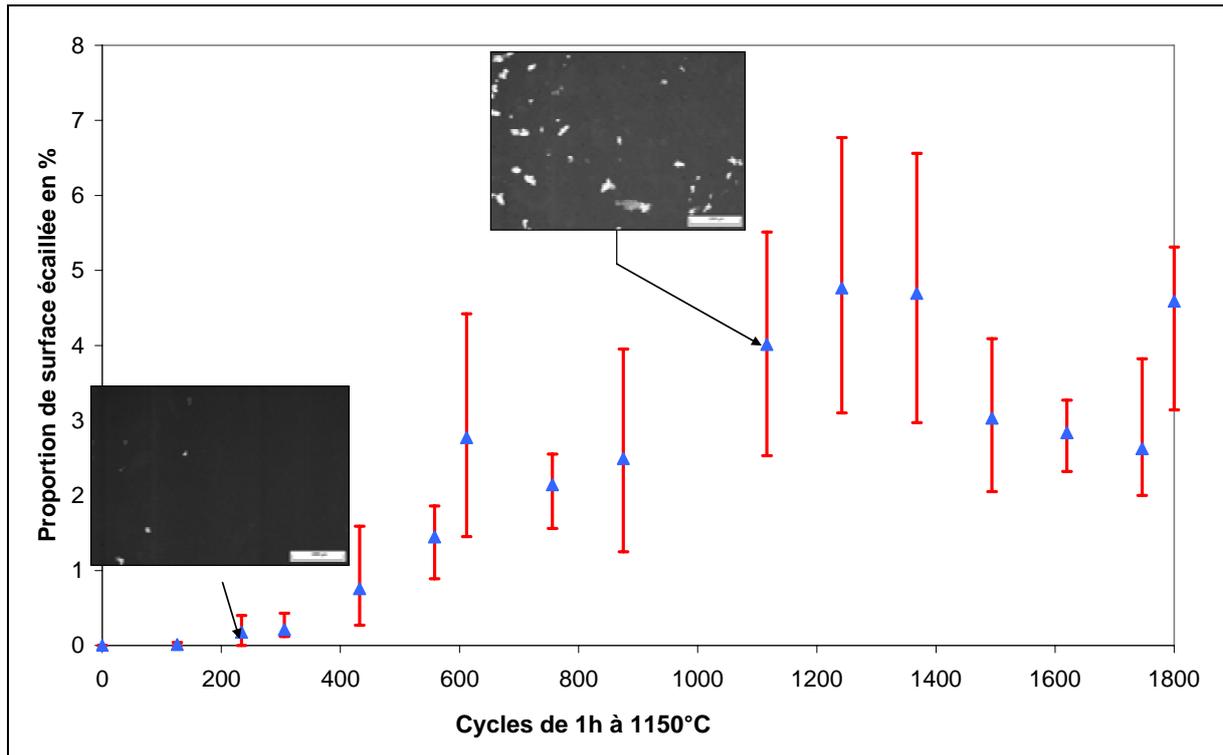


Figure 83 : Quantification de l'écaillage de NiPtAIS-2.

La courbe a comme pour l'échantillon NiPtAIS-1 trois phases :

- pendant la première (du cycle 0 à 306) : la croissance de la proportion de surface écaillée est lente ;
- puis lors d'une deuxième étape la proportion de surface augmente plus rapidement ;
- et enfin la proportion de surface semble se stabiliser vers 3%.

De plus pour NiPtAIS-2, nous pouvons voir qu'au début de l'essai (avant d'atteindre le gain de masse maximum) l'écaillage a lieu préférentiellement sur le bord de l'échantillon : là où sont concentrées les contraintes. Puis lorsque la proportion de surface écaillée augmente l'écaillage devient plus uniforme sur l'ensemble de la surface (Figure 84). Pour l'échantillon NiPtAIS-1, nous n'avons pas observé ce phénomène. En effet, pour cet échantillon, l'écaillage est très rapidement important donc nous avons que très peu de points avant que le gain de masse maximal ne soit atteint.

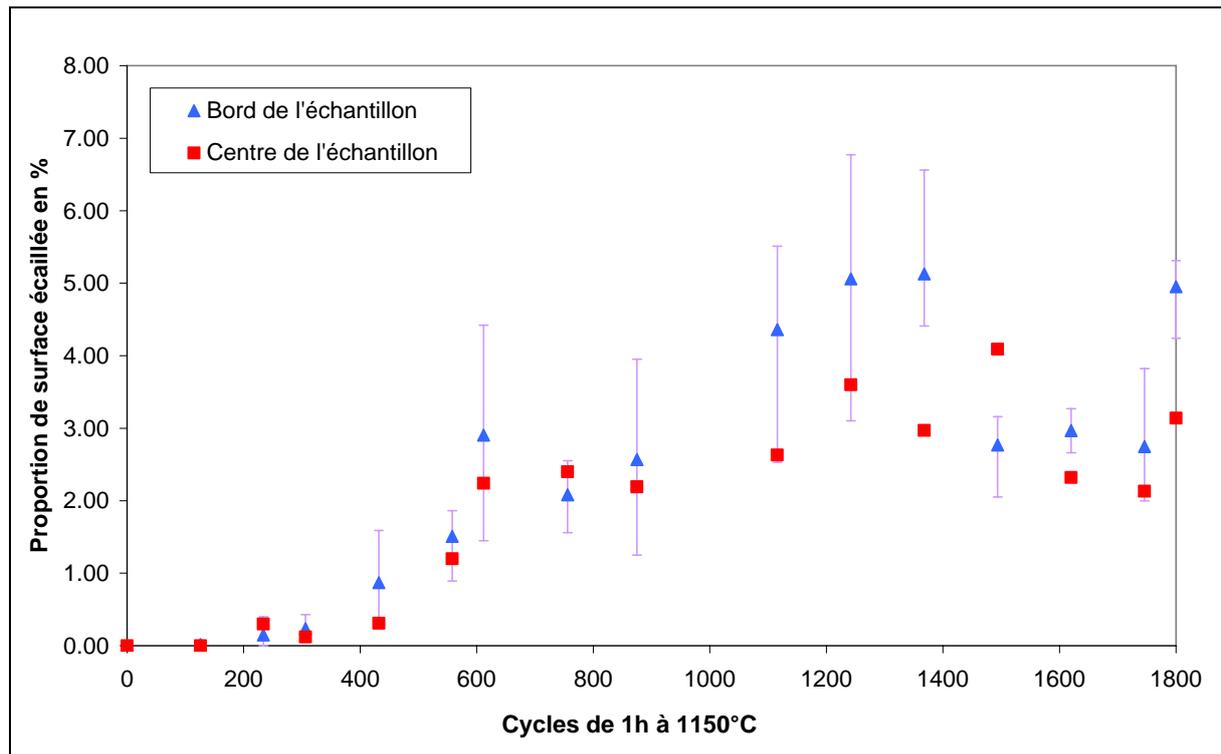


Figure 84 : Uniformisation de l'écaillage sur l'ensemble de la surface pour NiPtAlS-2.

Nous avons vu précédemment que le gain de masse maximum était atteint plus tôt pour NiPtAlS-1 que pour NiPtAlS-2, cette différence de comportement peut s'expliquer par les comportements à l'écaillage différents. En effet pour l'échantillon NiPtAlS-1 l'écaillage est 5 fois plus important que pour l'échantillon NiPtAlS-2. De plus, la phase où la proportion de surface augmente rapidement débute plus tard pour l'échantillon NiPtAlS-2 que pour NiPtAlS-1 (306 cycles contre 162).

2.3.5.2. Forme des zones écaillées

A partir du logiciel Scion Image™, nous avons pu déterminer plusieurs paramètres en plus de la proportion de surface écaillée de façon à pouvoir caractériser la forme et la taille des zones écaillées :

- l'aire de chaque zone écaillée ;
- la longueur du grand et du petit axe de la zone de façon à pouvoir connaître son ellipticité.

De façon à pouvoir comparer les résultats obtenus sur les deux échantillons (NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2) et de voir l'évolution de la taille et la forme des zones écaillées en fonction du temps, toutes les courbes seront représentées en pourcentage d'éléments de chaque classe.

La taille des zones écaillées pouvant être très variable (elle peut varier de 40 à plus de 40960 μm^2), nous avons choisi de trier les tailles par classe ayant une taille croissante de la forme : $Taille_Classe_n = 2 \cdot Taille_Classe_{n-1}$. Avec cette représentation (Figure 85) la moyenne de la taille des zones écaillées est placée au milieu de la courbe. Par contre, si la taille des zones écaillées sont classées par taille : une classe par taille (Figure 86), nous

pouvons voir qu'en nombre, les petites écailles sont les plus importantes. Mais étant donné qu'elles sont très petites par rapport aux grandes écailles, leur participation au pourcentage de surface écaillée est faible (Figure 87).

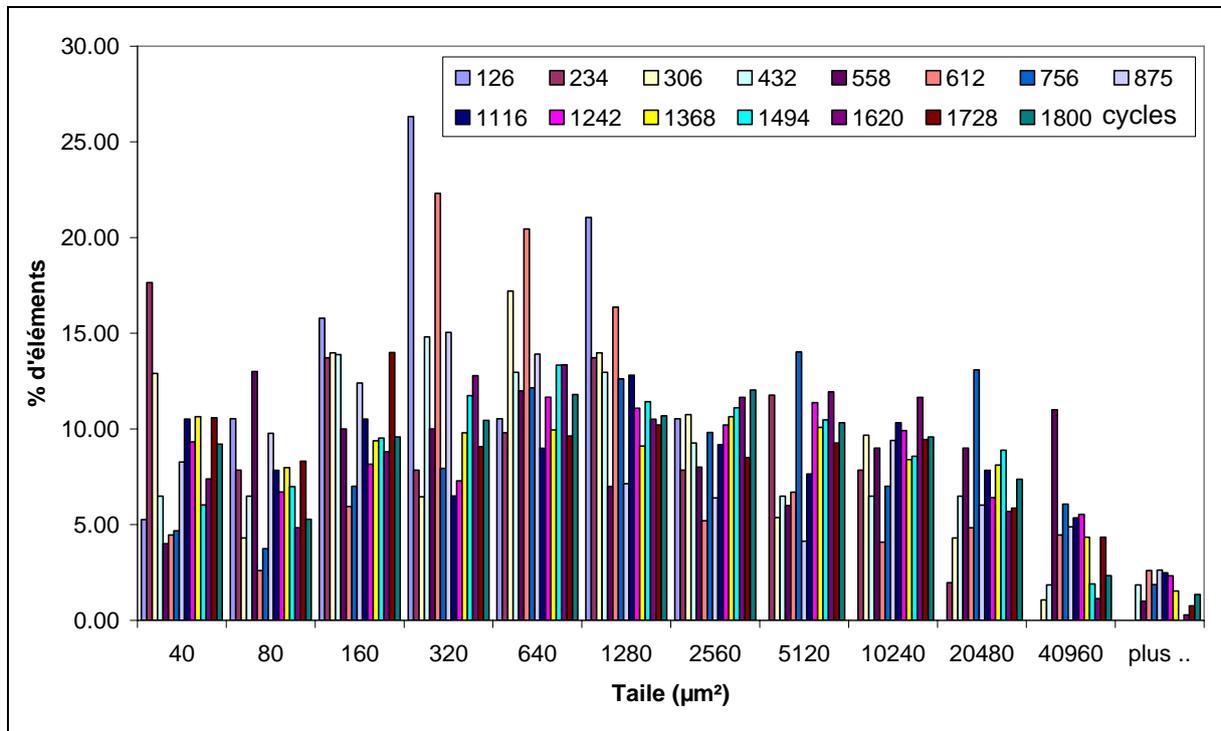


Figure 85 : Représentation en pourcentage d'éléments sur la répartition des aires en classe de la forme $Taille_Classe_n = 2 \cdot Taille_Classe_{n-1}$ pour NiPtAlS-2.

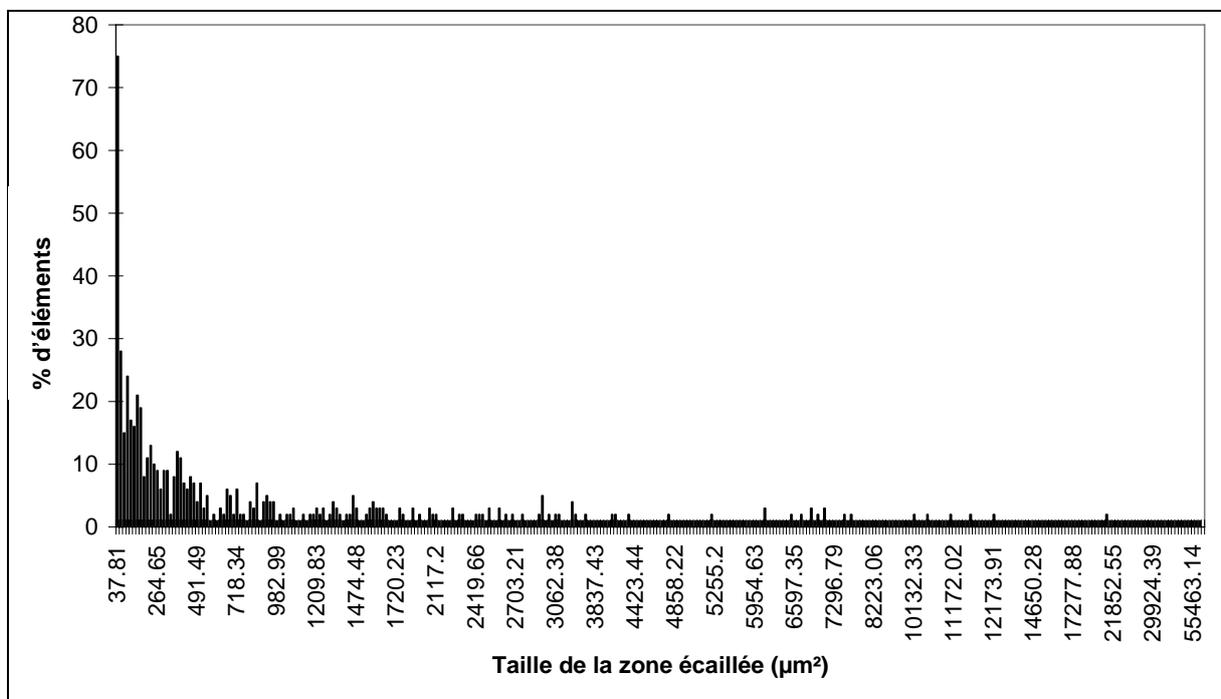


Figure 86 : Représentation en nombre d'éléments sur la répartition des aires en classe de la forme une classe par taille pour NiPtAlS-2 après 1800 cycles.

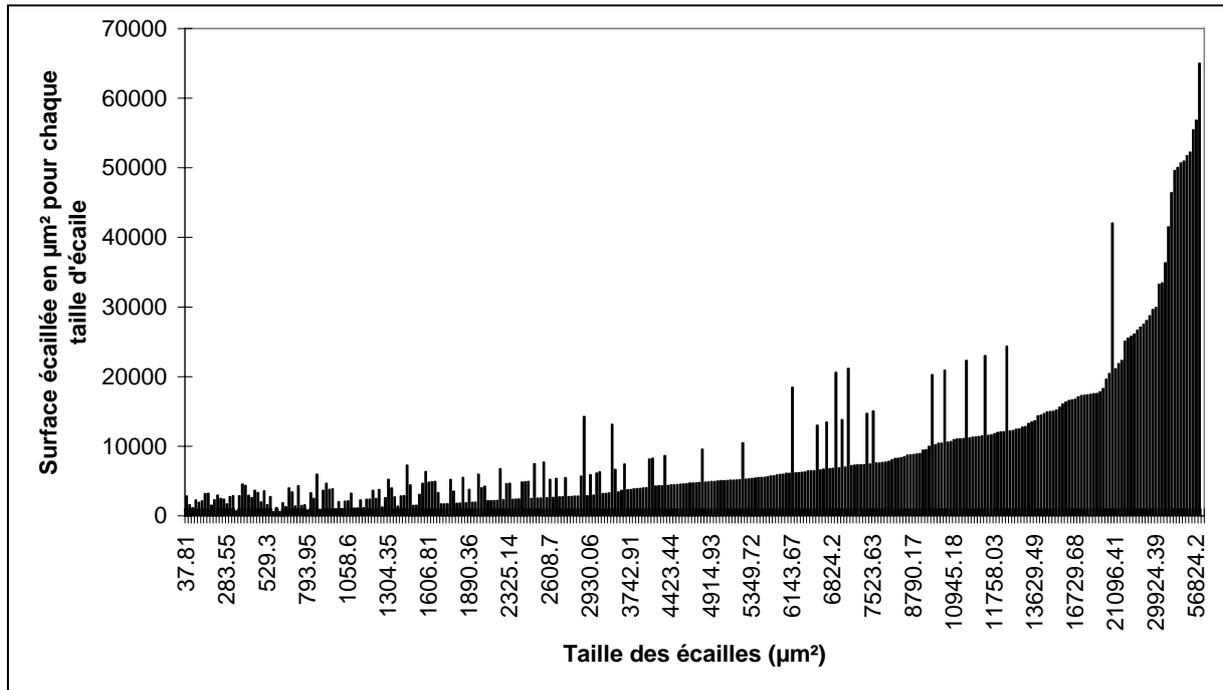


Figure 87 : Représentation en pourcentage de surface écaillée de chaque classe pour NiPtAlS-2 après 1800 cycles.

Nous avons ensuite voulu connaître l'évolution de la forme des zones écaillées. Nous pouvons voir sur la Figure 88 que la répartition du rapport du petit axe sur grand axe de l'ellipse est grossièrement Gaussienne.

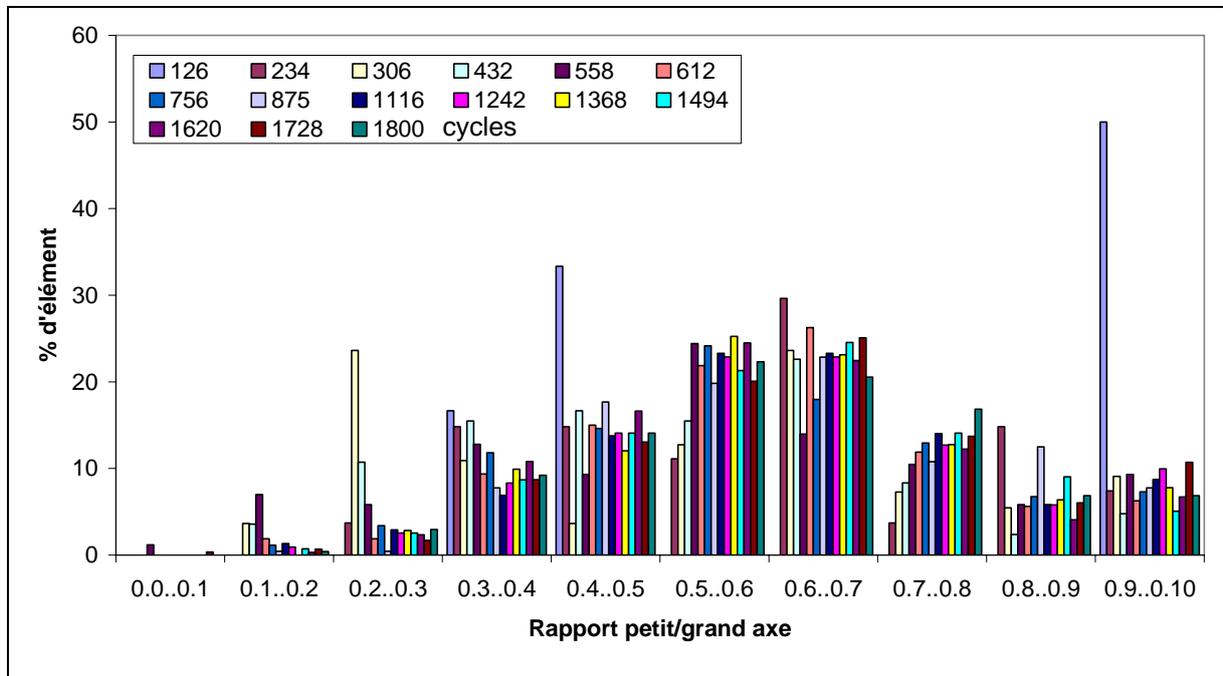


Figure 88 : Répartition du rapport Petit Axe / Grand Axe en fonction des cycles.

En regardant la moyenne des rapports petit axe / grand axe en fonction des cycles, nous pouvons voir qu'il se stabilise à une valeur de 0,6. Donc la longueur du grand axe est environ deux fois plus grande que la longueur du petit axe. Nous avons vu sur la courbe de

distribution de la taille qu'il existe une taille minimale. Ces écailles sont de forme circulaire donc de rapport petit axe sur grand axe égal à 1. Une question qui peut alors se poser est : est ce que le rapport égale à 0,6 ne provient pas du fait qu'il y ait de « l'écaillage contre écaillage » (c'est-à-dire que les écailles ont tendance à être collées les unes aux autres) ?

2.3.5.3. Conclusion

Au cours de cette étude nous avons réalisés des essais d'oxydation cyclique et isotherme afin de caractériser et comparer les cinétiques d'oxydation et l'écaillage pour deux barreaux de NiPtAl monocristallin avec des teneurs en soufre différentes. Il apparaît que le taux de soufre n'influe que très peu sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, mais beaucoup sur son adhérence. De plus, pour les échantillons à faible teneur en soufre l'écaillage est concentré au niveau des arrêtes de l'échantillon, alors que les échantillons à haute teneur en soufre s'écaillent beaucoup plus. Et bien qu'au début de l'essai, l'écaillage n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface (faible écaillage), il devient rapidement homogène avec l'augmentation de la proportion de surface écaillée à chaque cycle. Etant donné cela, la caractérisation de l'écaillage a été réalisée uniquement sur les échantillons à haute teneur en soufre. Et il apparaît que les zones écaillées ont une forme elliptique avec un rapport grand axe sur petit axe de 0,6.

3. Modélisation

Nous allons brièvement présenter quelques résultats sur la simulation de l'écaillage proprement dit (paragraphe 3.1), avant de développer la modélisation de l'oxydation cyclique (paragraphe 3.2), cœur de nos travaux de modélisation.

3.1. Simulation de l'écaillage

Nous avons vu dans le paragraphe 2.3.5.2 que la valeur moyenne du rapport petit axe/grand axe se stabilise à une valeur de 0,6. Pour comprendre si cette valeur est due à la forme des écailles ou due à « l'écaillage contre écaillage », nous avons simulé l'écaillage d'une surface ayant les mêmes dimensions que les images MEB traitées.

Afin de réaliser cette étude, nous avons développé une routine sous Delphi™ qui permet de déposer aléatoirement des écailles de taille « élémentaire » jusqu'à atteindre la proportion de surface écaillée de l'image MEB. La taille de l'écaille « élémentaire » et la proportion de surface écaillée sont déterminées à partir des images MEB grâce au logiciel Scion Image™.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par les observations MEB et la simulation numérique de l'écaillage, nous avons choisi les dimensions et l'échelle de l'image correspondant à la simulation de l'écaillage de telle sorte qu'un pixel représente $4 \times 4 \mu\text{m}$ et que l'écaille « élémentaire » soit représentée par un carré de $4 \times 4 \text{ pixels}$ soit $256 \mu\text{m}^2$. De cette façon les tailles « élémentaires » des zones écaillées sont les mêmes sur les images simulées et MEB (Figure 89). Les images obtenues par la routine sont des images binaires à partir desquelles nous pouvons réaliser les mêmes traitements que précédemment sur les images MEB pour la caractérisation des zones écaillées.

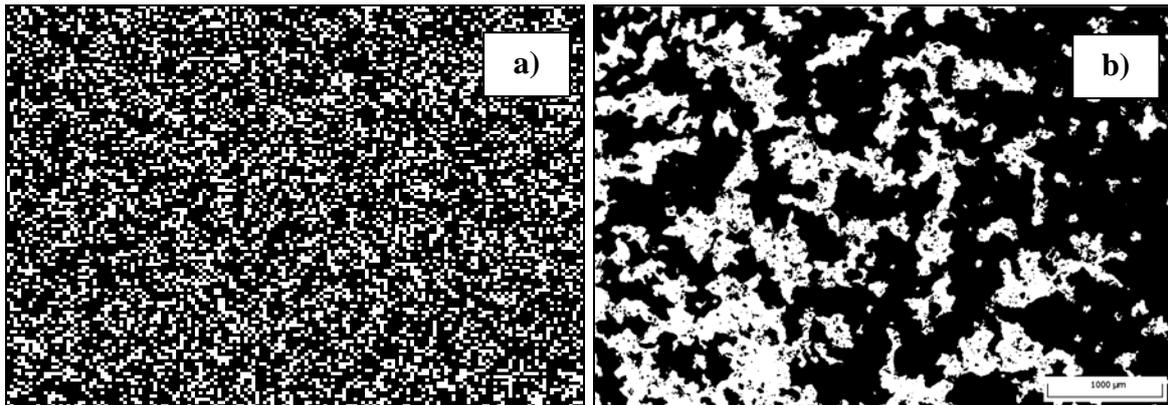


Figure 89: Image issue (a) de la simulation numérique et (b) du MEB en binaire pour NiPtAlS-1 après 1476 cycles.

De façon à avoir une meilleure répartition statistique, nous avons réalisé dix fois la simulation d'écaillage dans les mêmes conditions de taille « élémentaire » de zone écaillée (carré de 4×4 pixels soit $256 \mu\text{m}^2$) et de proportion de surface écaillée (29% au cycle 1476). Nous avons comparé les différents résultats obtenus pour le rapport petit axe/grand axe (Figure 90).

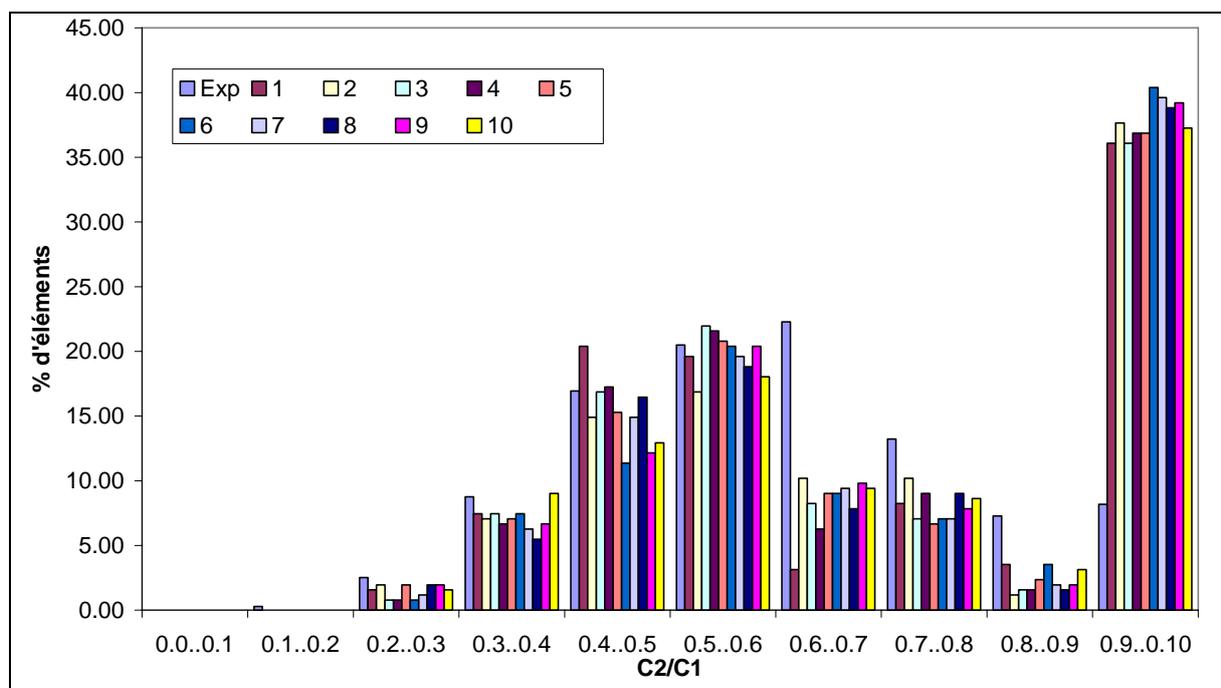


Figure 90 : Répartition des rapports petits axes sur grands axes des images simulées pour NiPtAlS-1 après 1476 cycles (proportion de surface écaillée : 29%, taille « élémentaire » : $256 \mu\text{m}^2$).

L'allure des répartitions (Figure 90) est la même quelle que soit la simulation numérique réalisée (10 tirages), donc nous avons une très bonne stabilité de cet histogramme. La différence majeure entre les résultats expérimentaux et la simulation numérique est la proportion d'éléments qui ont un rapport petit axe/grand axe compris entre 0,9 et 1 qui est quatre fois plus importante pour les images issues de simulation numérique que pour celles effectuées au MEB. De plus, pour la classe 0,6-0,7, la proportion d'éléments est deux fois plus grande pour les images réalisées au MEB que pour celles obtenues par la simulation numérique de l'écaillage. Lorsque l'on compare les images issues de simulation numérique (Figure 89-a) avec celle issue du MEB (Figure 89-b), nous pouvons remarquer que le nombre

d'éléments isolés est beaucoup plus important pour les images de simulation numérique d'écaillage que pour les images MEB. Nous pouvons donc en conclure que la répartition de l'écaillage sur la surface n'est pas aléatoire. **Autrement dit une cellule voisine d'une cellule écaillée a une probabilité supérieure de s'écailler d'où un allongement de la zone écaillée.**

3.2. Développement du modèle de simulation de l'oxydation cyclique

3.2.1. But du modèle

Nous avons pu voir au chapitre 1 que de nombreux auteurs se sont intéressés à la modélisation que ce soit de l'oxydation et/ou de l'écaillage en prenant en compte ou non les phénomènes de diffusion.

Nous avons vu au cours de cette étude que les matériaux soumis à des chargements thermiques cycliques, s'oxydent pendant le maintien à haute température et peuvent s'écailler lors du refroidissement et du palier froid. En fonction des applications, il peut être très important de connaître la vitesse de croissance de la couche d'oxyde pour une température donnée et la proportion de surface écaillée à chaque cycle. Le modèle le plus simple pour décrire ce phénomène est un modèle à deux paramètres :

- le coefficient de cinétique de croissance ;
- la probabilité d'écaillage.

Il est important de pouvoir prévoir le comportement des matériaux utilisés en oxydation cyclique et de pouvoir les comparer afin de choisir le plus adapté à l'application. Par exemple, pour les aubes de turbines à gaz de production d'énergie il faut des matériaux qui ont une cinétique d'oxydation lente et une faible probabilité d'écaillage à haute température pour des temps de maintien de 300h environ, alors que le cycle typique « aéronautique » est de 1h.

De façon à déterminer ces paramètres (coefficient de cinétique de croissance et probabilité d'écaillage) différents types de modèles existent, avec chacun leurs avantages et inconvénients (voir chapitre 1 paragraphe 2). Le modèle présenté dans la suite de ce document essaye d'associer les avantages des différents modèles qui permettent de simuler l'oxydation et l'écaillage.

3.2.2. Principes du modèle proposé

Le modèle permet d'ajuster automatiquement des données expérimentales d'oxydation cyclique ou de calculer des courbes de variation de masse lors d'oxydation cyclique à partir d'un paramètre régissant la cinétique d'oxydation et un autre la proportion de surface écaillée à chaque cycle. Dans le code développé, la modélisation de l'écaillage suit une approche statistique basée sur un modèle de type Monte Carlo. Le modèle d'oxydation cyclique repose sur trois hypothèses :

- pendant le palier haute température la cinétique d'oxydation est parabolique et caractérisée par une constante de cinétique de croissance de la couche d'oxyde k_p . Eventuellement, d'autres lois peuvent facilement être testées (cubique, logarithmique, ou même des données expérimentales brutes) ;

- l'écaillage se produit à l'interface métal/oxyde ;
- il n'y a pas d'oxydation pendant la chauffe ou le refroidissement.

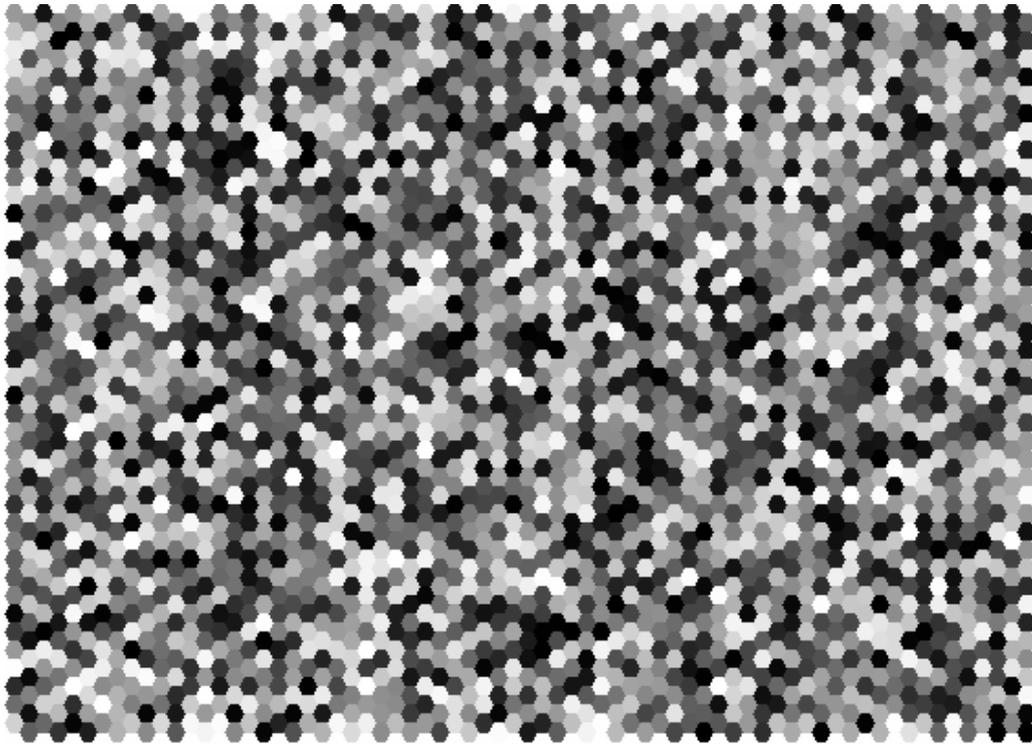


Figure 91 : Surface numérique divisée en cellules hexagonales, les niveaux de gris représentant des épaisseurs d'oxyde différentes (blanc : cellule écaillée, noire : cellule jamais écaillée).

Les calculs sont réalisés sur une surface divisée en cellules hexagonales (Figure 91), comme dans le modèle de Strehl [79]. Les calculs de prise de masse par oxydation et de perte de masse par écaillage sont effectués sur chaque cellule de façon indépendante. La cinétique d'oxydation (k_p) est reliée à l'épaisseur de la couche d'oxyde e_j de la cellule j , et à m_{Ox} , la masse d'oxygène contenue dans 1cm^3 d'oxyde (dans notre cas l'alumine) et à t_j , la durée d'oxydation cumulée depuis le dernier écaillage par la relation suivante :

$$(28) \quad k_p = \frac{(m_{Ox} \cdot e_j)^2}{t_j}$$

A chaque cycle, une proportion p de la surface (des cellules hexagonales) est écaillée. Ayant testé plusieurs fonctions régissant la proportion de surface écaillée à chaque cycle, celle-ci sera explicitée pour chaque simulation. Le nombre de cellules a été fixé initialement à 2800. La technique Monte Carlo consiste à tirer aléatoirement les cellules qui s'écaillent à chaque cycle.

3.2.3. Application du modèle numérique d'oxydation cyclique aux courbes expérimentales obtenues pour NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2

Lors de cette étude, nous avons testé plusieurs lois de probabilité :

- dans un premier temps, nous avons utilisé une loi où p est une fonction de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde ($p = f(e_j^i)$);
- puis dans un second temps, nous avons utilisé une loi où p est une fonction du temps ($p = f(t)$).

Pour chaque loi de probabilité, nous allons détailler les principes du calcul ainsi que toutes les lois employées. Puis nous présenterons les résultats obtenus pour les courbes de variation de masse nette (NMC) des échantillons NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2.

3.2.3.1. Simulation avec p fonction de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde

3.2.3.1.1. Hypothèses du modèle

La mécanique du système conduit à la formation de contraintes d'origine thermique lors du refroidissement, plus fortes là où l'épaisseur d'oxyde est la plus importante. Nous pouvons donc logiquement faire l'hypothèse que p , la probabilité d'écaillage, est une fonction de l'épaisseur d'oxyde d'une cellule et est donnée par l'équation (29) :

$$(29) \quad p = \beta \cdot e_j^i$$

Où i est un entier compris entre $[0, 4]$ qui décrit la dépendance de la probabilité d'écaillage à l'épaisseur de la couche d'oxyde de la cellule j , β est une constante à déterminer et choisie de telle façon que la probabilité d'écaillage d'une cellule p soit toujours comprise dans l'intervalle $[0, 1]$ (30).

$$(30) \quad \beta = \frac{\alpha}{e_{max}^i}, \text{ avec } e_{max} = \frac{\sqrt{k_p \cdot t_{total}}}{m_{Ox}}$$

Où i a la même valeur que dans l'équation (29), α est une constante à déterminer comprise dans l'intervalle $[0, 1]$, k_p , le coefficient de cinétique de croissance parabolique de l'équation (28), m_{Ox} , la masse d'oxygène contenue dans 1cm^3 d'oxyde et t_{total} , le temps cumulé total de l'essai.

De façon à pouvoir ajuster de manière automatique les courbes de variations de masse d'essais d'oxydation cyclique expérimentales grâce aux paramètres α et k_p , une fonctionnelle d'erreur F a été utilisée (31). Par dichotomie, nous cherchons à minimiser cette fonction donnée par l'équation (31) qui souligne l'influence des derniers points de la courbe expérimentale.

$$(31) \quad F = \sum_{n=n_i}^{n_f} \left(n^4 \cdot (NMG_{exp} - NMG_{num})^2 \right)$$

Où n_i et n_f sont respectivement les numéros des cycles de début et fin de calculs.

3.2.3.1.2. Application du modèle

Nous avons appliqué ce modèle aux courbes de variations de masses obtenues pour les échantillons NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2. Afin de valider le modèle, nous allons comparer les valeurs des différents coefficients de cinétique parabolique (k_p), probabilités d'écaillage au cycle 1800 (p_{fin}) et épaisseurs moyennes de la couche d'oxyde à ce cycle (e_{fin}) des simulations aux valeurs expérimentales, ainsi que la qualité de l'ajustement des courbes de variation de masse nette (NMC) expérimentales.

3.2.3.1.2.1. NiPtAlS-1 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air sec

Nous avons testé plusieurs valeurs pour l'exposant i des équations (29) et (30) : 0, 2, 3 et 4. La Figure 92 représente les courbes de variations de masses obtenues pour les différentes simulations numériques que nous allons comparer à la courbe expérimentale (marques noires) obtenue pour l'échantillon NiPtAlS-1 oxydé durant 1800 cycles de 1h à 1150°C sous flux d'air synthétique.

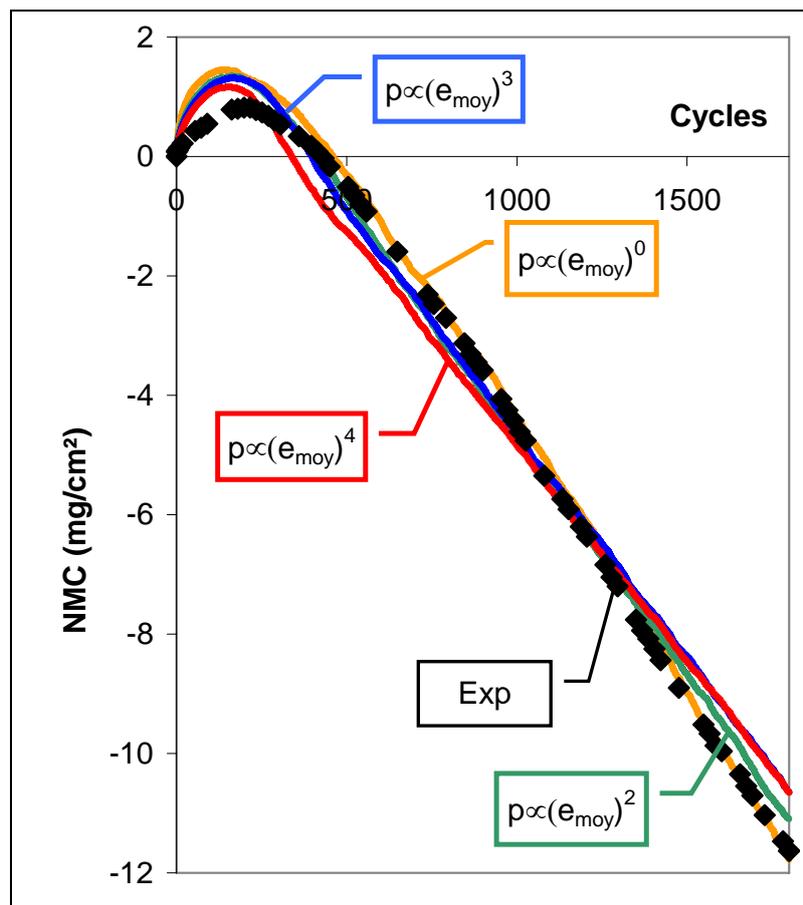


Figure 92 : Courbes de NMC expérimentale et numériques avec $p = f(e_j^i)$ pour NiPtAlS-1 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.

Nous pouvons constater que dans tous les cas nous arrivons à retrouver la pente finale de la courbe expérimentale, mais également que le début (jusqu'au point où la courbe de variation

de masse est maximale) n'est pas correctement ajustée. En tenant seulement compte de la courbe de NMC de cet échantillon, le meilleur ajustement semble être lorsque que la probabilité d'écaillage est constante tout au long de l'essai (soit $i=0$). De façon à confirmer ou infirmer cette constatation nous avons répertorié les valeurs k_p , p_{fin} , e_{fin} obtenues pour les différentes simulations numériques afin de les comparer aux valeurs expérimentales dans le Tableau 29.

	k_p ($mg^2/cm^4/s$)	p_{fin} (%)	e_{fin} (μm)
Valeurs expérimentales	$1,8 \cdot 10^{-6}$	14	$3,30^{(*)}$
$p = \beta$ ($\beta = 2,55 \cdot 10^{-3}$)	$9,6 \cdot 10^{-6}$	0,3	17,2
$p = \beta \cdot e^2$ ($\beta = 2,60 \cdot 10^3 cm^{-2}$)	$5,05 \cdot 10^{-6}$	0,4	9,63
$p = \beta \cdot e^3$ ($\beta = 3,06 \cdot 10^6 cm^{-3}$)	$4,37 \cdot 10^{-6}$	0,3	8,67
$p = \beta \cdot e^4$ ($\beta = 6,83 \cdot 10^9 cm^{-4}$)	$3,48 \cdot 10^{-6}$	0,4	7,03

Tableau 29 : Valeurs expérimentales et numériques (avec $p = f(e_j^i)$) des constantes paraboliques k_p , probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAlS-1 (^{*} voir paragraphe 2.3.4.3).

D'après le Tableau 29, nous pouvons constater plusieurs choses :

- Les constantes paraboliques d'oxydation (k_p) numériques sont au minimum deux fois (minimum pour $p = \beta \cdot e^4$) plus grandes que la valeur expérimentale déterminée à partir de l'essai isotherme de 100h à 1150°C sous air synthétique (voir paragraphe 2.2.2.1);
- Les probabilités d'écaillage calculées au cycle 1800 sont beaucoup trop faibles. La valeur expérimentale déterminée par analyse d'image (voir paragraphe 2.3.5.1.1) est 35 fois plus grande que la valeur issue de la simulation dans le meilleur des cas c'est-à-dire pour $p = \beta \cdot e^2$ ou $p = \beta \cdot e^4$;
- Les épaisseurs moyennes de la couche d'oxyde en fin de simulation (c'est-à-dire au cycle 1800) sont au moins deux fois (minimum dans le cas où $p = \beta \cdot e^4$) plus grandes que celles observées sur les coupes transverses (voir paragraphe 2.3.4.3).

Donc pour cet échantillon la fonction de probabilité d'écaillage permettant de s'approcher au mieux des données expérimentales est celle avec $p = \beta \cdot e^4$. Mais le modèle ne donne pas satisfaction.

3.2.3.1.2.2. NiPtAlS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air sec

Pour la courbe de variation de masse de l'échantillon NiPtAlS-2, nous avons également testé plusieurs valeurs pour l'exposant i des équations (29) et (30) : 0, 1, 2 et 4. La Figure 93 représente les meilleurs ajustements obtenus.

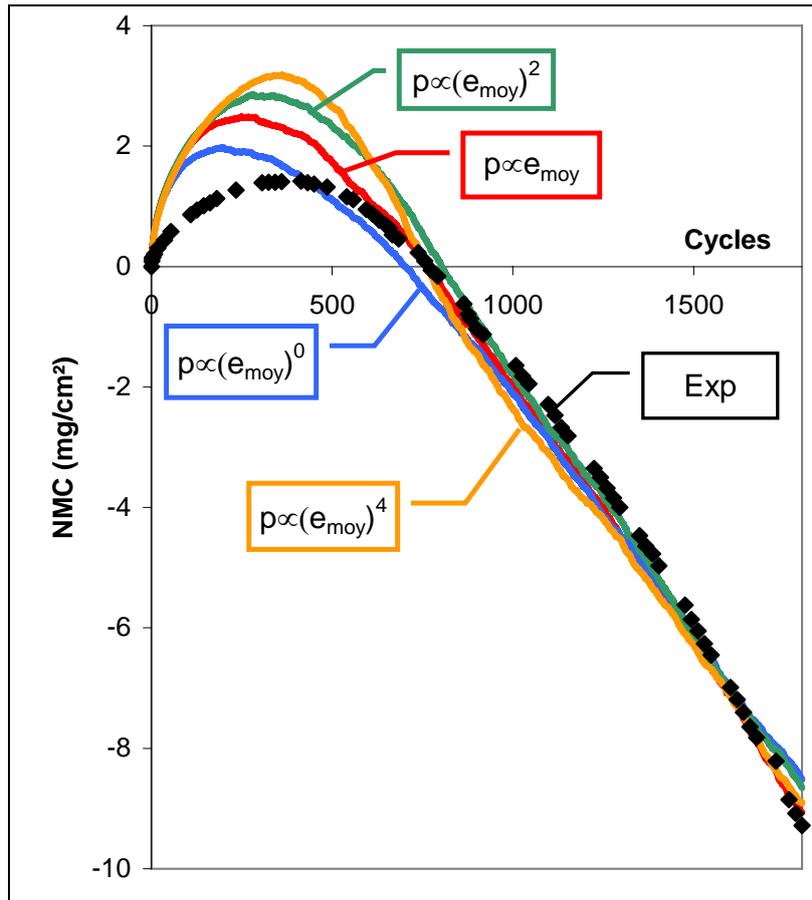


Figure 93 : Courbes de NMC expérimentale et numériques (avec $p = f(e_j^i)$) pour NiPtAlS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.

Comme pour la courbe de variation de masse de NiPtAlS-1, nous pouvons constater que dans tous les cas la pente finale est correctement ajustée, mais qu'avant d'atteindre le point où la courbe de variation de masse est maximale (NMC_{max}), l'ajustement n'est pas correct. Nous pouvons également voir ici que lorsque la valeur de l'exposant i (des équations (29) et (30)) augmente, le cycle où NMC_{max} est atteint pour les courbes numériques se décale vers la droite et tend à atteindre la valeur expérimentale ($n = 425$ cycles) pour $i = 4$. Par contre, la valeur NMC_{max} numérique est la plus proche de la valeur expérimentale pour une probabilité d'écaillage constante tout au long de la simulation ($i = 0$). Compte tenu de ces remarques il n'est pas facile de savoir quelle est la dépendance de l'écaillage p avec l'épaisseur locale de l'oxyde. Donc nous avons comme précédemment répertorié les valeurs k_p , p_{fin} , e_{fin} obtenues pour les différentes simulations numériques afin de les comparer aux valeurs expérimentales dans le Tableau 30.

	k_p ($mg^2/cm^4/s$)	p_{fin} (%)	e_{fin} (μm)
Valeurs expérimentales	$1,8 \cdot 10^{-6}$	3,14	4,6 ^(*)
$p = \beta$ ($\beta = 1,7 \cdot 10^{-3}$)	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,17	23,9
$p = \beta \cdot e$ ($\beta = 7,37 \cdot 10^{-1} cm^{-1}$)	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,16	21,7
$p = \beta \cdot e^2$ ($\beta = 2,91 \cdot 10^2 cm^{-2}$)	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,14	20,9
$p = \beta \cdot e^4$ ($\beta = 6,02 \cdot 10^7 cm^{-4}$)	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,08	18,8

Tableau 30 : Valeurs expérimentales et numériques avec ($p = f(e_j^i)$) des constantes paraboliques k_p , des probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAlS-2^(*) voir paragraphe 2.3.4.3).

A nouveau, nous constatons que (Tableau 30) :

- Les coefficients de cinétique de croissance de la couche d'oxyde parabolique (k_p) numériques sont au minimum six fois (minimum pour $p = \beta \cdot e^4$) plus grand que la valeur expérimentale (voir paragraphe 2.2.2.1) ;
- Les probabilités d'écaillage calculées au cycle 1800 sont beaucoup trop faibles. La valeur expérimentale est 18 fois plus grande que la valeur numérique dans le meilleur des cas c'est-à-dire pour $p = \beta$ (voir paragraphe 2.3.5.1.2) ;
- Les épaisseurs moyennes de la couche d'oxyde en fin de simulation (c'est-à-dire au cycle 1800) sont au moins quatre fois (minimum dans le cas où $p = \beta \cdot e^4$) plus grandes que celle observée en coupe transverse (voir paragraphe 2.3.4.3).

Donc pour cet échantillon la fonction de probabilité d'écaillage permettant de s'approcher au mieux des données expérimentales est, tout comme pour NiPtAlS-1, celle avec $p = \beta \cdot e^4$. Mais les résultats ne sont, là encore, pas satisfaisants.

3.2.3.1.3. Conclusion pour les simulations $p=f(e^i)$

Un modèle Monte Carlo avec une probabilité d'écaillage indépendante du temps et dépendant uniquement de l'épaisseur locale d'oxyde nous permet certes d'ajuster les courbes de variation de masse (NMC) mais ne conduit pas à des valeurs correctes pour l'épaisseur moyenne d'oxyde et la probabilité d'écaillage constatée durant les deux essais utilisés. Les contraintes mécaniques dues à la différence entre les coefficients d'expansion de l'oxyde et de l'alliage peuvent expliquer que la probabilité d'écaillage augmente avec l'épaisseur d'oxyde. Mais d'autres phénomènes peuvent devenir prédominants, affaiblissant l'interface métal/oxyde (croissance de cavités, ségrégation de soufre, changement de composition, transformation de phase...) pour l'oxydation cyclique à long terme. Ainsi, en utilisant le modèle numérique développé pendant cette étude, nous avons examiné les cas dans lesquels la probabilité d'écaillage est choisie comme une fonction du temps et non pas fonction de l'épaisseur locale d'oxyde.

3.2.3.2. Simulation avec p fonction du temps

3.2.3.2.1. Hypothèses du modèle

Contrairement au paragraphe précédent, la fonction de probabilité d'écaillage ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde des cellules mais uniquement du temps. Sur la Figure 82 et la Figure 83, nous pouvons voir que la proportion de surface écaillée n'est pas constante tout au long de l'essai. De façon à pouvoir suivre au mieux ces variations sans cependant prendre en compte l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la proportion de surface écaillée, nous avons fait les calculs sur trois tronçons différents (Figure 94) :

- Dans un premier temps la probabilité d'écaillage est constante et a une valeur p_{\min} entre les cycles n_0 et n_1 ;
- Dans second temps elle augmente linéairement jusqu'à atteindre la valeur p_{\max} au cycle n_2
- Dans un troisième temps elle reste constante jusqu'à la fin de la simulation (cycle n_3).

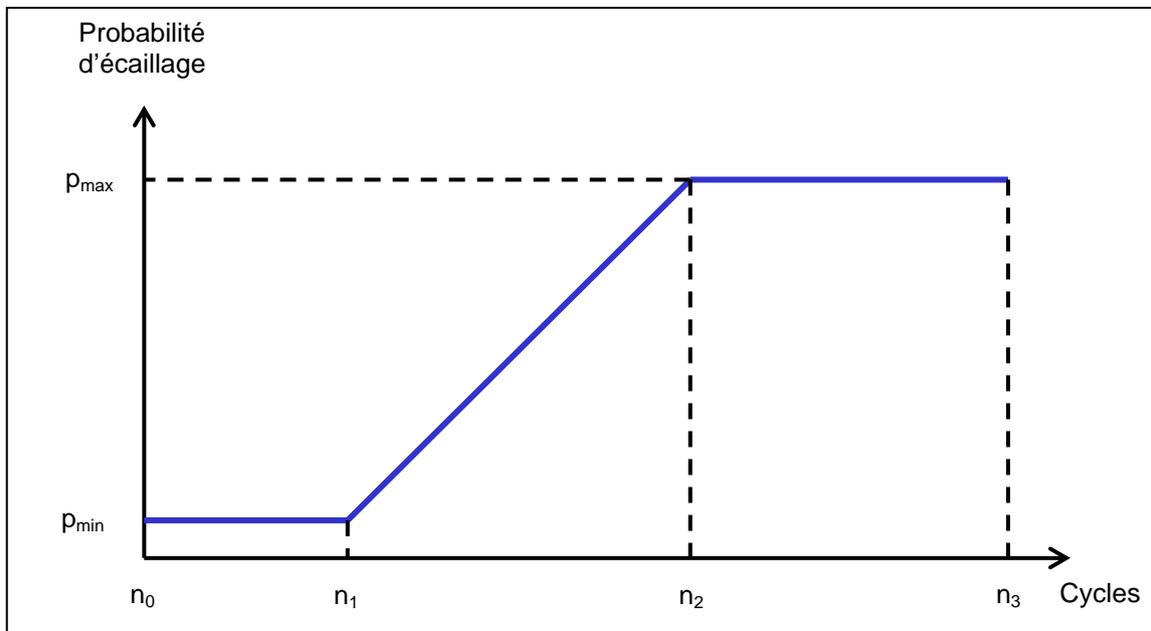


Figure 94 : Probabilité d'écaillage en fonction du temps.

Le but de ce type de simulation n'est pas d'ajuster les courbes expérimentales automatiquement mais d'utiliser les données (coefficient de cinétique de croissance parabolique et probabilité d'écaillage) expérimentales pour préciser les paramètres p_{\min} , p_{\max} , n_0 , n_1 , n_2 et n_3 et tester ainsi la validité du modèle.

3.2.3.2.2. Application du modèle

Comme précédemment, nous avons appliqué ce modèle sur les courbes de variations de masses obtenues pour les échantillons NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2, et nous avons comparé les valeurs des probabilités d'écaillage au cycle 1800 (p_{fin}) et épaisseurs de la couche d'oxyde à ce cycle (e_{fin}) des simulations aux valeurs expérimentales ainsi que la qualité de l'ajustement des courbes NMC expérimentales.

Nous avons également testé l'influence de l'oxydation transitoire en doublant une simulation numérique. En effet, pour l'une des deux simulations nous avons utilisé l'équation (28) avec la valeur expérimentale de la constante parabolique k_p déterminée à partir de l'essai isotherme (soit $k_p = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$) et la fonction de probabilité de la Figure 94. Pour l'autre simulation, au lieu d'utiliser l'équation (28) pour déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde d'une cellule, nous avons utilisé un tableau contenant les variations de masse obtenues pour l'essai isotherme après chaque heure d'oxydation (sachant que la durée des paliers chauds pour les essais sur NiPtAIS-1 et de NiPtAIS-2 est de 1h) avec la même fonction de probabilité que pour la première simulation.

3.2.3.2.2.1. NiPtAIS-1 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air sec

Les valeurs des paramètres p_{\min} , p_{\max} , n_0 , n_1 , n_2 et n_3 utilisés pour ajuster la courbe expérimentale de NiPtAIS-1 sont données sur la Figure 95.

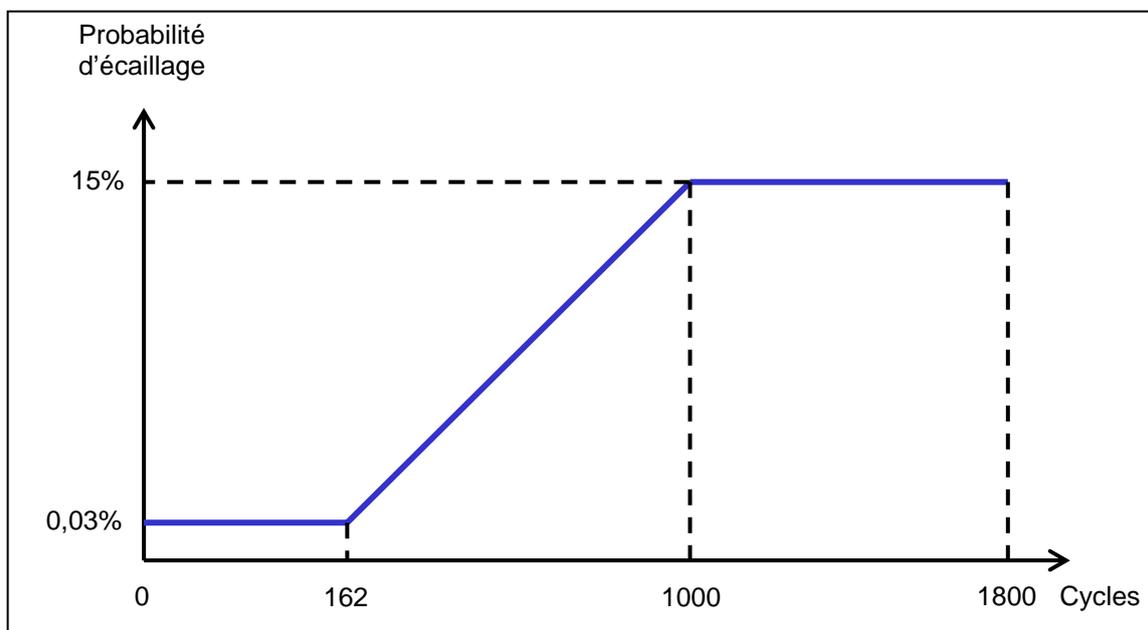


Figure 95 : Probabilité d'écaillage en fonction du temps utilisée pour la simulation de la courbe expérimentale obtenue pour NiPtAIS-1.

Il s'avère que dès que la probabilité d'écaillage augmente la perte de masse est beaucoup plus importante que celle observée expérimentalement (Figure 96). Mais nous pouvons également constater que lorsque le régime stable est atteint, c'est-à-dire que la prise de masse par oxydation est égale à la perte de masse par écaillage, les pentes finales de la courbe expérimentale et des courbes obtenues par le modèle ne sont pas les mêmes. La perte de masse observée par le modèle est plus rapide que pour la courbe expérimentale. Les courbes obtenues avec le k_p fixe et les données de variations de masses sont confondues jusqu'au cycle 300. Mais plus la simulation avance, plus l'influence de l'oxydation transitoire se fait sentir et les deux courbes se séparent.

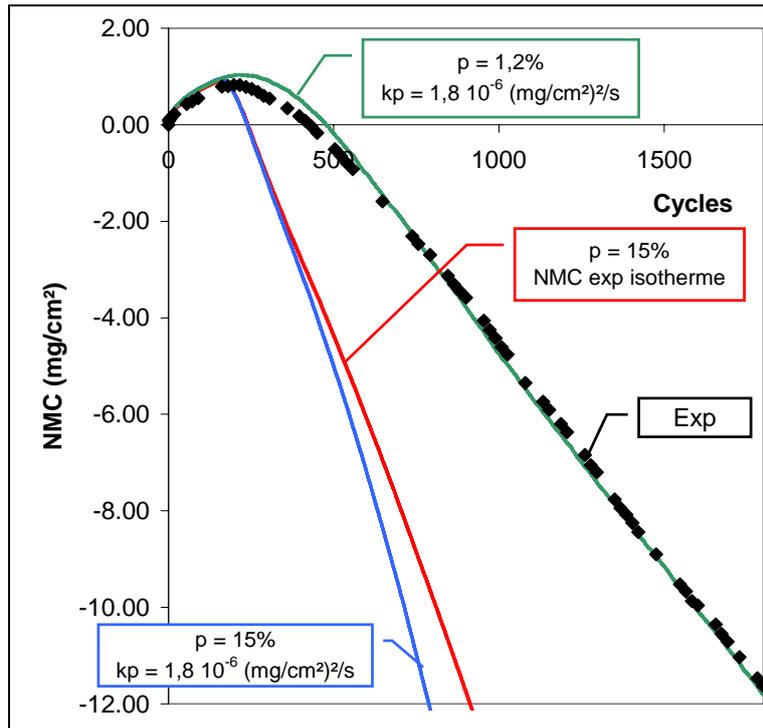


Figure 96 : Courbes de NMC expérimentale et numériques (avec $p = f(t)$) pour NiPtAIS-1 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.

L'influence de l'oxydation transitoire n'étant pas très marquée et les résultats n'étant pas satisfaisants, nous avons cherché à déterminer la probabilité d'écaillage permettant d'obtenir un meilleur ajustement avec comme dans le premier cas une cinétique de croissance régie par le coefficient k_p et l'équation (28) et la même fonction de probabilité d'écaillage (Figure 95) mais avec une p_{max} optimale qui est à 1,2% soit 10 fois moins élevée que la fraction de surface écaillée déterminée par l'analyse des images MEB.

	p_{fin} (%)	e_{fin} (μm)
Valeurs expérimentales	14	3,30
$k_p = 1,8 \cdot 10^{-6} (mg^2/cm^4/s)$ $p_{max} = 15\%$	15	0,84
NMC isotherme $p_{max} = 15\%$	15	1,06
$k_p = 1,8 \cdot 10^{-6} (mg^2/cm^4/s)$ $p_{max} = 1,2\%$	1,2	3,32

Tableau 31 : Valeurs expérimentales et numériques (avec $p = f(t)$) des probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAIS-1.

A partir des résultats expérimentaux utilisés pour les simulations numériques, que ce soit avec le coefficient de cinétique de croissance de la couche d'oxyde ou les valeurs expérimentales de variation de masse, les épaisseurs moyennes de la couche d'oxyde sont trois fois plus faibles que celle observée en coupe transverse. Cependant lorsque p_{max} est optimisée de façon à ajuster au mieux la courbe expérimentale de variation de masse, l'épaisseur moyenne de la

couche d'oxyde est du même ordre de grandeur que celle observée en coupe transverse. Donc il semblerait que les observations MEB tendent à surestimer l'écaillage. Et c'est ce que nous allons essayer de déterminer avec les résultats de la seconde simulation numérique (simulation effectuée sur l'échantillon NiPtAlS-2).

3.2.3.2.2.2. NiPtAlS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air sec

Les valeurs des paramètres p_{\min} , p_{\max} , n_0 , n_1 , n_2 et n_3 utilisés pour ajuster la courbe expérimentale de NiPtAlS-2 sont données sur la Figure 97.

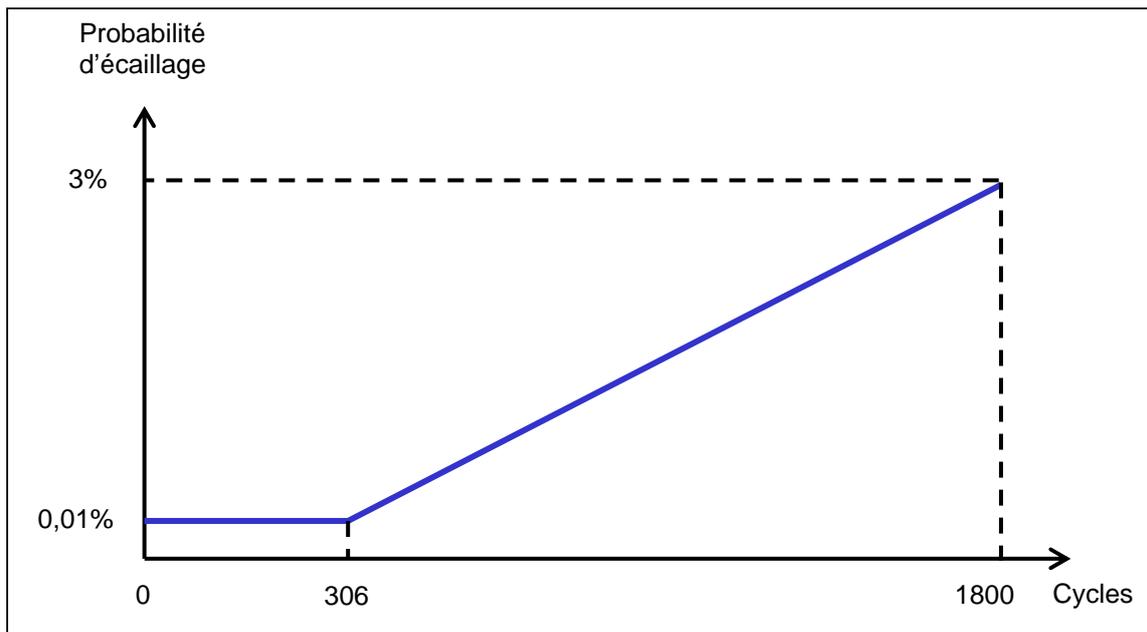


Figure 97 : Probabilité d'écaillage en fonction du temps utilisée pour la simulation de la courbe expérimentale obtenue pour NiPtAlS-2.

Lorsque la probabilité d'écaillage augmente, la perte de masse est beaucoup plus importante pour les courbes simulées que celle observée expérimentalement (Figure 98). Mais nous pouvons également constater que lorsque le régime stable est atteint, c'est-à-dire que la prise de masse par oxydation est égale à la perte de masse par écaillage, les pentes finales de la courbe expérimentale et la courbe obtenue par le modèle avec le k_p fixé à $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ ne sont pas les mêmes. Par contre, nous retrouvons la pente finale de la courbe expérimentale pour l'essai avec les données de variation de masse de l'essai isotherme. La perte de masse observée par le modèle est beaucoup plus rapide que pour la courbe expérimentale. Les courbes obtenues avec le k_p fixe et les données de variations de masses sont confondues jusqu'aux alentours du cycle 600 avant de se séparer.

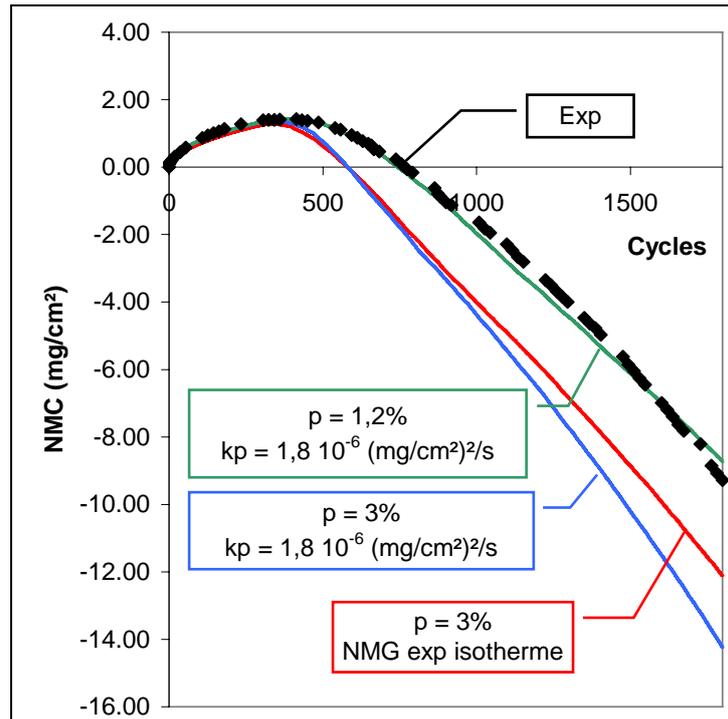


Figure 98 : Courbes de variation de masse (NMC) expérimentale et numériques (avec $p = f(t)$) pour NiPtAIS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.

Comme précédemment, l'influence de l'oxydation transitoire n'est pas très marquée et les résultats ne sont pas satisfaisants. Nous avons donc cherché à déterminer la probabilité d'écaillage permettant d'obtenir un meilleur ajustement de la courbe de variation de masse expérimentale, avec comme dans le premier cas, une cinétique de croissance régie par le coefficient k_p et l'équation (28) et la même fonction de probabilité d'écaillage (Figure 95) mais avec un p_{max} optimal qui est à 1,2% soit 1,5 fois moins que celui déterminé par l'analyse des images MEB.

	p_{fin} (%)	e_{fin} (μm)
Valeurs expérimentales	3,14	4,6
$k_p = 1,8 \cdot 10^{-6} (mg^2/cm^4/s)$ $p_{max} = 3\%$	3	2,1
NMC isotherme $p_{max} = 3\%$	3	1,7
$k_p = 1,8 \cdot 10^{-6} (mg^2/cm^4/s)$ $p_{max} = 1,2\%$	1,2	3,5

Tableau 32 : Valeurs expérimentales et numériques (avec $p = f(t)$) des probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAIS-2.

A partir des résultats expérimentaux utilisés pour les simulations numériques, que ce soit avec le coefficient de cinétique de croissance de la couche d'oxyde ou les valeurs expérimentales de variation de masse, les épaisseurs moyennes de la couche d'oxyde sont deux fois plus faibles que celle observée en coupe transverse (voir paragraphe 2.3.4.3). Cependant lorsque

p_{\max} est optimisée de façon à ajuster au mieux la courbe expérimentale de variation de masse l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est du même ordre de grandeur que celle observée en coupe.

3.2.3.2.3. Conclusion pour les simulations avec $p=f(t)$

Dans notre cas, les simulations numériques avec une probabilité d'écaillage maximum égale à la valeur déterminée par analyse d'image n'est pas satisfaisant. Il faut la diminuer afin d'ajuster correctement la courbe expérimentale.

De plus, bien que les fonctions de probabilité pour les échantillons NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2 ne soient pas tout à fait les mêmes (valeur pour n_1 et n_2 différentes, Figure 95 et Figure 97), pour des cinétiques de croissance parabolique de la couche d'oxyde identiques, les deux valeurs p_{\max} sont égales ($p_{\max} = 1,2\%$). Ceci est cohérent avec les observations faites au paragraphe 2.3.2 et qui montrent que pour les deux échantillons, les courbes de variation de masse ont la même pente finale. Donc pour un k_p donné, les deux échantillons doivent avoir la même probabilité d'écaillage en fin de simulation et c'est bien ce que nous obtenons avec la simulation numérique qui ajuste les deux courbes expérimentales de façon la plus satisfaisante.

3.2.3.3. Conclusion.

Compte tenu des observations faites au cours des simulations numériques, il semble que la proportion de surface écaillée déterminée par analyse d'image soit surestimée par rapport à l'écaillage subi par les échantillons pendant le cyclage thermique. Plusieurs pistes peuvent expliquer cela :

- le « deskspalling » [141] : les échantillons ont été pesés le matin et observés l'après-midi pour NiPtAIS-1 et en milieu de matinée pour NiPtAIS-2. Pendant ce laps de temps, l'écaillage peut augmenter (voir annexe deskspalling) ;
- les manipulations : les échantillons sont manipulés afin d'être pesés et observés au MEB. Or pendant ces manipulations de l'écaillage peut se produire. En effet, à plusieurs reprises des écailles ont été observées sur le scotch carbone permettant de maintenir les échantillons en place dans le MEB.

L'épaisseur de la couche d'oxyde en fin d'essai semble être le paramètre permettant de juger la fiabilité des résultats numériques et donc de la validité du coefficient de cinétique de croissance parabolique de l'oxyde (k_p) et des paramètres régissant la fonction de probabilité d'écaillage. Dans le cas de notre étude, les phénomènes comme la croissance de cavités, la ségrégation du soufre et le changement de composition semblent être prédominants et de ce fait la fonction de probabilité d'écaillage la plus adaptée est une fonction du temps et non pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde. De plus, bien que les deux échantillons NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2 aient des courbes de variation de masse différentes, le modèle numérique avec p en fonction du temps donne les meilleurs résultats pour p_{\max} égale 1,2% dans les deux cas. Cette différence peut provenir du fait qu'en surface la concentration en soufre n'était pas tout à fait la même au début de l'essai pour les deux échantillons.

Nous avons vu dans cette étude que les manipulations et observations des échantillons hors de l'atmosphère contrôlée fausse la quantification de la proportion de surface écaillée. L'appareil

de thermogravimétrie cyclique présenté au chapitre 3 et développé en parallèle de cette étude devrait nous permettre de quantifier l'écaillage à chaque cycle sans devoir sortir les échantillons du four et donc sans aucune manipulation.

Conclusions générales

L'essai d'oxydation cyclique est très utilisé pour caractériser le comportement d'éléments de structures utilisés à haute température dans des milieux oxydants. Afin de comprendre et de quantifier la dégradation des alliages lors d'un essai d'oxydation cyclique, il est nécessaire de développer des modèles et de les valider par des mesures quantitatives.

C'est dans cette optique qu'un nouvel appareil de thermogravimétrie à cyclage rapide, la TM05, a été développé. Nous pouvons ainsi suivre les variations de masse avec une très bonne précision ($\pm 1\mu\text{g}$), de manière continue et sous atmosphère contrôlée. En effet, il n'est plus nécessaire de sortir les échantillons de leur atmosphère contrôlée pour les peser, avec la TM05, l'acquisition de la masse se fait en continu et surtout de manière automatique, ce qui supprime les erreurs faites sur la mesure de masse dues aux manipulations et ce qui génère un gain de temps puisque l'essai n'est jamais interrompu. Grâce à son four à lampes, les vitesses de chauffe et de refroidissement que la TM05 permet d'atteindre sont de l'ordre de $20^\circ\text{C}/\text{s}$ pour la vitesse de chauffe pour un échantillon massif de FeCrAlY d'épaisseur 1,5mm et de $10^\circ\text{C}/\text{s}$ pour le refroidissement pour le même type d'échantillon. La TM05 permet également de tester cinq échantillons simultanément dans les mêmes conditions (température, atmosphère) et peut atteindre la température de 1200°C .

Cependant certains problèmes persistent au niveau de la régulation de température. En effet, la température est contrôlée par des thermocouples placés dans des témoins thermiques. Ces témoins étant placés 2mm sous l'échantillon à tester. Nous avons vu que le choix du témoin thermique était très important pour la régulation thermique. Il est préférable que le témoin thermique ait un comportement proche de celui de l'échantillon afin d'avoir les mêmes vitesses de chauffe et de refroidissement et surtout que la température des paliers au niveau de l'échantillon soit celle souhaitée. Il est donc nécessaire d'effectuer un test avant de réaliser l'essai proprement dit permettant de mesurer la température dans un échantillon et de modifier, si besoin, le profil thermique de pilotage (programme thermique des régulateurs EurothermsTM).

Dans cette étude, nous nous sommes également intéressés à l'oxydation de matériaux modèles. Il s'agit de deux monocristaux de $\beta\text{-Ni}_{40}\text{Pt}_{10}\text{Al}_{50}$ ayant des teneurs en soufre différentes ($160\text{ppm}_{\text{at}}$. et $0,21\text{ppm}_{\text{at}}$). Le but de l'étude de ces matériaux était d'avoir des données expérimentales qu'il serait par la suite possible d'utiliser pour tester des modèles et simulations numériques. Etant donné que les échantillons sont massifs, le réservoir d'aluminium est suffisant pour que l'oxyde formé reste toujours l'alumine alpha. Cet oxyde a une croissance lente quelle que soit la teneur en soufre des échantillons et il s'écaille à l'interface métal/oxyde. L'adhérence de l'alumine dépend beaucoup de la teneur en soufre. En effet, nous avons pu observer que pour les essais d'oxydation isotherme, pour les échantillons à $160\text{ppm}_{\text{at}}$. de S l'oxyde se décollait à cause des contraintes de croissance et formait des bourrelets à la surface, alors que ce phénomène n'était pas observé pour les échantillons à $0,21\text{ppm}_{\text{at}}$. de S. De plus, nous avons pu remarquer que pour les essais d'oxydation cyclique que les deux matériaux ne se comportaient pas de la même manière. Les échantillons à bas taux de soufre s'écaillent très peu et l'oxyde est très adhérent. Après 1800 cycles de 1h à 1150°C , la courbe de variation de masse (NMC) est toujours en phase de prise de masse, alors

que pour les échantillons à haute teneur en soufre, le régime stationnaire d'écaillage est atteint, c'est-à-dire que la proportion de surface écaillée à chaque cycle est constante. Nous nous sommes également intéressés à la forme, à la taille et à la localisation des zones écaillées afin de pouvoir ensuite effectuer une étude statistique de la forme et de la taille de celles-ci. Pour les échantillons à 0,21ppm_{at.} de soufre, nous avons vu qu'il y a peu d'écaillage mais surtout que celui-ci est concentré aux bords de l'échantillon et n'est donc pas représentatif de l'ensemble de la surface. De ce fait, il ne peut pas être utilisé pour l'étude statistique de l'écaillage. Bien qu'au début de l'essai d'oxydation cyclique les échantillons à 160ppm_{at.} de soufre s'écaillent peu et également préférentiellement sur les bords, lorsque la proportion de surface écaillée augmente, la répartition des zones écaillées devient homogène sur l'ensemble de la surface, et ces données peuvent être utilisées pour l'étude statistique de l'écaillage. Avec les observations MEB, nous avons pu constater que, bien que les zones écaillées des échantillons à faible teneur en soufre sont beaucoup plus petites, nous observons dans les deux cas que l'écaillage se produit à l'interface métal/oxyde et que sur les zones où le métal est mis à nu nous pouvons voir des empreintes laissées par l'oxyde et également des cavités. Après une étude statistique des zones écaillées, nous avons pu constater que l'écaillage ne se fait pas de manière aléatoire sur la surface. En effet, bien qu'il y ait beaucoup de très petites (<40µm²) zones écaillées, il y en a également de très grandes (>55000µm²). De plus, la forme des zones écaillées n'est pas circulaire mais légèrement allongée (le rapport petit/grand axe moyen étant égal à 0,6). Avec la simulation d'écaillage aléatoire, il n'est pas possible de reproduire la morphologie observée des zones écaillées. Ceci montre une tendance des écailles à se regrouper. Ceci a été modélisé en Monte Carlo par G. Strehl [79] par une probabilité d'écaillage qui dépend de l'écaillage des cellules voisines, et par Lacaze et al. [142] par un mécanisme de germination et croissance des zones écaillées pendant le refroidissement.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes également intéressés à la simulation numérique d'essais d'oxydation cyclique. L'outil numérique est très utile pour prédire la durée de vie d'un matériau si le modèle numérique permet d'obtenir des résultats conformes à ceux obtenus expérimentalement, notamment au niveau de la courbe de variation de masse et de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. Bien sûr les modèles numériques ne peuvent pas prendre en compte tous les facteurs physiques qui interviennent dans la phase d'oxydation et celle d'écaillage, il a donc fallu faire des hypothèses simplificatrices de manière à réduire le temps de calcul et bien sûr aussi par manque de données. Les modèles développés ici sont des modèles d'oxydation cyclique avec une modélisation de l'écaillage basée sur une méthode de Monte Carlo (écaillage sur des cellules de manière aléatoire). Nous avons testé deux types de lois de probabilité :

- en choisissant la probabilité d'écaillage comme une fonction de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde (suivant l'idée que l'énergie emmagasinée dans la couche d'oxyde augmente avec son épaisseur) ;
- en choisissant la probabilité d'écaillage comme une fonction du temps uniquement (suivant l'idée que la structure et la chimie de l'interface évolue avec le temps).

Nous avons vu que quel que soit le modèle de probabilité utilisé, il est possible d'ajuster les courbes de variation de masse expérimentales. Par contre, nous pouvons clairement voir que les coefficients de cinétique de croissance parabolique, de probabilité d'écaillage ou d'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde en fin d'essai ne sont pas forcément en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement. En fait pour avoir un bon ajustement des

courbes expérimentales il faut que la probabilité d'écaillage soit une fonction du temps. Lorsque que le régime stationnaire est atteint et constitue la majeure partie de la courbe expérimentale, les phénomènes de diffusion, ségrégations du soufre sont prédominants et contrôlent l'écaillage du matériau. La quantification de l'écaillage lors des essais de gravimétrie suivis d'observations MEB n'a pas été satisfaisante, probablement à cause de problèmes de manipulation et d'exposition à l'air du laboratoire (humidité) des échantillons. L'écaillage ainsi mesuré semble très supérieur à celui in situ. Les nouveaux outils développés lors de ces travaux de thèse (TM05) permettant de faire de la thermogravimétrie cyclique permettront certainement de quantifier (via les masses) l'écaillage sans perturber celui-ci par la méthode de mesure.

Pour la partie modélisation, le modèle Monte Carlo permet une analyse fine des résultats numériques et expérimentaux (courbes NMC, k_p , e) et donc une validation de modèles solides. La dépendance de l'écaillage avec le temps et les « voisins » pourrait ainsi être confirmée.

Bibliographie

- [1] Mougín J, Dupeux M, Galerie A, Antoni L. Inverted Blister test to measure Adhesion Energy of Thermal Oxide Scales on Metals and Alloys. *Materials Science and Technology* 2002;18:1217.
- [2] Rosa G, Nadal M-H, Oltra R. Evaluation of the coating-substrate adhesion by laser ultrasonics: modeling and experiments *Journal of Applied Physics* 2002;91:6744.
- [3] Barrett CA, Lowell CE. Comparison of isothermal and cyclic oxidation behavior of twenty-five commercial sheet alloys at 1150°C. *Oxidation of Metals* 1975;9:307.
- [4] Barrett CA, Lowell CE. The cyclic oxidation resistance of cobalt-chromium-aluminum alloys at 1100 and 1200° C and a comparison with the nickel-chromium-aluminum alloy system. *Oxidation of Metals* 1978;12:293.
- [5] Probst HB, Lowell CE. Computer simulation of cyclic oxidation. . *Journal of Metals* 1988;40:18.
- [6] Nesbitt JA. Predicting minimum aluminum concentrations for protective scale formation on Ni-Base alloys. II-cyclic oxidation. *Journal of the Electrochemical Society* 1989;136:1518.
- [7] Lowell CE, Barrett CA, Palmer RW, Auping JV, Probst HB. COSP: a computer model of cyclic oxidation. *Oxidation of Metals* 1991;36:81.
- [8] Bennett MJ, Evans HE, Shores DA. Measurement methods for determination of spallation of oxide scales *Materials at High Temperatures* 1994;12:127.
- [9] Quadackers WJ, Bennett MJ. Oxidation Induced Lifetime Limits of Thin Walled, Iron Based, Alumina Forming, Oxide Dispersion Strengthened Alloy Components *Material Science Technolgie* 1994;10:126.
- [10] Chan KS. A mechanics-based approach to cyclic oxidation. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1997;28:411.
- [11] Materials CoCfH-TS. *Coatings for High-Temperature Structural Materials*. Washington D.C.: NATIONAL ACADEMY PRESS 1996.
- [12] Bennett MJ, Perkins R, Price JB, Starr F. In: al. DCE, editor. *Materials for Advanced Power Engineering*, 1994. p.1543–1562.
- [13] Quadackers WJ, Bongartz K, Schubert F, Schuster H. In: al. DCE, editor. *Materials for Advanced Power Engineering*, 1994. p.1533.
- [14] Cheruvu NS, Chan KS, Leverant GR. Cyclic Oxidation Behavior of Aluminide, Platinum Modified Aluminide, and MCrAlY Coatings on GTD-111. *Transactions of the ASME* 2000;122:50.
- [15] Huntz AM. Stresses in NiO, Cr₂O₃, and Al₂O₃, oxide scales. *Materials Science and Engineering* 1995;A201:211.
- [16] Thouless MD. An analysis of spalling in the microscratch test. *Engineering Fracture Mechanics* 1998;61:75.
- [17] Wang JS, Evans AG. Measurement and analysis of buckling and buckle propagation in compressed oxide layers on superalloy substrates. *Acta Materialia* 1998;46:4993.
- [18] Tolpygo VK, Clarke DR. Tensile cracking during thermal cycling of alumina films formed by high-temperature oxidation. *Acta Materialia* 1999;47:3589.

- [19] Echsler H, Martinez EA, Singheiser L, Quadackers WJ. Residual stresses in alumina scales grown on different types of Fe–Cr–Al alloys: effect of specimen geometry and cooling rate. *Materials Science and Engineering* 2004;A384:1–11.
- [20] Evans HE, Taylor MP. Creep relaxation and the spallation of oxide layers. *Surface and Coatings Technology* 1997;94-95:27.
- [21] COTEST, Internal Report: (RTD project N° : GRD1-2001-40037 M-T). Test method for thermal cycling oxidation testing at elevated temperatures for metallics materials, web: http://kwi.dechema.de/hochtemperaturwerkstoffe_projekt_cotest.html, 2005
- [22] Bernard J. *L'oxydation des Métaux.*: éd. Gauthier-Villars, 1962.
- [23] Kofstad P. *High temperature corrosion*. London and New York: éd. Elsevier Applied Science, 1988.
- [24] Wikipedia.
http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxydation_%C3%A0_haute_temp%C3%A9rature#La_corrosion_s.C3.A8che_.28oxydation_.C3.A0_haute_temp.C3.A9rature.29. 2006.
- [25] Smialek JL, Nesbitt JA, Barrett CA, Lowell CE, Internal Report: *Cyclic Oxidation Testing and Modelling: A NASA Lewis Perspective*, 2000
- [26] Poquillon D, Oquab D, Monceau D. Cyclic oxidation kinetics modeling of NiAl single crystal. *Materials Science Forum* 2004;461-464:737.
- [27] Vialas N, Monceau D, Pieraggi B. Effect of Cycle Frequency on High Temperature Oxidation Behavior of Alumina-forming Coatings Used for Industrial Gas Turbine Blades. *Materials Science Forum* 2004.
- [28] Pint BA, Tortorelli PF, Wright IG. Effect of cycle frequency on high-temperature oxidation behavior of alumina- and chromia- forming alloys. In: Schütze M, Quadackers WJ, editors. *Cyclic oxidation of high temperature materials*, vol. EFC 27. London: IOM Communications Ltd, 1999. p.111.
- [29] Birks N, Meier GH. *Introduction to high temperature oxidation of metals*: Edward Arnold Ltd, 1983.
- [30] Caplan D, Graham MJ, Cohen M. Effect of cold work on the oxidation of nickel at high temperature. *Journal of the Electrochemical Society* 1972;119:1205.
- [31] Graham MJ, Caplan D, Cohen M. Growth via leakage paths of nickel oxide on nickel at high temperatures. *Journal of the Electrochemical Society* 1972;119:1265.
- [32] Atkinson A, Taylor RI, Hughes AE. Oxidation by grain boundary diffusion - a quantitative demonstration of the mechanism. In: Rapp RA, editor. *NACE 6, High Temperature Corrosion*. San Diego, CA: NACE, 1981. p.110.
- [33] Evans UR. *J. Electrochem. Soc.* 1924;46:247.
- [34] Deal B, Grove A. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics* 1965;36:3770.
- [35] Pieraggi B, Rapp RA. Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect. *Journal of the Electrochemical Society* 1993;140:2844.
- [36] Tammann G. *Über Anlauffarben von Metallen*. *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie* 1920;111:78.
- [37] Pilling N, Bedworth R. The oxidation of metals at high temperatures. *Journal of the Institut of Metals* 1923;29:529.
- [38] Wagner C. *Atom Movements*. In: M. AS, editor. Cleveland, 1951. p.153.
- [39] Herchl R, Khoi NN, Homma T, Smeltzer WW. Short-circuit diffusion in the growth of nickel oxide scales on nickel crystal faces. *Oxidation of Metals* 1972;4:35.
- [40] Khoi NN, Smeltzer WW, Embury JD. Growth and structure of nickel oxide and nickel crystal faces. *Journal of the Electrochemical Society* 1975;122:1495.
- [41] Larson DE. *Scripta Met.* 1987;21:1379.
-

- [42] Peraldi R, Monceau D, Pieraggi B. Correlations between growth kinetics and microstructure of scales obtained for high temperature oxidation of pure nickel: (2) growth kinetics. *Oxidation of Metals* 2002;58:275.
- [43] Moulin P, Huntz AM, Lacombe P. *Acta Met.* 1980;28:745.
- [44] Brumm MW, Grabke HJ. The oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys. *Corrosion Science* 1992;33:1677.
- [45] Levy M, Farell P, Pettit F. Oxidation of some advanced single-crystal nickel base superalloys in air at 2000F (1093°C). *Corrosion-NACE* 1986;42:708.
- [46] Pieraggi B. Calculations of parabolic rate constants. *Oxidation of Metals* 1987;27:177.
- [47] Monceau D, Pieraggi B. Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. *Oxidation of Metals* 1998;50:477.
- [48] Gurrappa I, Weinbruch S, Naumenko D, Quadackers WJ. Factors governing breakaway oxidation of FeCrAl-based alloys. *Materials and Corrosion* 2000;51:224.
- [49] Wright IG, Pint BA, Hall LM, Tortorelli PF. Oxidation lifetimes: experimental results and modelling. In: Schütze M, Quadackers WJ, editors. *Lifetime modelling of high temperature corrosion processes*, vol. EFC 34. Maney, 2001. p.339.
- [50] Donaldson AT, Evans HE. Oxidation-Induced Creep in Zircaloy-2. III. The Average Stress in the Oxide Layer *Journal of Nuclear Materials* 1981;99:57.
- [51] Hancock P. *Environmental Degradation of High Temperature Materials*. London: Institution of Metallurgists, 1980.
- [52] Hancock P, Nicholls JR. Application of fracture mechanics to failure of surface oxide scales *Material Science Technolgie* 1988;4:398.
- [53] Evans HE. Cracking and spalling of protective oxide layers. *Materials Science and Engineering* 1989;A120:139.
- [54] Schütze M. ASSESSMENT OF THE LIMITS TO THE PROTECTIVE EFFECT OF OXIDE SCALES IN HIGH TEMPERATURE TECHNOLOGY, SET BY DEFORMATION OF THE SUBSTRATE MATERIAL. *Int. J. Pressure Vessels & Piping* 1991;47:293.
- [55] Nagl MM, Evans WT, Hall DJ, Saunders SR. *Journal de Physique IV* 1993;3:933.
- [56] Nagl MM, Saunders SR, Evans WT, Hall DJ. The Tensile Failure of Nickel Oxide Scales at Ambient and at Growth Temperature. *Corrosion Science* 1993;35:965.
- [57] Nagl MM, Evans WT. The mechanical failure of oxide scales under tensile or compressive load. *Journal of Materials Science* 1993;28:6247.
- [58] Banks JP, Gohil DD, Evans HE, Hall DJ, Saunders SR. *Materials for Advanced Power Engineering*. Liege, 1994.
- [59] Evans HE. Modelling oxide spallation. *Materials at High Temperatures* 1994;12:219.
- [60] Evans HE. Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals *International Materials Reviews* 1995;40:1.
- [61] Grosskreutz JC, McNeil MB. The Fracture of Surface Coatings on a Strained Substrate. *Journal of Applied Physics* 1969;40:355.
- [62] Tien JK, Davidson JM, Fall IPT-A, Meeting 1974 E. Stress Effects and the Oxidation of Metals. Warrendale: Metalurgical Society of AIME, 1975.
- [63] Schütze M. Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat-resistant steels under tensile strain. *Oxidation of Metals* 1985;24:199.
- [64] Berchtold L, Welker M, Sockel HG. Influence of Creep Deformation on the Formation of the Oxide Layer on the High Temperature Alloy Ni20Cr *Werkstoffe und Korrosion* 1986;37:145.
- [65] Barbehon J, Rahmel A, Schütze M. *Oxidation of Metals* 1988;28:85.
- [66] Evans HE, Lobb RC. Conditions For The Initiation Of Oxide-Scale Cracking and Spallation. *Corrosion Science* 1984;24:209.
- [67] Timoshenko S. *Theory of Elastic Stability*. New York: McGraw-Hill, 1936.
-

- [68] Hsueh CH, Evans AG. Oxidation induced stresses and some effects on the behavior of oxide films. *Journal of Applied Physics* 1983;54:6672.
- [69] Evans UR. *An Introduction to Metallic Corrosion*. London: Edward Arnold, 1948.
- [70] Smialek JL. Oxide morphology and spalling model for NiAl. *Metallurgical and Materials Transactions* 1978;9A:309.
- [71] Poquillon D, Monceau D. Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high temperature cyclic oxidation kinetics data. *Oxidation of Metals* 2003;59:409.
- [72] Poquillon D, Monceau D. Prediction of high temperature cyclic oxidation kinetics with simple statistical spalling model. *TMS Annual Meeting, vol. Materials Lifetime Science Engineering*. San Diego: TMS, 2003. p.165.
- [73] Poquillon D, Oquab D, Viguier B, Senocq F, Monceau D. High temperature oxidation kinetics of NiAl single crystal and oxide spallation as a function of crystallographic orientation. *Materials Science and Engineering A* 2004;381:237.
- [74] Smialek JL. A deterministic interfacial cyclic oxidation spalling model. *Acta Materialia* 2003;51:469.
- [75] Smialek JL. Universal characteristics of an interfacial spalling cyclic oxidation model. *Acta Materialia* 2004;52:2111.
- [76] Smialek JL. Cyclic oxidation modelling and life prediction. *Materials Science Forum* 2004;461-464:663.
- [77] Smialek JL, Internal Report: A deterministic interfacial cyclic oxidation spalling model: Part 1 Model development and parametric response, 2002
- [78] Smialek JL, Internal Report: A deterministic interfacial cyclic oxidation spalling model: Part 2 Algebraic approximation, description parameters, and normalized universal curve, 2002
- [79] Strehl G. PhD Thesis, *Über Verarmungsprobleme bei der Oxidation von Hochtemperaturlegierungen am Beispiel des Systems Fe-20Cr-5Al*, Technischen Universität Clausthal. 2002
- [80] Nicholls JR, Evans HE, Saunders SR. Fracture and Spallation of Oxides. *Materials at High Temperatures* 1997;14:5.
- [81] Lowel CA, Smialek JL, Barrett CA. Cyclic oxidation of superalloys. *NACE 6 High-temperature corrosion: National Association of Corrosion Engineers*, Houston, Texas, 1983. p.219.
- [82] Cadoret Y. PhD Thesis, *Effet du Platine et du Soufre sur l'Oxydation des Revêtements Protecteurs b-NiAl à Haute Temperature. Application aux Barrières Thermiques*, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). 2005
- [83] Rasband W. Scion Image (c) <http://www.scioncorp.com>. 1997-2005.
- [84] Boudias C, Monceau D. CaRine Crystallography (c) site web : <http://pro.wanadoo.fr/carine.crystallography/>. 1989-2006.
- [85] Nicholls JR, Bennett MJ. Cyclic oxidation - Guidelines for test standardisation, Aimed at the Assessment of service behavior. In: Schütze M, Quadackers WJ, editors. *Cyclic oxidation of high temperature materials*, vol. EFC 27. London: IOM Communications Ltd, 1999. p.437.
- [86] TESTCORR. Discontinuous Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres. CEC contract no. SMT4-CT95-2001 2001.
- [87] Nicholls JR. Discontinuous Measurements of High Temperature Corrosion. In: K GH, B MD, editors. *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature* vol. 14. London: Institute of Materials, 1995. p.11.
- [88] Pint BA, Tortorelli PF, Wright IG. Effect of cycle frequency on high temperature oxidation behavior of alumina-forming alloys. *Oxidation of Metals* 2002;58:73.
- [89] Le Maoult Y, Lours P, Ade D, Pieraggi B. Etude dynamique de l'écaillage des oxydes de l'alliage PM2000 : apport d'une nouvelle technique de trajectographie. *Photomécanique* 2004 -

Etude du comportement des matériaux et des structures: Y. Berthaud, P. Gaboriot, M. Grediac, J.J. Orteu, L. Robert, T. Sentenac, 2004. p.369.

[90] Asteman H, Svensson JE, Johansson LG. Oxidation of 310 steel in H₂O/O₂ mixtures at 600°C : the effect of water vapour enhanced chromium evaporation. *Corrosion Science* 2002;44:2635.

[91] Janakiraman R, Meier GH, Pettit FS. The effect of water vapour on the oxidation of alloy that develop alumina scales for protection. In: Schütze, Quadakkers, editors. *Cyclic Oxidation of High Temperature Materials*, vol. 27. Frankfurt/Main: European Federation of Corrosion, 1999. p.38.

[92] Nickel H, Wouters Y, Thiele M, Quadakkers WJ. The effect of water vapor on the oxidation behavior of 9%Cr steels in simulated combustion gases. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1998;361:540.

[93] Grabke HJ, Auer W, Bennett MJ, Bregani F, Gesmundo F, Hall DJ, Meadowcroft DB, Mrowec S, Norton JF, Quadakkers WJ, Saunders SRJ, Zurek Z. Points to be considered in thermogravimetry. *Werkstoffe und Korrosion* 1993;44:345.

[94] Moulin P. PhD Thesis, Influence de la microstructure, des phénomènes diffusionnels et d'additions de traces d'yttrium sur la cinétique d'oxydation, en conditions isotherme et de cyclage thermique, a haute température (800-1300°C), d'alliages Ni-Cr Fe-Ni-Cr et Fe-Ni-Cr-Al, Paris Sud, Orsay. 1978

[95] Pivin JC, Delaunay D, Roques-Carmes C, Huntz AM, Lacombe P. Oxidation mechanism of Fe-Ni-20-25Cr-5Al alloys. Influence of small amounts of yttrium on oxidation kinetics and oxide adherence. *Corrosion Science* 1980;20:351.

[96] Vangeli P. Investigation of a New Methodology in High Temperature Oxidation. In: Schütze M, Quadakkers WJ, editors. *Cyclic oxidation of high temperature materials*, vol. EFC 27. London: IOM Communications Ltd, 1999. p.198.

[97] Vangeli P, Ivarsson B. Investigation of a new methodology in high temperature oxidation. Application to commercial austenitic steels. *Materials Science Forum* 2001;369-372:785.

[98] Krupp U, Chang SY, Schimke A, Christ HJ. Modelling internal corrosion processes as a consequence of oxide scale failure. In: Schütze M, Quadakkers WJ, Nicholls JR, editors. *Lifetime modelling of high temperature corrosion processes*, vol. EFC 34. London: Maney Publishing, 2001. p.148.

[99] Monceau D, Poquillon D. Continuous thermogravimetry in cyclic conditions. *Oxidation of Metals* 2004;61:143.

[100] Salabura JC, Monceau D. Multi-sample thermobalance for rapid cyclic oxidation under controlled atmosphere. *Materials Science Forum* 2004.

[101] Dispositif et procédé de test, par thermogravimétrie, du comportement d'un matériau solide vol. N° enregistrement français : FR0300742, N° demande internationale : PCT/FR2004/000090, N° publication internationale : WO2004/068102, N° demande brevet canadien CA2514070, N° demande brevet Europe EP1585976.

[102] Chodziesner-Bonne R, Internal Report: Projet de Thermobalance Multi-Têtes, 2004

[103] Doelman A, Gregges AR, Barrall EM. Data Acquisition and Reduction Program for Thermogravimetry. *IBM J. RES. DEVELOP.* 1978;22:81.

[104] Knaepen E, Bael MKV, Schildermans I, Nouwen R, D'Haen J, D'Olieslaeger M, Quaeyhaegens C, Franco D, Yperman J, Mullens J, Poucke LCV. Preparation and characterization of coprecipitates and mechanical mixtures of calcium-strontium oxalates using XRD, SEM-EDX and TG. *Thermochimica Acta* 1998;318:143±153.

[105] Ul-Hamid A. Diverse scaling behavior of the Ni-20Cr alloy. *Materials Chemistry and Physics* 2003;80:135.

- [106] Jackson MR, Rairden JR. The Aluminization of Platinum and Platinum Coated IN-738. *Metallurgical Transactions* 1977;8A:1697.
- [107] Gleeson B, Wang W, Hayashi S, Sordelet D. Effects of Platinum on the Interdiffusion and oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys. *Materials Science Forum* 2004;461-464:213.
- [108] Hindam H, Smeltzer WW. Growth and Microstructure of α -Al₂O₃ on NiAl Alloys : Internal Precipitation and Transition to external Scale. *Journal of the Electrochemical Society* 1980;127:1622.
- [109] Doychak J, Smialek JL, Mitchell TE. Transient oxidation of single crystal beta NiAl. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1989;20:499.
- [110] Yang J, Schumann E, Levin I, Ruhle M. Transient oxidation of NiAl. *Acta Materialia* 1998;46:2195.
- [111] Yang JC, Schumann E, Levin I, Ruhle M. TEM investigations of metastable aluminas on oxidised NiAl. In: Little SBNAJA, editor. *Microscopy of Oxidation*, vol. 3. Cambridge; UK, 1996. p.256.
- [112] Schumann E, Yang JC, Graham MJ, Ruehle M. The Effect of Yttrium and Zirconium on the oxidation of NiAl *Materials and Corrosion* 1996;47:631.
- [113] Schumann E, Yang JC, Graham MJ, Ruhle M. TEM Investigations on the Oxidation of NiAl. In: Schutze HJGA, editor. *Oxidation of Intermetallics*. 1997. p.121.
- [114] Smialek JL, Gibala R. Structure of transient oxides formed on NiCrAl alloys. *Metallurgical and Materials Transactions* 1983;14A:2143.
- [115] Rybicki GC, Smialek J. Effect of the theta-alpha-Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of beta-NiAl+Zr. *Oxidation of Metals* 1989;31:275.
- [116] Garriga-Majo DP, Shollock BA, McPhail DS, Chater RJ, Walker JF. Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys. *International Journal of Inorganic Materials* 1999;1:325.
- [117] Donlon WT, Mitchell TE, Heuer AH. Precipitation in nonstoichiometric spinel. *Journal of Materials Science* 1982;17:1389.
- [118] Kao HC, Wei WC. Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of Theta-Alumina to Alpha-Alumina. *Journal of the American Society* 2000;83:362.
- [119] Stott FH. The oxidation of alumina forming alloys. *Materials Science Forum* 1997;251-254:19.
- [120] Jedlinski J, Mrowec S. The Influence of Implanted Yttrium on the Oxidation Behaviour of β -NiAl. *Materials Science and Engineering* 1987;87:281.
- [121] Pint BA, Martin JR, Hobbs LW. 18O/SIMS Characterization of the Growth Mechanism of Doped and Undoped alpha-Al₂O₃. *Oxidation of Metals* 1993;39:167.
- [122] Tolpygo VK, Clarke DR. Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation. *Acta Materialia* 2000;48:3283.
- [123] Fukenbusch AW, Smeggil JG, Bornstein NS. Reactive Element-Sulfur Interaction and Oxide Scale Adherence. *Metallurgical and Materials Transactions* 1985;16A:1164.
- [124] Hong SY, Anderson AB, Smialek JL. Sulfur at Nickel/Alumina Interfaces Molecular Orbital Theory. *Surface Science* 1990;230:175.
- [125] Kiely JD, Yeh T, Bonnell DA. Evidence for the segregation of sulfur to Ni-alumina interfaces. *Surface Science* 1997;393:126.
- [126] Smeggil JG. Some Comments on the Role of Yttrium in Protective Oxide Scale Adherence. *Material Science and Engineering* 1987;87:261.
- [127] Smialek JL, Jayne DT, Schaeffer JC, Murphy WH. Effect of Hydrogen Annealing, Sulfur Segregation, and Diffusion on the Cyclic Oxidation Resistance of Superalloys: A Review. *IThin Films*, vol. 235, 1994. p.285.
-

- [128] Grabke HJ, Kurbatov G, Schmutzler HJ. Segregation beneath Oxide Scales. *Oxidation of Metals* 1995;43:97.
- [129] Hou PY, Stringer J. Oxide Scale Adhesion and Impurity Segregation at the Scale-Metal Interface. *Oxidation of Metals* 1992;38:323.
- [130] Hou PY, Smialek JL. The Effect of H₂-Anneal on the Adhesion of Al₂O₃ scales on a Fe₃Al-Based Alloy. 4th International Conference on Microscopy of Oxidation. Trinity Hall, Cambridge, UK, 2000. p.79.
- [131] Hou PY. Kinetics of Sulfur Segregation to Scale-Alloy Interfaces. Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry. San Diego, CA, USA, 1998. p.198.
- [132] Hou PY, Prüssner K, D.H. F, J.G. R, Alexander KB. Sulfur Segregation to Deposited Al₂O₃ Film/Alloy Interface at 1000°C. *Scripta Materiala* 1999;40:241.
- [133] Smialek JL. The Effect of Sulfur Removal on Al₂O₃ Scale Adhesion. In: Srinivasan V, Vedula K, editors. *Corrosion and Particle Erosion at High-temperature*. Las Vegas, Nevada: The Minerals, metals and Materials Society, 1989. p.425.
- [134] Smialek JL. Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion. *Metallurgical and materials transactions A* 1991;22:739.
- [135] Felten EJ. Use of Platinum and Rhodium to Improve Oxide Adherence on Ni-8Cr-6Al Alloys. *Oxidation of Metals* 1976;10:23.
- [136] Cadoret Y, Bacos M-P, Josso P, Maurice V, Marcus P, Zanna S. Effect of Pt Additions on the Sulfur Segregation, Void Formation and Oxide Scale Growth of Cast Nickel Aluminides. *Materials Science Forum* 2004;461-464:247.
- [137] Cadoret Y, Monceau D, Bacos MP, Josso P, Maurice V, Marcus P. Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys. *Oxidation of Metals* 2005;64:185.
- [138] Cadoret Y, Bacos MP, Monceau D, Josso P, Marcus P. Effet du Platine et du Soufre sur l'Oxydation des Composés b-NiAl à Haute Température. In: *Thermiques JSB*, editor. ONERA, 2005.
- [139] Vialas N. PhD Thesis, Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtement/superalliage a base de nickel - prévision de durée de vie, Institut National Polytechnique de Toulouse. 2004
- [140] Smialek JL, Gibala R. Diffusion processes in Al₂O₃ scales: void growth, grain growth, and scale growth. *NACE 6 High-temperature corrosion: National Association of Corrosion Engineers*, Houston, Texas, 1983. p.274.
- [141] Tolpygo VK, Clarke DR. Spalling failure of α -alumina films grown by oxidation : I. Dependence on cooling rate and metal thickness. *Materials Science and Engineering* 2000;A278:142.
- [142] Lacaze J, Lupker M, Vialas N, Monceau D. Application of image analysis and image simulation for quantitative characterization of scale spallation during cyclic oxidation of a Pt-aluminide coating. *Intermetallics* 2006;14:423.
- [143] Coster M, Chermant JL, editors. *Précis d'analyse d'images*: Presses du CNRS, 1989.

Liste des illustrations

Figures

Figure 1 : Turbine à gaz.	1
Figure 2 : Aube de turbine à gaz.	2
Figure 3 : Cycle thermique simple.	4
Figure 4 : Oxydation à haute température : mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte [24].	5
Figure 5 : Schéma représentatif de la signification de NMC et GMG.	6
Figure 6 : Illustration schématique des déformations de l'oxyde et du métal lors d'un cycle de refroidissement/chauffage accompagné par la relaxation des contraintes [18].	8
Figure 7 : Types de courbe de variation de masse (a) phase de gain de masse [25], (b) régime linéaire atteint [26], (c) formation d'oxyde moins protecteur [27] et (d) breakaway [28].	9
Figure 8 : Différents types d'écaillage (a) à l'interface métal/oxyde (NiPtAl oxydé 100h à 1150°C sous air synthétique), (b) dans l'oxyde (Ti6242 oxydé 180 cycles de 1h à 750°C).	9
Figure 9 : Couche d'oxyde soumise à des contraintes planes de traction.	15
Figure 10 : Mode de propagation de fissure.	16
Figure 11 : Couche d'oxyde soumise à des contraintes planes de compression.	17
Figure 12 : Rupture et écaillage de la couche d'oxyde causé par les contraintes de compression dans l'oxyde [59].	18
Figure 13 : Carte d'écaillage pour un acier 20Cr/25Ni pour un refroidissement à partir de 900°C (1173K) [59] pour les paramètres voir le Tableau 4.	20
Figure 14 : Schéma d'écaillage pour le modèle COSP. Cas A une couche uniforme, B) fraction de profondeur partielle, R_s , c) segment complet écaillé à l'interface métal oxyde [76].	23
Figure 15 : Schéma d'oxydation successive comme d'écrit par le modèle avec $p=0.25$. La section écaillée est choisie arbitrairement à gauche sur le schéma. La consommation du métal est mise en évidence par la ligne brisée. L'écaillage se produit lors du refroidissement, entre la fin du cycle n et le début du cycle $n+1$ [71].	24
Figure 16 : Schémas pour le développement séquentiel initial du modèle DICOSM ($j < n_0$, cas A) de 10 (n_0) segments effectifs d'oxyde (adhérent au dessus de la ligne, écaillé en dessous). L'unité de hauteur se rapporte à la croissance d'oxyde pendant un cycle Δt ; et la fraction d'aire constante F_A écaillée à chaque cycle [75].	26
Figure 17 : Schémas après $j > n_0$ cycles, chaque segment s'étant écaillé une fois (cas B), réalisant un état d'équilibre pour la masse d'oxyde écaillée égale à n_0 (ici 10) intervalles d'oxydation [75].	26
Figure 18 : Effet sur la courbe de variation de masse (a) du terme de prise de masse pour différentes valeurs du couple ($k_p, \Delta t$) avec $k_p \Delta t = 0,01 \text{ mg}^2/\text{cm}^4$, $S_c = 2$ et $F_A = 0,001$ et (b) de la fraction de surface F_A écaillée à chaque cycle avec $S_c = 2$, $k_p = 0,01 \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{h}$ et $\Delta t = 1 \text{ h}$ [74].	28
Figure 19 : Prise en compte des voisins sur la probabilité d'écaillage.	29
Figure 20 : Exemple de courbe de probabilité d'écaillage.	30
Figure 21 : Orientation des faces des échantillons.	33
Figure 22 : (a) Zone d'observation de la surface de l'échantillon pour la quantification de l'écaillage (quatre quarts (A, B, C et D) pour couvrir l'ensemble de la surface et une de même taille au centre), (b) image MEB en électrons rétrodiffusés mettant en évidence les différences entre le métal mis à nu, les zones réoxydées et oxydées.	35

Figure 23 : Exemple de transformation d'une image en 256 niveaux de gris en une image binaire : effet sur l'histogramme des niveaux de gris.	36
Figure 24 : Exemple de transformation d'une image MEB (256 niveaux de gris) (a) en image binaire inversée (b) : effet sur l'image.	37
Figure 25 : Vérification de la valeur seuil choisie de façon à ne pas prendre en compte : (1) zone réoxydée depuis plusieurs cycles, (2) zone réoxydée depuis un cycle uniquement	38
Figure 26 : Schéma de fonctionnement du banc d'oxydation cyclique.	40
Figure 27 : Porte échantillon en alumine (le porte échantillon de 5cm de longueur est introduit périodiquement au centre du four de longueur 30cm).	40
Figure 28 : Allure d'un cycle thermique.	41
Figure 29 : Cartographie du four.....	41
Figure 30 : Thermobalance SETARAM TAG24S.....	42
Figure 31 : Échantillon à oxyder et contre échantillon en alumine.	43
Figure 32 : Oxydation cyclique entre 1300 et 250°C d'alliages bruts de coulé de Fe-20Ni-20Cr-5Al avec différentes teneurs en yttrium [95].	48
Figure 33 : Position d'origine d'un échantillon et d'un témoin thermique dans le four.	50
Figure 34 : Répartition des zones du four à lampes et position des échantillons de régulation thermique.	51
Figure 35 : Comparaison des températures des échantillons de régulation thermique, sans régulation et témoins thermique pour la zone 1 pour le prototype TM01.....	52
Figure 36 : Durée de vie des lampes (TM01).	53
Figure 37 : Lampe halogène à double culot (TM01).	53
Figure 38 : Lampe halogène à fil (TM05).....	54
Figure 39 : Schéma de principe de la TM05.....	55
Figure 40 : Première pièce en alumine permettant de compartimenter la chambre du four de façon verticale (TM05).	56
Figure 41 : Seconde pièce en alumine permettant de compartimenter la chambre du four de façon horizontale et verticale (TM05).	56
Figure 42 : Appareil de thermogravimétrie à cyclage rapide TM05.....	57
Figure 43 : Four à lampes cinq zones (TM05).....	58
Figure 44 : Représentation schématique d'une zone du four (TM05).....	58
Figure 45 : Cellules de pesée (TM05).....	59
Figure 46 : Les 5 thermocouples S permettant le contrôle et la régulation de la température (TM05).	60
Figure 47 : P.C. de commande, boîtier de régulation thermique, et de communication avec les balances SETRAM™ (TM05).	60
Figure 48 : Cartographie du four à 600°C et 1000°C avec les échantillons face au rayonnement (TM05).	61
Figure 49 : Position de l'échantillon par rapport au rayonnement : (a) échantillon perpendiculaire au segment reliant les deux lampes, (b) échantillon parallèle au segment reliant les deux lampes (TM05).	62
Figure 50 : Influence de la position de l'échantillon par rapport au rayonnement sur la température des faces de l'échantillon à 600°C (TM05).	63
Figure 51 : Influence de la position de l'échantillon par rapport au rayonnement sur la température des faces de l'échantillon à 1000°C (TM05).	64
Figure 52 : Influence de la nature du témoin thermique choisie sur la température de l'échantillon avec : le témoin thermique massif en FeCrAlY et l'échantillon en alumine, le témoin thermique massif en FeCrAlY et l'échantillon en FeCrAlY et le témoin thermique en feuillard de FeCrAlY et l'échantillon en FeCrAlY, pour une vitesse de chauffe et de refroidissement de 20°C/s (TM05). ...	65

Figure 53 : Calcul de la vitesse de chauffe (TM05).....	67
Figure 54 : Calcul de la vitesse de refroidissement (TM05).....	67
Figure 55 : Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les vitesses de chauffe et de refroidissement (TM05).....	68
Figure 56 : Température maximum atteinte (TM05).....	69
Figure 57 : Courbe de variation de masse de l'oxalate de calcium lors de la montée en température jusqu'à 900°C sous argon.	71
Figure 58 : Courbes de variation de masse en oxydation isotherme et cyclique sur les échantillons de NiCr à 850°C sous air labo.....	73
Figure 59 : Morphologie de la couche d'oxyde pour un échantillon de NiCr oxydé à 850°C sous air labo dans a) la TAG24S et b) dans la TM05.....	74
Figure 60 : Analyse DRX de l'échantillon de NiCr issu d'oxydation isotherme (40h à 850°C sous air labo).	75
Figure 61 : Analyse DRX pour un échantillon issu d'oxydation cyclique (35 cycles de 1h à 850°C sous air labo).	75
Figure 62 : Stabilité du signal de masse pour les échantillons de NiCr oxydés à 850°C sous air labo.	76
Figure 63 : Diagramme de phase ternaire Ni-Pt-Al à 1100°C d'après Gleeson [107].....	78
Figure 64 : Diagramme Temps-Température-Transformation de l'alumine formée à haute température sur β -NiAl [116].	79
Figure 65 : β -Ni ₄₀ Al ₅₀ Pt ₁₀ (100) oxydé 100h à 1150°C avec (a) la surface et (b) l'interface métal/oxyde.....	80
Figure 66 : Courbe de variation de masse de NiPtAl-isotherme à 1150°C sous air synthétique pendant 100h.....	83
Figure 67 : Analyse par diffraction des rayons X (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique).	84
Figure 68 : Morphologie de la couche d'oxyde (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique)....	84
Figure 69 : Zone écaillée (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique).	85
Figure 70 : Répartition de l'écaillage sur la surface (NiPtAl-isotherme, 1150°C sous air synthétique).....	85
Figure 71 : Courbe de variation de masse (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).	86
Figure 72 : Analyses par diffraction des rayons X (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).....	86
Figure 73 : Morphologie de la couche d'oxyde (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).....	87
Figure 74 : Zone écaillée (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).	87
Figure 75 : Répartition de l'écaillage sur la surface (NiPtAlS-isotherme, 1150°C sous air synthétique).....	87
Figure 76 : Boursoufflures sur NiPtAlS-isotherme.....	88
Figure 77 : Courbes de variation de masse pour les différents échantillons testés oxydés 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.	90
Figure 78 : Différence d'écaillage entre les différents types d'échantillons : a) NiPtAl-1 après 1656 cycles, b) NiPtAl-4 après 1368 cycles, c) NiPtAlS-1 après 864 cycles et d) NiPtAlS-2 après 1242 cycles.....	92
Figure 79 : Morphologie de la couche d'oxyde après 18 cycles, a) NiPtAl-4 et b) NiPtAlS-1.	93
Figure 80 : Morphologie de la couche d'oxyde pour a) NiPtAl-1 et b) NiPtAlS-2 après 1800 cycles.	93
Figure 81 : Coupe transverse pour NiPtAlS-2.	94
Figure 82 : Quantification de l'écaillage de NiPtAlS-1. Les barres d'erreur représentent le maximum et le minimum mesuré.....	96

Figure 83 : Quantification de l'écaillage de NiPtAIS-2.	97
Figure 84 : Uniformisation de l'écaillage sur l'ensemble de la surface pour NiPtAIS-2.....	98
Figure 85 : Représentation en pourcentage d'éléments sur la répartition des aires en classe de la forme $Taille_Classe_i = 2 \cdot Taille_Classe_{i-1}$ pour NiPtAIS-2.	99
Figure 86 : Représentation en nombre d'éléments sur la répartition des aires en classe de la forme une classe par taille pour NiPtAIS-2 après 1800 cycles.....	99
Figure 87 : Représentation en pourcentage de surface écaillée de chaque classe pour NiPtAIS-2 après 1800 cycles.	100
Figure 88 : Répartition du rapport Petit Axe / Grand Axe en fonction des cycles.	100
Figure 89: Image issue (a) de la simulation numérique et (b) du MEB en binaire pour NiPtAIS-1 après 1476 cycles.	102
Figure 90 : Répartition des rapports petits axes sur grands axes des images simulées pour NiPtAIS-1 après 1476 cycles (proportion de surface écaillée : 29%, taille « élémentaire » : $256\mu\text{m}^2$).	102
Figure 91 : Surface numérique divisée en cellules hexagonales, les niveaux de gris représentant des épaisseurs d'oxyde différentes (blanc : cellule écaillée, noire : cellule jamais écaillée).	104
Figure 92 : Courbes de NMC expérimentale et numériques avec $\mathbf{p} = \mathbf{f}(e_j^i)$ pour NiPtAIS-1 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.	106
Figure 93 : Courbes de NMC expérimentale et numériques (avec $\mathbf{p} = \mathbf{f}(e_j^i)$) pour NiPtAIS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.	108
Figure 94 : Probabilité d'écaillage en fonction du temps.	110
Figure 95 : Probabilité d'écaillage en fonction du temps utilisée pour la simulation de la courbe expérimentale obtenue pour NiPtAIS-1.	111
Figure 96 : Courbes de NMC expérimentale et numériques (avec $\mathbf{p} = \mathbf{f}(t)$) pour NiPtAIS-1 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.	112
Figure 97 : Probabilité d'écaillage en fonction du temps utilisée pour la simulation de la courbe expérimentale obtenue pour NiPtAIS-2.	113
Figure 98 : Courbes de variation de masse (NMC) expérimentale et numériques (avec $\mathbf{p} = \mathbf{f}(t)$) pour NiPtAIS-2 oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.	114
Figure 99 : Influence de la valeur seuil choisit sur les résultats de proportion de surface écaillée pour l'échantillon NiPtAIS-1. Les résultats sont obtenus avec le seuil initial, le seuil+25% et le seuil-25%, ce qui indique la sensibilité des résultats à la valeur du seuil servant à faire l'image binaire.....	135
Figure 100 : Influence de la valeur seuil choisit sur les résultats de proportion de surface écaillée pour l'échantillon NiPtAIS-2. Les résultats sont obtenus avec le seuil initial, le seuil+25% et le seuil-25%, ce qui indique la sensibilité des résultats à la valeur du seuil servant à faire l'image binaire.....	136
Figure 101 : Influence du choix de la valeur seuil sur les images binaires pour NiPtAIS-2 après 306 cycles.....	137
Figure 102 : Influence du choix de la valeur seuil sur les images binaires pour NiPtAIS-1 après 1368 cycles.....	138
Figure 103 : Élément structurant B [143].	139
Figure 104 : Ensemble d'objets X [143].	139
Figure 105 : Dilatation de l'ensemble d'objets de la Figure 104 par un élément structurant circulaire [143].	139
Figure 106 : Erosion de l'ensemble d'objets de la Figure 104 par un élément structurant circulaire.	140
Figure 107 : Exemple d'opération d'ouverture a) image binaire avant opération et b) image binaire après ouverture.	140

Figure 108 : Méthode et valeur mesurée sur une courbe de NMC.	142
Figure 109 : Plot et échantillon pour les observations au MEB.....	144
Figure 110 : Comparaison des images MEB (a) à la sortie du four et (b) 7 jours plus tard.	144

Tableau

Tableau 1 : Loi de cinétique de croissance de la couche d'oxyde pour l'oxydation des métaux et des alliages [47].	12
Tableau 2 : Correspondance entre les coefficients paraboliques (A, B, C) de l'équation (6) et les paramètres de cinétiques k_p et k_l [47].	13
Tableau 3 : Facteurs modifiant l'oxydation et hypothèses du modèle associées à chaque étape de l'oxydation [49] pour un alliage binaire AB (C_{Bi} : concentration à l'interface métal/oxyde en B, C_{Bi^*} : la concentration minimal en B permettant de former l'oxyde protecteur $B_2O_{Z_B}$ où Z est la valence de B).	14
Tableau 4 : Paramètres utilisé pour la modélisation de la Figure 13 [59].	20
Tableau 5 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans le Tableau 6.	21
Tableau 6 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle de Smialek [70].	22
Tableau 7 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans Tableau 8, le rapport 102/48 correspondant au rapport stœchiométrique de l'alumine.	25
Tableau 8 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle p- k_p .	25
Tableau 9 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans Tableau 10 (les valeurs des masses sont par unité de surface).	27
Tableau 10 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle DICOSM.	28
Tableau 11 : Relations permettant de calculer le gain de masse et la perte de masse à chaque cycle, la signification des termes utilisés est reportée dans Tableau 12.	30
Tableau 12 : Nomenclature des termes utilisés dans les relations du modèle de G. Strehl.	31
Tableau 13 : Composition des échantillons de NiPtAl (1) par analyse EDX, (2) par analyse GDMS.	33
Tableau 14: Fichiers JCPDS utilisé pour l'identification de phase.	38
Tableau 15: Vitesses de chauffe et de refroidissement, durée des cycles représentant le comportement en service des matériaux [85].	45
Tableau 16 : Ecart types calculés pour les essais à 600°C et le four éteint.	54
Tableau 17 : Proportion de masse perdue lors d'un essai de décomposition sur de l'oxalate de calcium [104].	70
Tableau 18 : Conditions pour les deux essais.	70
Tableau 19 : Comparaison des proportions de masse perdue à chaque transformation.	71
Tableau 20 : Températures des transformations.	71
Tableau 21 : Composition de l'alliage NiCr en % _{at.} obtenue par analyse GDMS.	72
Tableau 22 : Conditions d'essai pour l'alliage NiCr.	72
Tableau 23 : Valeur des constantes paraboliques d'oxydation k_p (cinétique de croissance de la couche d'oxyde).	74
Tableau 24 : Cinétique de croissance de la couche d'oxyde pour des monocristaux de NiAl à 1150°C sous flux de O ₂ [73].	80
Tableau 25 : Dénomination des échantillons (⁽¹⁾ n étant le numéro de l'échantillon).	82
Tableau 26 : Comparaison des résultats numériques pour le calcul de k_p et de e pour NiPtAl-isotherme et NiPtAlS-isotherme.	88
Tableau 27 : Liste des échantillons utilisés dans le banc d'oxydation cyclique.	89

Tableau 28 : Mesures d'épaisseur en coupe transverse pour NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2 oxydés 1800 cycles de 1h à 1150°C (200 mesures par échantillon).	95
Tableau 29 : Valeurs expérimentales et numériques (avec $\mathbf{p} = \mathbf{f}(e_j^i)$) des constantes paraboliques k_p , probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAIS-1 (^(*) voir paragraphe 2.3.4.3).	107
Tableau 30 : Valeurs expérimentales et numériques avec ($\mathbf{p} = \mathbf{f}(e_j^i)$) des constantes paraboliques k_p , des probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAIS-2 (^(*) voir paragraphe 2.3.4.3).	109
Tableau 31 : Valeurs expérimentales et numériques (avec $\mathbf{p} = \mathbf{f}(t)$) des probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAIS-1.	112
Tableau 32 : Valeurs expérimentales et numériques (avec $\mathbf{p} = \mathbf{f}(t)$) des probabilités d'écaillage p_{fin} et épaisseurs moyennes de l'oxyde e_{fin} au cycle 1800 pour NiPtAIS-2.	114
Tableau 33 : Détermination de la proportion de surface et d'oxyde écaillée à la fin de l'essai.	143

Annexe 1 : Analyse d'image

1. Introduction

Nous avons vu dans le paragraphe 2.1.2 chapitre 2 que les images issues des observations MEB sont numérisées avec 256 niveaux de gris. Le grossissement est choisi de tel façon que les plus petites écailles décelées soient plus grandes qu'un pixel afin de pouvoir facilement les différencier du bruit. Les images ont une taille de 1164 x 894 pixels ce qui correspond à une surface de 5060 x 3886 μm sur l'échantillon

Le traitement des images acquises se fait en deux étapes :

- une première étape de seuillage permettant de transformer une image en 256 niveaux de gris en une image binaire en noir et blanc,
- une deuxième étape une opération d'ouverture permettant de supprimer le bruit avant la quantification de l'écaillage.

Dans un premier temps nous allons étudier l'influence du choix de la valeur seuil sur la quantification de la proportion de surface écaillée, puis nous présenterons l'opération d'ouverture utilisée pour réduire le bruit.

2. Influence du choix de la valeur seuil sur la quantification de la proportion de surface écaillée

L'opération de seuillage doit nous permettre de révéler uniquement les zones où le métal était mis à nu. La proportion de surface écaillée déterminée par la méthode d'analyse d'image en utilisant le logiciel Scion Image dépend de la valeur seuil choisie. Il nous a semblé utile d'étudier l'influence du choix de cette valeur seuil sur la proportion de surface écaillée calculée.

Nous avons réalisé cette étude sur les images MEB obtenues pour les deux échantillons à haute teneur en soufre oxydé 1800 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique dans le banc d'oxydation cyclique (voir chapitre 4 paragraphe 2.3.5). Les deux échantillons étudiés ne se sont pas écaillés de la même façon. En effet, nous avons vu dans le chapitre 4 que l'échantillon NiPtAIS-1 s'était beaucoup plus écaillé que l'échantillon NiPtAIS-2.

2.1. Méthode

Afin de connaître l'influence du choix de la valeur seuil sur les résultats de quantification de proportion de surface écaillée, une méthode a été mise au point est appliquée à chaque fois.

Seule l'image du centre de l'échantillon est utilisée (cadre E de la Figure 22 du chapitre 2). L'image va être traitée trois fois, avec à chaque fois une valeur seuil différente :

- La valeur seuil de base choisie (Figure 23);

- La valeur seuil de base + 10% de l'échelle totale (soit la valeur seuil de base + 25 niveaux de gris) ;
- La valeur seuil de base - 10% de l'échelle totale (soit la valeur seuil de base - 25 niveaux de gris).

Une fois les valeurs seuils déterminées les images sont transformées en images binaires, puis une opération d'ouverture est effectuée. De manière générale les images sont traitées de la même façon que dans le chapitre 2 mais avec des valeurs seuils différentes.

2.2. Résultats

La Figure 99 et la Figure 100 présentent les résultats obtenus respectivement pour l'échantillon NiPtAlS-1 et NiPtAlS-2.

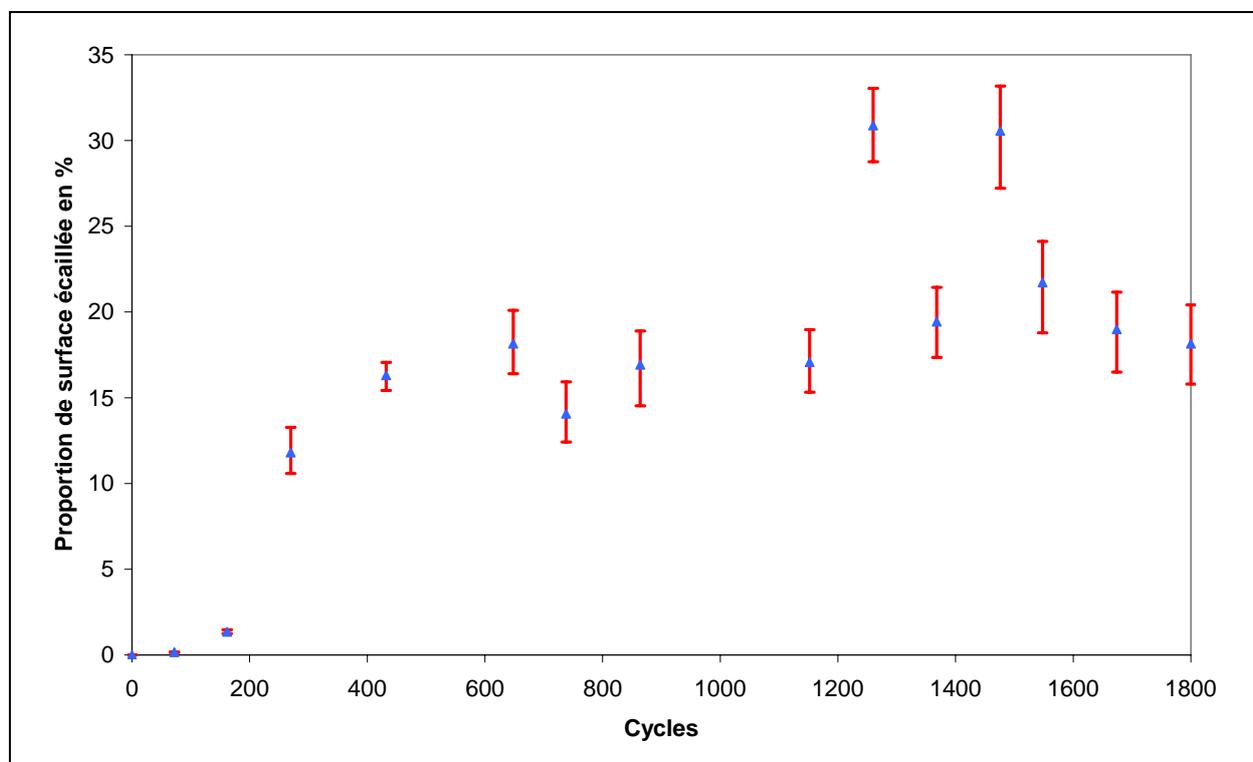


Figure 99 : Influence de la valeur seuil choisit sur les résultats de proportion de surface écaillée pour l'échantillon NiPtAlS-1. Les résultats sont obtenus avec le seuil initial, le seuil+25% et le seuil-25%, ce qui indique la sensibilité des résultats à la valeur du seuil servant à faire l'image binaire.

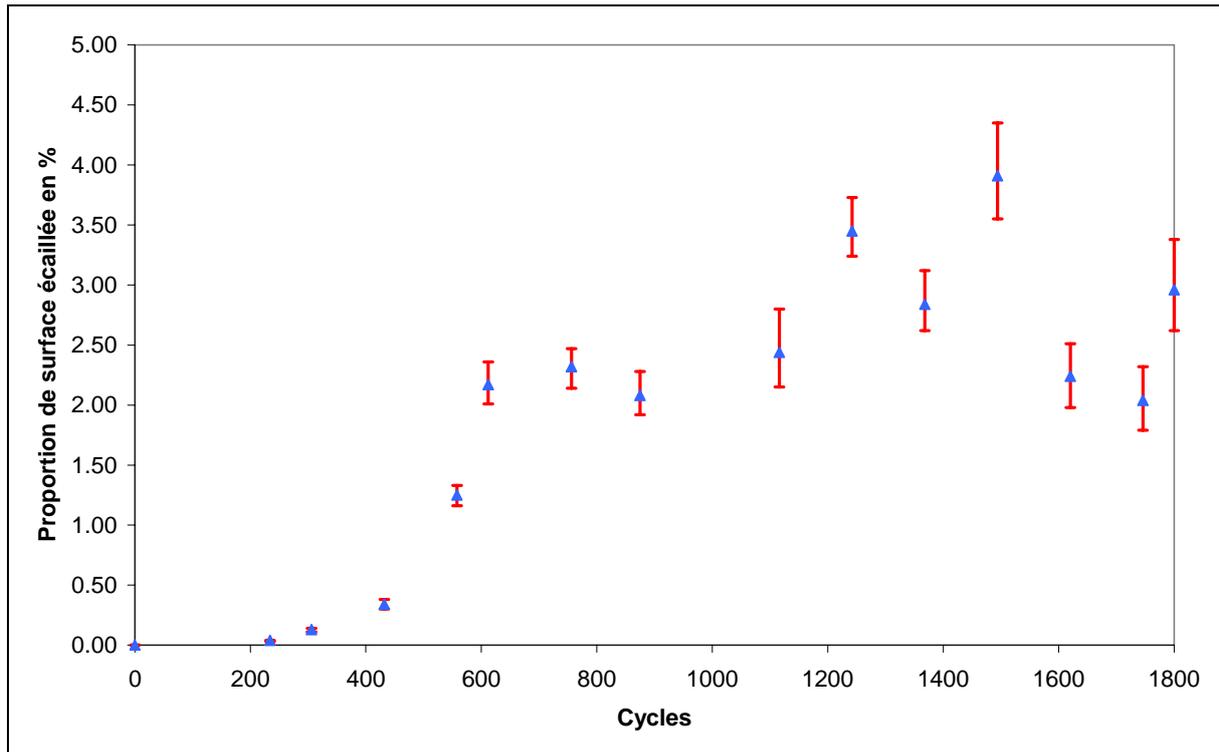


Figure 100 : Influence de la valeur seuil choisit sur les résultats de proportion de surface écaillée pour l'échantillon NiPtAIS-2. Les résultats sont obtenus avec le seuil initial, le seuil+25% et le seuil-25%, ce qui indique la sensibilité des résultats à la valeur du seuil servant à faire l'image binaire.

L'influence du choix du seuil sur la mesure de la proportion de surface écaillée est d'autant plus grande que les degrés de réoxydation sont nombreux, c'est-à-dire que les zones écaillées présentent des nuances de gris. Les deux paragraphes ci-dessous vont illustrer ce propos. Cependant, l'erreur relative liée à un seuillage non optimisé peut être évaluée à 10%. Sur chaque image, un soin particulier est donc apporté à vérifier que seules les zones fraîchement écaillées sont au dessous du seuil.

Dans un premier temps, il y a très peu d'écaillage et l'influence de la valeur seuil est très faible puis, lorsque l'écaillage devient plus important l'influence de la valeur choisie est beaucoup plus visible. Au travers de deux exemples nous allons essayer de comprendre pourquoi l'influence de choix de la valeur seuil change avec la proportion de surface écaillée. Le premier exemple est l'échantillon NiPtAIS-2 après 306 cycles et le deuxième est l'échantillon NiPtAIS-1 après 1368 cycles (cf. Figure 23).

2.2.1. NiPtAIS-2 après 306 cycles

Après 306 cycles, l'écaillage sur l'ensemble de la surface n'est pas très important (0,13% contre ~3% une fois l'écaillage stabilisé). Donc la différence entre les zones écaillées et non écaillées est très nette. De plus, le pourcentage de zones réoxydées est très faible ce qui limite la dépendance de la proportion de surface écaillée avec la valeur seuil (Figure 101).

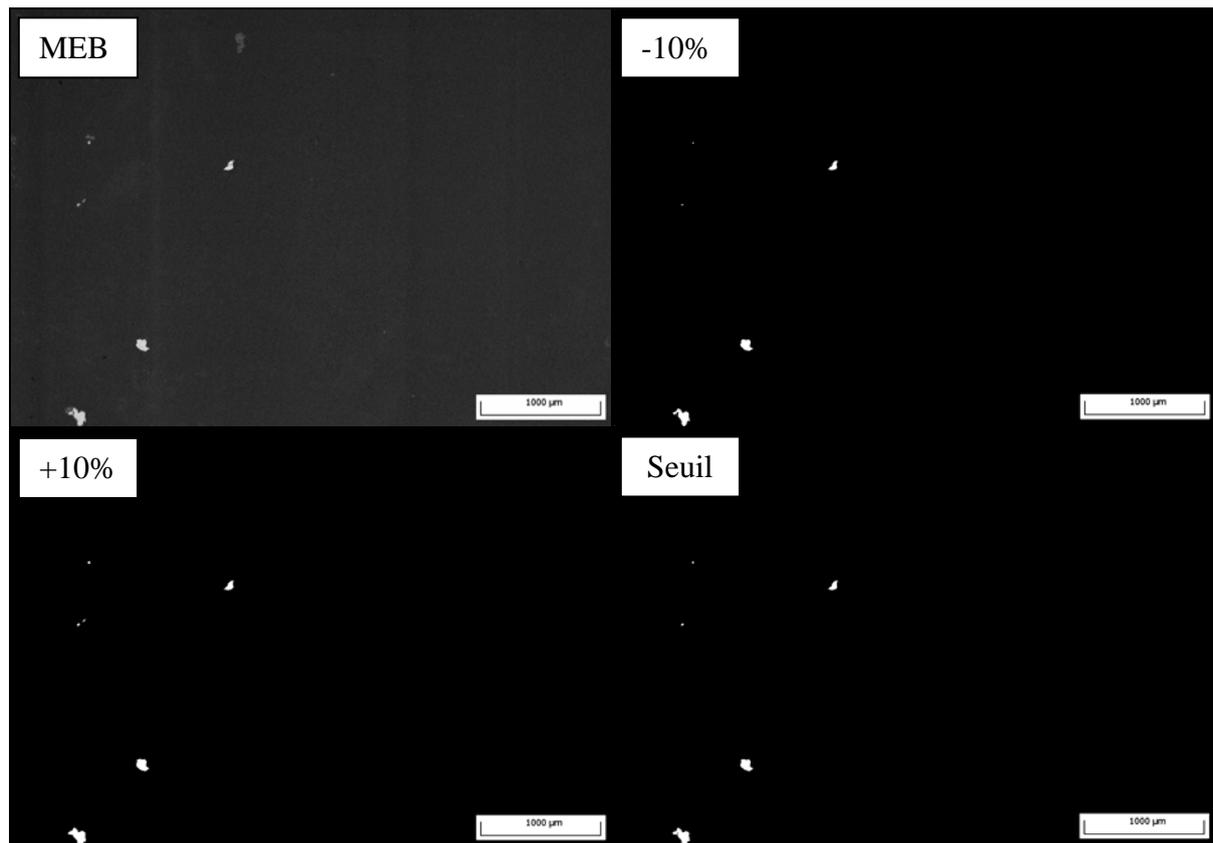


Figure 101 : Influence du choix de la valeur seuil sur les images binaires pour NiPtAlS-2 après 306 cycles.

2.2.2. NiPtAlS-1 après 1368 cycles

L'écaillage est beaucoup plus important (~15% contre 3% pour NiPtAlS-2 en fin d'essai) mais permet de bien mettre en évidence le phénomène de réoxydation et son influence sur les résultats obtenus en analyse d'image sur la détermination de surface écaillée.

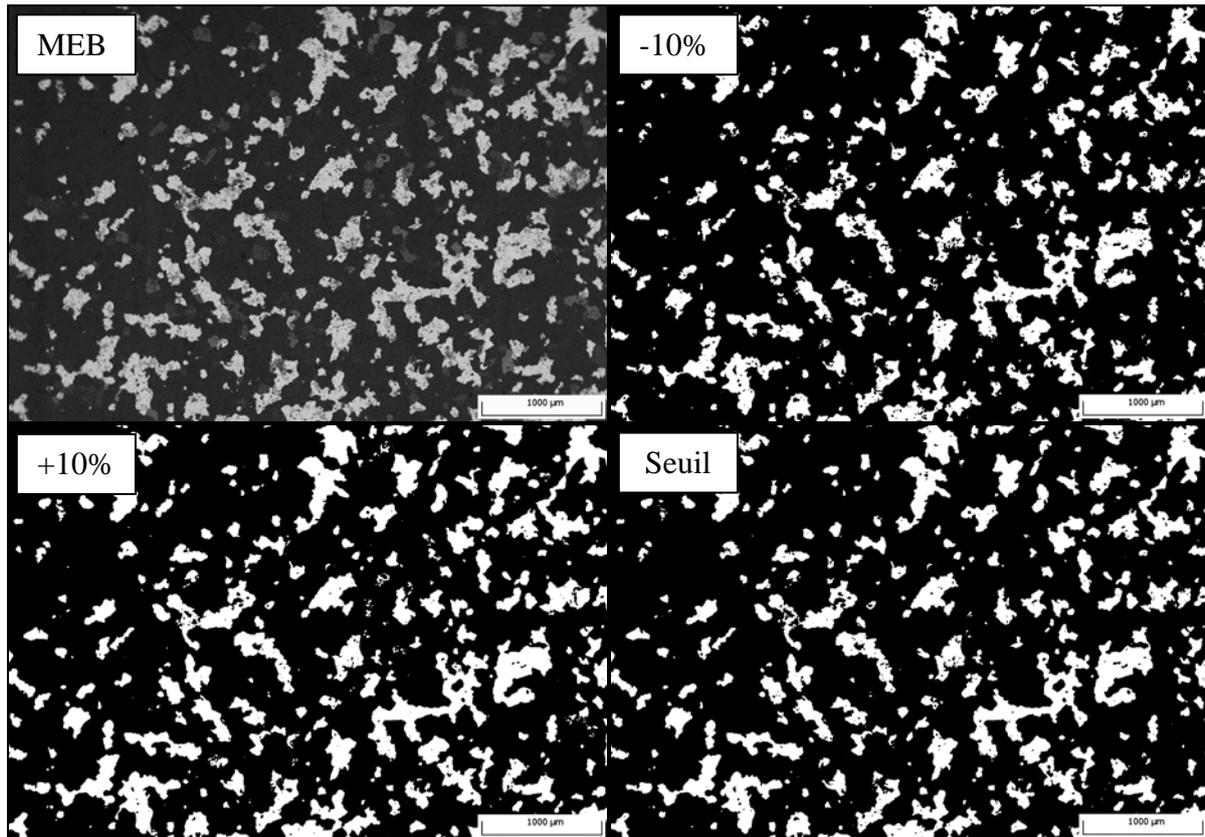


Figure 102 : Influence du choix de la valeur seuil sur les images binaires pour NiPtAIS-1 après 1368 cycles.

2.3. Conclusion

Sur l'ensemble des cycles où l'écaillage est supérieur à 1% nous pouvons voir Figure 99 et Figure 100 que la valeur seuil influe sur la proportion de surface écaillée. Le contrôle visuel de l'effet de la position du seuil va nous permettre de séparer ces zones réoxydées de celles fraîchement écaillées. Cette méthode a été utilisée systématiquement pour le traitement de toutes les images de l'étude.

3. Opération d'ouverture

Nous avons vu précédemment que la taille des écailles détectées est supérieure à 1 pixel donc, nous allons pouvoir appliquer une opération d'ouverture afin de supprimer le bruit (les pixels isolés sont pas des écailles mais du bruit).

L'opération d'ouverture est une opération classique en analyse d'image qui revient à faire une opération d'érosion suivie d'une opération de dilatation de même taille. L'érosion seule permet de supprimer le bruit, mais cette opération tout comme la dilatation modifie la morphologie et la taille des zones écaillées. Ces opérations sont des opérations duales c'est-à-dire quand appliquant une érosion suivie d'une dilatation de même taille (soit une opération d'ouverture), la taille des écailles ne sera pas changée (si celle-ci sont convexes).

Dans un premier temps, nous allons décrire l'opération de dilatation et ensuite celle d'érosion et enfin présenter l'effet sur les images étudiées.

3.1. L'opération de dilatation

Soit un élément structurant B et X l'espace étudié (voir Figure 103).

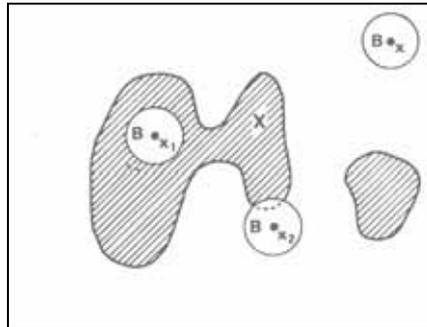


Figure 103 : Élément structurant B [143].

L'élément structurant B va être déplacé à travers tout l'espace où se déploie X . Et à chaque pixel (point de l'image) nous allons déterminer l'intersection relative des deux domaines, et si $B_x \cap X \neq \emptyset$ alors le centre de l'élément structurant est gardé (c'est-à-dire qu'il y a au moins un point commun entre X et B) (voir Figure 104 et Figure 105). L'opération de dilatation revient à effectuer un ou logique entre B et X (Figure 104).

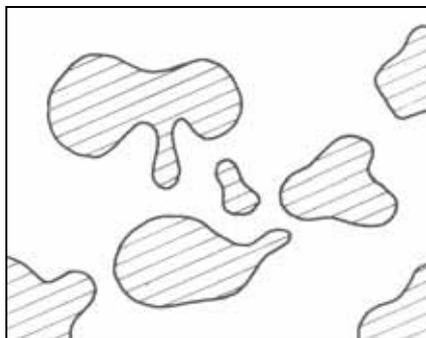


Figure 104 : Ensemble d'objets X [143].

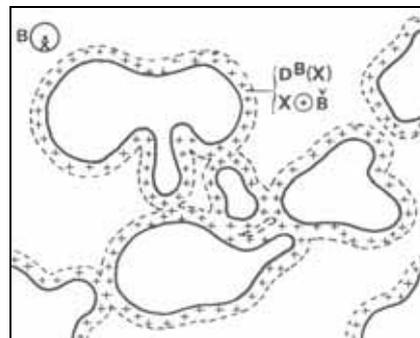


Figure 105 : Dilatation de l'ensemble d'objets de la Figure 104 par un élément structurant circulaire [143].

De manière générale l'opération de dilatation permet de fermer les isthmes et de connecter les parties de X .

3.2. L'opération d'érosion

Soit un élément structurant B (voir Figure 103) et X l'espace étudié (de manière générale l'image à traiter).

L'élément structurant B va être déplacé à travers tout l'espace où se déploie X . Et à chaque pixel (point de l'image) nous allons déterminer l'intersection relative des deux domaines, et si

$B_x \subset X \neq \emptyset$ alors le centre de l'élément structurant est gardé (c'est-à-dire que tous les points de B sont dans X) (voir Figure 106). L'opération d'érosion revient à effectuer un et logique entre B et X.

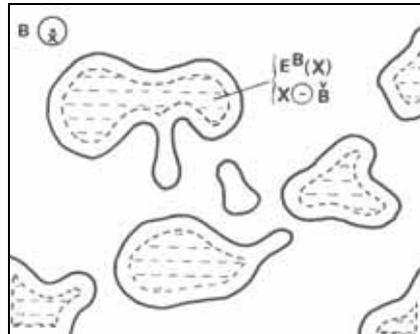


Figure 106 : Erosion de l'ensemble d'objets de la Figure 104 par un élément structurant circulaire.

De manière générale l'opération d'érosion permet de supprimer les éléments de petite taille et de déconnecter les parties de X.

L'opération d'ouverture va ainsi nous permettre d'éliminer le bruit tout en comblant les petits isthmes et d'arrondir le contour des zones écaillées. La Figure 107 est un exemple de transformation d'une image binaire (Figure 107-a) par une opération d'ouverture (Figure 107-b).

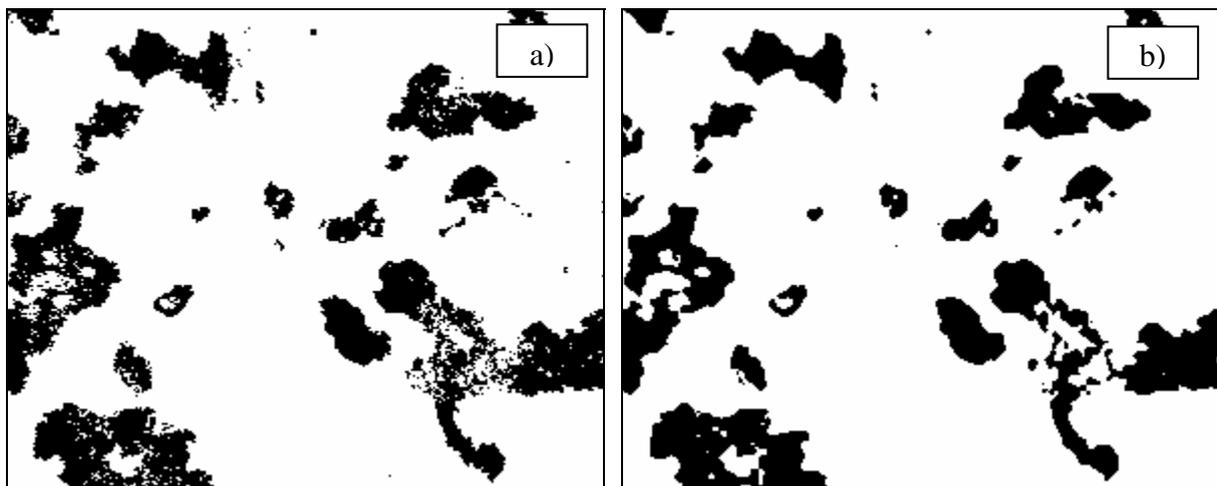


Figure 107 : Exemple d'opération d'ouverture a) image binaire avant opération et b) image binaire après ouverture.

Annexe 2 : Quantification du « deskspalling »

Le « deskspalling » est l'écaillage qui se produit quand l'échantillon, sorti de l'environnement du four, est laissé au contact de l'air du laboratoire. Des écaillages nouveaux sont alors générés en fonction de l'humidité de la durée d'attente.

Dans ce paragraphe, nous allons chercher à caractériser l'impact du « deskspalling » sur les mesures de proportion de surface et celles de masse. Pour cela nous avons réalisé deux essais, tous réalisés dans une TAG24S (voir chapitre 2) :

- Comparaison de la proportion de surface mesurée sur un échantillon de NiPtAl à 160ppmat. de S après 20h à 1150°C sous air synthétique en analyse d'image et à partir de la courbe de variation de masse, validation de la méthode sans « deskspalling » ;
- Quantification de l'écaillage et effet sur la mesure de masse sur un échantillon de NiPtAl à 160ppmat. de S oxydé 10 cycles de 20h à 1150°C sous air synthétique juste après sa sortie du four et une semaine après ;

1. NiPtAl (160ppmat. de S) oxydé 20h à 1150°C sous air synthétique

Cet essai a pour but principal de valider la méthode d'analyse d'image. En effet, nous allons comparer la proportion d'oxyde écaillé à la fin de l'essai avec la proportion de surface écaillée mesurée par la méthode d'analyse d'image. Etant donné qu'il n'y a qu'un cycle, la couche d'oxyde formée et restant sur l'ensemble de la surface est uniforme, il est donc possible de comparer la proportion de surface écaillée déterminée par analyse d'image avec la proportion d'oxyde écaillé déterminée à partir de la courbe de prise de masse.

Etant donné que le four est symétrique, les effets de la poussée d'Archimède sont très faibles, et nous pouvons les négliger. Donc, la perte de masse par écaillage ($M_{\text{écaillée}}$ (Figure 108-C)) est donnée par l'équation (32). De plus, à partir de la courbe de variation de masse nous allons également pouvoir mesurer la prise de masse due à l'oxydation transitoire (oxydation qui a lieu pendant la montée en température, Figure 108 repère A) et celle due à l'oxydation pendant le palier à haute température (Figure 108 repère B). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 33.

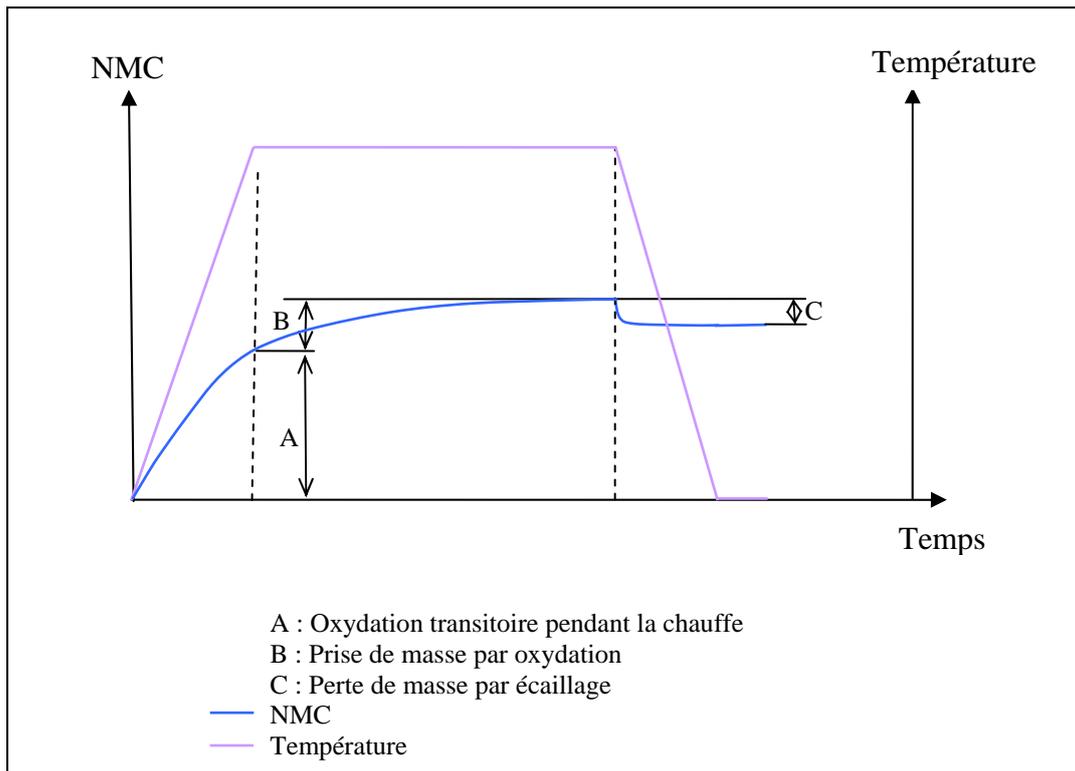


Figure 108 : Méthode et valeur mesurée sur une courbe de NMC.

$$(32) \quad M_{\text{écaillée}} = NMC_{\text{début refroidissement}} - NMC_{\text{fin refroidissement}}$$

Nous avons vu que précédemment que le délai entre l'instant où l'échantillon est sorti du four et les observations MEB pouvaient influencer sur la proportion d'oxyde écaillé mesuré. L'échantillon est ici observé dès sa sortie du four. La valeur de proportion de surface écaillée déterminée par l'analyse des images réalisées au MEB sur cet échantillon est reportée dans le Tableau 33.

Cependant, afin de pouvoir comparer les différents résultats nous devons faire quelques hypothèses :

- l'écaillage se produit à l'interface métal/oxyde ;
- l'écaillage ne se produit que pendant le refroidissement ;
- les poussées d'Archimède pendant la chauffe et le refroidissement sont opposées mais de mêmes intensités ;
- toutes les écailles tombent de l'échantillon, aucune ne reste accrochée ou ne se redépose sur l'échantillon ;
- l'épaisseur de la couche d'oxyde est homogène sur l'ensemble de la surface.

Analyse d'image		Analyse courbe NMC
	Masse d'oxyde transitoire (mg/cm^2)	0,013
	Masse d'oxyde formé (mg/cm^2)	0,640
	Masse d'oxyde écaillé (mg/cm^2)	0,017
2,96	% Surface/d'Oxyde écaillé	2,50

Tableau 33 : Détermination de la proportion de surface et d'oxyde écaillée à la fin de l'essai.

D'après le Tableau 33, nous pouvons voir que nous obtenons des résultats proches pour les deux méthodes de détermination employées. Donc la méthode de quantification de la proportion de surface écaillée par analyse d'image est correcte et la quantité d'écaillage qui se redépose sur la surface n'est pas suffisamment importante pour modifier la mesure de masse. Cet essai, nous conforte dans l'hypothèse que la différence entre les proportions de surface écaillée déterminée par analyse d'image et les résultats de la simulation numérique est due au « deskspalling ».

2. NiPtAl (160ppm_{at.} de S) oxydé 10 cycles de 20h à 1150°C sous air synthétique

Le but de cet essai est de quantifier l'influence du « deskspalling » sur l'analyse d'image dans le cas d'un essai cyclique. Les paliers à haute température ont une durée de 20h afin d'avoir une couche d'oxyde d'épaisseur comparable à celle des échantillons NiPtAIS-1 et NiPtAIS-2 en une dizaine de cycles. Le fait que l'essai soit réalisé en condition d'oxydation cyclique permet d'avoir des épaisseurs d'oxyde différentes à chaque cycle et donc de mieux reproduire ce que nous avons pu observer pour les essais de 1800 cycles.

De façon à pouvoir quantifier l'écaillage en sortie de four, il faut pour cela observer l'échantillon et donc fixer l'échantillon sur un support à l'aide de scotch carbone. Le problème est que nous souhaitons également suivre sur plusieurs jours la variation de masse de cet échantillon après les observations. En effet, nous voulons voir l'influence du « deskspalling » sur la mesure de masse. L'échantillon a été placé sur un plot (Figure 109) que nous pouvions facilement mettre en place sur un porte-échantillon lors des observations MEB.

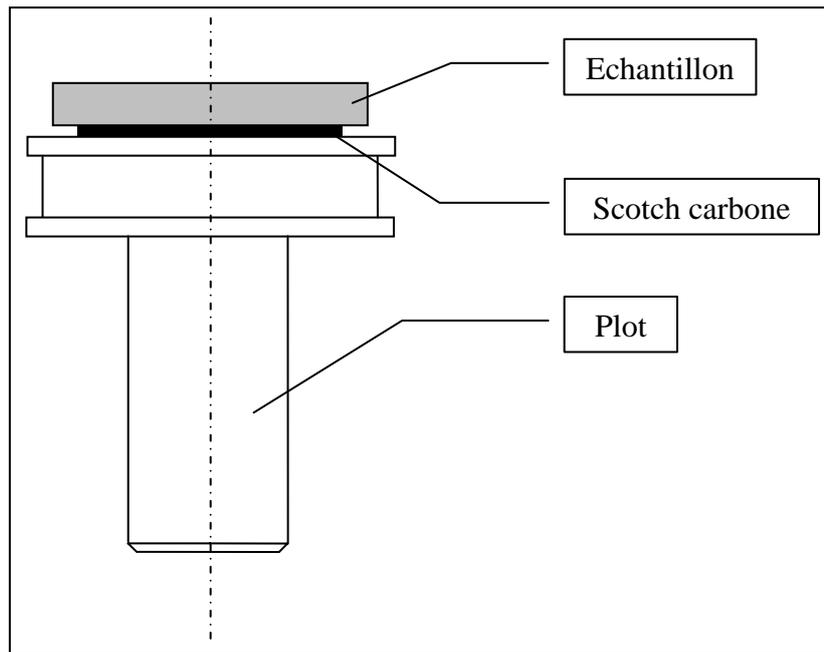


Figure 109 : Plot et échantillon pour les observations au MEB.

En comparant les images faites juste après avoir sorti l'échantillon du four et après 7 jours, nous pouvons constater qu'il existe plusieurs différences (cercles bleus de la Figure 110). Donc il y a bien du « deskspalling ». Par contre, il n'y a pas de différence sur la mesure de masse. En effet la variation induite par le « deskspalling » est inférieure à $1\mu\text{g}$ alors que la précision de la balance est de $\pm 10\mu\text{g}$.

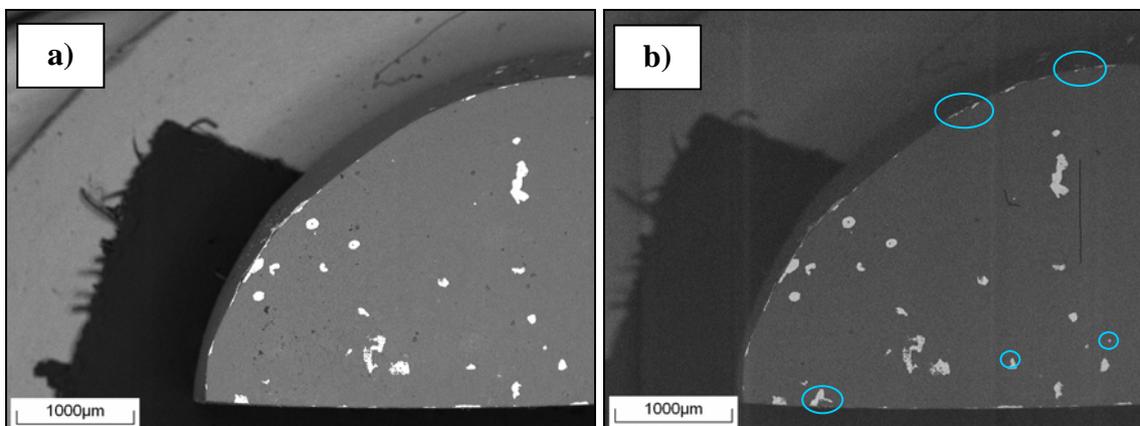


Figure 110 : Comparaison des images MEB (a) à la sortie du four et (b) 7 jours plus tard.

Résumé :

Afin d'améliorer les performances des turbines à gaz, par exemple, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de détérioration qui ont lieu pendant leur utilisation. Certaines pièces mécaniques constituant ces turbines, telles que les aubes, sont soumises à des chargements mécaniques et thermiques cycliques. Les matériaux utilisés sont des superalliages à base nickel, car leurs propriétés mécaniques leur permettent de résister aux chargements mécaniques. Cependant, elles ne leur permettent pas de résister aux chargements thermiques, c'est pourquoi ces matériaux sont revêtus avec des alliages alumino-formeurs à base de NiPtAl. Ces revêtements ont une faible cinétique d'oxydation à haute température et forment un oxyde protecteur, très adhérent qui s'écaille peu. Pour caractériser le comportement de ces matériaux et comparer leurs performances, des essais d'oxydation cyclique et isotherme doivent être effectués dans des conditions proches de celles d'utilisation. De plus, de façon à pouvoir classer ces revêtements en fonction de leur utilisation, deux paramètres, la cinétique d'oxydation parabolique et la probabilité d'écaillage, déterminés par simulation numérique, sont utilisés. Les travaux de thèse présentés ici sont consacrés dans un premier temps au développement d'un nouvel appareillage de thermogravimétrie permettant de mesurer de façon continue la masse avec des vitesses de chauffe et de refroidissement rapide. Le montage et la qualification de l'appareil constituent la première étape des travaux. En parallèle, deux monocristaux massifs de NiPtAl, avec des teneurs en soufre différentes, ont été testés à 1150°C sous air synthétique en oxydation isotherme et cyclique. Enfin, nous nous sommes intéressés à la simulation numérique de l'oxydation cyclique basée sur une approche Monté Carlo. Ce modèle permet de déterminer de manière automatique la cinétique d'oxydation et la probabilité d'écaillage à chaque cycle à partir des courbes expérimentales. En comparant les résultats numériques et expérimentaux obtenus sur un alliage modèle (pour le NiPtAl à 1150°C l'oxyde formé est alumine alpha) nous allons pouvoir vérifier la validité de notre modèle.

Abstract :

In order to improve the performances of the gas turbines, for example, it is necessary to understand the mechanisms of deterioration which take place during their use. Machine parts constituting these turbines, such as the aubs, are subjected to mechanical and thermal cyclic loadings. The materials used are nickel base superalloys, because their mechanical properties enable them to resist the mechanical loadings. However, they do not enable them to resist the thermal loadings, this is why these materials are covered with alloys alumino-formers containing NiPtAl. These coatings have weak kinetics of oxidation at high temperature and form a protective and adherent oxide layer. To characterize the behavior of these materials and to compare their performances, of the tests of cyclic and isothermal oxidation must be carried out under conditions close to those of use. Moreover, in order to be able to classify these coatings according to their use, two parameters, the kinetics of parabolic oxidation and the probability of spalling, determined by digital simulation, are used. Work of thesis presented here is devoted initially to the development of a new equipment of thermogravimetry making it possible continuously to measure the mass with speeds of heating and fast cooling. The assembly and the qualification of the apparatus constitute the first stage of work. In parallel, two massive monocrystals of NiPtAl, with different sulphur contents, were tested with 1150°C under synthetic air in isothermal and cyclic oxidation. Lastly, we were interested in the numerical simulation of the cyclic oxidation based on an approach Monté Carlo. This model makes it possible to determine in an automatic way the kinetics of oxidation and the probability of chipping to each cycle starting from the experimental curves. By comparing the numerical and experimental results obtained on an alloy models (for NiPtAl with 1150°C the formed oxide is alumina alpha) we will be able to check the validity of our model.