

N° d'ordre : 12/2014-M/G.M

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

**Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés**



## **MEMOIRE**

Présenté Pour l'obtention du Diplôme de **Magister**

En : **GENIE MECANIQUE**

Spécialité : Mécanique énergétique et milieux poreux

Par : **ADJAL SAAD**

THEME :

***CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UN NANOMATERIAU POREUX:  
CARACTERISATION ET DEGRADATION.***

Soutenu Publiquement Le 10/12/2014 Devant le Jury Compose de :

|                                       |                                         |                             |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|
| <b>M KEDDAM Mourad</b>                | <b>Professeur à l'USTHB</b>             | <b>Président</b>            |
| <b>M<sup>me</sup> AKLOUCHE Sabiha</b> | <b>Maitre. de Conférences à l'USTHB</b> | <b>Directeur de Mémoire</b> |
| <b>M MIROUD Djamel</b>                | <b>Maitre. de Conférences à l'USTHB</b> | <b>Examineur</b>            |
| <b>M AMEZIANI Djamel</b>              | <b>Maitre. de Conférences à l'USTHB</b> | <b>Examineur</b>            |

## ***SOMMAIRE***

Je prie Madame S.AKLOUCHE, Maitre de conférences à l'Université Houari Boumediene et Directrice de ce mémoire, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour toute son aide et sa disponibilité.

Je remercie vivement Monsieur M<sup>r</sup>. KEDDAM, Professeur à l'Université Houari Boumediene, pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Monsieur D. MIROUD, Maitre de conférences à l'Université Houari Boumediene, a accepté d'examiner ce travail de thèse ; Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude, je le remercie d'avoir collaboré avec ma directrice de thèse pour mener à bien ce travail.

Monsieur D. AMEZIANI, Maitre de conférences à l'Université Houari Boumediene, a bien voulu participer au jury, Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Les techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse ont nécessité l'aide de spécialistes de l'UR-MPE Université de Boumerdès. Je tiens à leur rendre hommage.

Mes remerciements sont présentés pour K. Bouhade, S.Chikh, H. kahalerras, A Boumedien et R. Kibboua tous professeurs de ma première année théorique de magister.

# *Dédicaces*

*De la part de*

*Adjal Saad*

*A mes parents.*

*A toute ma famille.*

## RESUME

Ce travail consiste en une contribution de l'étude de la dégradation à haute température d'un nanomatériau (Ni Cr Fe) obtenu par la technologie des poudres. Nous nous sommes intéressés à suivre l'évolution du front d'oxydation et calculer la constante cinétique.

La dégradation a été étudiée selon deux voies :

- La première consiste en une simulation de cette dégradation de point de vue analytique et numérique.

- La deuxième est focalisée sur l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique et sur l'exploitation des résultats obtenus au moyen du microscope électronique à balayage.

## ABSTRACT

This work is a contribution of the base study of the high temperature degradation of nanomaterial's (Ni Cr Fe) obtained by powder technology. We are interested to follow the evolution of the oxidation front and to the kinetics constant.

Degradation was studied in two ways:

- The first is a simulation of the degradation of analytical and numerical point of view.

- The second focuses on the use of thermo gravimetric analysis and exploitation of results obtained using the electron microscope scanning.

## المخلص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة التدهور الناتج عن ارتفاع في درجة الحرارة لمواد نانوية (النيكل الكروم والحديد) التي تم الحصول عليها عن طريق تكنولوجيا المسحوق.

وقد اهتمنا بمتابعة تطور جبهة الأكسدة وثابت حركية الأكسدة.

وقد تمت دراسة التدهور بطريقتين:

الأولى وهي محاكاة التدهور بمنظور تحليلي وعددي.

وترتكز الثانية على استخدام التحليل الحراري و استغلال النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام مجهر المسح الإلكتروني.

## ***SOMMAIRE***

### ***Introduction générale.***

#### ***Chapitre I :***

### ***Généralités sur les nanomatériaux et les alliages à base de nickel.***

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.1- Le monde des nano.</b>                                    | <b>2</b>  |
| <b>I.1.1. Introduction.</b>                                       | <b>2</b>  |
| <b>I.1.2. Définitions.</b>                                        | <b>3</b>  |
| <b>I.1.3. Les procédés de fabrication.</b>                        | <b>5</b>  |
| I.1.3.1-Fabrication à l'échelle nano des matériaux.               | <b>6</b>  |
| <b>I.1.4. Propriété et Structure des nanomatériaux.</b>           | <b>8</b>  |
| <b>I.1.5. Applications significatives pour les nanomatériaux.</b> | <b>11</b> |
| <b>I.2- Les alliages à base de Nickel.</b>                        | <b>13</b> |
| <b>I.2.1. Le Nickel.</b>                                          | <b>13</b> |
| <b>I.2.2. Le Chrome.</b>                                          | <b>15</b> |
| <b>I.2.3. Le Fer.</b>                                             | <b>17</b> |
| <b>I.2.4. Alliages Nickel-Chrome-Fer.</b>                         | <b>18</b> |
| <b>I.2.5. Les oxydes des alliages à base de Nickel.</b>           | <b>19</b> |
| <b>I.3 –conclusion.</b>                                           | <b>22</b> |

***Chapitre II :***  
***Corrosion à haute température.***

|                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II.1- Introduction.</b>                                   | <b>24</b> |
| <b>II.2- Définition de base de la corrosion.</b>             | <b>24</b> |
| <b>II.3- Corrosion à haute température.</b>                  | <b>25</b> |
| <b>II.4- Oxydation haute température.</b>                    | <b>27</b> |
| <b>II.4.1 Définition.</b>                                    | <b>27</b> |
| <b>II.4.2 Formation de la couche de protection.</b>          | <b>28</b> |
| <b>II.4.3 Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner.</b> | <b>30</b> |
| <b>II.5- Loi d'Arrhenius.</b>                                | <b>31</b> |
| <b>II.6- Travaux antérieurs.</b>                             | <b>34</b> |
| <b>II.7- Conclusion.</b>                                     | <b>43</b> |

***Chapitre III :***  
***Modélisation de la cinétique d'oxydation.***

|                                                         |           |
|---------------------------------------------------------|-----------|
| <b>III.1- Introduction.</b>                             | <b>45</b> |
| <b>III.2- Modélisation Analytique.</b>                  | <b>45</b> |
| <b>III.2.1 Théorie de l'oxydation interne.</b>          | <b>45</b> |
| <b>III.2.2. diffusion de l'oxygène dans la matrice.</b> | <b>49</b> |

|                                                                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III.2.2.1. Croissance de l'oxyde à l'interface $OX_1/MBC$<br>par la diffusion des anions $O^{2-}$ .                  | 49        |
| III.2.2.2. Croissance de l'oxyde à l'interface $OX_2/MBC$<br>par la diffusion des anions $O^{2-}$ .                  | 51        |
| III.2.2.3. Croissance de l'oxyde dans la matrice MBC.                                                                | 54        |
| <b>III.2.3. Croissance de la couche d'oxyde de l'élément B par la diffusion<br/>des cations <math>B^{n+}</math>.</b> | <b>56</b> |
| <b>III.2.4. Croissance de la couche d'oxyde de l'élément C par<br/>la diffusion des cations <math>C^{n+}</math>.</b> | <b>58</b> |
| <b>III.2.5. Constantes cinétiques d'oxydation.</b>                                                                   | <b>61</b> |
| <b>III.2.6. Présentation en MATLAB.</b>                                                                              | <b>71</b> |
| III.2.6.1 Organigramme des calculs des constantes<br>cinétiques d'oxydation et les fronts d'oxydation.               | 72        |
| <b>III.3. Modélisation numérique.</b>                                                                                | <b>73</b> |
| III.3.1. Modèle et Géométrie du problème.                                                                            | 73        |
| III.3.2. Modes considérés.                                                                                           | 74        |
| III.3.3. Hypothèses simplificatrices.                                                                                | 75        |
| III.3.4. Maillage.                                                                                                   | 76        |
| III.3.5. Organigramme du programme de calcul Numérique.                                                              | 77        |

## *Chapitre IV :*

### *Techniques expérimentales.*

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>IV.1: Etude de l'alliage.</b>                                                   | <b>79</b> |
| <b>IV.1.1 Présentation de l'alliage.</b>                                           | <b>79</b> |
| <b>IV.1.2 Traitement des échantillons.</b>                                         | <b>79</b> |
| IV.1.2.1. Etat de l'alliage en poudre.                                             | 79        |
| IV.1.2.2. Mise en forme de la poudre.                                              | 79        |
| IV.1.2.2.1. Technique de compactage                                                | 79        |
| IV.1.2.2.2. Matrice de compactage                                                  | 80        |
| <b>IV.2 : Technique d'analyse.</b>                                                 | <b>82</b> |
| <b>IV.2.1 Analyse thermogravimétrique.</b>                                         | <b>82</b> |
| <b>IV.3 Technique de caractérisation.</b>                                          | <b>83</b> |
| <b>IV.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde (EDS).</b> | <b>83</b> |
| <b>IV.4 Conclusion.</b>                                                            | <b>86</b> |

## ***Chapitre V :***

### ***Résultats et interprétation.***

|                                                                                                                                      |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>V.1 Introduction.</b>                                                                                                             | <b>88</b>  |
| <b>V.2. Résultats analytiques.</b>                                                                                                   | <b>90</b>  |
| <b>V.2.1. Représentation graphique de l'évolution de la cinétique d'oxydation</b>                                                    | <b>91</b>  |
| <b>V.2.2. Représentation graphique de l'évolution du front d'oxydation</b>                                                           | <b>97</b>  |
| <b>V.3. Résultats numériques.</b>                                                                                                    | <b>103</b> |
| <b>V.3.1. Evolution de la concentration de l'oxygène en coordonnées cylindriques(<math>r, \theta</math>) et en fonction du temps</b> | <b>103</b> |

|                                                                                                       |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| V.3.2.Représentation de l'évolution de la concentration de l'oxygène en fonction du rayon et du temps | 105        |
| V.3.3. Evolution du front d'oxydation et constante cinétique d'oxydation                              | 107        |
| <b>V.4. Résultats expérimentaux.</b>                                                                  | <b>110</b> |
| V.4.1.Micrographies et Microanalyses de l'alliage à l'état Brut.                                      | 110        |
| V.4.2.Résultats graphique de la prise de masse du MB40.                                               | 111        |
| V.4.2.1. Courbe de prise de masse et analyse thermo différentielle.                                   | 112        |
| V.4.2.2. Comparaison des courbes de prise de masse.                                                   | 116        |
| V.4.3.Observation micrographique après oxydation du MB40 compacté à 5 MPa.                            | 118        |
| V.4.4.Microanalyse du MB40 oxydé.                                                                     | 122        |
| V.4.5.Observation micrographique du MB40 après polissage.                                             | 125        |
| V.4.6.Microanalyse du MB40 après polissage.                                                           | 126        |
| V.4.7.Profil de l'évolution d'oxygène vers le centre d'échantillon.                                   | 130        |

## ***Conclusion générale.***

## ***Références bibliographique.***

## ***Annexe.***

## *Liste des figures.*

|                                                                                                                                                     |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure I.1 – Différentes classes de nanomatériaux selon Siegel.</b>                                                                              | <b>10</b> |
| <b>Figure I.2 – Mousse obtenue par frittage de poudre nanométrique.</b>                                                                             | <b>12</b> |
| <b>Figure I.3 – Maille élémentaire de Cr dans la phase antiferromagnétique AF.</b>                                                                  | <b>16</b> |
| <b>Figure I.4 – Propriétés thermo physiques du chrome.</b>                                                                                          | <b>16</b> |
| <b>Figure I.5 – Propriétés mécaniques du chrome.</b>                                                                                                | <b>17</b> |
| <b>Figure I.6 – La structure de NiO de type NaCl. En noir: les ions <math>\text{Ni}^{2+}</math>, en blanc: les ions <math>\text{O}^{2-}</math>.</b> | <b>20</b> |
| <b>Figure II.1 – Différentes couches de corrosion.</b>                                                                                              |           |
| <b>a) Couche passive, b) Couche poreuse, c)Composé volatil.</b>                                                                                     | <b>24</b> |
| <b>Figure II.2 – Différentes étapes de l’oxydation d’un métal à haute température.</b>                                                              | <b>27</b> |
| <b>Figure II.3 – Représentation graphique des Lois de l’oxydation.</b>                                                                              | <b>29</b> |
| <b>Figure III.1 – Croissance de la couche d’oxyde à l’interface <math>\text{OX}_1/\text{MBC}</math>.</b>                                            | <b>48</b> |
| <b>Figure III.2 - Croissance de la couche d’oxyde à l’interface <math>\text{OX}_2/\text{MBC}</math>.</b>                                            | <b>50</b> |
| <b>Figure III.3 - Croissance de la couche d’oxyde à la surface <math>\text{OX}_1/\text{MBC}</math>.</b>                                             | <b>55</b> |
| <b>Figure III.4 - Croissance de la couche d’oxyde à l’interface <math>\text{OX}_2/\text{MBC}</math>.</b>                                            | <b>57</b> |
| <b>Figure III.5 – Représentation de la géométrie du système considéré et volume de contrôle.</b>                                                    | <b>72</b> |
| <b>Figure III.6 - Représentation du maillage.</b>                                                                                                   | <b>75</b> |
| <b>Figure IV.1 –Image de la matrice de compactage.</b>                                                                                              | <b>80</b> |
| <b>Figure IV.2 Schéma de la matrice de compactage</b>                                                                                               | <b>80</b> |
| <b>Figure IV.3 –Appareil de mesure des vitesses d’oxydation ‘ATG/ATD’.</b>                                                                          | <b>81</b> |

|                                                                                                                                                                                                          |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure IV.4 – Schéma de l'appareil de mesure des vitesses d'oxydation.</b>                                                                                                                            | <b>82</b>  |
| <b>Figure IV.5 –Microscope électronique à balayage MEB.</b>                                                                                                                                              | <b>83</b>  |
| <b>Figure IV.6 – Schéma du MEB.</b>                                                                                                                                                                      | <b>83</b>  |
| <b>Figure IV. 7 : Schématisation de rayonnement utile du Microscopie électronique à balayage (MEB).</b>                                                                                                  | <b>84</b>  |
| <b>Figure V.1 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour <math>a_0=0.002</math> et le premier jeu de parametre (<math>\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4</math>).</b>   | <b>90</b>  |
| <b>Figure V.2 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour <math>a_0=0.002</math> et le deuxième jeu de parametre (<math>\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4</math>).</b>  | <b>91</b>  |
| <b>Figure V.3 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour <math>a_0=0.002</math> et le troisième jeu de parametre (<math>\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4</math>).</b> | <b>92</b>  |
| <b>Figure V.4 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour <math>a_0=0.007</math> et le premier jeu de parametre (<math>\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4</math>).</b>   | <b>93</b>  |
| <b>Figure V.5 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour <math>a_0=0.007</math> et le deuxième jeu de parametre (<math>\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4</math>).</b>  | <b>94</b>  |
| <b>Figure V.6 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour <math>a_0=0.007</math> et le troisième jeu de parametre (<math>\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4</math>).</b> | <b>95</b>  |
| <b>Figure V.7 : Evolution du front d'oxydation à <math>T=700^\circ\text{C}</math> pour un jeu de parametre.</b>                                                                                          | <b>97</b>  |
| <b>Figure V.8 : Evolution du front d'oxydation à <math>T=1000^\circ\text{C}</math> pour un jeu de parametre.</b>                                                                                         | <b>98</b>  |
| <b>Figure V.9 : Evolution de la concentration de l'oxygène pendant <math>t=30\text{min}</math> à <math>T=700^\circ\text{C}</math> et <math>T=1000^\circ\text{C}</math>.</b>                              | <b>103</b> |

|                                                                                                                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure V.10 : Evolution de la concentration de l'oxygène pendant <math>t=5</math> heures à</b>                                                                    |            |
| <b><math>T=700^{\circ}\text{C}</math> et <math>T=1000^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                                                                    | <b>104</b> |
| <b>Figure V.11 Evolution de la concentration de l'oxygène en fonction du temps</b>                                                                                   |            |
| <b>pour différentes valeurs de rayon (A-<math>T=700^{\circ}\text{C}</math>, B- <math>T=1000^{\circ}\text{C}</math>).</b>                                             | <b>105</b> |
| <b>Figure V.12 Evolution de la concentration de l'oxygène en fonction du rayon</b>                                                                                   |            |
| <b>pour différentes valeurs de temps (A-<math>T=700^{\circ}\text{C}</math>, B- <math>T=1000^{\circ}\text{C}</math>).</b>                                             | <b>106</b> |
| <b>Figure V.13 Evolution du front d'oxydation en fonction du temps pour</b>                                                                                          |            |
| <b><math>a_0=0.002\text{ wt\%}</math> ; <math>a_1=10^{-39}\text{ wt\%}</math> (A- <math>T=700^{\circ}\text{C}</math> et B- <math>T=1000^{\circ}\text{C}</math>).</b> | <b>107</b> |
| <b>Figure V.14 Evolution de la constante cinétique d'oxydation pour</b>                                                                                              |            |
| <b><math>a_0=0.002\text{wt\%}</math>; <math>a_1=10^{-39}\text{ wt\%}</math> (A- <math>T=700^{\circ}\text{C}</math> et B- <math>T=1000^{\circ}\text{C}</math>).</b>   | <b>108</b> |
| <b>Figure V.15 –Observation au MEB agrandissement de 150, 250, 500,700, 1000</b>                                                                                     |            |
| <b>et 2000 fois de la poudre brute.</b>                                                                                                                              | <b>110</b> |
| <b>Figure V.16- Microanalyse de la poudre brute.</b>                                                                                                                 | <b>111</b> |
| <b>Figure V.17- Courbes d'ATG et d'ATD de la poudre MB40 pour une</b>                                                                                                | <b>112</b> |
| <b>température de maintien de <math>700^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                                                                                  |            |
| <b>Figure V.18- Courbes d'ATG et d'ATD de la poudre MB40 pour une</b>                                                                                                | <b>112</b> |
| <b>température de maintien de <math>1000^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                                                                                 |            |
| <b>Figure V.19- Courbes d'ATG et d'ATD du MB40 compacte pour une</b>                                                                                                 | <b>113</b> |
| <b>température de maintien de <math>700^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                                                                                  |            |
| <b>Figure V.20 - Courbes d'ATG et d'ATD du MB40 compacte pour une</b>                                                                                                | <b>114</b> |
| <b>température de maintien de <math>1000^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                                                                                 |            |
| <b>Figure V.21 Courbes de prise de masse du MB40 poudre, pendant températures</b>                                                                                    |            |
| <b>du maintien(<math>T=1000^{\circ}\text{C}</math> et <math>T=700^{\circ}\text{C}</math>).</b>                                                                       | <b>115</b> |

|                                                                                                                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure V.22 Courbes de prise de masse du MB40 compacte, pendant températures du maintien (<math>T=1000^{\circ}\text{C}</math> et <math>T=700^{\circ}\text{C}</math>).</b> | <b>116</b> |
| <b>Figure V.23 -Courbes de prise de masse pendant températures du maintien (<math>T=700^{\circ}\text{C}</math>) et pour MB40 poudre et compacte.</b>                         | <b>117</b> |
| <b>Figure V.24 -Courbes de prise de masse pendant températures du maintien (<math>T=1000^{\circ}\text{C}</math>) et pour MB40 poudre et compacte.</b>                        | <b>117</b> |
| <b>Figure V.25 –Observation au MEB agrandi 25, 50, 100 et 250 fois du MB40 oxydée à <math>700^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                                    | <b>118</b> |
| <b>Figure V.26 –Observation au MEB agrandi 300, 500, 700, 1000, 1500 et 2000 fois du MB40 oxydée à <math>700^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                     | <b>119</b> |
| <b>Figure V.27 –Observation au MEB agrandi 25, 50, 90, 250, 500 et 1000 fois du MB40 oxydée à <math>1000^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                         | <b>120</b> |
| <b>Figure V.28 –Observation au MEB agrandi 1500 fois du MB40 oxydée à <math>1000^{\circ}\text{C}</math></b>                                                                  | <b>121</b> |
| <b>Figure V.29 – <i>Microanalyse du MB40 oxydé à <math>T=700^{\circ}\text{C}</math>.</i></b>                                                                                 | <b>122</b> |
| <b>Figure V. 30– <i>Microanalyse du MB40 oxydé à <math>T=700^{\circ}\text{C}</math>.</i></b>                                                                                 | <b>122</b> |
| <b>Figure V.31 – <i>Microanalyse du MB40 oxydé à <math>1000^{\circ}\text{C}</math> pendant 5heures.</i></b>                                                                  | <b>123</b> |
| <b>Figure V.32 – <i>Microanalyse du MB40 oxydé à <math>1000^{\circ}\text{C}</math> pendant 5heures.</i></b>                                                                  | <b>123</b> |
| <b>Figure V.33 – <i>Microanalyse du MB40 oxydé à <math>1000^{\circ}\text{C}</math> pendant 4heures.</i></b>                                                                  | <b>124</b> |
| <b>Figure V.34 –Observation au MEB agrandi 22, 150, 500 et 1100 fois du MB40 oxydée à <math>700^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                                  | <b>125</b> |
| <b>Figure V.35 –Observation au MEB agrandi 100, 250, 330, 500, 800 et 1100 fois du MB40 oxydée à <math>1000^{\circ}\text{C}</math>.</b>                                      | <b>126</b> |

|                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure V.36 –Microanalyse du MB40 oxydé à T=700 °C.</b>                                                                             | <b>127</b> |
| <b>Figure V.37 –Microanalyse du MB40 oxydé à T=700 °C.</b>                                                                             | <b>128</b> |
| <b>Figure V.38 –Microanalyse du MB40 oxydé à 1000 °C pendant 5heures.</b>                                                              | <b>128</b> |
| <b>Figure V.39 –Microanalyse du MB40 oxydé à 1000 °C pendant 5heures.</b>                                                              | <b>129</b> |
| <b>Figure V.40 –Microanalyse du MB40 oxydé à 1000 °C pendant 5heures.</b>                                                              | <b>129</b> |
| <b>Figure V.41 –Observation au MEB avec microanalyse progressive vers le centre<br/>de l'échantillon du MB40 oxydée à 1000 °C.</b>     | <b>130</b> |
| <b>Figure V.42 –courbes des profils d'élément qui compose l'échantillon MB40<br/>oxydée à 1000 °C, de l'extérieure vers le centre.</b> | <b>130</b> |

## *Liste des tableaux.*

|                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de nickel.</b>                                                    | <b>14</b> |
| <b>Tableau V.1: jeu de parametres pour le calculer des constantes cinétique et fronts d'oxydation afférant.</b> | <b>96</b> |

## NOMENCLATURE

### Lettres Latines :

|                     |                                                                                             |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_0$               | Concentration initiale de l'oxygène à la surface de l'alliage (% en poids)                  |
| $a_1$               | Concentration de l'oxygène à l'intérieur de l'alliage (% en poids)                          |
| $a_2$               | Concentration de l'oxygène à l'intérieur de l'alliage (% en poids)                          |
| $b_0$               | Concentration initiale de fer (% en poids)                                                  |
| $b_1$               | Concentration de l'aluminium au voisinage de l'oxyde (% en poids)                           |
| $c_0$               | Concentration initiale du chrome (% en poids)                                               |
| $c_1$               | Concentration du chrome au voisinage de l'oxyde (% en poids)                                |
| M                   | Métal de base                                                                               |
| B                   | Premier élément d'addition                                                                  |
| C                   | Deuxième élément d'addition                                                                 |
| $D_0$               | Coefficient de diffusion de l'oxygène ( $\text{m}^2/\text{s}$ )                             |
| $D_1$               | Coefficient de diffusion du Premier élément d'addition ( $\text{m}^2/\text{s}$ )            |
| $D_2$               | Coefficient de diffusion du deuxième élément d'addition ( $\text{m}^2/\text{s}$ )           |
| T                   | Température d'oxydation (K)                                                                 |
| t                   | Temps (s, h et/ou année)                                                                    |
| K                   | Constante cinétique parabolique d'oxydation ( $\text{m/s}^{1/2}$ )                          |
| P                   | Pression de dissociation (atm)                                                              |
| $P_s$               | Produit de solubilité                                                                       |
| n                   | Coefficient stœchiométrique de l'espèce M                                                   |
| $n_1$               | Coefficient stœchiométrique de l'espèce B                                                   |
| $n_2$               | Coefficient stœchiométrique de l'espèce C                                                   |
| $P(\text{MO}_n)$    | Pressions de dissociation d'oxydes de M et de l'oxygène à la température d'oxydation. [atm] |
| $P(\text{BO}_{n1})$ | Pressions de dissociation d'oxydes de B et de l'oxygène à la température d'oxydation. [atm] |

|                     |                                                                                             |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $P(\text{CO}_{n2})$ | Pressions de dissociation d'oxydes de C et de l'oxygène à la température d'oxydation. [atm] |
| Q                   | Energie d'activation du phénomène de diffusion [cal/mole] ou [eV/mole].                     |
| R                   | Constante molaire des gaz. [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ].            |
| $a_E$               | Coefficient de l'équation générale discrétisée.                                             |
| $a_W$               | Coefficient de l'équation générale discrétisée                                              |
| $a_N$               | Coefficient de l'équation générale discrétisée                                              |
| $a_S$               | Coefficient de l'équation générale discrétisée                                              |
| $a^{\circ}_p$       | Coefficient de l'équation générale discrétisée                                              |
| $a_p$               | Coefficient de l'équation générale discrétisée                                              |
| $a_p o^{\circ}$     | Coefficient de l'équation générale discrétisée                                              |
| $\text{Ox}_1$       | oxyde un                                                                                    |
| $\text{Ox}_2$       | oxyde deux                                                                                  |
| $\text{Ox}_3$       | oxyde trois                                                                                 |

#### Lettres Grecques :

|          |                                                        |
|----------|--------------------------------------------------------|
| $\alpha$ | Rapport de concentration en Oxygène                    |
| $\beta$  | Rapport de concentration en Métal de base              |
| $\gamma$ | Rapport de concentration en Premier élément d'addition |
| $\xi$    | Front d'oxydation (m)                                  |

|                              |                                                                                 |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha_i$ ( $i=1 \dots n$ ) | Constantes à déterminer à partir des conditions initiales et aux limites        |
| $\beta_i$ ( $i=1 \dots n$ )  | Constantes à déterminer à partir des conditions initiales et aux limites        |
| $\Delta G$                   | Variation d'Enthalpie libre standard de formation des oxydes (KJ / mole $O_2$ ) |

### Indices

|   |                                                                        |
|---|------------------------------------------------------------------------|
| i | Relatif au pas d'espace suivant dans la partie modélisation analytique |
|---|------------------------------------------------------------------------|

### Abréviation

|      |                                                                           |
|------|---------------------------------------------------------------------------|
| MEB  | Microscope électronique à balayage.                                       |
| MET  | Microscope électronique en transmission.                                  |
| SIMS | Spectrométrie de masse d'ions secondaires.                                |
| CSC  | Corrosion sous contrainte.                                                |
| MBC  | M: métal de base ; B: élément d'addition N°01; C: élément d'addition N°02 |

# Introduction

Les systèmes destinés à travailler à chaud, dans des atmosphères agressives nécessitent des exigences vis-à-vis du matériau qui doit être choisis convenablement afin d'assurer une bonne durabilité dans les conditions d'emploi.

La métallurgie des poudres rend possible de véritables sauts technologiques, que ce soit au niveau des caractéristiques mécaniques ou de la réalisation de géométries complexes. Par exemple, la méthode de fabriquer des pièces massives couche par couche et notamment à partir de poudre métallique, permet d'allier la réduction du cycle de fabrication, la diminution de la quantité de matière mise en œuvre et la flexibilité dans la géométrie des pièces, tout en conservant des propriétés mécaniques comparables à celles obtenues par fonderie. Elle convient tout particulièrement aux pièces complexes de petites séries et est très compétitive pour des matériaux chers et difficilement usinables.

La connaissance et la compréhension des phénomènes de corrosion, de vieillissement et d'endommagement sont indispensables afin de prévoir la durée de vie des structures et de proposer des solutions de protection adaptées.

Dans l'industrie aéronautique, par exemple, les températures très élevées (1100 °C) au cours desquelles les aubes de turbine sont utilisées représentent des conditions très agressives. Dans ces conditions, les alliages sont soumis à une précipitation interne d'oxydes et/ou nitrures de façon à réduire la durée de vie du service des aubes.

Dans l'industrie pétrochimique, beaucoup de réactions très complexes ont lieu dans des tubes en acier situés dans un four à gaz à des températures allant jusqu'à 900 °C.

Enfin dans l'industrie de la production d'énergie, la température de fonctionnement dans les différents composants d'un système de chaudière varie de 400 °C à 650 °C. Les tubes sont exposés à une atmosphère oxydante externe et interne à des pressions très élevées (300 bar).

Le rendement des composants de la chaudière est fortement tributaire de leur résistance à l'oxydation, car la formation des couches d'oxyde provoque une réduction de l'épaisseur des parois du tube.

L'étude de la corrosion à haute température est par conséquent un sujet fortement interdisciplinaire, à l'interface de la physico-chimie des matériaux métalliques, céramiques et de la mécanique.

Des études expérimentales existent déjà pour expliquer le comportement des alliages à base de nickel à haute température, mais il existe peu de travaux qui traitent le phénomène (corrosion à haute température) dans le monde des nanomatériaux.

Dans ce sens, dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la cinétique d'oxydation d'un nanomatériau poreux à base de nickel à des températures élevées en se basant sur le phénomène de diffusion représenté par la deuxième loi de FICK.

Des calculs numériques ainsi que des expériences sur notre alliage en poudre ou compacte ont été effectuées. Cela nous a permis de comparer le modèle numérique mis en place avec les résultats expérimentaux ; le point le plus important qui a été constaté est que la densité (porosité) du nanomatériau poreux influe d'une façon très importante sur l'oxydation au même titre que la température, la nature ou les éléments additionnés.

Une comparaison du front d'oxydation et/ou la cinétique d'oxydation entre les résultats analytique, numérique et expérimentaux nous permettra de mieux cerner le phénomène qui ouvrira des perspectives pour une recherche très prometteuse.

Notre manuscrit est présenté de la manière suivante :

- Le premier chapitre résume des généralités sur le monde des nano et les alliages à base de nickel.
- Le deuxième chapitre, est réservé à la corrosion à haute température.
- Le troisième chapitre, présente des Modélisations analytique et numérique de l'oxydation à haute température de notre alliage.
- Le quatrième chapitre est consacré aux techniques expérimentales mises en œuvre.
- Les résultats analytiques numériques et expérimentaux sont présentés et interprétés.

Nous terminons par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les nanomatériaux et les alliages à base de nickel**

## **I.1- Le monde des nano :**

### **I.1.1. Introduction [1]:**

Dès 1959, le physicien Richard Feynman a introduit le concept de la nanotechnologie dans son discours intitulé « There's plenty of room at the

bottom », envisageant la manipulation de la matière à l'échelle des molécules et les atomes comme des objets macroscopiques.

Les nanotechnologies prennent leur élan dès les années 1980, notamment avec l'invention de deux instruments de microscopie optique permettant d'observer et d'interagir avec la matière à l'échelle atomique ou subatomique ; il s'agit du microscope à effet tunnel (STM) en 1981 et le microscope à force atomique (AFM) deux ans après.

Quelques années auparavant, les chercheurs avaient déjà commencé à exploiter les changements de propriétés physico-chimiques à l'échelle nanométrique par rapport au macroscopique ceci pour créer des matériaux nouveaux, plus performants et multifonctionnels. Certains nanomatériaux sont utilisés dès l'antiquité pour leurs propriétés particulières, mais c'est à l'aube du XXI siècle que les productions industrielles se sont diversifiées dans la nature chimique des nanomatériaux fabriqués.

Les secteurs impliqués dans les nanotechnologies sont l'énergie, l'automobile, le bâtiment, l'habillement, la cosmétique ou l'alimentation.

Le monde de la Santé fonde de grands espoirs sur l'apport des nanomatériaux et des dispositifs nanométriques pour révolutionner ce

champ. Des applications ont été développées, entre autres, en chirurgie, dans le diagnostic, dans le traitement des cancers, l'imagerie moléculaire, les dispositifs médicaux et l'ingénierie tissulaire.

### **I.1.2. Définitions [1] :**

Le préfixe nano, du grec 'νανος' signifiant nain, désigne le milliardième de l'unité de base, le nanomètre est donc le milliardième du mètre ( $10^{-9}$ m ou nm).

La définition exacte des termes employés pour décrire la technologie et les matériaux utilisés à l'échelle nanométrique fait encore débat au niveau scientifique, industriel et juridique dans le monde.

Les différents termes utilisés sont :

#### **❖ Nanotechnologie :**

La nanotechnologie désigne la manipulation et le contrôle de la matière et des procédés à l'échelle nanométrique, pour exploiter les phénomènes et propriétés liés à cette dimension, distincts de ceux d'atomes individuels, de molécules ou de matériaux macroscopiques. La terminologie « manipulation et contrôle » inclut la synthèse de matériau. Les nanotechnologies impliquent donc la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière à l'échelle nanométrique.

#### **❖ Echelle nanométrique :**

D'après les définitions de l'ISO, l'échelle nanométrique désigne la gamme de taille allant d'environ 1 à 100 nm. Il convient de préciser que les frontières sont approximatives, indiquant une gamme de taille typiquement, mais non exclusivement entre 1 et 100 nm. La taille limite inférieure a été introduite pour éviter que ne soient assimilés à des nano-objets ou nanostructures un atome

individuel ou un petit groupe d'atomes. Pour l'échelle des 100 nm, certains objets sont considérés comme des nano-objets, si leurs caractéristiques sont différentes de celles extrapolées du même objet à une échelle plus grande.

#### ❖ Nanomatériau :

Au sein des nanotechnologies, les nanomatériaux occupent une place centrale. Les nanomatériaux sont des matériaux dont au moins une des dimensions externes est à l'échelle nanométrique (nano-objets). Ils possèdent une structure interne ou une surface structurée à l'échelle nanométrique (matériaux nanostructurés) et présentent une ou plusieurs nouvelles propriétés physiques, chimiques et biologiques spécifiques à cette petite échelle. Ce terme générique inclut les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

Il est utile de différencier les nanomatériaux naturels et non intentionnels de ceux manufacturés. Les nanomatériaux manufacturés sont fabriqués par l'homme dans un cadre industriel ou de recherche. En revanche, les nanomatériaux naturels peuvent être des nanoparticules ou agrégats nanométriques provenant du cosmos, des volcans, des incendies de forêts, de certains minéraux comme les argiles ou de la dégradation des squelettes d'animaux.

#### ❖ Matériau nanostructuré :

Un matériau nanostructuré est un matériau possédant une structure surfacique ou interne à l'échelle nanométrique et qui possède une ou plusieurs nouvelles propriétés physiques, chimiques et biologiques spécifiques à cette petite échelle. Il est possible de nano-structurer les surfaces des matériaux par incision, par lithographie, par inclusion de nanoparticules, ou par un revêtement d'épaisseur nanométrique.

Ces revêtements sont généralement obtenus par dépôts physique ou chimique.

❖ Nano-objet :

Un nano-objet est un matériau avec une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique. La morphologie des nano-objets est variée.

- Une nanoparticule est un nano-objet ayant ses trois dimensions externes à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules ne sont pas toutes des sphères, mais peuvent avoir des formes d'Aiguilles, de bâtonnets allongés, des structures à ressort, etc...

- Les nano-objets avec deux dimensions externes à l'échelle nanométrique, et la troisième nettement plus grande, sont par exemple des nano fibres, nanotubes, nano filaments ou nano bâtonnets.

- Les nano-objets dont une dimension externe est à l'échelle nanométrique et dont les deux autres dimensions sont nettement plus grandes, sont typiquement des nano films, nano couches ou nano revêtements.

### **I.1.3- Les procédés de fabrication [2]:**

L'élaboration des nanostructures fonctionnelles est un champ d'exploration scientifique nouveau, riche de perspectives, tant sur le plan de la connaissance fondamentale, qu'en vue de nouvelles applications. Les chercheurs abordent différentes stratégies, pour obtenir des nano objets et des nanomatériaux; Nous citons :

❖ Approche top down

L'industrie de la microélectronique a élaboré, depuis trente ans, une approche de fabrication des objets de petite taille nommée « top down » (voie

descendante) pour intégrer un maximum de composants élémentaires (transistors, filtres etc...) dans une surface donnée. Il s'agit donc de miniaturiser des objets existants, en conservant leurs propriétés, pour obtenir des objets nanooptiques.

Les chercheurs et les industriels découpent des systèmes massifs, par broyage, abrasion... Jusqu'aux limites de fonctionnement de l'objet. En fait, à l'échelle nanométrique les structures et propriétés des systèmes peuvent considérablement différer de celles des solides massifs correspondants. Une caractéristique des nano objets est le rapport surface/volume. Ce rapport peut être à l'origine de modifications importantes des structures et des propriétés.

D'autres techniques offrant de meilleures résolution spatiales, telles que la lithographie électronique, la nano impression, ou la nano gravure devront prendre le relais.

#### ❖ Approche bottom up

L'approche ascendante dite "bottom up" est issue de l'ingénierie chimique. L'idée est d'organiser la matière atome par atome, ou molécule par molécule, afin de créer des nano-objets artificiels complets aux structures et propriétés inédites. Il s'agit donc de construire des briques élémentaires à organiser et intégrer ensuite dans des systèmes de plus grande taille. Cette voie, prise par de nombreux laboratoires de recherche est similaire à celle d'auto assemblage suivie par la nature.

#### **I.1.3.1. Fabrication à l'échelle nano des matériaux [2]:**

La fabrication des nanomatériaux passe par un contrôle précis des conditions de croissance. Il ne suffit pas de déplacer des atomes ou des agrégats de matière pour obtenir des matériaux dit « intelligents », pour ce faire les chercheurs

doivent travailler à de très petites échelles ce qui est en soit très difficile, et, demande un niveau de technologie très élevé.

Nous citons ci-dessous les voies les plus courantes :

#### ❖ La voie physique

Le principe de fabrication de nano poudre, par voie physique, consiste la plupart du temps à "geler" la croissance des grains de matière. L'élaboration des nano particules se réalise souvent à partir d'une phase vapeur. Cette vapeur est extraite d'un matériau en fusion puis refroidie par collisions avec un gaz neutre. La vapeur est ensuite recueillie le plus rapidement possible sur une paroi froide : on limite ainsi la croissance des grains solides ou l'agglomération de ces derniers.

#### ❖ La voie chimique

L'élaboration de nano poudres par des procédés physiques nécessite le contrôle des étapes de germination et de croissance d'agrégats d'atomes par des paramètres physiques. Les procédés chimiques font de même, mais cette fois, des réactifs permettant de contrôler la germination, la croissance, la composition et la forme des grains interviennent. Ces réactions chimiques peuvent s'effectuer en phases vapeur, liquide, ou solide.

#### ❖ La voie mécanique

La technique dite de mécano synthèse (Mechanical Alloying), consiste à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages. Ce co-broyage se réalise à sec ou en présence d'un agent de contrôle pour mélanger les poudres d'éléments purs ou pré - alliés dans un broyeur à haute énergie.

Cette action mécanique sur la matière pourra avoir plusieurs conséquences :

- La réduction des tailles des grains de matière.
- L'homogénéisation à l'échelle nano, sans réaction chimique. Ainsi, le mélange initial composé de poudres à base de Ni ou autre (matrice du matériau) et des poudres d'oxydes et/ou de carbures, est sollicité mécaniquement et soumis à une succession de collage (soudage) décollage (décohésion) des particules. Cette succession purement mécanique a pour rôle d'homogénéiser physiquement les constituants initiaux et de stabiliser des propriétés mécaniques ou thermiques à l'alliage ainsi constitué.
- Changement d'état des grains : Le travail mécanique peut induire une transition d'une phase cristalline en une nouvelle phase amorphe souvent très difficile à obtenir par d'autres méthodes.
- Enfin, l'activation de réactions chimiques peut également être induite par l'extrême division de la matière et/ou des élévations de température très localisées.

La mécano synthèse, malgré un rendement énergétique souvent peu satisfaisant, peut toutefois prétendre à la fabrication d'une plus grande quantité de matériau [7].

#### **I.1.4. Propriété et Structure des nanomatériaux [2] :**

Les nanomatériaux sont (au sens commun du terme) habituellement issus de la [nanotechnologie](#). Les nanoparticules peuvent être d'origine naturelle ou résulter du processus tels que le soudage ou le polissage.

Un nanomatériau est un matériau (sous forme de poudre, aérosol ou quasi-gaz, suspension liquide, gel) possédant des propriétés particulières à cause de sa taille et structure nanométrique. De nombreux matériaux font l'objet de recherches visant à les produire sous forme de nanoparticules ([Métaux](#),

[céramiques](#), matériaux [diélectriques](#), [oxydes magnétiques](#), [polymères](#) divers, [carbones](#), etc. ), seuls ou en formes ou structures composites.

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux. Des propriétés ont été découvertes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles, de la catalyse ou de la mécanique.

Les propriétés des matériaux cristallins, métalliques ou céramiques, varient souvent fortement, avec la taille des grains. Les ingénieurs ont depuis longtemps fait usage lorsqu'il s'agit par exemple d'améliorer la limite élastique et les propriétés de rupture, ou encore le comportement ferromagnétique.

Plusieurs classifications ont été proposées pour les nanomatériaux qui étaient fondées sur:

- la dimensionnalité (dimension 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques, selon qu'il s'agit respectivement de particules dispersées, de baguettes, de couches planes, ou de nano grains assemblés en volumes) ;
- selon qu'il s'agit de systèmes monophasés ou de systèmes multi phases (composites).

La (figure 1) représente une des classifications qui nous paraissent la plus pertinente, c'est celle de Siegel, qui distingue les amas, les multicouches, les monocouches superficielles ou incluses, et les matériaux tridimensionnels [2].

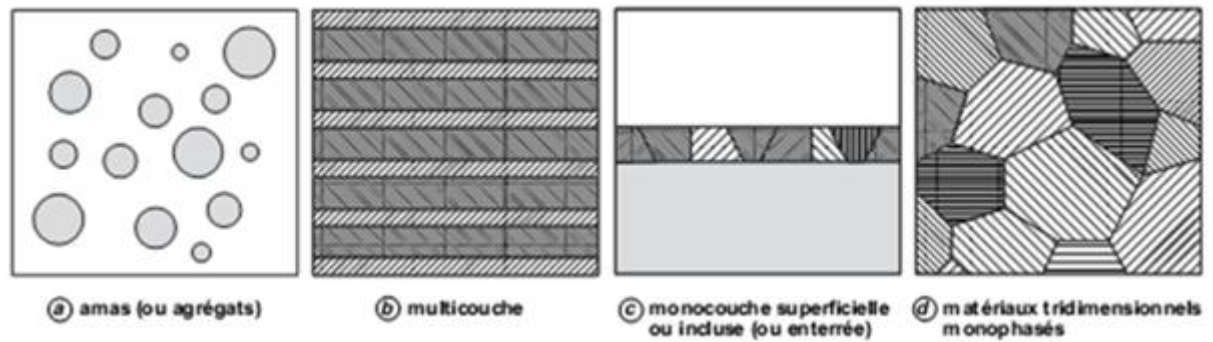


**Figure I.1- Différentes classes de nanomatériaux selon Siegel [2].**

Trois grandes familles de nanomatériaux sont distinguées :

- Les nano-objets : nanoparticules, nano fibres...
- Les matériaux nano structurés en surface
- Les matériaux nanostructures en volume

Les Nanomatériaux qui sont actuellement étudiés ou les plus souvent évoqués sont :

- [Nanotubes](#) de [carbone](#) ou de [nitrure de bore](#)
- [Nanoparticules](#) métalliques sous forme de sphères métalliques de taille nanométrique.
- [Nano poudres](#) de [céramique](#) obtenus en vaporisant des précurseurs métalliques et/ou organiques.
- [Nano fibre](#)
- Nano feuille de verre
- Nano film d'ADN.
- [Nano cristal](#) .
- [Nano composites](#)
- nano produits pour l'alimentation.

- [fullerène](#)
- [nano pigments](#) de dioxyde de titane.

#### **1.1.5. Applications significatives pour les nanomatériaux :**

Les nano-objets se présentent sous la forme de particules, de fibres ou de tubes et peuvent être utilisés en tant que tels (catalyseur, transport de médicament, polissage...), ou en vue de l'élaboration d'un nouveau matériau. Ils peuvent être incorporés dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

Des fumées de silices sont incorporées dans le béton pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques. Le noir de carbone est utilisé dans les encres d'imprimantes et les pneumatiques. Les crèmes solaires arrêtent les rayonnements UV grâce à des nanoparticules de dioxyde de titane.

On trouve également des matériaux possédant une surface nanostructurée qui peut être obtenue notamment par la réalisation d'un revêtement à partir de nano couches élémentaires. Celles-ci permettent de doter la surface de propriétés particulières et de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, de dureté, d'adhérence, de résistance chimique, de propriétés optiques et/ou électroniques.

### ➤ Cas particulier : fabrication de mousses [3]

Certaines techniques de fabrication de mousse s'opèrent :

- Par la voie gazeuse.
- Par condensation de vapeurs métalliques sur des formes prédéfinis (préforme) en mousse polymère.
- Par la voie solide, c'est le cas de la compression de poudres d'aluminium en présence d'un agent dégageant du gaz à haute température.
- Par infiltration d'une préforme sacrificielle.
- -Par bullage d'un gaz dans le métal fondu avant solidification.

Les mousses obtenues par la métallurgie des poudres ont une microstructure à pores isolés de résistance supérieure à celles à pores interconnectés. Ce type de structure, à cellules fermées, est particulièrement adapté pour les applications nécessitant une réduction de poids combinée à une capacité d'absorption d'énergie élevée. Les mousses à cellules ouvertes sont plutôt destinées aux échangeurs de chaleur, aux filtres et aux supports de catalyseurs. Les mousses à gradient de porosité sont encore fort peu présentes sur le marché mais elles constituent un enjeu certain dans bon nombre d'applications.

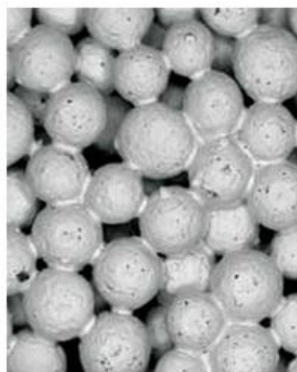


**Figure I.2 – Image de mousse obtenue par frittage de poudre nanométrique [3].**

## **I.2- Les alliages à base de Nickel :**

### **I.2.1. Le Nickel:**

Le nickel est un métal blanc grisâtre, relativement dur (point de fusion 1453 °C), ayant des propriétés ferromagnétiques, malléable, ductile, tenace et résistant à la corrosion et à l'oxydation. Le nickel est employé principalement pour l'obtention de nombreux alliages et, notamment, d'aciers alliés, comme métal de recouvrement pour d'autres métaux et comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques. Le nickel non allié ouvré est également largement utilisé pour la fabrication d'appareils pour l'industrie chimique. En outre, le nickel non allié ou les alliages de nickel sont utilisés pour la fabrication des monnaies.

À l'état fondamental, le Nickel a un réseau cubique à face centrée de paramètre de maille  $a_{Ni} = 3.524\text{\AA}$ .

Le nickel est très résistant à la corrosion dans de nombreux milieux :

- Milieu réducteur ou modérément oxydant,
- Milieu basique ou acide non oxydant,
- atmosphères oxydantes à haute température; mais il est sensible à la corrosion par l'acide nitrique ou en atmosphère soufrée à haute température.

Les propriétés physico-chimiques du Nickel sont récapitulées dans le tableau 1.

**Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de nickel. [4]**

|                                                                                                                                                                                                  |                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Point de fusion                                                                                                                                                                                  | $T_f=1440^{\circ}\text{C}$                   |
| Structure                                                                                                                                                                                        | Cristalline CFC                              |
| Masse volumique                                                                                                                                                                                  | $\rho=8890 \text{ kg/m}^3$                   |
| Conductivité thermique                                                                                                                                                                           | $\lambda=74 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Coefficient de dilatations linéique<br>(à $20^{\circ}\text{C}$ )                                                                                                                                 | $\alpha=13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$   |
| Résistivité électrique                                                                                                                                                                           | $\rho=0,092 \mu\Omega.\text{m}$              |
| Caractéristique mécaniques à $20^{\circ}\text{C}$ (sensibles à l'écrouissage) :<br>$R_m=380$ à $540 \text{ MPa}$<br>$R_e=100$ à $500 \text{ MPa}$<br>$A\%=50$ à $5 \%$<br>$E=214000 \text{ MPa}$ |                                              |

### **I.2.2. Le Chrome:**

Le mot chrome vient du grec « chroma » qui signifie couleur. Le chrome, est un métal léger blanc bleu-argent.

En 1766, Johann Gottlob Lehmann découvrit un minéral de plomb de couleur brun-rouge ( $\text{PbCrO}_4$ ), connu aujourd'hui sous le nom de crocoïte. À l'époque, le chrome était encore inconnu et n'était pas reconnu comme étant un composant de ce minéral rouge. Ce n'est qu'en 1797 que Louis Nicolas Vauquelin devina que ce minéral de plomb brun-rouge devait contenir un élément inconnu jusqu'alors.

À l'aide de carbonate de potassium et d'acide chlorhydrique, il réussit à obtenir de l'oxyde de chrome à partir du minerai, oxyde de chrome qu'il réduit par la suite dans un four graphite pour produire un métal gris clair.

Les deux plus importants produits obtenus par le traitement de la chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; minéral le plus important pour la production industrielle de chrome) sont le ferrochrome et le chrome métallique

La température de fusion du chrome est  $2130^\circ\text{C}$ ; Température d'ébullition est  $2940^\circ\text{C}$ , le chrome est un élément complexe et important et qui a une **très grande résistance** à la corrosion provoquée par des acides et bases très divers, ainsi que les gaz chauds. Il est très utilisé pour le **revêtement résistant à l'usure** afin d'augmenter la durée de vie des composants spécifiques dans les équipements de combustion, ainsi qu'un composant dans les piles à combustibles haute-température. En plus, il est également utilisé comme **revêtement décoratif** sur des éléments de commande d'appareils, ainsi qu'en bijouterie.

Le chrome est un élément important des alliages non précieux et qui sont généralement désignés en odontologie sous le nom de "Nickel-Chrome". Ces alliages sont destinés à concurrencer les alliages précieux (comme l'Or) qui sont moins rigides et surtout plus onéreux.

À l'état fondamental, le chrome a un réseau cubique centré de paramètre de maille  $a_{\text{Cr}} = 2.884\text{\AA}$ . C'est un élément antiferromagnétique très singulier, car il présente une onde de spin, ce qui signifie que l'amplitude de son moment magnétique local est modulée de façon sinusoïdale.

Plusieurs auteurs montrent que les fonctionnelles d'échange et les corrélations pour le chrome conduisent à un état fondamental antiferromagnétique commensurable (AF).

Le chrome magnétique est instable dans la phase cubique à faces centrées et le paramètre de maille d'équilibre avec SIESTA-NC est  $a_{Cr} = 2.89\text{\AA}$  (figure I-3).

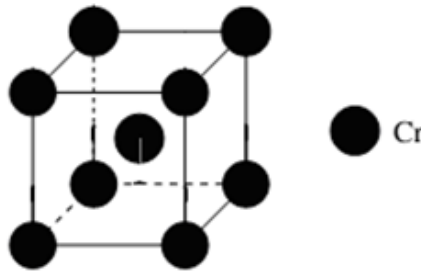


**Figure I.3 – Maille élémentaire de Cr dans la phase antiferromagnétique AF [4].**

Le chrome possède un ensemble important de propriétés très spéciales :

- Propriétés thermo physiques du chrome.

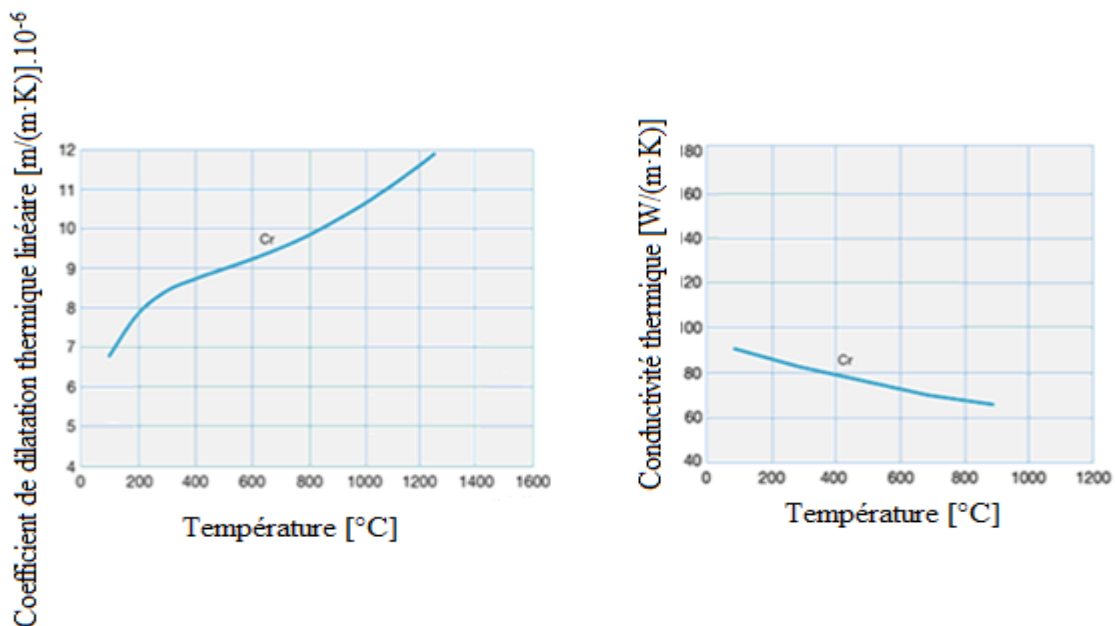


**Figure I.4 – Propriétés thermo physique du chrome [4].**

- Propriétés mécaniques du chrome.

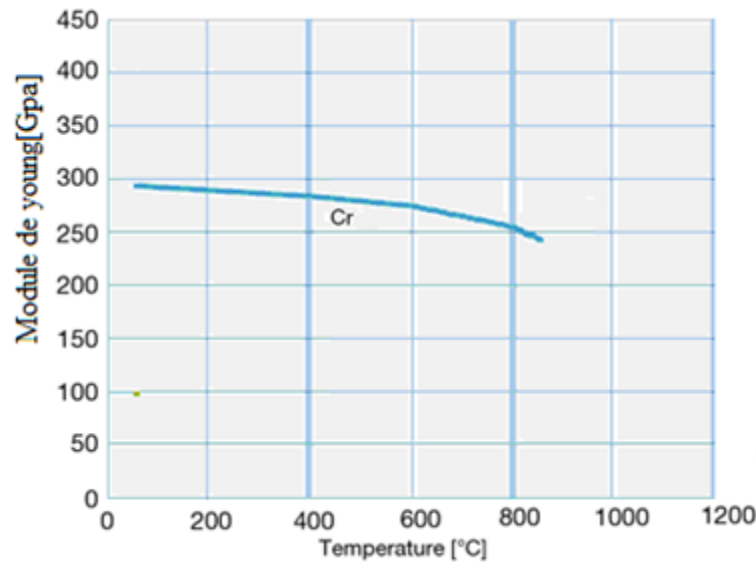


**Figure I.5 – Propriétés mécaniques du chrome [4].**

### I.2.3. Le Fer [5]:

Le fer est l'élément métallique le plus répandu sur la croûte terrestre après l'aluminium. Il se trouve sous forme de roches de minerai constitué principalement d'oxydes (magnétite, hématite et limonite) et de carbonates (sidérite : pyrite et marcassite). Ces roches contiennent du fer en quantité importante et économiquement peuvent être traités en procédé métallurgique. Selon la forme de combinaisons chimiques, on distingue plusieurs types de minerai de fer :

- La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). sa couleur varie du gris foncé au noir.
- L'hématite rouge ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). sa couleur varie du rouge foncé au gris foncé.
- L'hématite brune ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ ), sa couleur varie du noir au jaune.
- Le fer spathique ou sidérose ( $\text{FeCO}_3$ ), sa couleur varie du jaune pâle au gris.

Le fer est expérimentalement ferromagnétique de moment magnétique atomique  $M_{\text{Fe}} = 2.22 \mu\text{B}$ . Il a un réseau cristallin cubique centré de paramètre de maille  $a_{\text{Fe}} = 2.86\text{\AA}$ . Sa température de Curie  $T_{\text{Curie}} = 1043\text{K}$ . En LDA, Fe est non-magnétique ( $M_{\text{Fe}} = 0 \mu\text{B}$ ), de structure hexagonale. En GGA, Fe est ferromagnétique ( $2.2 < M_{\text{Fe}} < 2.8 \mu\text{B}$ ), de structure cubique centrée de paramètre de maille  $a_{\text{Fe}}$  compris entre 2.83 et 2.88Å.

#### **I.2.4. Alliage Nickel-Chrome-Fer:**

Les alliages Ni-Cr-Fe sont à la base d'un groupe très important de matériaux d'ingénierie. Ils comprennent une gamme étendue d'alliages commerciaux qui ont pour caractéristiques leur ténacité et leur résistance à l'oxydation à chaud, à l'écaillage et à de nombreux milieux corrosifs.

Ces alliages entrent dans la fabrication de résistances chauffantes pour appareils de chauffage, d'ouvrages tels que les moufles et cornues utilisés pour le traitement thermique des aciers ou d'autres métaux, de tuyauteries pour les traitements chimiques ou pétrochimiques à température élevée. Ils sont très couramment utilisés dans les systèmes de combustion comme les incinérateurs de déchets ménagers, ou pour anticiper le comportement des matériaux utilisables dans les réacteurs à vapeur supercritique développés pour les centrales nucléaires.

### **I.2.5. Les oxydes des alliages à base de nickel :**

#### **❖ L'oxyde de nickel :**

Haugsrud [Haugsrud 03] a résumé les faits connus sur la formation de l'oxyde de nickel. Cet oxyde présente une non-stœchiométrie assez faible, par exemple la concentration en lacune de nickel, à 1000°C, sous 1 atm d'oxygène est comprise entre  $10^{(-3)}$  et  $10^{(-4)}$  (fraction atomique).

Cet oxyde croît majoritairement par diffusion des cations vers l'extérieur au-dessus de 1100°C. A faible température on a également une diffusion des cations par les joints de grains. Il est fréquent que la couche d'oxyde ait une structure duplexe avec une couche interne poreuse de petit grains équiaxes et une couche externe de grand grains colonnaires. La couche interne croît par diffusion de l'oxygène gazeux vers l'intérieur, par des joints de grains et/ou via les microfissures dans l'oxyde formé par l'accroissement des contraintes de croissance dans l'oxyde. Les informations sur l'effet de la vapeur d'eau sur les propriétés de transport sont limitées, mais comme nous avons pu le voir plus tôt dans cette revue bibliographique, la vapeur d'eau ne semble pas avoir d'effet majeur sur l'oxydation du nickel [6].

La structure de l'oxyde de nickel est cubique à faces centrées, de type NaCl. Le paramètre de maille est 0,417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique.

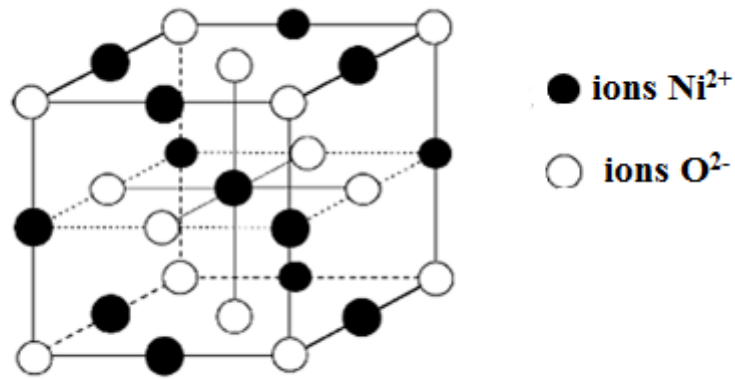


**Figure I.6 – La structure de NiO de type NaCl.**

**Noir : les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , Blanc : les ions  $\text{O}^{2-}$  [15].**

#### ❖ La chromine [6] :

La caractéristique générale de la chromine est que la diffusion externe de chrome est plus importante que la diffusion interne de l'oxygène. Ceci se traduit par le fait que le nouvel oxyde croît sur la partie externe de la couche. Des mesures de non-stœchiométrie, montrent que la chromine comporte peu de défauts de structure. Holt et Kofstad ont fait un récapitulatif de la littérature concernant les propriétés dépendantes des défauts dans la chromine. Ils ont aussi recensé les études concernant la conductivité électrique à des températures allant de 440°C à 1500°C. Ils ont conclu que la chromine est un conducteur électronique.

#### ❖ Les oxydes de fer [6]:

➤ La wüstite ( $\text{FeO}$ ) croît par diffusion du fer vers l'extérieur. C'est un oxyde non-stœchiométrique, où  $\delta$  varie entre 0,05 pour la frontière fer/wüstite et 0,14 pour la frontière wüstite/magnétite, en

fonction de la température et de la pression d'oxygène. Lorsque le fer est exposé à une atmosphère humide, la vitesse d'oxydation augmente notamment quand on est à haute température ( $>900^{\circ}\text{C}$ ), tout comme la plasticité de  $\text{FeO}$ . Ainsi, le transport des anions et des cations est favorisé par la présence de vapeur d'eau.

➤ Comme la wüstite, la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) croît par diffusion du fer vers l'extérieur. La magnétite est également un oxyde non stœchiométrique dans lequel des cations interstitiels et des lacunes cationiques peuvent être présentes. La magnétite a une structure spinelle inverse dans laquelle les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont tous localisés dans des sites octaédriques et la moitié des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont en coordinance octaédrique.

➤ L'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), est formée par diffusion vers l'intérieur de l'oxygène provoquant une croissance interne. Les défauts majeurs sont les lacunes en oxygène. La déviation par rapport à la stœchiométrie est faible. On notera que la littérature, ne présente visiblement pas de données sur la diffusion dans l'hématite lorsque l'on se trouve en présence de vapeur d'eau [5].

### **I.3- Conclusion:**

Dans ce chapitre, nous avons exposé des généralités sur les nanomatériaux et sur les oxydes susceptibles de se former à partir de l'alliage Ni-Cr-Fe.

# **Chapitre II**

## **CORROSION A HAUTE TEMPERATURE**

## **II.1 Introduction :**

Dans ce chapitre nous présentons des notions de la corrosion sèche et certains travaux antérieurs effectués sur les alliages à base de Nickel.

## **II.2 Définition de base de la corrosion :**

La corrosion d'un matériau peut se définir par une destruction progressive, une lente désagrégation, un effritement d'une substance, ou d'une surface par effet chimique. On peut aussi définir la corrosion comme un processus d'interaction entre un matériau solide et son environnement chimique, qui provoque une perte de substance du matériau, un changement de ses caractéristiques structurales ou une perte de son intégrité structurale.

Parfois, la corrosion d'un matériau a un effet bénéfique par la formation d'un produit de protection à sa surface, mais, la plupart du temps la corrosion est néfaste pour le matériau entraînant une dégradation de celui-ci [8].

Les propriétés mécaniques des matériaux au cours de la corrosion sont altérées. Lorsque cette dégradation s'effectue à des températures supérieures à 500 °C, on est dans le cas de la corrosion à haute température. On distingue deux types de corrosion [9]:

- Corrosion sèche : le métal est attaqué par du gaz.
- Corrosion humide : elle se produit en présence d'une solution.

Il existe plusieurs méthodes pour quantifier la corrosion sèche parmi elles [10]:

- ❖ Méthodes gravimétriques.
- ❖ Méthodes volumétriques.
- ❖ Méthodes optiques Interférométrie.
- ❖ Mesures d'épaisseur sous microscope.

### II.3 Corrosion à haute température

Le terme de corrosion à haute température désigne à la fois deux types de corrosions :

- ❖ La corrosion dite «chaude» ou «fluxage» désigne la dissolution de l'oxyde par des sels fondus. Cet effet ne joue aucun rôle dans notre cas.

- ❖ L'autre type de corrosion est la corrosion «sèche» résulte de l'oxydation du métal ou de l'alliage par les gaz, par exemple :  $O_2$ ,  $S_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ . On doit alors tenir compte des réactions de corrosion avec les gaz considérés inoffensifs (figure II.1) [11].

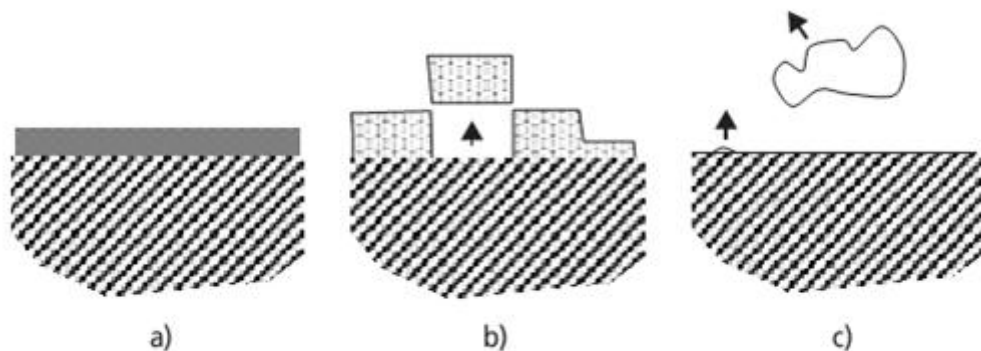


**Figure II.1 – Différent type de couches de corrosion.**

**a) Couche passive ; b) Couche poreuse ; c) Composé volatil [11].**

La corrosion à haute température intervient dans des domaines où les défaillances ont souvent un coût financier, environnemental ou humain élevé. Elle joue un rôle crucial dans plusieurs domaines nous citons:

- ❖ La corrosion à haute température dans les installations techniques pour l'industrie chimique, métallurgique et pétrochimique ;

- ❖ La corrosion à haute température dans les machines thermiques ; dans les systèmes de chauffage électrique et les centrales électriques aussi les chaudières.

- ❖ La corrosion qui est aussi très importante dans le domaine de l'aéronautique ; les installations nucléaires et les incinérations d'ordures ménagères ou de déchets industriels ;

- ❖ Les matériaux dans les réacteurs sont eux aussi exposés à des gaz très chauds et en même temps très agressifs.

Les faits caractérisant la corrosion à haute température sont l'absence d'un électrolyte aqueux, on considère donc qu'il y a des réactions de corrosion directes entre la surface métallique et les gaz qui les entourent.

A des températures élevées, les phénomènes de diffusion dans les solides deviennent important dont il faut tenir compte. On peut aussi considérer qu'ils existent des conditions d'équilibre aux interfaces.

Ces deux derniers points sont importants pour la théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner que nous allons exposer par la suite.

L'oxydation à haute température est un cas spécial de la corrosion à haute température puisqu'elle désigne la réaction corrosive entre le métal et l'oxygène.

## **II.4 Oxydation à haute température :**

### **II.4.1 Définition :**

En plus de l'inter diffusion, l'oxydation à haute température est l'autre mode de détérioration, nous nous sommes intéressés à cette dernière au cours de notre travail.

L'oxydation du métal est maintenue par la diffusion en continu d'ions dans la couche de calamine. Dans le même temps, les contraintes induites dans la couche de calamine et le métal de base sont dues à l'oxydation interne et au changement volumétrique lorsque les ions des métaux sont oxydés.

La position dominante de l'oxygène moléculaire comme oxydant pour les produits chimiques en vrac est dû au fait qu'il est le seul oxydant peu coûteux et respectueux de l'environnement et réalisable pour le traitement à grande échelle.

Il faut noter que dans certaines circonstances, la couche d'oxyde qui se forme sert de protection. C'est le cas des revêtements aluminofumeurs, utilisés pour protéger les aubes de turbines à gaz. Une protection efficace est généralement associée à un oxyde qui croît lentement grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion.

La croissance de l'oxyde se fait :

-Soit par diffusion d'un cation métallique vers l'extérieur, à travers l'oxyde, qui réagit avec l'oxygène à l'interface oxyde/gaz, on parle alors de croissance cationique.

- Soit par diffusion d'un anion d'oxygène vers l'intérieur, à travers l'oxyde, qui réagit avec le métal à l'interface métal/oxyde, on parle de croissance anionique; soit par une combinaison des deux processus [12].

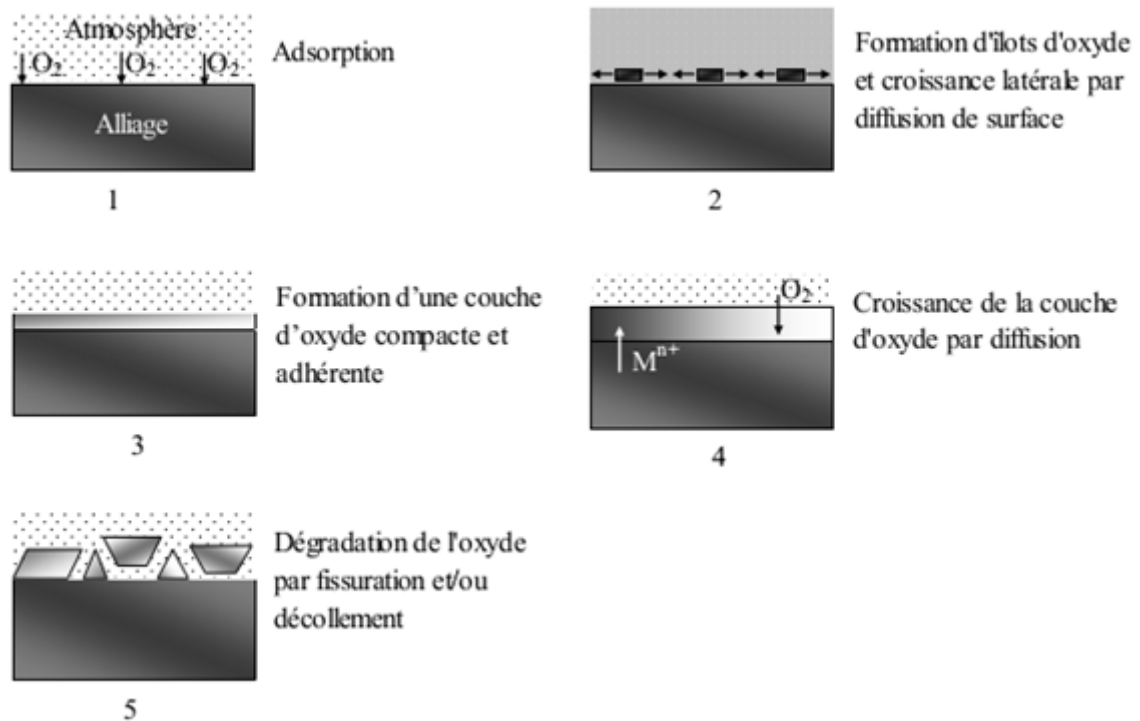


**Figure II.2 – Différentes étapes de l'oxydation d'un métal à haute température [12].**

#### **II.4.2 Formation de la couche de protection :**

Pour les alliages utilisés dans des atmosphères corrosives à haute température, la capacité de formation d'une couche de protection à haute densité, haute stabilité avec une bonne adhérence et faible taux de croissance sur la surface de la pièce est très importante.

Les atmosphères agressives sont, la plupart du temps, complexes, mais elles contiennent généralement de l'oxygène ou des espèces oxydantes. Elles sont donc capables de donner naissance à diverses espèces oxydées (au sens le plus large du terme), parmi lesquelles des oxydes.

En règle générale,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont censées être protecteurs contre la dégradation des matériaux à haute température.

Pour la plupart des matériaux, la formation d'une couche de protection continue est difficile à cause de la limitation de la teneur maximale en éléments formant l'oxyde protecteur. Or, c'est la formation de ces composés qui, dans la plupart des cas, se révèle la plus favorable.

Dans leur grande majorité, les métaux ou alliages soumis, à haute température, à l'action de l'oxygène ou d'une espèce oxydante, donnent naissance à la formation d'une couche d'oxyde(s) stable(s). Parmi les autres espèces susceptibles d'être obtenues sont les carbures, les chlorures et les sulfures. Les couches d'oxyde formeront un écran entre l'atmosphère corrosive et le métal et passiveront ce dernier. Pour que la protection exercée soit efficace, le produit d'oxydation doit satisfaire à plusieurs critères :

- ❖ Etre stable à l'état solide dans tout le domaine de températures et de pressions d'emploi ;
- ❖ former une couche d'oxyde externe agissant comme une barrière de diffusion efficace ;
- ❖ ne pas réagir avec d'autres espèces ;
- ❖ ne pas présenter de fissuration ni d'écaillage en service isotherme ou au cours de cycles de chauffage-refroidissement.

Si aucune des échelles de protection n'est formée sur la surface, ou si des fissures ou d'autres types de défauts permettent le transport rapide d'espèces corrosives comme l'oxygène et l'azote dans l'échelle, la corrosion interne devient possible, ce qui diminue la durée de vie des composants sensiblement.

#### II.4.3 Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner :

Il existe cinq lois qui décrivent l'évolution de l'épaisseur  $x$  de la couche d'oxyde formée au cours du temps (figure II.3.), nous représentons :

- ❖ Loi linéaire :  $x = k_1 t$
- ❖ Loi parabolique :  $x^2 = k_2 t$
- ❖ Loi logarithmique, on distingue deux types qui sont :
  - Direct:  $x = k_3 \log (At + 1)$
  - Inverse :  $k_4/x = B - \log t$
- ❖ Loi cubique :  $x^3 = k_5 t$

Où :  $A$ ,  $B$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  et  $k_5$  sont des constantes, dont les valeurs dépendent de la température, de la pression, et de la nature du métal.

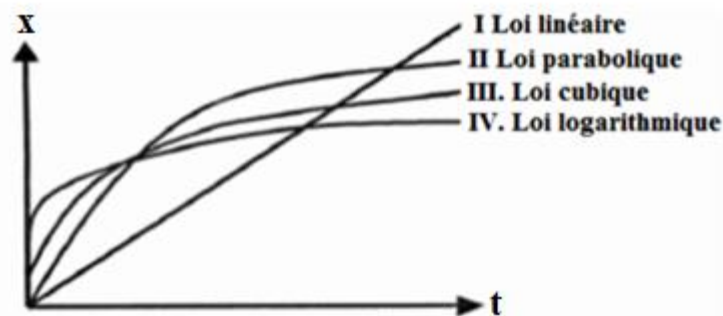


**Figure II.3 – Représentation graphique des Lois de l'oxydation [10].**

La Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner traduit la proportionnalité de la masse oxydée avec la surface de l'échantillon multipliée par la racine carrée du temps.

$$\Delta m = \alpha \cdot S \cdot \sqrt{t} \quad 2.1$$

Les hypothèses de Wagner quant à la migration des espèces dans l'oxyde sont les suivantes:

- ❖ La migration fait intervenir, outre la diffusion par sauts aléatoires (diffusion), l'effet du gradient de potentiel chimique ainsi que l'effet du champ électrique local créé par la répartition des charges ;
- ❖ l'oxyde a une composition proche de la stœchiométrie ;
- ❖ à tout instant, l'oxyde est localement à l'équilibre chimique ;
- ❖ le circuit est ouvert, c'est-à-dire que le courant électrique global est nul et donc que les flux d'espèces chargées sont couplés.

Quand la couche d'oxyde développée au cours de l'oxydation croît grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche d'oxyde, la cinétique est caractérisée par une loi de vitesse parabolique [13].

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p t \quad 2.2$$

- $\Delta m$  est le gain de masse [g].
- $S$  est la surface de l'échantillon [ $m^2$ ].
- $t$  est le temps [s].
- $k_p$  est la constante de vitesse parabolique [ $m/s^{1/2}$ ].

## II.5 Loi d'Arrhenius :

Le coefficient de diffusion  $D$  est caractéristique d'une mobilité à une température définie. Ce phénomène, lié à l'agitation des atomes, se modifie donc avec la température dans le même sens que la concentration et l'entropie du système. Il obéit par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle.

Appelée pour l'état solide relation d'Arrhenius, elle s'écrit sous la forme :

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \text{ [m}^2/\text{s]} \quad 2.3$$

Avec :

$Q$  : eV/mole ou, dans le système CGS, cal/mole énergie d'activation du phénomène, ( $1 \text{ eV} \approx 0,38 \times 10^{-19} \text{ cal} \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ),

$R$  : ( $5,192 \times 10^{-19} \text{ eV} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) constante molaire des gaz

$T$  : (K) température absolue de diffusion,

$D_0$  : facteur de fréquence : il a les mêmes dimensions que  $D$ , et sa valeur est celle du coefficient de diffusion pour  $1/T = 0$ , c'est-à-dire pour une température infinie.

Le sens physique de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence est donné par l'étude proprement dite du mécanisme de la diffusion.

Pour notre étude nous avons choisi de prendre des valeurs de la littérature définies pour le Nickel et à des températures au voisinage de (1100 °C) **[40]** :

- $Q=240$  [kJ/mol].
- $D_0=6,2.10^{-4}$ [m<sup>2</sup>/s].
- $R=8,314 .10^{-3}$  [kJ/K.mol].
- $T=973$  et  $1273$  K

## II.6 Travaux antérieurs :

**R. Rolland, 2012 [6]** s'est consacré à l'étude de l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur à base de nickel. L'alliage formeur de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est à base de nickel. L'alliage est le (SY 625). L'originalité de cette étude repose sur l'utilisation d'un montage expérimental appelé « montage vapeur d'eau » qui permet de réaliser l'oxydation du (SY 625) à haute température (900-1100°C) en présence de vapeur d'eau (7,5 et 33% de vapeur d'eau) avec différents gaz vecteurs (oxygène, air, argon et azote) en conditions isotherme. Les résultats cinétiques obtenus sous air de l'oxydation en condition sèche ou humide, ne présentent pas de différences notables.

Les résultats de DRX montrent la formation des mêmes phases quelque-soit le gaz vecteur utilisé (en atmosphère sèche ou humide). A 900 et 1000°C, l'oxyde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est détecté ainsi que deux composés intermétalliques : ( $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ) et ( $\text{NbNi}_4$ ). En revanche à 1100°C, l'oxyde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) est toujours présent mais les composés intermétalliques sont oxydés pour donner un oxyde mixte ( $\text{CrNbO}_4$ ). L'oxydation du molybdène au-dessus de 1000°C conduit à la formation de ( $\text{MoO}_3$ ) qui est un oxyde volatil.

Les analyses morphologiques, ont montré la présence de couches de chromite plus plastiques avec une porosité répartie sur toute l'épaisseur de la couche pour les essais réalisés en présence de vapeur d'eau. Les couches d'oxyde sont alors plus adhérentes. Ceci a été confirmé par des essais d'oxydation en conditions cycliques, qui ont montré notamment à 1100°C, une meilleure tenue mécanique de la couche d'oxyde en présence de vapeur d'eau. Les tests d'oxydation en présence d'un marquage à l'or a aussi permis de mettre en évidence un mécanisme d'oxydation mixte pour les oxydations réalisées en atmosphères

riche en oxygène que l'on soit sous atmosphère sèche ou humide. En revanche, le marquage à l'or a montré la présence d'un mécanisme d'oxydation interne pour les atmosphères pauvres en oxygène, avec des couches d'oxydes présentant une adhérence parfaite. Le fait d'ajouter de la vapeur d'eau à ces atmosphères pauvres en oxygène, entraîne la réapparition d'un mécanisme de diffusion mixte.

**F. Delabrouille, 2004 [7]** présente un travail sur la caractérisation par microscopie électronique en transmission les fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu.

Afin d'étudier, l'influence du chrome sur la corrosion généralisée et sur la corrosion sous contrainte, des alliages modèles avec 7 teneurs en chrome ont été fabriqués, avec une composition chimique et une gamme de fabrication représentative des matériaux industriels. Les coulées fabriquées n'avaient pas la même microstructure. Des traitements thermomécaniques ont été effectués afin d'obtenir pour toutes les teneurs en chrome des microstructures équivalentes. Aucune précipitation n'a été observée sur les alliages à bas pourcentage de chrome (5% et 10% de chrome). De plus, l'influence de la teneur en carbone en solution et de la teneur en chrome a été mise en évidence sur les propriétés mécaniques en traction (limite d'élasticité, limite à la rupture) des alliages à l'état de réception.

La précipitation des carbures est en majeure partie intergranulaire. La plupart des joints sont couverts par des petits précipités et quelques joints par de grands précipités. Les précipités intergranulaires sont tous des précipités du type M<sub>23</sub>X<sub>6</sub>.

Les précipités de petites tailles sont probablement des borures de nickel entourés

par une coque de carbure de chrome. Les Précipités de grande taille sont riches en chrome et de type  $M_{23}C_6$ . La présence de précipités du type  $M_{23}C_6$  aux joints de grains laisse supposer que soit l'alliage est resté entre 500°C et 900°C pendant une durée assez importante au cours du dernier traitement thermique, soit la teneur en bore dans l'alliage est importante. La précipitation intragranulaire est constituée pour moitié d'inclusions d'oxyde de magnésium, pour un quart environ de sulfures de magnésium et de calcium et le reste de carbures de chrome de type  $M_7C_3$ .

Les essais de traction lente montrent que plus la teneur en chrome de l'alliage augmente, plus la sensibilité des alliages diminue, la sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) n'est pratiquement plus modifiée au-dessus de 25% de chrome. Pour toutes les teneurs en chrome, une précipitation intergranulaire diminue de façon importante la sensibilité à la (CSC) par rapport à une précipitation intragranulaire qui l'augmente en milieu primaire.

L'observation de la surface en MET d'une éprouvette de traction lente à 5% de Chrome montre qu'il ne se forme pas de couche protectrice riche en chrome à sa surface.

Les observations de la surface en MET et en MEB de l'éprouvette de traction lente à 15% de chrome indiquent que l'essai a été réalisé en milieu pollué par les silicates. Les couches d'oxydes présentes au niveau des fissures de CSC sur les éprouvettes de traction lente ne sont pas symétriques.

Pour toutes les teneurs en chrome, la morphologie des couches d'oxydes formées à la surface des éprouvettes et à l'intérieur des fissures ne sont pas les mêmes.

**T. Massoud, 2012 [15]** a étudié la nanostructure et les propriétés électroniques locales des films passifs formés sur le nickel pur et sur un acier inoxydable Fe-Cr-Ni. Son étude a été réalisée sur des monocristaux d'orientation bien définie afin de s'affranchir de l'influence des défauts de microstructure des substrats et de bien contrôler la surface. La nanostructure et les propriétés électroniques locales de films passifs formés sur Ni(111) et Fe-18Cr-13Ni(100) ont été étudiées :

- Par microscopie à effet tunnel sous potentiel électrochimique (EC-STM)
- Par spectroscopie à effet tunnel combinée à l'imagerie (STM/STS).

Les propriétés électroniques des sites granulaires et inter-granulaires de films passifs ultramines formés sur le nickel dans différentes conditions de pH et potentiel ont été différenciées par STM/STS pour la première fois. Elles montrent les variations locales en lacunes anioniques ou en lacunes cationiques aux joints de grains des différentes couches passives formées. Les mesures sur l'acier inoxydable mettent en évidence l'hétérogénéité locale en épaisseur de la couche superficielle ultramine d'oxyde natif. La croissance des grains d'oxyde/hydroxyde est générée par la passivation de la surface et localisée préférentiellement sur les bords de marches du substrat. L'étude à haute résolution montre la formation de zones cristallisées après 2-3 heures de passivation. L'étude par STM/STS du film natif et de films passifs formés à des temps de polarisation croissants montre la présence de deux types de sites ayant des propriétés électroniques différentes attribuées à la variation de la composition locale.

**S. Shi, et al., [16]** se sont intéressés à la mise au point d'un nouveau alliage en poudre à base de Fe (Fe-Cr-1) dépourvu de cobalt. Cette poudre contient aussi du C, Ni, Cr, B, Si, W, V, Mo, Mn, etc.

L'utilisation du laser à cavité permet d'établir sur la surface de l'acier une couche de protection du Fe-Cr-1). Ceci afin d'éviter le rayonnement actif à base du cobalt. L'étude révèle que la micro dureté de la couche de revêtement au laser correspond à celle de l'alliage à base de cobalt-Stellite 6.

Le XRD révèle que les phases primaires de  $\text{Fe}_2\text{SiV}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Si}_{2.2}\text{Mn}_6$  ainsi que divers carbures fins tels que  $\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{3.6}\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  existent aussi dans le revêtement.

Une analyse montre que ce type d'alliage présente quelques avantages de résistance à l'usure élevée, une bonne résistance à la corrosion et une tolérance à une haute température.

La capacité de la poudre d'alliage à base de fer (Fe-Cr-1) est proche de celle du Stellite 6, ce qui pourrait être le matériau candidat prometteur pour être utilisé en cordon de soudure pour les nouvelles générations de vannes des centrales nucléaires.

.

**V. B. Trindade, et al., 2008 [17]** ont modélisé numériquement le phénomène de corrosion à haute température. Cette simulation a été conçue pour la prédiction de la durée de vie des composants fonctionnant dans des conditions corrosives à haute température. Cette simulation informatique a été introduite et appliquée pour trois systèmes industriels concernés, à savoir :

- (i) l'oxydation du métal à base de fer à basse taux d'addition du chrome.
- (ii) la carburation des aciers austénitiques.

(iii) la nitruration et l'oxydation interne simultanée des superalliages à base de Ni.

Différentes classes de matériaux ont été exposées à des températures entre 550°C et 1000°C.

Pour prédire les processus de corrosion à hautes températures, les différences finies sont utilisées pour traiter la cinétique de diffusion d'une part et le concept de l'équilibre thermodynamique local d'autre part. A cet effet, un lien a été établi entre l'environnement numérique de 'MATLAB' et bibliothèque thermodynamique 'Che Mapp'. L'utilisation de cet nouvel outil, et, en prenant la microstructure du matériau en considération, a permis la prédiction de la cinétique des processus de nitruration, de carburation et d'oxydation. L'accord entre les observations expérimentales et les résultats de simulation a révélé le fort potentiel de la modélisation informatique pour une application à des processus de corrosion complexes.

**N. Vialas, 2004 [18]** a travaillé sur la détérioration par oxydation à haute température et inter diffusion de systèmes revêtement/superalliage à base de Nickel utilisés dans les aubes de turbine à gaz. L'amélioration des performances des turbines à gaz nécessite d'identifier et de comprendre les mécanismes de détérioration qui ont eu lieu durant leur utilisation. Les modèles de prévision de durée de vie sont des outils indispensables, pour les choix techniques et la définition des politiques de révision et de réparation des moteurs.

Trois superalliages ont été étudiés : CMSX-4, SCB et IN792. Ils sont revêtus par un aluminure modifié au platine (RT22 ou CN91) ou par un revêtement NiCoCrAlYTa.

Les cinétiques d'oxydation de ces systèmes, ont été déterminées par analyses thermogravimétriques entre 900°C et 1150°C. Des essais d'oxydation cyclique « long terme », de 15000h (cycles de 300h) à 900°C et 1050°C, ainsi que des essais d'oxydation cyclique « court terme » de 1800h (cycles de 1h) à 1050°C sous air synthétique et humide, ont été effectués.

Les essais « long terme » sont utilisés pour accélérer l'endommagement des systèmes et fournir des données pour la modélisation ; Ils ont mis en évidence l'effet de la nature du superalliage, sur la résistance des systèmes RT22 ou CN91/superalliage et le rôle majeur de l'inter diffusion sur leur détérioration. Le suivi des évolutions microstructurales et chimiques des systèmes revêtement/superalliage, a permis d'affiner les données à utiliser pour le modèle de prévision de durée de vie, basé sur la diffusion et l'oxydation. Ces investigations ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte, dans le modèle de diffusion, les transformations de phases, la présence de précipités qui peuvent agir comme une barrière de diffusion et le déplacement des interfaces. Enfin, le critère de fin de vie le plus pertinent a été déterminé, pour estimer la durée de vie des systèmes revêtement/superalliage étudiés.

**T. Horita, et al., 2008 [19]** présentent une étude sur la diffusion de l'oxygène dans les échelles d'interconnexions d'alliage Fe-Cr et couche de revêtement d'oxyde de piles à oxyde solide. Dans cette étude la diffusivité de l'oxygène a été examinée dans les couches d'oxyde formées sur la surface en alliage Fe-Cr et la couche de revêtement spinelle Mn-Co, dans le but était de préciser les phénomènes de diffusion de l'oxygène (ions oxyde) dans les couches d'oxyde sur les alliages Fe-Cr.

L'isotope stable d'oxygène ( $^{18}\text{O}_2$ ) a été adopté pour visualiser les profils de diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxyde et la couche de revêtement.

Les profils de diffusion de ( $^{18}\text{O}_2$ ) ont été examinés pour différentes épaisseurs de couches d'oxyde sur les alliages Fe-Cr.

Un coefficient de diffusion relativement rapide de ( $^{18}\text{O}_2$ ) a été observée (l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion sont  $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à 1073 K) dans la couche d'oxyde. Le revêtement de spinelle  $\text{Mn-Co}_2\text{O}_4$  a été examiné sur la surface de l'alliage Fe-Cr pour clarifier la diffusion de ( $^{18}\text{O}_2$ ) dans la couche de revêtement d'oxyde.

Les profils de diffusion de Deux gouttes de ( $^{18}\text{O}_2$ ) ont été observées dans la couche de revêtement de spinelle  $\text{Mn-Co}_2\text{O}_4$ ; la première était à la zone de surface et la seconde était  $\text{Mn-Co}_2\text{O}_4$  revêtement spinelle / interface d'alliage. Des coefficients de diffusion de ( $^{18}\text{O}_2$ ) relativement rapides ont été observés sur la surface Mn-Co spinelle (les diffusivités de coefficients de diffusion de ( $^{18}\text{O}_2$ ) étaient  $10^{-13}$ - $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à 1073 K).

Une diffusivité significativement rapide de ( $^{18}\text{O}_2$ ) a été observée dans le milieu de la couche de spinelle  $\text{Mn-Co}_2\text{O}_4$ . La deuxième baisse de la concentration en ( $^{18}\text{O}_2$ ) peut être liée à l'existence du Cr autour des  $\text{Mn-Co}_2\text{O}_4$  revêtement spinelle/ interfaces d'alliage.

Le taux de croissance de la couche d'oxyde a été contrôlé par l'existence du Cr dans la couche d'oxyde / alliage ou revêtement d'oxyde / interfaces d'alliage.

**P. LAGHOUTARIS, 2009 [20]** a présenté une investigation sur la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression.

Il a pu apporter un plus sur les mécanismes de la Corrosion Sous Contrainte de l'Alliage 600 (>72%Ni, 14%à17%Cr, 6%à10%Fe et <1% autre) en milieu primaire des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Pour sélectionner les modèles un choix s'impose sur l'expérimentation, pour cela des essais dans un milieu simulant le milieu primaire avec des marqueurs isotopiques (oxygène 18 et deutérium) ont été menés sur deux types d'éprouvettes.

Des éprouvettes à déformation imposée de type « U-bend » ont été utilisées dans un premier temps et des éprouvettes sous forme de plaquette ayant des microstructures contrôlées ont été utilisées dans un second temps.

Les caractérisations des fissures et des pénétrations d'oxyde intergranulaire par MEB, MET, SIMS, Nano-SIMS et des dosages d'hydrogène, ont permis une nouvelle analyse de la 'CSC' de l'Alliage 600 en milieu des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), concernant plus particulièrement les points suivants :

- ❖ la stabilité thermodynamique des phases,
- ❖ la répartition et la morphologie des oxydes observés dans les fissures,
- ❖ le rôle de l'hydrogène,
- ❖ la nature des carbures de chrome,
- ❖ le caractère continu/discontinu du mécanisme de fissuration.

A partir des résultats obtenus à l'aide du traçage isotopique de l'hydrogène et de l'oxygène couplé à l'utilisation de différentes techniques d'analyse complémentaires, un nouveau modèle de mécanisme de fissuration basé sur la formation d'oxyde de chrome aux joints de grains de l'alliage a été proposé.

Ce modèle permet de prendre en compte le rôle des paramètres liés au matériau (taux de défauts, déformation, type de joint de grain) et au milieu (teneur en hydrogène, température) qui influeraient sur les cinétiques de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde aux joints de grains de l'alliage et du chrome aux joints de grains de l'alliage.

**LECALLIER, 2011 [21]** a travaillé sur un superalliage à base de nickel obtenu par la métallurgie des poudres. Son objectif était la modernisation du moteur M88 de la SNECMA en utilisant de nouveaux matériaux dans le domaine de l'aéronautique notamment les disques de turbine à haute pression. L'étude était axée essentiellement sur les microstructures des nuances préparées.

**N. André et al, 2012 [22]** se sont intéressés à l'analyse des conséquences de l'oxydation à 950 °C, des alliages base Ni sur la composition de l'alliage, à proximité de l'interface alliage-oxyde. L'étude a été faite en comparant le modèle analytique de Wagner avec le modèle numérique de Feulvarch.

## **II.7 Conclusion :**

Les travaux cités ci-dessus se sont intéressés à :

- La corrosion à haute température (oxydation) des alliages à base de nickel.
- La caractérisation de la dégradation, l'inter diffusion et les propriétés électroniques locales des films passifs qui peuvent être formés.
- La mise au point de nouveau alliage.
- La Modélisation numérique du phénomène de corrosion à haute température.

Après avoir passé en revue les travaux cités ci-dessus, une certaine originalité existe dans notre étude, qui est la corrosion sèche de la poudre d'alliage nanométrique à base de nickel c'est à dire l'étude de son comportement à haute température avec une modélisation analytique et numérique de la cinétique d'oxydation.

# **Chapitre III**

## **Modélisation de la cinétique d'oxydation**

### III.1- INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les deux parties de la modélisation. La première sera consacrée à la modélisation analytique, la deuxième partie à la méthode numérique, basée sur les volumes finis.

### III.2. Modélisation Analytique :

#### III.2.1 Théorie de l'oxydation interne :

Considérons un alliage ternaire MBC où M est le métal de base, le premier élément d'addition est B, le deuxième élément d'addition est C;  $MO_n$ ,  $BO_{n1}$  et  $CO_{n2}$  leur oxyde respectifs.

Pour qu'il y ait une oxydation interne, les conditions suivantes doivent être réunies.

1. Les enthalpies de formation des oxydes doivent vérifier :

$$|\Delta G_{MO_n}| < |\Delta G_{BO_{n1}}| < |\Delta G_{CO_{n2}}|$$

2. Les tensions de dissociation des oxydes à la température d'oxydation doivent être telles que :

$$P(MO_n) > P_{O_2} > P(BO_{n1})$$

$$P(MO_n) > P_{O_2} > P(CO_{n2})$$

3. La vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'alliage doit être supérieure à celle de l'élément B, si non l'oxydation se fera en surface.

Avec :

- $\Delta G$  est enthalpie libre de formation des oxydes, avec  $\Delta G < 0$ .
- $P(\text{MO}_n)$ ,  $P(\text{BO}_{n1})$ ,  $P(\text{CO}_{n2})$  et  $P\text{O}_2$  représente les pressions de dissociation des oxydes et de l'oxygène à la température d'oxydation.

D'après la première condition, B et C s'oxydent en premier après un temps  $t$ .  
L'affinité de  $\text{MO}_n$  pour l'oxygène est inférieure à celle de  $\text{BO}_{n1}$  et  $\text{CO}_{n2}$ .

$\xi_1$  et  $\xi_2$  sont les positions du front d'oxydation respectives pour  $\text{CO}_{n2}$  et  $\text{BO}_{n1}$ ,  
telle que  $\xi_1 < \xi_2$ .

La vitesse de propagation du front d'oxydation est déterminée par la  
résolution des équations de la deuxième loi de FICK suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial a}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \end{array} \right. \quad (3.01)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial b}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} \end{array} \right. \quad (3.02)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \end{array} \right. \quad (3.03)$$

Avec :

**a (x, t)** : Concentration de l'oxygène

**b (x, t)** : Concentration du soluté B (chrome)

**c (x, t)** : Concentration du soluté C (fer )

**D<sub>0</sub>** : Coefficient de diffusion de l'oxygène

$D_1$  : Coefficient de diffusion de l'espèce B

$D_2$  : Coefficient de diffusion de l'espèce C

Pour mener à bien notre étude, une première simplification du problème, a été appliquée par certains auteurs, J.P Castin, M .Grosbras, M.Cahoreau [37], consiste à supposer que dans le voisinage des particules d'oxydes  $BO_{n1}$  et  $CO_{n2}$ , les concentrations respectives de l'oxygène, de B et de C prennent des valeurs constantes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $c_1$  reliées par les produits de solubilité qui sont en fonction de la température :

$$P_{s1} = (a_1)^{n1} b_1 \quad (3.04)$$

$$P_{s2} = (a_2)^{n2} c_1 \quad (3.05)$$

$n_1$  et  $n_2$  sont des coefficients stœchiométriques.

Nous supposons aussi que la progression des fronts d'oxydation  $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont des fonctions paraboliques du temps tel que :

$$B \longrightarrow (\xi_1)^2 = K.t \longrightarrow \xi_1 = K_1 \sqrt{t} \quad (3.06)$$

$$C \longrightarrow (\xi_2)^2 = K.t \longrightarrow \xi_2 = K_2 \sqrt{t} \quad (3.07)$$

$K_1$  et  $K_2$  : Constantes à déterminer pour caractériser la cinétique d'oxydation ( $m/s^{1/2}$ ).

- $t$  est le temps.
- $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont les fronts d'oxydation (m).

La forme des solutions des équations (3.01), (3.02) et (3.03) est donnée par :

---

$$F = \alpha_i + \beta_i \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_j t}} \right) \quad (3.08)$$

---

Où :

- F représente la solution (pour nos équations c'est a, b ou c).
- $\alpha_i$  et  $\beta_i$  ( $i=1\dots n$ ) sont des constantes à déterminer à partir des conditions initiales et aux limites.
  - $D_j$  est le coefficient de diffusion des espèces ;( $j=1\dots m$ ) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].
  - erf est la fonction d'erreur.

Avec :

$$\operatorname{erf}(\theta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\theta e^{-x^2} dx \quad (3.09)$$

$$\operatorname{erf}(-\theta) = -\operatorname{erf}(\theta) \quad (3.10)$$

$$\operatorname{erf}(-\theta) = -\operatorname{erf}(\theta) \quad (3.11)$$

### III.2.2.diffusion de l'oxygène dans la matrice MBC (Métal de base et éléments d'addition B et C).

#### III.2.2.1.Croissance de l'oxyde à l'interface $OX_1$ /MBC par la diffusion des anions $O^{2-}$

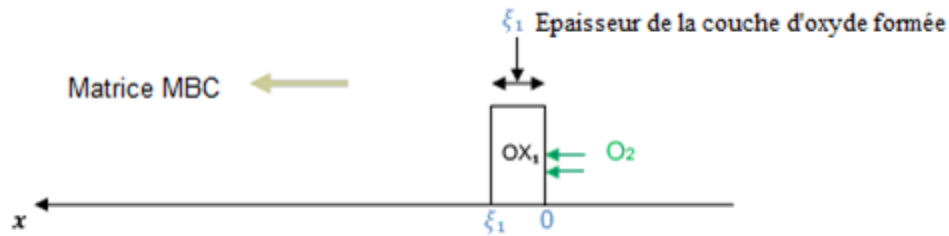


**Figure III.1 – Croissance de la couche d'oxyde à l'interface  $OX_1$ /MBC.**

La solution de l'équation (3.1) pour  $0 \leq x \leq \xi_1$  est de la forme :

---


$$a(x,t) = \alpha_1 + \beta_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.12)$$


---

Les conditions initiales et aux limites appliquées à la forme de la solution de l'équation différentielle (3.12) comme c'est indiqué dans la figure ci-dessus donnent :

$$a(x,t) = a_0 \quad \text{Quand} \quad x = 0$$

$$a(x,t) = a_1 \quad \text{Quand} \quad x = \xi_1 = K_1 \sqrt{t}$$

$$a(0,t) = \alpha_1 + \beta_1 \operatorname{erf}(0) = a_0$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0 \quad \text{D'où} : \alpha_1 = a_0$$

$$a_1 = a(\xi_1, t) = \alpha_1 + \beta_1 \operatorname{erf}\left(\frac{\xi_1}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.13)$$

$$a_1 = \alpha_1 + \beta_1 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1 \sqrt{t}}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.14)$$

$$a_1 = \alpha_1 + \beta_1 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) \quad (3.15)$$

$$\Rightarrow \beta_1 = \frac{a_1 - a_0}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \quad (3.16)$$

Enfin :

$$a(x, t) = a_0 + \frac{a_1 - a_0}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.17)$$

$$a(x, t) = a_0 - (a_0 - a_1) \left[ \frac{\operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right] \quad (3.18)$$

L'équation (3.18) nous donne les valeurs de la concentration de l'oxygène pour  $0 \leq x \leq \xi_1$ .

### III.2.2.2. Croissance de l'oxyde à l'interface $\text{OX}_2/\text{MBC}$ par la diffusion des anions $\text{O}^{2-}$

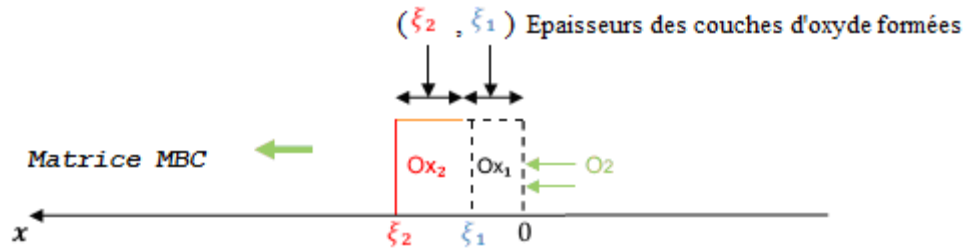


**Figure III.2 - Croissance de la couche d'oxyde à l'interface  $\text{OX}_2/\text{MBC}$ .**

La solution de l'équation (3.1) pour  $\xi_1 \leq x \leq \xi_2$  est de la forme :

---


$$a(x, t) = \alpha_2 + \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.19)$$


---

Les conditions initiales et aux limites comme c'est indiqué dans la figure ci-dessus donnent :

$$a(x, t) = a_1 \quad \text{Quand } x = \xi_1 = K_1 \sqrt{t}$$

$$a(x, t) = a_2 \quad \text{Quand } x = \xi_2 = K_2 \sqrt{t}$$

$$a_1 = a(\xi_1, t) = \alpha_2 + \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{\xi_1}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.20)$$

$$a_1 = \alpha_2 + \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1 \sqrt{t}}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.21)$$

$$a_1 = \alpha_2 + \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) \quad (3.22)$$

$$a_2 = a(\xi_2, t) = \alpha_2 + \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) \quad (3.23)$$

$$\alpha_2 = a_1 - \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) \quad (3.24)$$

$$a_2 = a_1 - \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) + \beta_2 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) \quad (3.25)$$

$$a_1 - a_2 = \beta_2 \left( \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) \right) \quad (3.26)$$

$$\Rightarrow \beta_2 = \frac{a_1 - a_2}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \quad (3.27)$$

En remplaçant (3.27) dans (3.24) on obtient:

$$\alpha_2 = a_1 - \frac{a_1 - a_2}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) \quad (3.28)$$

$$\alpha_2 = a_1 - (a_1 - a_2) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \quad (3.29)$$

D'où :

$$\begin{aligned} a(x, t) = a_1 - (a_1 - a_2) & \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \\ & + \frac{a_1 - a_2}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0}t}\right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$a(x, t) = a_1 - \frac{a_1 - a_2}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \right] \quad (3.31)$$

$$a(x, t) = a_1 - (a_1 - a_2) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \quad (3.32)$$

$$a(x, t) = a_1 - (a_1 - a_2) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \quad (3.33)$$

L'équation (3.33) nous donne les valeurs de la concentration de l'oxygène pour  $\xi_1 \leq x \leq \xi_2$ .

### III.2.2.3. Croissance de l'oxyde dans la matrice MBC :

La solution de l'équation (3.1) pour  $x \geq \xi_2$  est de la forme :

---


$$a(x, t) = \alpha_3 + \beta_3 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.34)$$


---

Les conditions initiales et aux limites sont :

$$a(x, t) = a_2 \quad \text{Quand } x = \xi_2 = K_2 \sqrt{t}$$

$$a(x, t) = 0 \quad \text{Quand } x \rightarrow \infty$$

$$a_2 = a(\xi_2, t) = \alpha_3 + \beta_3 \operatorname{erf}\left(\frac{\xi_2}{2\sqrt{D_0 t}}\right) = \alpha_3 + \beta_3 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2 \sqrt{t}}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.35)$$

$$a_2 = \alpha_3 + \beta_3 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) \quad (3.36)$$

$$a(x, t) = \alpha_3 + \beta_3 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) = 0 \quad (3.37)$$

**avec**

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \rightarrow 1 \quad \text{Quand } x \rightarrow \infty$$

D'où :

$$\alpha_3 + \beta_3 = 0 \Rightarrow \alpha_3 = -\beta_3 \quad (3.38)$$

$$-\beta_3 + \beta_3 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) = a_2 \quad (3.39)$$

$$\beta_3 = \frac{a_2}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - 1} \quad \text{Et} \quad \alpha_3 = \frac{a_2}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \quad (3.40)$$

Donc :

$$a(x, t) = \frac{a_2}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} + \frac{a_2}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - 1} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3.41)$$

$$a(x, t) = a_2 \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \quad (3.42)$$

L'équation (3.42) nous donne les valeurs de la concentration de l'oxygène pour  $\xi_2 \leq x$

### III.2.3. Croissance de la couche d'oxyde de l'élément B par la diffusion des cations $B^{n+}$ :

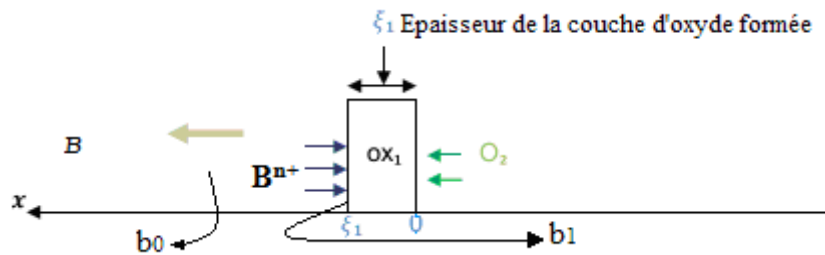


**Figure III.3 - Croissance de la couche d'oxyde à la surface  $OX_1/MBC$ .**

La solution de l'équation (3.2) est de la forme :

---


$$b(x, t) = \alpha_4 + \beta_4 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \quad (3.43)$$


---

Conditions initiales et aux limites :

$$b(x, t) = b_0 x > \xi_1 \text{ donc } x \rightarrow \infty$$

$$b(x, t) = b_1 x = \xi_1 = K_1 \sqrt{t}$$

$$b_1 = b(\xi_1, t) = \alpha_4 + \beta_4 \operatorname{erf}\left(\frac{\xi_1}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \quad (3.44)$$

$$b_1 = \alpha_4 + \beta_4 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1 \sqrt{t}}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \quad (3.45)$$

$$b_1 = \alpha_4 + \beta_4 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right) \quad (3.46)$$

$$b_0 = \alpha_4 + \beta_4 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \quad \text{pour } x \rightarrow \infty \quad (3.47)$$

$$\alpha_4 + \beta_4 = b_0 \Rightarrow \alpha_4 = b_0 - \beta_4 \quad (3.48)$$

*avec*

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) = 1 \quad \text{quand } x \rightarrow \infty$$

D'où :

$$b_1 = b_0 - \beta_4 + \beta_4 \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right) \quad (3.49)$$

$$b_0 - b_1 = \beta_4 \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)\right) \quad (3.50)$$

$$\beta_4 = \frac{b_0 - b_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \quad (3.51)$$

$$\alpha_4 = b_0 - \frac{b_0 - b_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \quad (3.52)$$

Donc :

$$b(x, t) = b_0 - \frac{b_0 - b_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} + \frac{b_0 - b_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1}t}\right) \quad (3.53)$$

$$b(x, t) = b_0 - \frac{b_0 - b_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1}t}\right) \right] \quad (3.54)$$

$$b(x, t) = b_0 - (b_0 - b_1) \left[ \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1}t}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \right] \quad (3.55)$$

Enfin nous avons la solution de b qui est la concentration du premier élément d'addition donné par l'équation suivante :

---


$$b(x, t) = b_0 - (b_0 - b_1) \left[ \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1}t}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \right] \quad (3.56)$$


---

### III.2.4. Croissance de la couche d'oxyde de l'élément C par la diffusion des cations $C^{n+}$

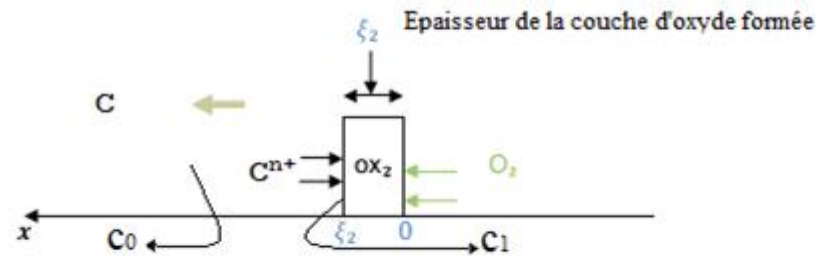


Figure III.4 - Croissance de la couche d'oxyde à l'interface  $OX_2/MBC$ .

La solution de l'équation (3.3) est de la forme :

$$c(x,t) = \alpha_5 + \beta_5 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2t}}\right) \quad (3.57)$$

Conditions initiales et aux limites :

$$c(x,t) = c_0 \quad \text{Quand } x > \xi_2 \text{ donc } x \rightarrow \infty$$

$$c(x,t) = c_1 \quad \text{Quand } x = \xi_2 = K_2\sqrt{t}$$

$$c_1 = c(\xi_2, t) = \alpha_5 + \beta_5 \operatorname{erf}\left(\frac{\xi_2}{2\sqrt{D_2t}}\right) \quad (3.58)$$

$$c_1 = \alpha_5 + \beta_5 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2\sqrt{t}}{2\sqrt{D_2t}}\right) \quad (3.59)$$

$$c_1 = \alpha_5 + \beta_5 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right) \quad (3.60)$$

$$c_0 = \alpha_5 + \beta_5 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2t}}\right) \quad \text{pour } x \rightarrow \infty \quad (3.61)$$

$$\alpha_5 + \beta_5 = c_0 \Rightarrow \alpha_5 = c_0 - \beta_5$$

*avec*

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) = 1 \quad \text{Quand } x \rightarrow \infty$$

$$c_1 = c_0 - \beta_5 + \beta_5 \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right) \quad (3.63)$$

$$c_0 - c_1 = \beta_5 \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)\right) \quad (3.64)$$

$$\beta_5 = \frac{c_0 - c_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)} \quad (3.65)$$

$$\alpha_1 = c_0 - \frac{c_0 - c_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)} \quad (3.66)$$

Donc :

$$c(x, t) = c_0 - \frac{c_0 - c_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)} + \frac{c_0 - c_1}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) \quad (3.67)$$

$$c(x, t) = c_0 - (c_0 - c_1) \left[ \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)} \right] \quad (3.68)$$

Enfin nous avons la solution de c qui est la concentration du deuxième élément d'addition donné par l'équation suivante :

---


$$c(x, t) = c_0 - (c_0 - c_1) \left[ \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)} \right] \quad (3.69)$$


---

### III.2.5. Constantes cinétiques d'oxydation :

Pour déterminer  $K_1$  et  $K_2$ , il suffit d'écrire que la quantité d'oxygène consommée aux fronts d'oxydation est égale à  $n_1$ ,  $n_2$  (Les stœchiométries des oxydes formées) multiplier par la quantité d'atomes de B et C arrivant à  $\xi_1$  et  $\xi_2$  respectif; c'est-à-dire :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_0 \left( \frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} - \frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_1 - \varepsilon} \right) = n_1 D_1 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\partial b}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} \quad (3.70)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_0 \left( \frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_2 + \varepsilon} - \frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_2 - \varepsilon} \right) = n_2 D_2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{\xi_2 + \varepsilon} \quad (3.71)$$

à partir de l'équation (3.70) on a:

$$\frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( a_1 - (a_1 - a_2) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) \quad (3.72)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( a_1 + \frac{(a_1 - a_2) \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} - \frac{(a_1 - a_2) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) \quad (3.73)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} = - \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \frac{1}{\sqrt{\pi D_0 t}} \operatorname{EXP} \left( \frac{-(\xi_1 + \varepsilon)^2}{4 D_0 t} \right) \quad (3.74)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_1 - \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( a_0 - \frac{(a_0 - a_1)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \right) \quad (3.75)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_1 - \varepsilon} = - \frac{(a_0 - a_1)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \frac{1}{\sqrt{\pi D_0 t}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-(\xi_1 - \varepsilon)^2}{4D_0 t}\right) \quad (3.76)$$

$$\frac{\partial b}{\partial x}|_{\xi_1 + \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( b_0 - \frac{(b_0 - b_1)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \right) \quad (3.77)$$

$$\frac{\partial b}{\partial x}|_{\xi_1 + \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( b_0 - \frac{(b_0 - b_1)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} + \frac{(b_0 - b_1)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \right) \quad (3.78)$$

$$\frac{\partial b}{\partial x}|_{\xi_1 + \varepsilon} = \frac{(b_0 - b_1)}{\operatorname{erfc}\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}} \frac{1}{\sqrt{\pi D_1 t}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-(\xi_1 + \varepsilon)^2}{4D_1 t}\right) \quad (3.79)$$

à partir des équations (3.74), (3.76) et (3.79) on obtient :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_0 \left( \frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_1 + \varepsilon} - \frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_1 - \varepsilon} \right) = \frac{D_0}{\sqrt{\pi D_0 t}} \left( \frac{(a_0 - a_1)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} - \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) \operatorname{EXP}\left(\frac{-\xi_1^2}{4D_0 t}\right) \quad (3.80)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_0 \left( \frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} - \frac{\partial a}{\partial x} \Big|_{\xi_1 - \varepsilon} \right) = \frac{D_0}{\sqrt{\pi D_0 t}} \left( \frac{(a_0 - a_1)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} - \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) \operatorname{EXP}\left(\frac{-K_1^2}{4D_0}\right) \quad (3.81)$$

$$n_1 D_1 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\partial b}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} = n_1 \frac{D_1}{\sqrt{\pi D_1 t}} \frac{(b_0 - b_1)}{\operatorname{erfc}\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-\xi_1^2}{4D_1 t}\right) \quad (3.82)$$

$$n_1 D_1 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\partial b}{\partial x} \Big|_{\xi_1 + \varepsilon} = n_1 \frac{D_1}{\sqrt{\pi D_1 t}} \frac{(b_0 - b_1)}{\operatorname{erfc}\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-K_1^2}{4D_1}\right) \quad (3.83)$$

Les équations (3.70), (3.81) et (3.83) donnent:

$$\sqrt{D_0} \left( \frac{(a_0 - a_1)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} - \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) = n_1 \sqrt{D_1} \frac{(b_0 - b_1)}{\operatorname{erfc}\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}}} \frac{\operatorname{EXP}\left(\frac{-K_1^2}{4D_1}\right)}{\operatorname{EXP}\left(\frac{-K_1^2}{4D_0}\right)} \quad (3.84)$$

$$\frac{(a_0 - a_1)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} - \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} = n_1 (b_0 - b_1) \frac{\operatorname{EXP}\left(\frac{-K_1^2}{4D_1}\right)}{\frac{\sqrt{D_0}}{\sqrt{D_1}} \operatorname{erfc}\frac{K_1}{2\sqrt{D_1}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-K_1^2}{4D_0}\right)} \quad (3.85)$$

à partir de l'équation (3.71):

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( a_2 \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) \quad (3.86)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{a_2}{\operatorname{erfc}\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}} \left( 1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \right) \quad (3.87)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} = - \frac{a_2}{\operatorname{erfc}\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}} \frac{1}{\sqrt{\pi D_0 t}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-(\xi_2 + \varepsilon)^2}{4D_0 t}\right) \quad (3.88)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2-\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( a_1 - (a_1 - a_2) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) \quad (3.89)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2-\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( a_1 + \frac{(a_1 - a_2) \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} - \frac{(a_1 - a_2) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \right) \quad (3.90)$$

$$\frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2-\varepsilon} = - \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}\right)} \frac{1}{\sqrt{\pi D_0 t}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-(\xi_2 + \varepsilon)^2}{4D_0 t}\right) \quad (3.91)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( c_0 - (c_0 - c_1) \left[ \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}\right)} \right] \right) \quad (3.92)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial x} \left( c_0 - \frac{c_0 - c_1}{\operatorname{erfc}\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}} \left( 1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right) \quad (3.93)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} = \frac{c_0 - c_1}{\operatorname{erfc}\frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}} \frac{1}{\sqrt{\pi D_2 t}} \operatorname{EXP}\left(\frac{-(\xi_2 + \varepsilon)^2}{4D_2 t}\right) \quad (3.94)$$

à partir des équations (3.88), (3.91) et (3.94) on obtient :

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_0 \left( \frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} - \frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2-\varepsilon} \right) = \\ \frac{D_0}{\sqrt{\pi D_0 t}} \left( \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}} - \operatorname{erf}\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}} - \frac{a_2}{\operatorname{erfc}\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}} \right) \operatorname{EXP}\left(\frac{-\xi_2^2}{4D_0 t}\right) \end{aligned} \quad (3.95)$$

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_0 \left( \frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2+\varepsilon} - \frac{\partial a}{\partial x}|_{\xi_2-\varepsilon} \right) = \\ \frac{D_0}{\sqrt{\pi D_0 t}} \left( \frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf}\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}} - \operatorname{erf}\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}} - \frac{a_2}{\operatorname{erfc}\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}} \right) \operatorname{EXP}\left(\frac{-K_1^2}{4D_0}\right) \end{aligned} \quad (3.96)$$

$$n_2 D_2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\partial c}{\partial x} \big|_{\xi_2 + \varepsilon} = n_2 \frac{D_2}{\sqrt{\pi D_2 t}} \frac{(c_0 - c_1)}{\operatorname{erfc} \frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}} \operatorname{EXP} \left( \frac{-\xi_2^2}{4D_2 t} \right) \quad (3.97)$$

$$n_2 D_2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\partial c}{\partial x} \big|_{\xi_2 + \varepsilon} = n_2 \frac{D_2}{\sqrt{\pi D_2 t}} \frac{(c_0 - c_1)}{\operatorname{erfc} \frac{K_2}{2\sqrt{D_2}}} \operatorname{EXP} \left( \frac{-K_2^2}{4D_2 t} \right) \quad (3.98)$$

(3.65), (3.86) et (3.88) donnent:

---


$$\frac{(a_1 - a_2)}{\operatorname{erf} \frac{K_2}{2\sqrt{D_0}} - \operatorname{erf} \frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}} - \frac{a_2}{\operatorname{erfc} \frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}} = n_2 (c_0 - c_1) \frac{\operatorname{EXP} \left( \frac{-K_2^2}{4D_2} \right)}{\sqrt{\frac{D_0}{D_2}} \operatorname{erfc} \frac{K_2}{2\sqrt{D_2}} \operatorname{EXP} \left( \frac{-K_1^2}{4D_0} \right)} \quad (3.99)$$


---

Dans la pratique on a :

$\frac{D_0}{D_1}$  et  $\frac{D_0}{D_2}$  sont grands, de l'ordre de  $10^3$ .

$\frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}$  et  $\frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}$  sont petits de l'ordre de  $10^{-2}$ .

Donc :  $\frac{-K_1^2}{4D_0}$  et  $\frac{-K_2^2}{4D_0}$  sont de l'ordre de  $10^{-4}$  alors  $\operatorname{EXP} \left( \frac{K_1^2}{4D_0} \right) = \operatorname{EXP} \left( \frac{K_2^2}{4D_0} \right) \approx 1$ .

Dans ces conditions on peut utiliser les approximations suivantes :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \text{ pour } x \ll 1 \quad (3.100)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \text{ pour } x \ll 1 \quad (3.101)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi x}} \operatorname{EXP}(-x^2) \text{ pour } x \geq 2 \quad (3.102)$$

En utilisant les approximations des équations (3.100), (3.101) et (3.102) on obtient :

- Pour l'équation (3.85) :

$$\frac{(a_0 - a_1)}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}} - \frac{(a_1 - a_2)}{\frac{2}{2\sqrt{\pi D_0}} (K_2 - K_1)} = n_1(b_0 - b_1) \frac{\frac{EXP\left(\frac{-K_1^2}{4D_1}\right)}{\frac{\sqrt{D_0}}{\sqrt{D_1}} \frac{2\sqrt{D_1}}{\sqrt{\pi K_1}} EXP\left(\frac{-K_1^2}{4D_1}\right) EXP\left(\frac{K_1^2}{4D_0}\right)}}{\quad} \quad (3.103)$$

$$\frac{(a_0 - a_1)}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_1}{2\sqrt{D_0}}} - \frac{(a_1 - a_2)}{\frac{2}{2\sqrt{\pi D_0}} (K_2 - K_1)} = n_1(b_0 - b_1) \frac{\sqrt{\pi} K_1}{2\sqrt{D_0}} \quad (3.104)$$

$$\frac{a_0 - a_1}{K_1} - \frac{a_1 - a_2}{K_2 - K_1} = \frac{n_1(b_0 - b_1)}{2D_0} K_1 \quad (3.105)$$

- Pour l'équation (3.99) :

$$\frac{(a_1 - a_2)}{\frac{2}{2\sqrt{\pi D_0}} (K_2 - K_1)} - \frac{a_2}{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_2}{2\sqrt{D_0}}} = n_2(c_0 - c_1) \frac{\frac{EXP\left(\frac{K_2^2}{4D_1}\right)}{\frac{\sqrt{D_0}}{\sqrt{D_2}} \frac{2\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi K_2}} EXP\left(\frac{-K_2^2}{4D_2}\right) EXP\left(\frac{K_2^2}{4D_2}\right)}}{\quad} \quad (3.106)$$

$$\sqrt{\pi D_0} \left( \frac{a_1 - a_2}{K_2 - K_1} - \frac{a_2}{\sqrt{\pi D_0} - K_2} \right) = n_2(c_0 - c_1) \frac{\sqrt{\pi} K_2}{2\sqrt{D_0}} \quad (3.107)$$

$$\frac{a_1 - a_2}{K_2 - K_1} - \frac{a_2}{\sqrt{\pi D_0 K_2}} = \frac{n_2(c_0 - c_1)}{2D_0} K_2 \quad (3.108)$$

Dans le cas où  $a_2 = 0$  les équations (3.105) et (3.108) deviennent :

$$\frac{a_0 - a_1}{K_1} - \frac{a_1}{K_2 - K_1} = \frac{n_1(b_0 - b_1)}{2D_0} K_1 \quad (3.109)$$

$$\frac{a_1}{K_2 - K_1} = \frac{n_2(c_0 - c_1)}{2D_0} K_2 \quad (3.110)$$

Dans l'équation (3.110) on a :

$$\frac{2D_0 a_1}{n_2(c_0 - c_1)} = (K_2 - K_1) K_2 \Rightarrow (K_2 - K_1) = \frac{2D_0 a_1}{n_2(c_0 - c_1)} \frac{1}{K_2} \quad (3.111)$$

En remplaçant cette valeur dans l'équation (3.109) on aura :

$$\frac{a_0 - a_1}{K_1} - \frac{a_1 n_2(c_0 - c_1) K_2}{2D_0 a_1} = \frac{n_1(b_0 - b_1)}{2D_0} K_1 \quad (3.112)$$

$$\frac{a_0 - a_1}{K_1} - \frac{n_2(c_0 - c_1) K_2}{2D_0} = \frac{n_1(b_0 - b_1)}{2D_0} K_1 \quad (3.113)$$

Dans le cas où  $K_2$  diffère peu de  $K_1$ , on remplace  $K_2$  par  $K_1$  et on aura :

$$\frac{a_0 - a_1}{K_1} = \frac{n_1(b_0 - b_1) + n_2(c_0 - c_1)}{2D_0} K_1 \quad (3.114)$$

$$K_1^2 = \frac{2D_0(a_0 - a_1)}{n_1(b_0 - b_1) + n_2(c_0 - c_1)} \quad (3.115)$$

D'où

$$K_1 = K_2 = \sqrt{\frac{2D_0(a_0 - a_1)}{n_1(b_0 - b_1) + n_2(c_0 - c_1)}} \quad (3.116)$$

### III.2.6. Présentation en MATLAB :

Afin de mieux représenter cette modélisation, nous allons utiliser MATLAB pour le calcul, ainsi que pour la présentation graphique des constantes cinétiques et des fronts d'oxydations.

En faisant sortir  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$  en facteurs nous obtiendrons les rapports de concentration respectifs de l'oxygène, du fer et du chrome tel que :

---

$$\alpha = \frac{a_1}{a_0} : \text{Rapport de concentration en oxygène.} \quad (3.117)$$

$$\beta = \frac{b_1}{b_0} : \text{Rapport de concentration en chrome.} \quad (3.118)$$

$$\gamma = \frac{c_1}{c_0} : \text{Rapport de concentration en fer.} \quad (3.119)$$

---

Donc l'équation (3.116) devient :

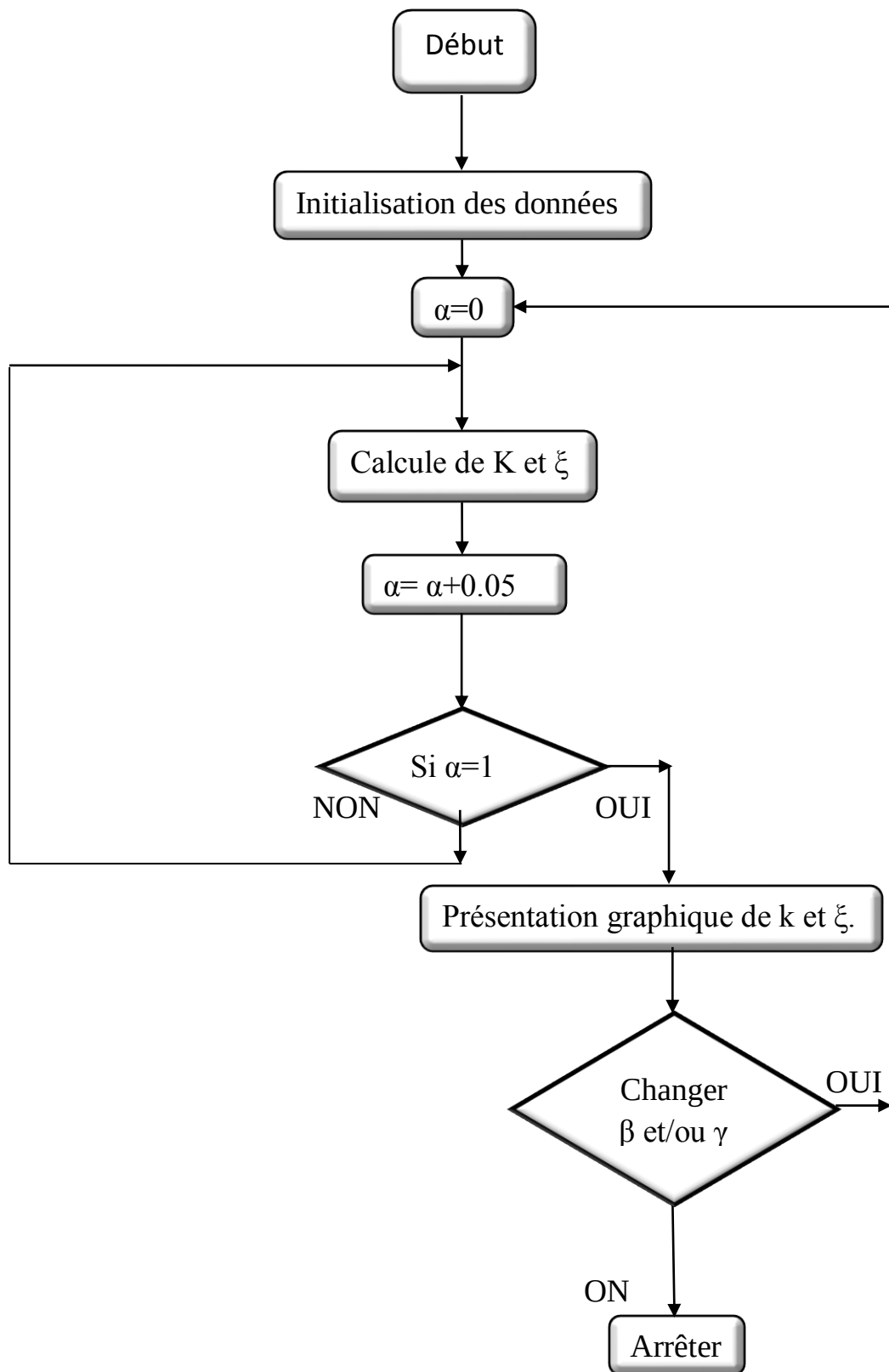
---

$$K_1 = K_2 = \sqrt{\frac{2D_0 a_0 (1-\alpha)}{n_1 b_0 (1-\beta) + n_2 c_0 (1-\gamma)}} \quad (3.120)$$

---

Les résultats seront présentés dans le chapitre V.

**III.2.6.1 Organigramme des calculs des constantes cinétiques d'oxydation et les fronts d'oxydation :**



### III.3. Modélisation numérique:

Dans cette partie nous avons élaboré un programme de calcul en langage fortran pour estimer la constante cinétique et le front d'oxydation. Pour ce faire, et, afin de se rapprocher le plus du résultat pratique nous avons choisi de travailler en coordonnées cylindriques.

#### III.3.1. Modèle et Géométrie du problème:

L'étude numérique basée sur les volumes finis consiste à la distribution de concentration de l'oxygène en régime instationnaire sans terme source, dans un milieu poreux sous forme de cylindre, de rayon  $r$ .

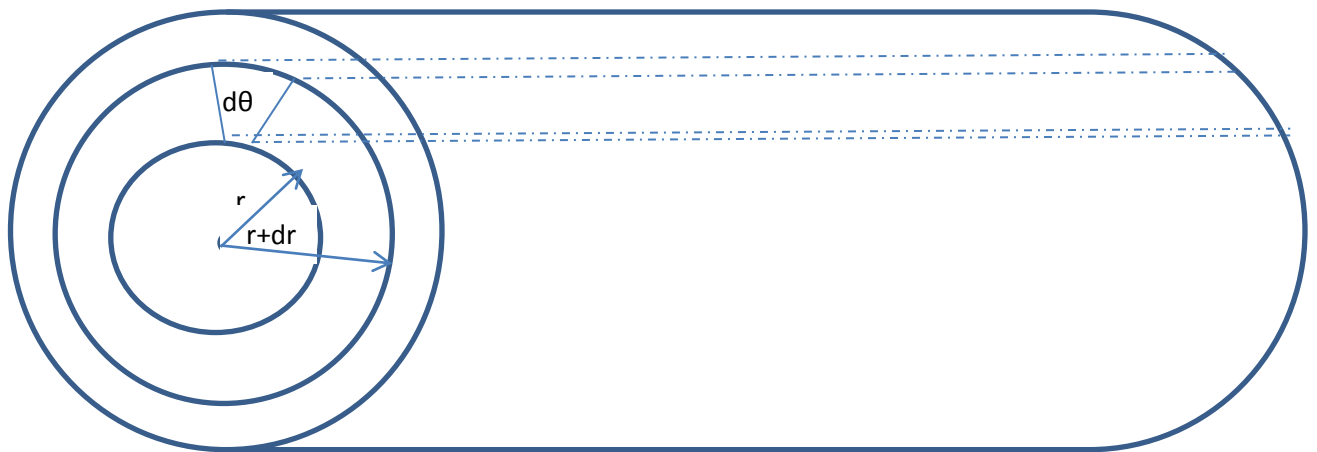


**Figure III.5 – Représentation de la géométrie du problème et volume de contrôle.**

### III.3.2.Hypothèses simplificatrices:

Les hypothèses simplificatrices adoptées pour notre étude sont :

- ❖ Le matériau est isotrope.
- ❖ La diffusion est bidimensionnelle en coordonnées cylindriques ( $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ ).
- ❖ Le régime est transitoire.
- ❖ La porosité (densité) est égal à un.

### III.3.3. Modes considérés :

L'équation générale de transfert de masse en coordonnées polaire en régime transitoire est :

---

$$\frac{\rho \partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) \quad (3.121)$$

---

On intègre l'équation sur le volume de contrôle (figure III.5):

---

$$\delta V = [(r + \delta r)^2 - r^2] \delta \theta = \frac{1}{2} \delta r^2 \delta \theta + r \delta r \delta \theta \quad (3.122)$$

---

En introduisant dans le programme un coefficient  $f$ , on va pouvoir changer le schéma du comportement de la température dans le temps ( $f=0$  ; schéma explicite,  $f=1$  schéma implicite et  $f=0.5$  schéma de Crank Nicolson).

Après intégration dans le temps et dans l'espace on obtient la forme générale de l'équation.

---


$$a_p C_p = a_w [f C_w + (1-f) C_w^o] + a_e [f C_e + (1-f) C_e^o] + a_s [f C_s + (1-f) C_s^o] + a_n [f C_n + (1-f) C_n^o] + a_p^o C_p^o + b \quad (3.123)$$


---

les coefficients sont :

$$a_E = \frac{D_e \Delta r}{r_e (\delta \theta)_e} \quad (3.124.a)$$

$$a_W = \frac{D_W \Delta r}{r_W (\delta \theta)_W} \quad (3.124.b)$$

$$a_N = \frac{D_N \Delta r}{r_N (\delta \theta)_N} \quad (3.124.c)$$

$$a_S = \frac{D_S \Delta r}{r_S (\delta \theta)_S} \quad (3.124.d)$$

$$a_p^o = \frac{\rho \Delta V}{\Delta t} \quad (3.124.e)$$

$$a_p = a_p^o + f a_E + f a_W + f a_N + f a_S \quad (3.124.f)$$

$$a_p^o = a_p^o - (1-f) a_E - (1-f) a_W - (1-f) a_N - (1-f) a_S \quad (3.124.g)$$

$$b = 0 \quad (3.124.h)$$

### III.3.4. Maillage :

Après plusieurs étapes de calcul, nous avons constaté que la variation de données se situe à la surface du cylindre. Pour cela, nous avons opté pour un maillage non uniforme et plus fin à la surface comme il est présenté ci-dessous.

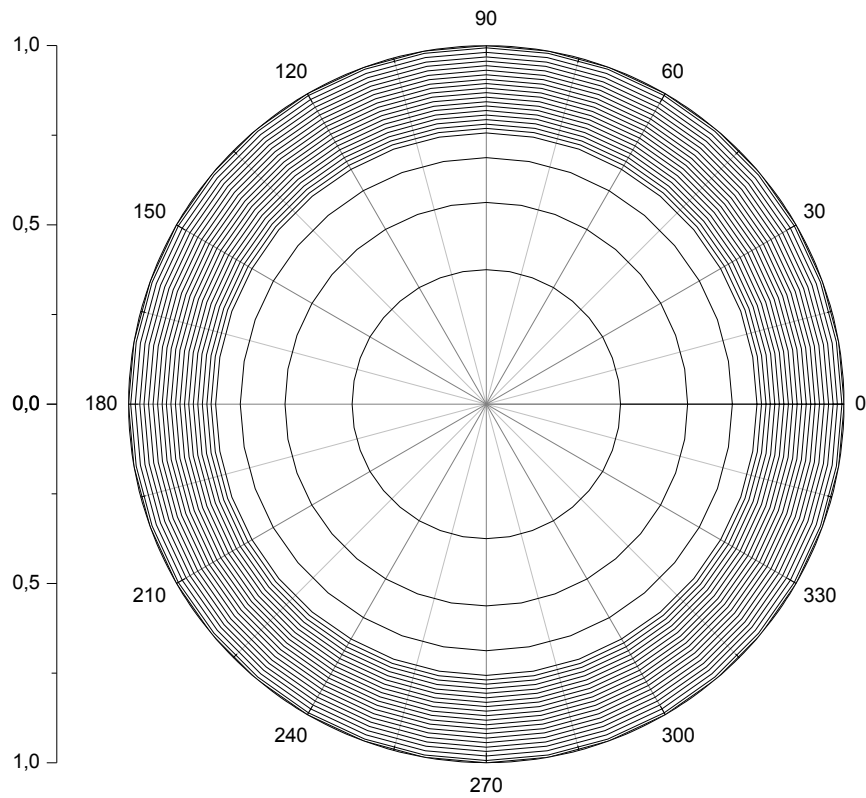
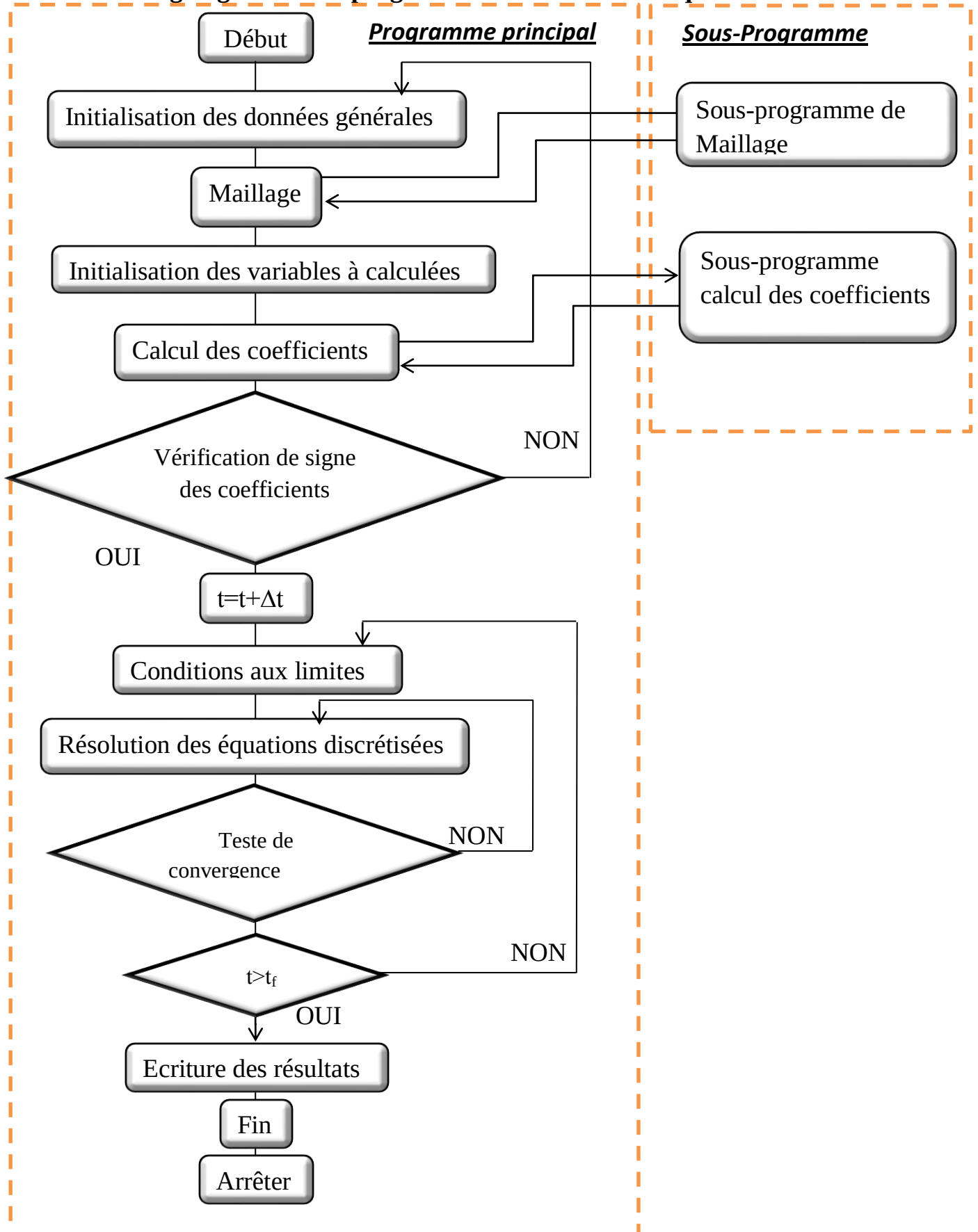


**Figure III.6 : Présentation du maillage**

### III.3.5. Organigramme du programme de calcul Numérique:



# **Chapitre IV**

## **Techniques expérimentales**

## IV.1 : Etude de l'alliage

### IV.1.1 Présentation de l'alliage :

L'alliage considéré est une poudre commercialisée sous le nom de 'MB40', c'est un alliage à base de nickel sous forme de poudre.

La microanalyse effectuée sur notre poudre nous a permis de déduire sa composition chimique présentée par le tableau ci-dessous :

**Tableau IV-1 : Composition chimique de la poudre brute**

| <i><b>Elément</b></i> | <i><b>Ni</b></i> | <i><b>Cr</b></i> | <i><b>Mn</b></i> | <i><b>Si</b></i> | <i><b>Fe</b></i> |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <i><b>Wt%</b></i>     | 79.05            | 9.25             | 4.61             | 4.09             | 3.00             |
| <i><b>At%</b></i>     | 74.19            | 9.84             | 4.94             | 8.06             | 2.97             |

Les images obtenues par l'observation de notre poudre à l'état brute, à l'aide du microscope électronique à balayage, nous ont permis de connaître la morphologie de notre poudre et de déterminer sa répartition granulométrique, celle-ci est composée essentiellement de sphères à des grandeurs différentes qui varient entre l'échelle microscopique et l'échelle nanométrique.

Notre poudre est un nanomatériau poreux à base du Nickel.

### IV.1.2 Traitement des échantillons :

#### IV.1.2.1 Etat de l'alliage en poudre :

Nous effectuons dans un premier temps des expériences d'analyse thermogravimétrique, et, d'analyse thermo différentielle (ATG/ATD) sur les

échantillons sous forme de poudre. Ensuite une mise en forme est nécessaire afin de bien observer l'oxydation.

#### **IV.1.2.2 Mise en forme de la poudre :**

##### **IV.1.2.2.1 Technique de compactage :**

###### **❖ Frittage :**

Le frittage est une opération qui permet, par diffusion atomique à chaud d'établir des ponts de matières entre les grains et ensuite de réduire la porosité. La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie de surface des particules. Le challenge est le maintien d'une structure nanométrique durant le frittage.

###### **❖ Compactage :**

Il faut noter qu'il est difficile de compacter une poudre fine avec une pression appliquée qui peut atteindre les 200MPa, pression pour laquelle on peut prétendre avoir un bon compactage. En effet, le nombre de contacts importants entre les particules diminue la capacité de cette dernière à bouger durant la compaction et la résistance de friction à la pression appliquée durant le compactage est ainsi importante.

Cependant, des contraintes résiduelles formées dans le compact, peuvent causer la fissuration durant la manipulation du compact ou durant le frittage. Dans notre cas nous allons faire un compactage sans avoir recours à un chauffage et en utilisant des valeurs de pression faibles.

#### **IV.1.2.2.2 Matrice de compactage :**

Pour pouvoir obtenir une bonne mise en forme par l'opération de compactage, il est très important de bien fabriquer une matrice qui peut résister à des pressions allant jusqu'à 25MPa. Nous avons rencontré plusieurs difficultés à commencer par le choix convenable du matériau pour la fabrication de la matrice. Un traitement thermique adéquat afin que la matrice soit assez dure pour résister aux pressions de compactage, tout en évitant qu'elle soit fragile été nécessaire.

Les dimensions à l'échelle millimétrique du porte échantillons de l'appareil d'analyse thermogravimétrique (4 mm de diamètre) ont constitué de véritable défi pour la réalisation de la matrice.

Après plusieurs étapes de fabrications, un traitement thermique à la surface (pour se rapprocher du cas d'une cimentation) nous a permis de réaliser cette matrice qui nous a permis de procéder à des opérations de compactages de notre poudre fine allant jusqu'à 15MPa.

Les images de différentes pièces constituant la matrice ainsi que leurs schématisations sont présentées ci-dessous :



**Figure IV.1 Image de la matrice de compactage**

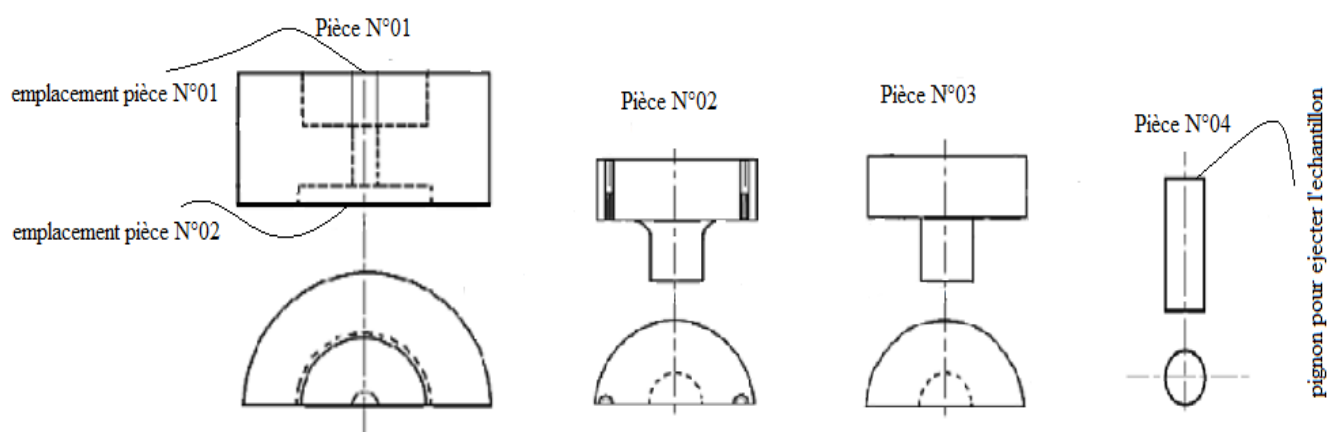


**Figure IV.2 Schéma de la matrice de compactage**

## IV.2 Technique d'analyse :

### IV.2.1 Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique permet de réaliser des tests d'oxydation pour lesquels nous pouvons suivre le tracé continu des courbes de prise de masse en fonction du temps.

Le suivi de la prise de masse de l'échantillon au cours de son oxydation, permet d'en déduire le régime cinétique et de recueillir des indications sur le mécanisme réactionnel. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur la poudre simple et compacte. Elles permettent de nous renseigner sur le comportement cinétique de l'alliage étudié et aussi de faire une comparaison entre les résultats obtenus dans les parties analytique et numérique. Le montage expérimental reste l'appareil de référence pour réaliser tous les essais, de façon à avoir des conditions de travail identiques, tout en pouvant faire varier la nature du gaz vecteur et le taux d'humidité. Pour nos essais, l'oxygène présent dans l'air est considéré comme le gaz vecteur.



*Figure IV.3 Appareil de mesure des vitesses d'oxydation 'ATG/ATD'.*

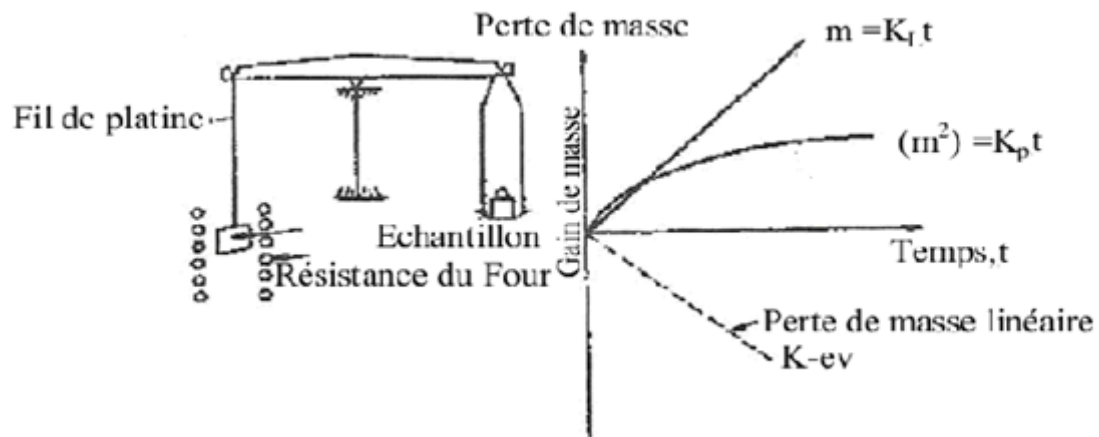


**Figure IV.4 – Schéma de l'appareil de mesure des vitesses d'oxydation.**

### **IV.3 Technique de caractérisation :**

#### **IV.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde (EDS) :**

Les analyses par microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un appareil de type JOEL JSM 6830 couplé à une sonde, disponible au laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux de la faculté de génie mécanique et de génie des

procédés. Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique d'une énergie pouvant aller jusqu'à 30 KeV. Le 'MEB' fournit des informations sur l'interaction entre les électrons et la matière qui ne sont pas accessibles par microscopie.

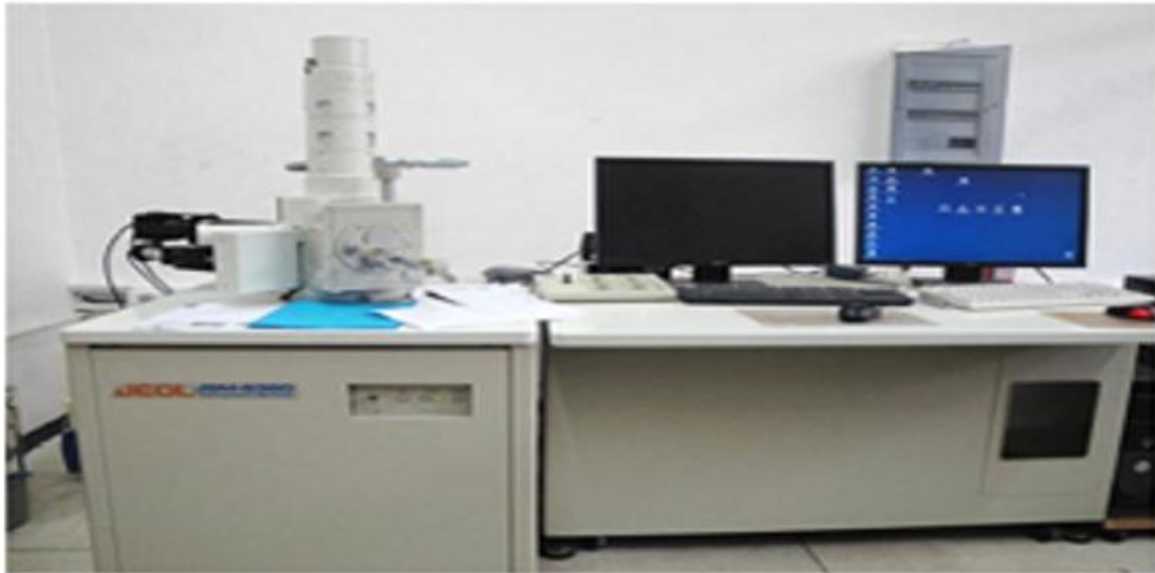


**Figure IV.5 – Image du Microscopie électronique à balayage (MEB)**

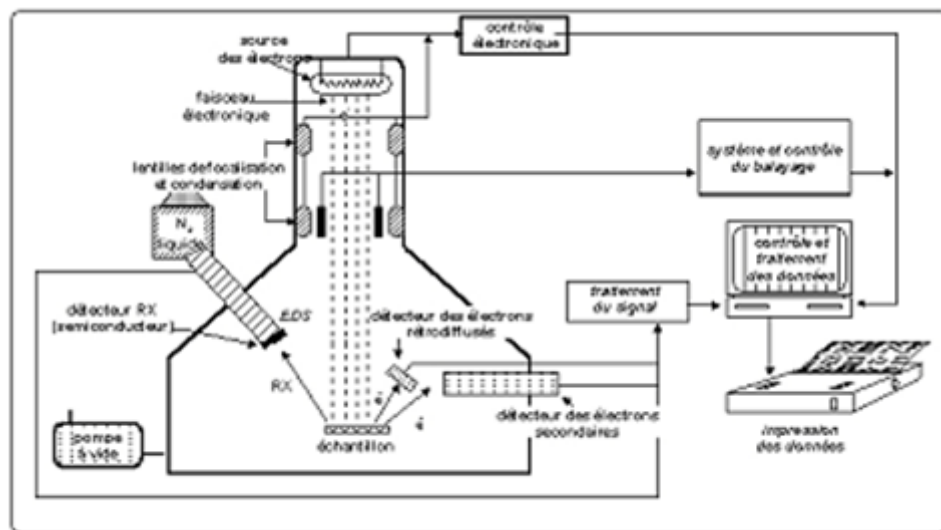


**Figure IV.6 – Schéma du Microscopie électronique à balayage (MEB).**

Le microscope électronique à balayage donne accès à trois types de rayonnements

- Les électrons secondaires donnent des informations sur la topographie de surface du matériau.

- Les électrons rétrodiffusés permettent la construction d'une image sensible

aux espèces chimiques.

- La sonde EDS (Energy Dispersive System) récupère les photons X

émis lors de l'irradiation de la surface par les électrons. Elle permet l'identification des éléments chimiques et leur quantification.

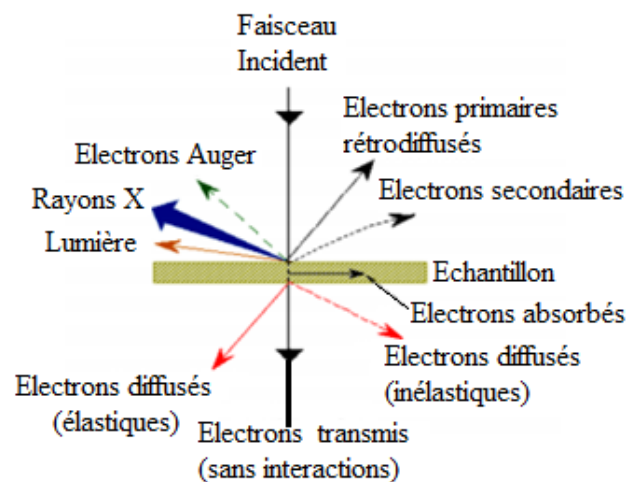


**Figure IV. 7 : Schématisation de rayonnement utile du Microscopie électronique à balayage (MEB).**

#### **IV.4 Conclusion :**

Nous avons vu ci-dessus :

- Les appareils utilisés pour les expériences d'analyse thermogravimétrique ;
- Les outils utilisés pour la préparation des échantillons à l'étude ;
- Les techniques de caractérisation employées lors des études expérimentales, ils nous ont permis d'observer nos échantillons à haute température avant et après oxydation.

# **Chapitre V**

## **Résultats et interprétation**

## **V.1 Introduction :**

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus analytiquement, numériquement et expérimentalement et leurs interprétations.

-Les résultats analytiques sont obtenus à partir d'un programme de calcul écrit en langage MATLAB. Pour cela un ensemble de paramètres ont été pris de la littérature. Le paramètre principal que nous devons prendre en considération est la concentration initiale en oxygène.

-Les résultats numériques sont obtenus à partir de l'élaboration d'un programme écrit en langage fortran basé sur la méthode des volumes finis appliquée aux coordonnées cylindriques.

-Les résultats expérimentaux concernent les observations au microscope à balayage électronique couple à la microanalyse et l'analyse thermogravimétrique.

# *Résultats analytiques*

## V.2. Résultats analytiques :

Nos calculs ont été effectués à partir des données choisies dans la littérature, les concentrations initiales en oxygène sont :

$$\diamond a_0 = 0.002 \text{ wt\%}$$

$$\diamond a_0 = 0.007 \text{ wt\%}$$

Le coefficient de diffusion relatif à l'oxygène est généralement donné par la littérature. Cependant, il peut être calculé à partir de la loi d'Arrhenius appliqué à  $P=1\text{atm}$  et à  $T=973$  et  $1273 \text{ K}$  (températures de travail).

Par la suite, un ensemble de jeu de paramètres a été adopté, ceci nous a permis d'obtenir les constantes cinétiques paraboliques et les fronts d'oxydation tel que :

$$b_0 = 0.7 \text{ wt\% et } c_0 = 0.29 \text{ wt\%}.$$

## V.2.1. Représentation graphique de l'évolution de la cinétique d'oxydation :

❖  $a_0=0.002$

❖  $\beta_0=0.02$

|                 | T=700 °C             | T=1000°C             |
|-----------------|----------------------|----------------------|
|                 | $D_0=8.0861e-013$    | $D_0=8.7940e-010$    |
|                 | [cm <sup>2</sup> /s] | [cm <sup>2</sup> /s] |
| $\gamma_1=0.1$  | K <sub>1</sub>       | K <sub>5</sub>       |
| $\gamma_2=0.5$  | K <sub>2</sub>       | K <sub>6</sub>       |
| $\gamma_3=0.65$ | K <sub>3</sub>       | K <sub>7</sub>       |
| $\gamma_4=0.9$  | K <sub>4</sub>       | K <sub>8</sub>       |

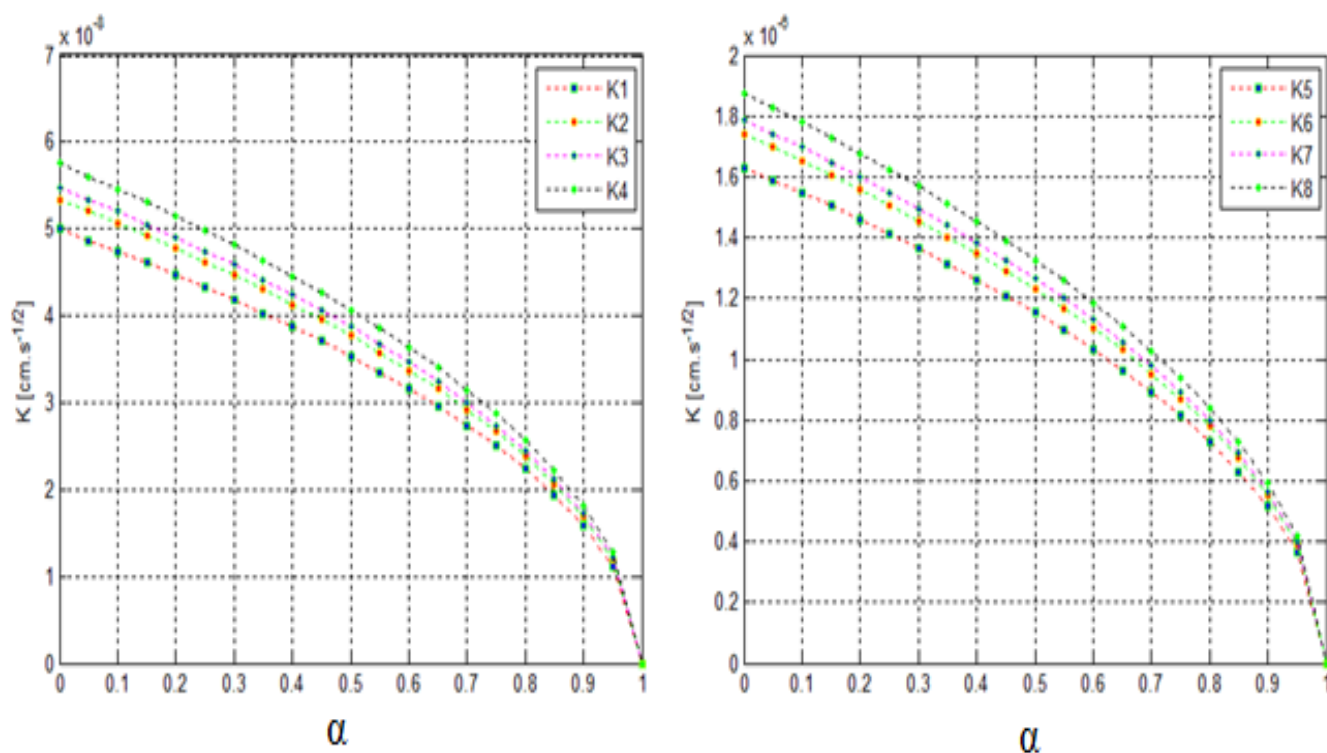


Figure V.1 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour

$a_0=0.002$  et le premier jeu de parametre( $\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ ).

$$\diamond \beta_0=0.44$$

|                 | T=700 °C             | T=1000°C             |
|-----------------|----------------------|----------------------|
|                 | $D_0=8.0861e-013$    | $D_0=8.7940e-010$    |
|                 | [cm <sup>2</sup> /s] | [cm <sup>2</sup> /s] |
| $\gamma_1=0.1$  | K <sub>1</sub>       | K <sub>5</sub>       |
| $\gamma_2=0.5$  | K <sub>2</sub>       | K <sub>6</sub>       |
| $\gamma_3=0.65$ | K <sub>3</sub>       | K <sub>7</sub>       |
| $\gamma_4=0.9$  | K <sub>4</sub>       | K <sub>8</sub>       |

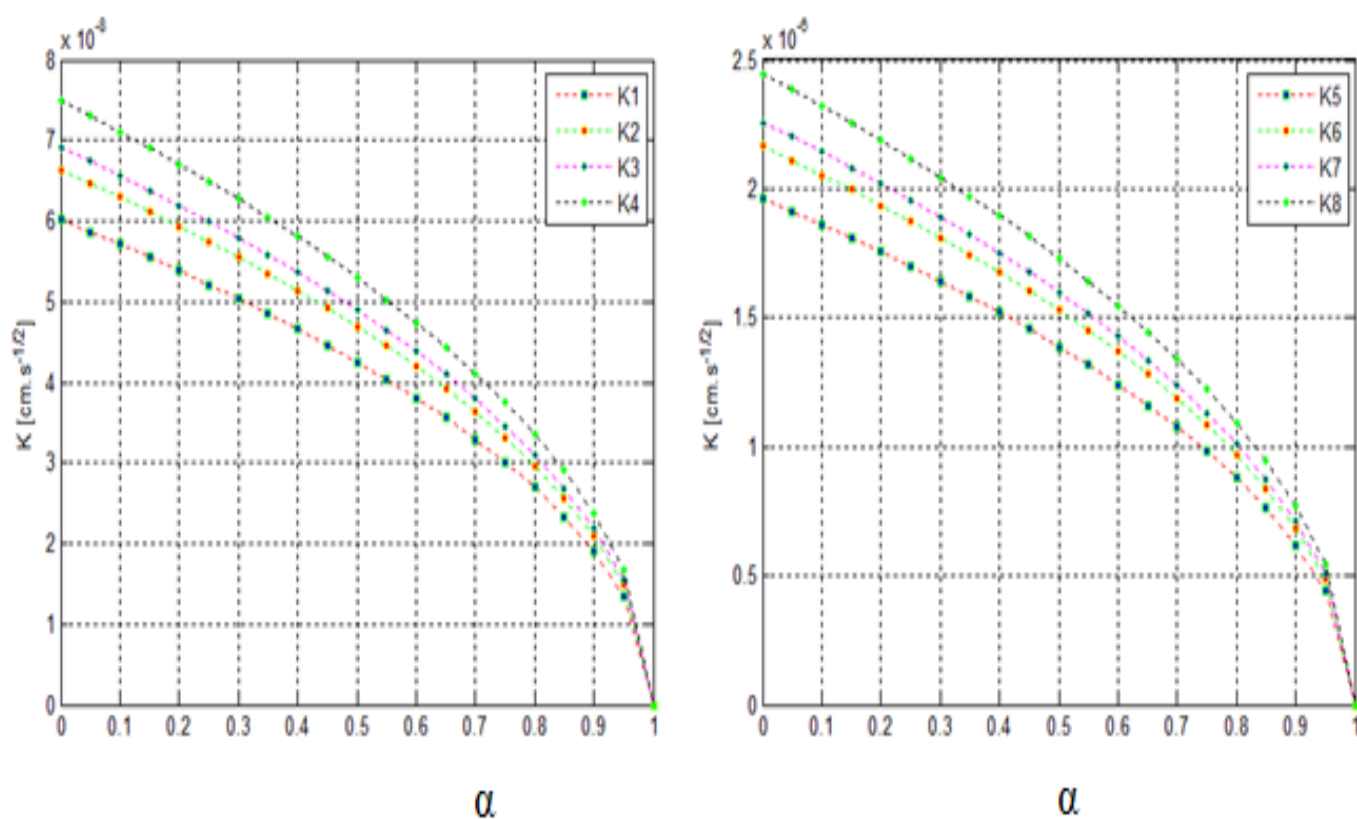


**Figure V.2 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour  $a_0=0.002$  et le deuxième jeu de parametre ( $\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ ).**

$$\diamond \beta_0=0.92$$

|                 | T=700 °C                 | T=1000°C                 |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|
|                 | $D_0=8.0861\text{e-}013$ | $D_0=8.7940\text{e-}010$ |
|                 | [cm <sup>2</sup> /s]     | [cm <sup>2</sup> /s]     |
| $\gamma_1=0.1$  | K <sub>1</sub>           | K <sub>5</sub>           |
| $\gamma_2=0.5$  | K <sub>2</sub>           | K <sub>6</sub>           |
| $\gamma_3=0.65$ | K <sub>3</sub>           | K <sub>7</sub>           |
| $\gamma_4=0.9$  | K <sub>4</sub>           | K <sub>8</sub>           |

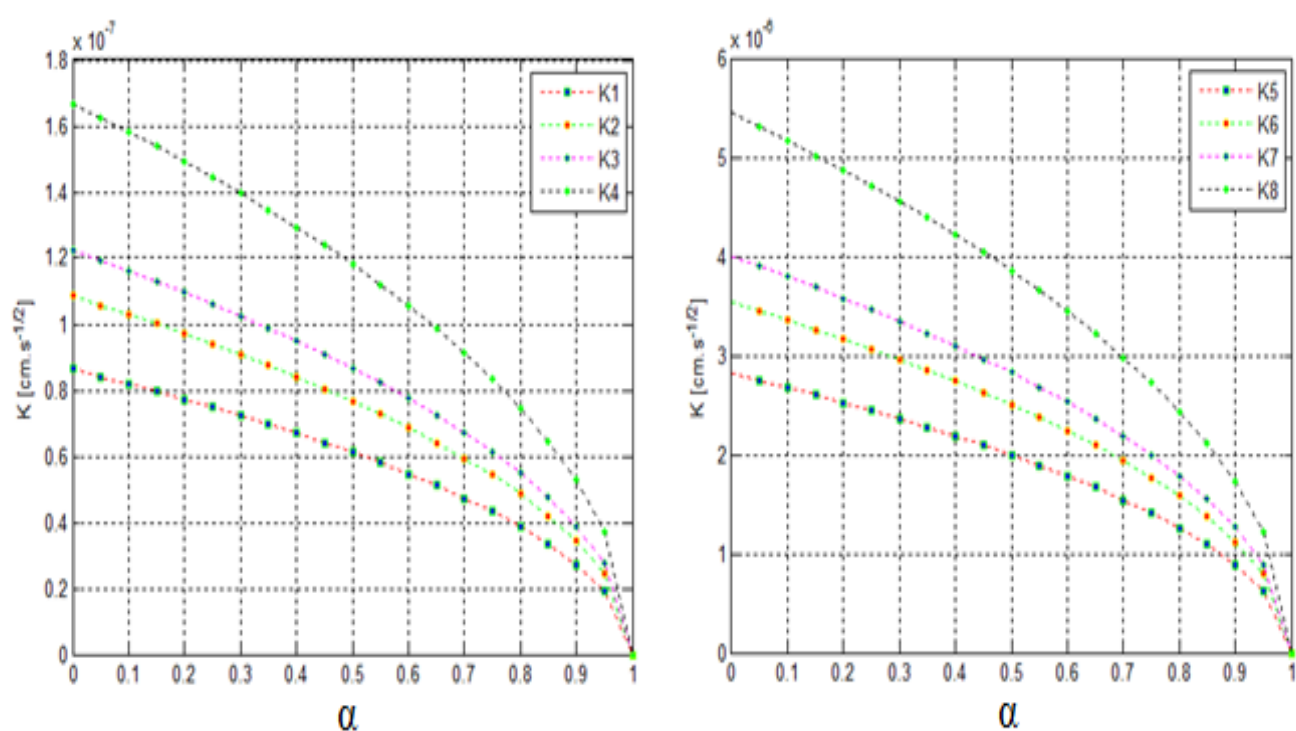


**Figure V.3 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour  $a_0=0.002$  et le troisième jeu de parametre ( $\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ ).**

$$\diamond a_0=0.007$$

$$\diamond \beta_0=0.02$$

|                 | T=700 °C             | T=1000°C             |
|-----------------|----------------------|----------------------|
|                 | $D_0=8.0861e-013$    | $D_0=8.7940e-010$    |
|                 | [cm <sup>2</sup> /s] | [cm <sup>2</sup> /s] |
| $\gamma_1=0.1$  | K <sub>1</sub>       | K <sub>5</sub>       |
| $\gamma_2=0.5$  | K <sub>2</sub>       | K <sub>6</sub>       |
| $\gamma_3=0.65$ | K <sub>3</sub>       | K <sub>7</sub>       |
| $\gamma_4=0.9$  | K <sub>4</sub>       | K <sub>8</sub>       |

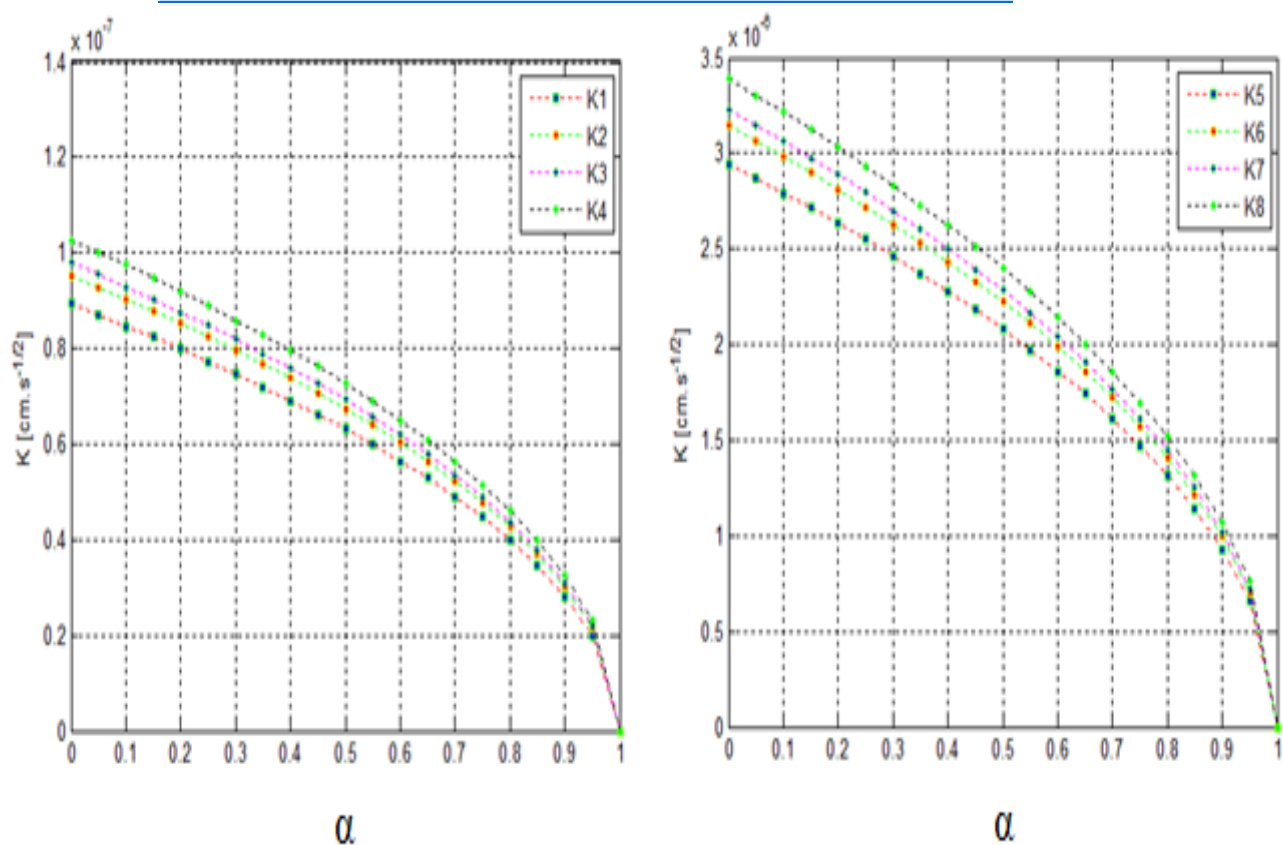


**Figure V.4 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d' $\alpha$  pour  $a_0=0.007$  et le premier jeu de parametre ( $\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ ).**

$$\diamond \beta_0=0.44$$

|                 | T=700 °C                 | T=1000°C                 |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|
|                 | $D_0=8.0861\text{e-}013$ | $D_0=8.7940\text{e-}010$ |
|                 | [cm <sup>2</sup> /s]     | [cm <sup>2</sup> /s]     |
| $\gamma_1=0.1$  | K <sub>1</sub>           | K <sub>5</sub>           |
| $\gamma_2=0.5$  | K <sub>2</sub>           | K <sub>6</sub>           |
| $\gamma_3=0.65$ | K <sub>3</sub>           | K <sub>7</sub>           |
| $\gamma_4=0.9$  | K <sub>4</sub>           | K <sub>8</sub>           |

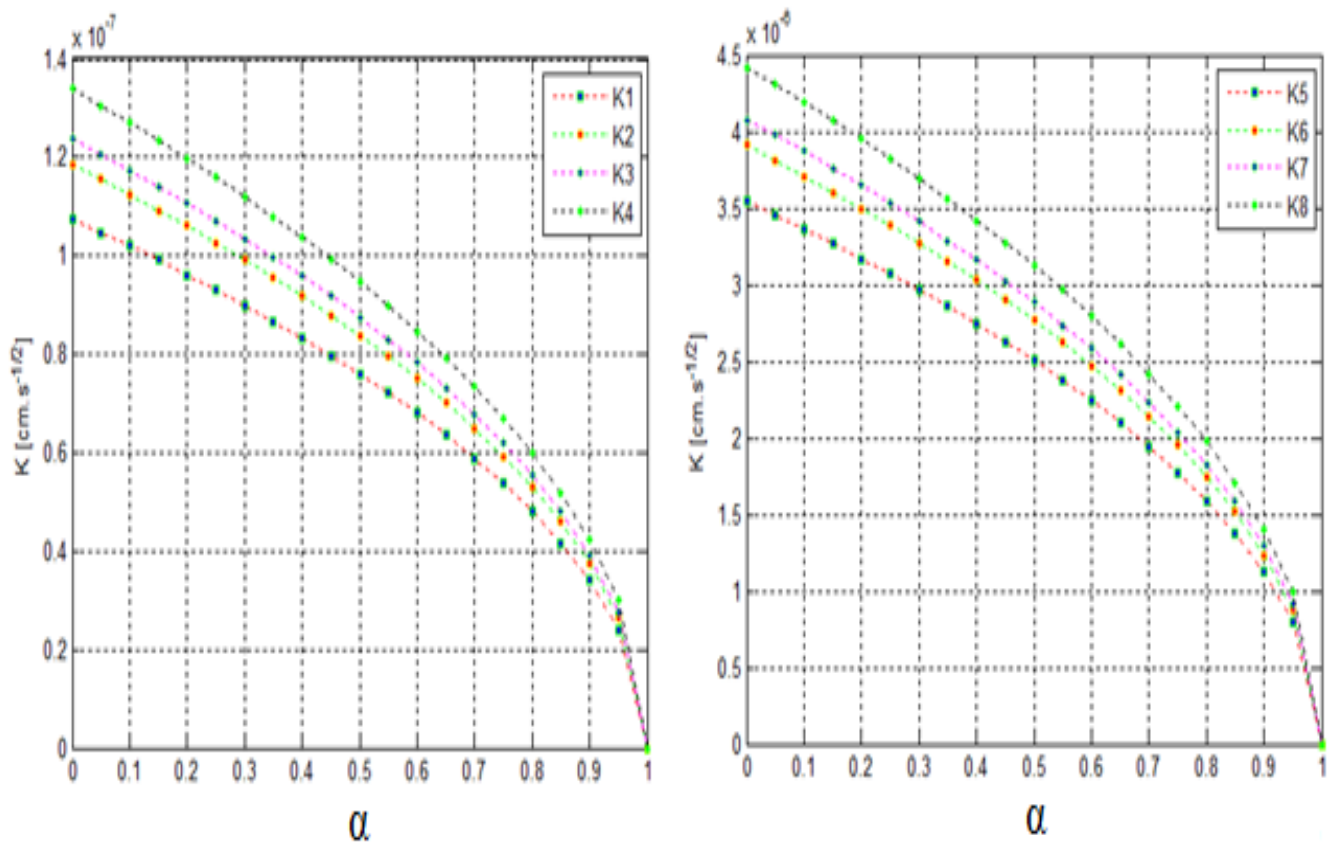


Figure V.5 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d' $\alpha$  pour  $a_0=0.007$  et le deuxième jeu de parametre ( $\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ ).

$$\diamond \beta_0=0.92$$

|                 | T=700 °C                 | T=1000°C                 |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|
|                 | $D_0=8.0861\text{e-}013$ | $D_0=8.7940\text{e-}010$ |
|                 | [cm <sup>2</sup> /s]     | [cm <sup>2</sup> /s]     |
| $\gamma_1=0.1$  | K <sub>1</sub>           | K <sub>5</sub>           |
| $\gamma_2=0.5$  | K <sub>2</sub>           | K <sub>6</sub>           |
| $\gamma_3=0.65$ | K <sub>3</sub>           | K <sub>7</sub>           |
| $\gamma_4=0.9$  | K <sub>4</sub>           | K <sub>8</sub>           |

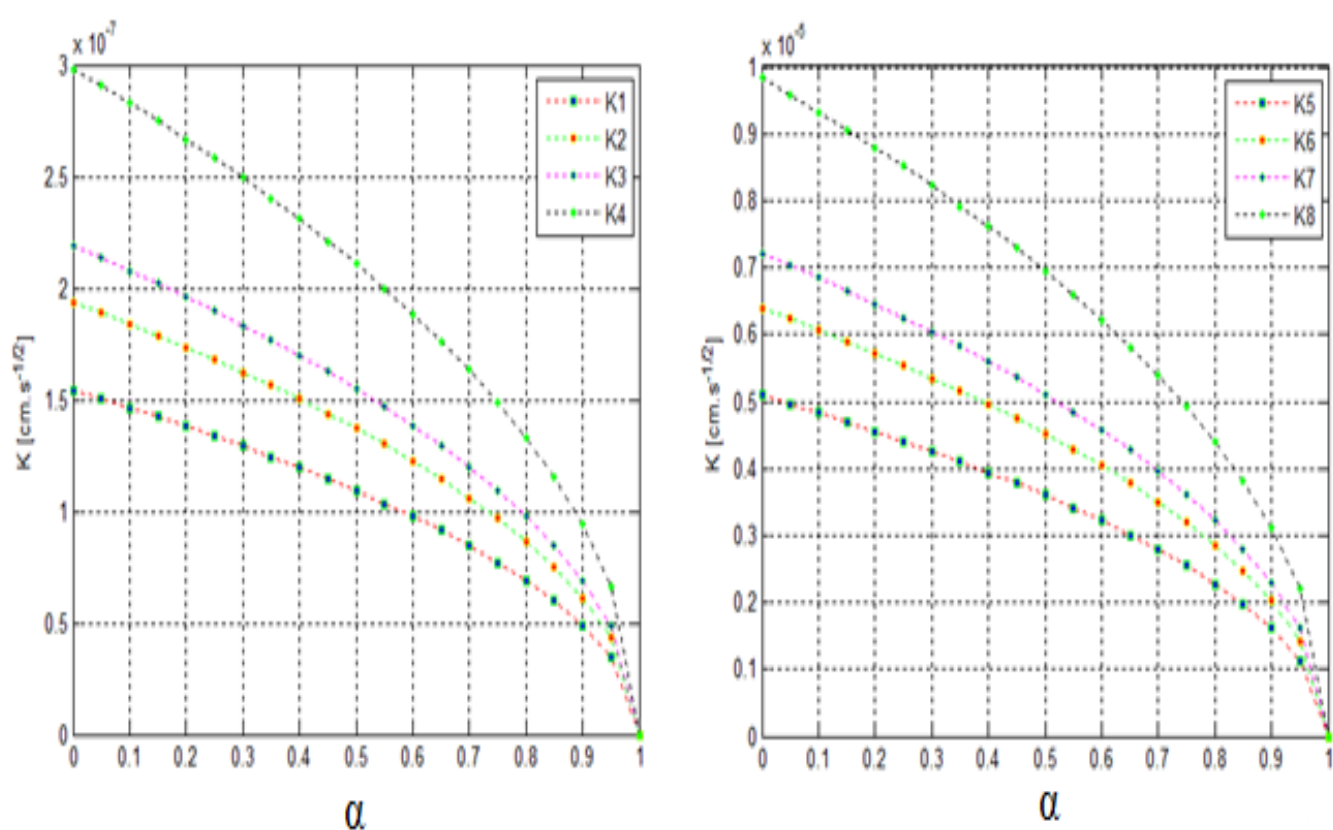


Figure V.6 : Evolution de la Constante cinétique en fonction d'alpha pour  $a_0=0.007$  et le troisième jeu de parametre ( $\beta_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ ).

### V.2.2.Représentation graphique de l'évolution du front d'oxydation:

**Tableau V.1: Jeu de parametres pour le calcul des constantes cinétiques et  
representation des fronts d'oxydation pour  $a_0=0.002$**

| Rapport de<br>concentration O2                                         | Rapport de concentration du 1 et<br>2 éléments d'addition. |                     | Cste cinétique à<br>T=700°C[m.s <sup>-0.5</sup> ] | Cste cinétique à<br>T=1000°C[m.s <sup>-0.5</sup> ] |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>α=0.1</b>                                                           | β=0.02                                                     | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>1</sub> =3.5654e-009                       | K' <sub>1</sub> =1.1758e-007                       |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>2</sub> =6.4953e-009                       | K' <sub>2</sub> =2.1420e-007                       |
|                                                                        | β=0.44                                                     | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>3</sub> =3.7410e-009                       | K' <sub>3</sub> =1.2337e-007                       |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>4</sub> =7.7875e-009                       | K' <sub>4</sub> =2.5682e-007                       |
|                                                                        | β=0.9                                                      | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>5</sub> =3.9668e-009                       | K' <sub>5</sub> =1.3082e-007                       |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>6</sub> =1.0791e-008                       | K' <sub>6</sub> =3.5586e-007                       |
| <b>α=0.5</b>                                                           | β=0.02                                                     | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>7</sub> =2.6575e-009                       | K' <sub>7</sub> =8.7638e-008                       |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>8</sub> =4.8413e-009                       | K' <sub>8</sub> =1.5966e-007                       |
|                                                                        | β=0.44                                                     | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>9</sub> =2.7884e-009                       | K' <sub>9</sub> =9.1955e-008                       |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>10</sub> =5.8045e-009                      | K' <sub>10</sub> =1.9142e-007                      |
|                                                                        | β=0.9                                                      | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>11</sub> =2.9566e-009                      | K' <sub>11</sub> =9.7504e-008                      |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>12</sub> =8.0429e-009                      | K' <sub>12</sub> = 2.6524e-007                     |
| <b>α=0.85</b>                                                          | β=0.02                                                     | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>13</sub> =1.4556e-009                      | K' <sub>13</sub> =4.8001e-008                      |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>14</sub> =2.6517e-009                      | K' <sub>14</sub> =8.7447e-008                      |
|                                                                        | β=0.44                                                     | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>15</sub> =1.5273e-009                      | K' <sub>15</sub> =5.0366e-008                      |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>16</sub> =3.1793e-009                      | K' <sub>16</sub> =1.0485e-007                      |
|                                                                        | β=0.9                                                      | γ <sub>1</sub> =0.1 | K <sub>17</sub> =1.6194e-009                      | K' <sub>17</sub> =5.3405e-008                      |
|                                                                        |                                                            | γ <sub>2</sub> =0.9 | K <sub>18</sub> =4.4053e-009                      | K' <sub>18</sub> =1.4528e-007                      |
| <b>Coefficient de diffusion de O<sub>2</sub> en [cm<sup>2</sup>/s]</b> |                                                            |                     | D <sub>0</sub> =8.0861e-013                       | D' <sub>0</sub> =8.7940e-010                       |

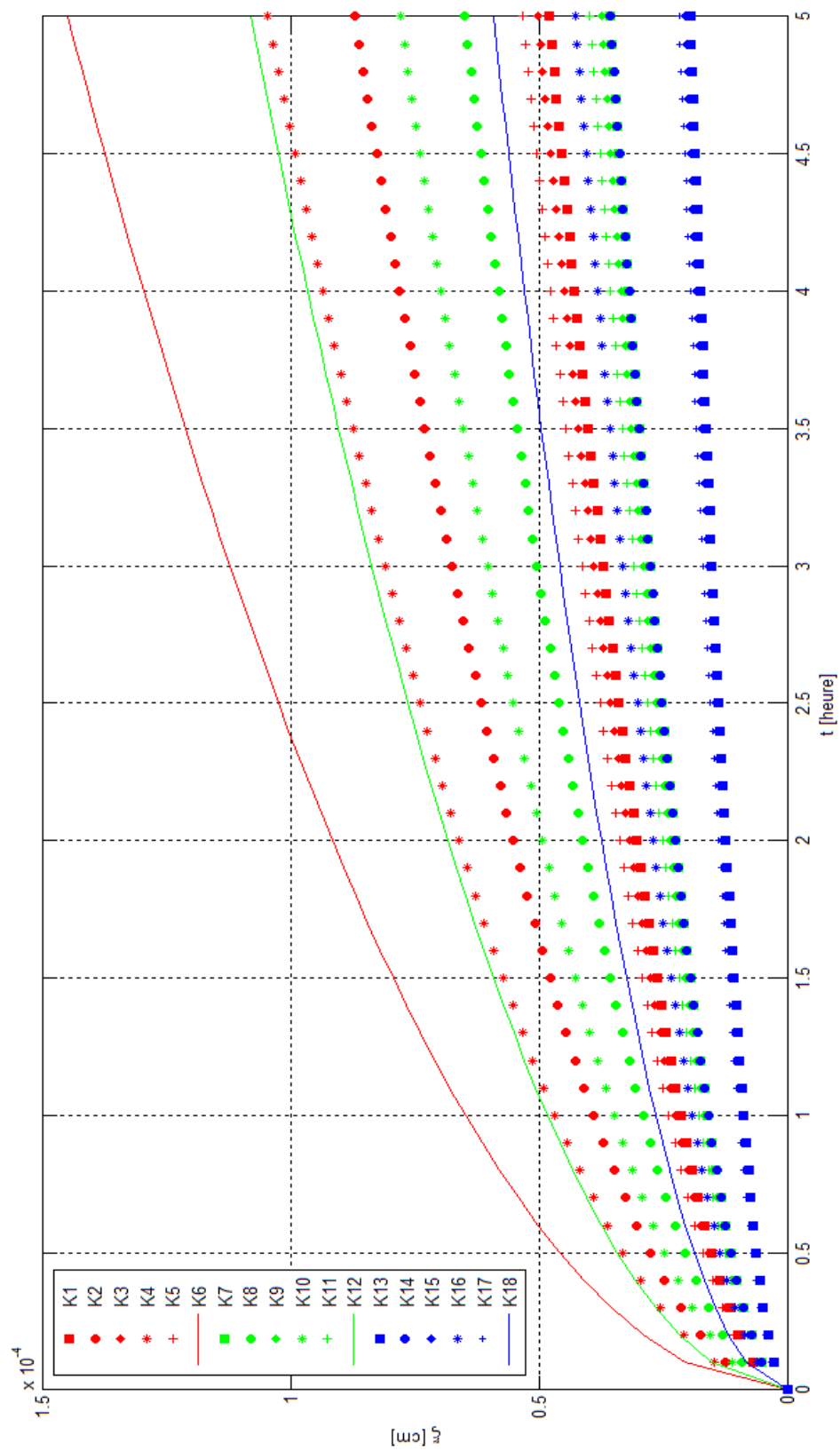


**Figure V.7 : Evolution du front d'oxydation à  $T=700^{\circ}\text{C}$  pour un jeu de paramètres**

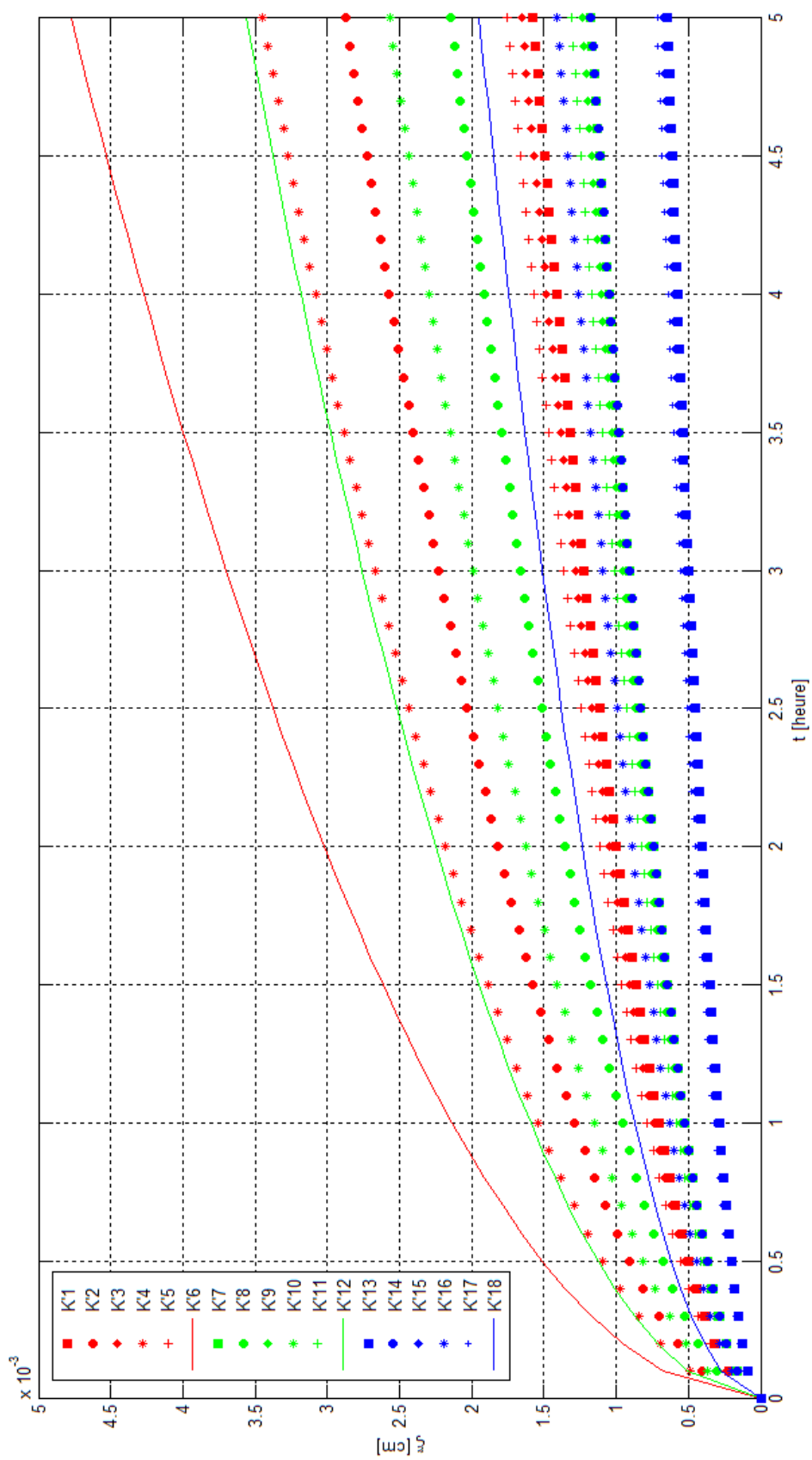


**Figure V.8: Evolution du front d'oxydation à  $T=1000^{\circ}\text{C}$  pour un jeu de paramètres.**

Nous remarquons que les figures (V-1 ,V-2 ,V-3,V-4,V-5,V-6 ) représentent des graphes ayant une allure parabolique décroissante avec une partie linéaire lorsque le rapport de concentration d'oxygène est au voisinage de 1.

Les deux valeurs de la concentration d'oxygène ( $a_0 = 0.002$  et  $0.007$ ) nous montrent que l'oxydation est élevée lorsque la concentration initiale de l'oxygène est plus importante.

Pour les deux valeurs de la température ( $T = 700^\circ\text{C}$  et  $T = 1\,000^\circ\text{C}$ ) nous constatons que la constante cinétique d'oxydation est élevée lorsque la température est plus élevée.

Nous remarquons que pour une valeur constante de la concentration initiale de l'oxygène et pour un rapport constant de concentration du premier élément d'addition ainsi que pour un rapport variable de concentration du deuxième éléments d'addition la valeur de la constante cinétique d'oxydation augmente .

Pour une valeur constante de la concentration initiale de l'oxygène et pour un rapport variable de concentration du premier élément d'addition ainsi que pour un rapport variable de concentration du deuxième éléments d'addition la valeur de la constante cinétique d'oxydation augmente .

Pour une valeur variable de la concentration initiale de l'oxygène et pour un rapport constant de concentration du premier élément d'addition ainsi que pour un rapport variable de concentration du deuxième éléments d'addition la valeur de la constante cinétique d'oxydation augmente .

Les figures V.7 et V.8 représentent les courbes du front d'oxydation pour des constantes cinétiques paraboliques instantanées correspondant à différents rapports de concentration de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  selon le tableau V.1 cite ci-dessus.

Les courbes obtenues ont une allure parabolique et présentent deux domaines :

- Domaine linéaire correspondant à l'oxydation rapide où la pente est très Prononcée, de ce fait, la vitesse d'oxydation est très importante.
- Domaine parabolique où la vitesse d'oxydation a tendance à se stabiliser

.

Nous constatons que le front d'oxydation est plus important pour un rapport de concentration en oxygène faible et pour des rapports de concentration élevés pour les deux éléments d'additions ( $\alpha=0.1$   $\beta=0.9$   $\gamma=0.9$ ).

### **Conclusion :**

Nous concluons que :

- Pour ( $\alpha=0.1$   $\beta=0.9$   $\gamma=0.9$ ), la détérioration est importante donc il faut l'éviter.
- Pour ( $\alpha=0.85$   $\beta=0.02$   $\gamma=0.1$ ), la détérioration est lente donc on peut le prendre en considération.

# *Résultats numériques*

### **V.3. Résultats numériques :**

Dans cette partie nous présentons les résultats numériques obtenus à partir de notre programme élaboré.

#### **V.3.1.Evolution de la concentration de l'oxygène en coordonnées cylindriques( $r,\theta$ ) et en fonction du temps :**

Le nombre total de nœuds considérés est : 561 qui sont repartie comme suit :

| <b>Le rayon du cercle <math>r</math> [cm]</b> | <b>Nombre de nœud</b> |
|-----------------------------------------------|-----------------------|
| <b>0 à 0.25</b>                               | 1                     |
| <b>0.25 à 0.5</b>                             | 4                     |
| <b>0.5 à 0.75</b>                             | 16                    |
| <b>0.75 à 1</b>                               | 2286                  |

- Temps = 01 heure

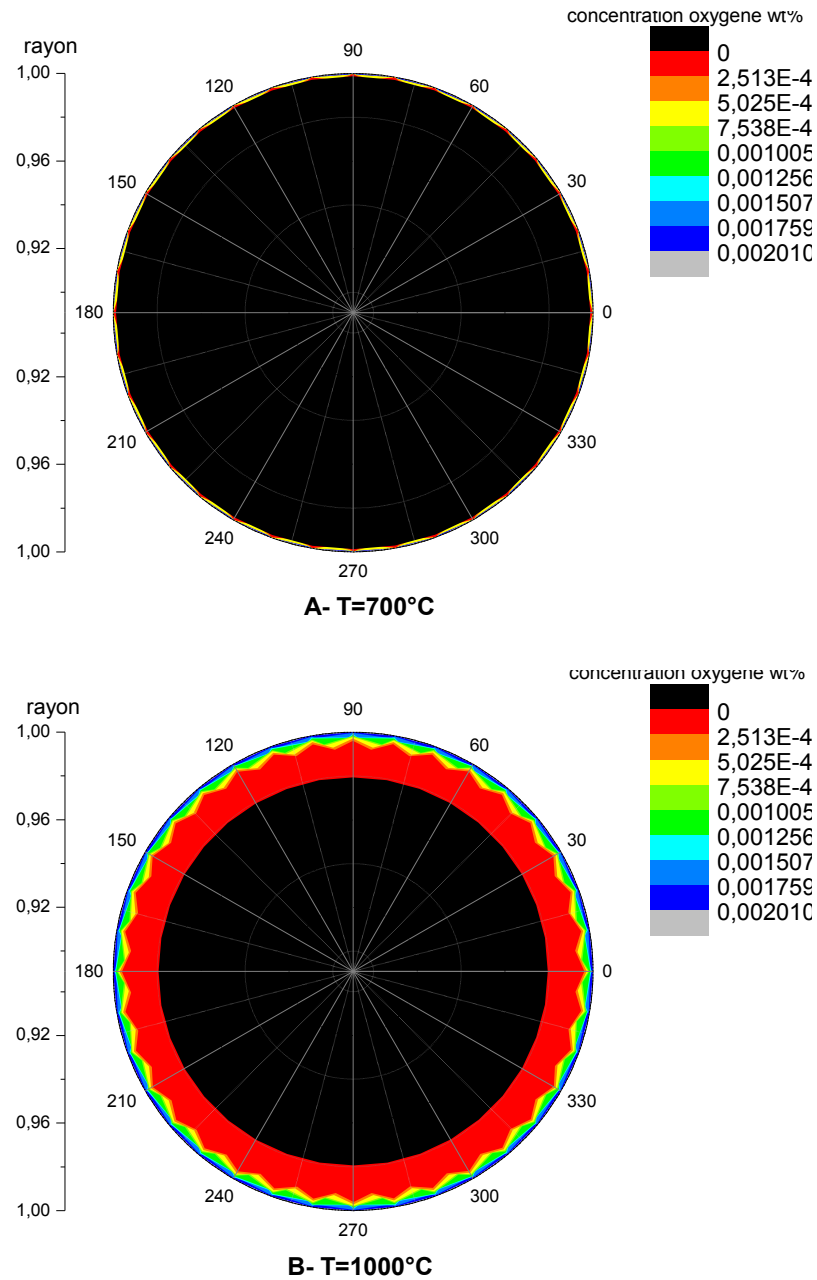


**Figure V.9 : Evolution de la concentration de l'oxygène pendant t=1heure  
à T=700 °C et T=1000°C.**

- Temps = 10 heures

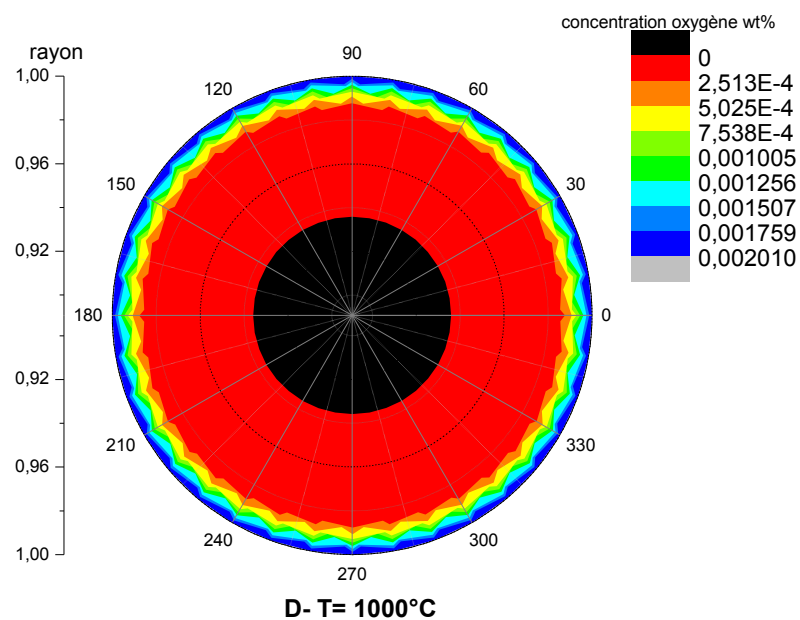
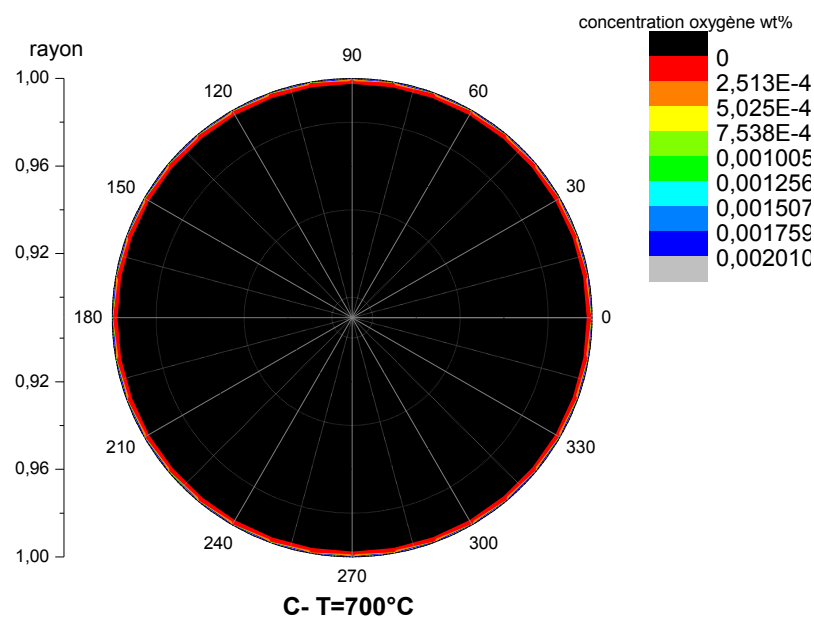


**Figure V.10 : Evolution de la concentration de l'oxygène pendant  $t=10$  heures à  $T=700^{\circ}\text{C}$  et  $T=1000^{\circ}\text{C}$ .**

### V.3.2. : Représentation de l'évolution de la concentration de l'oxygène en fonction du rayon et du temps :

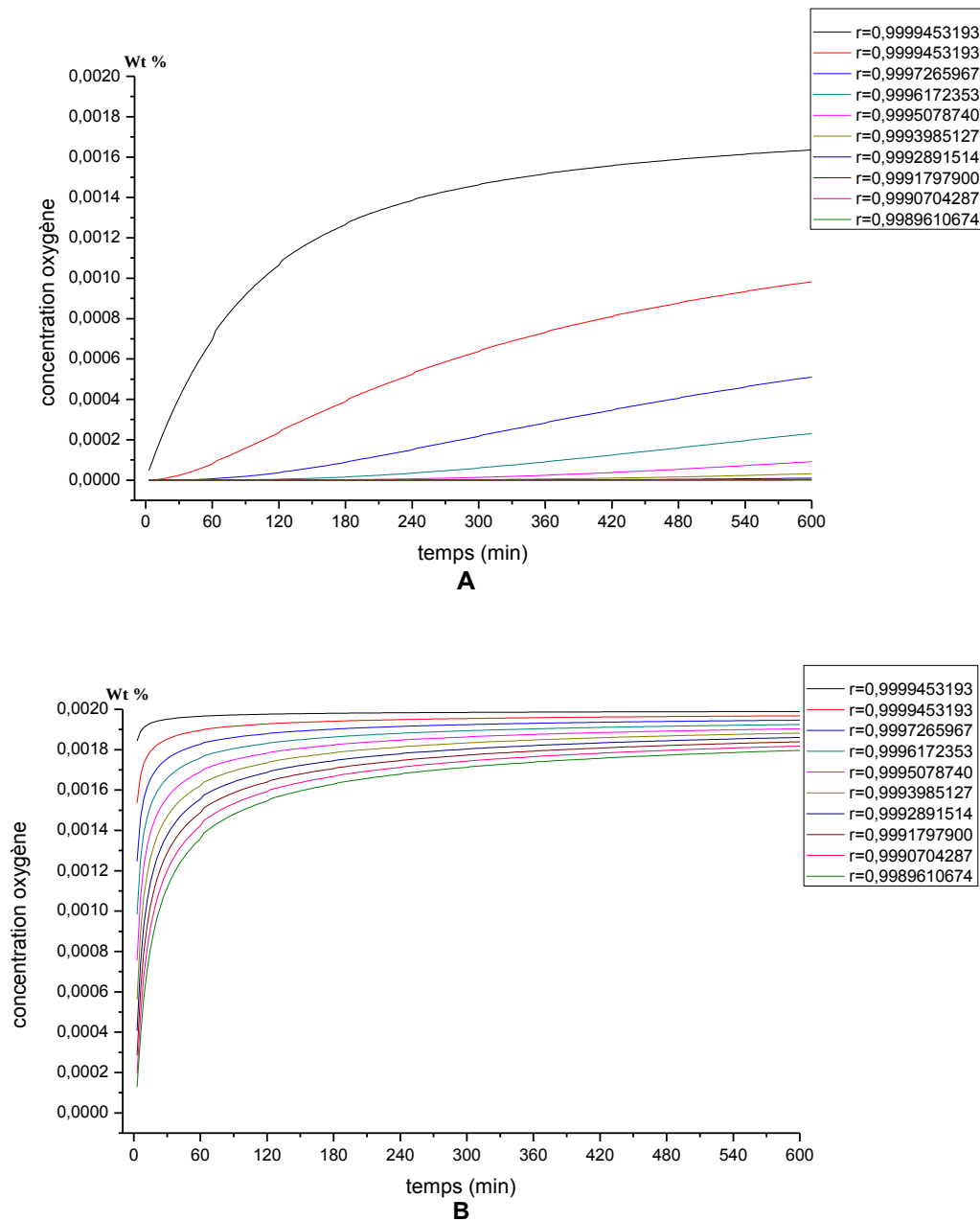


**Figure V.11 Evolution de la concentration de l'oxygène en fonction du temps pour différentes valeurs de rayon (A- $T=700^{\circ}\text{C}$ , B-  $T=1000^{\circ}\text{C}$ ).**

La figure V.11 représente l'évolution de la concentration de l'oxygène en fonction du temps pour différentes valeurs du rayon. Nous constatons que plus on se dirige vers le centre, et, plus la concentration en oxygène est moins importante. Aussi, au début de l'oxydation la diffusion de l'oxygène est très importante puis se stabilise dans le temps.

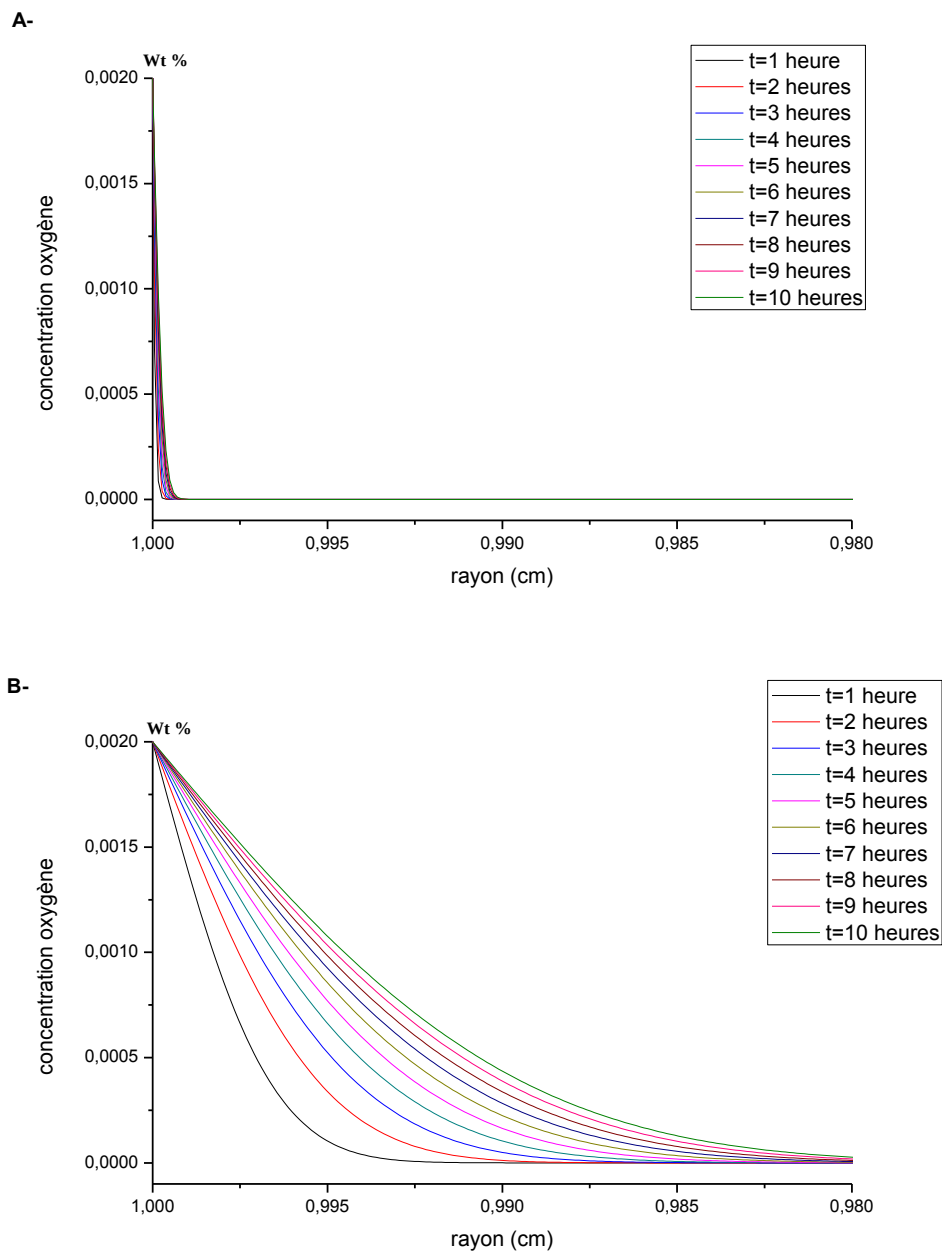


**Figure V.12 Evolution de la concentration de l'oxygène en fonction du rayon pour différentes valeurs de temps (A- $T=700^{\circ}\text{C}$ , B-  $T=1000^{\circ}\text{C}$ ).**

### V.3.3. Evolution du front d'oxydation et constante cinétique d'oxydation :

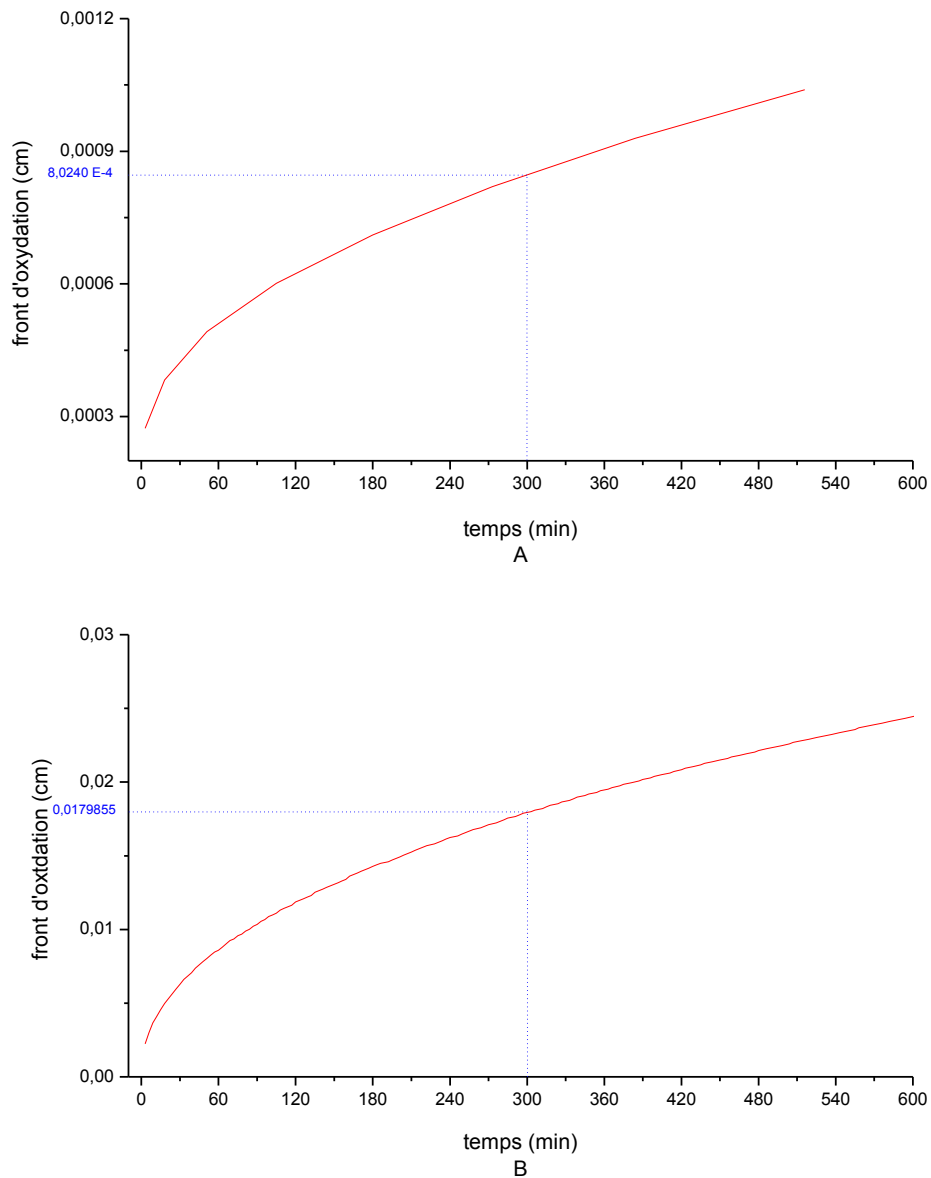


**Figure V.13 Evolution du front d'oxydation en fonction du temps**

**$a_0=0.002 \text{ wt\%}$  ;  $a_1=10e^{-39} \text{ wt\%}$  (A-T=700°C, B- T=1000 °C).**

La figure V-13 montre que la courbe est parabolique et présente les mêmes domaines cités auparavant soit une oxydation rapide au début puis se stabilise au cours du temps. La comparaison à  $t=5h$ , nous permis de constater que la valeur de l'épaisseur du front d'oxydation calculée numériquement est proche de celle calculée analytiquement pour le même jeu de paramètres.

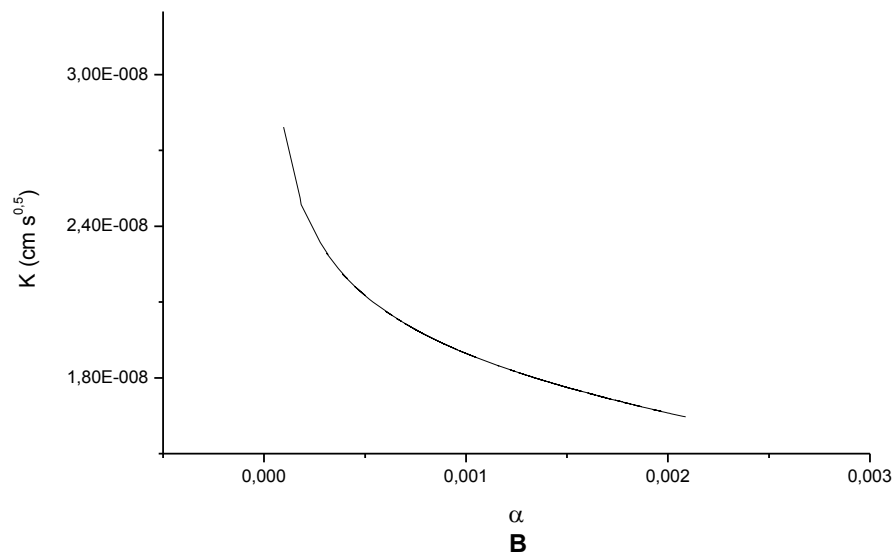
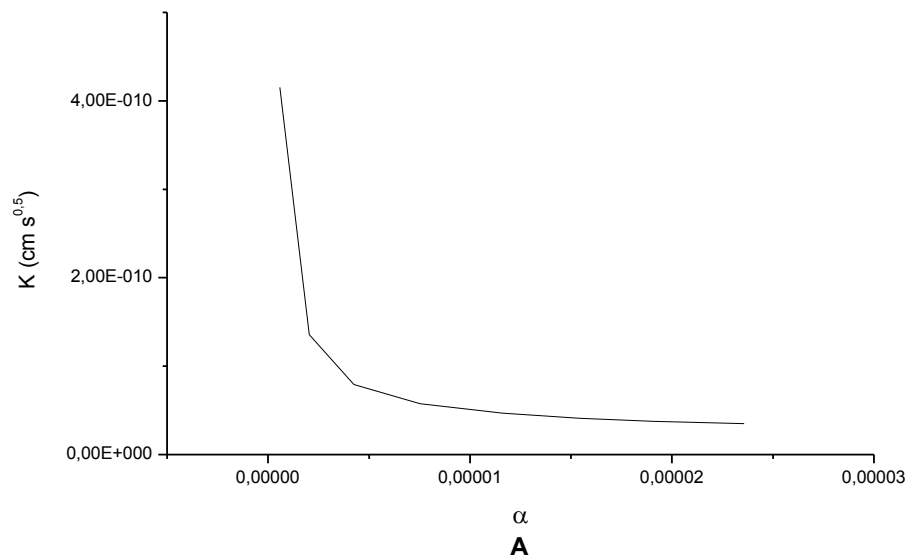


**Figure V.14 Evolution de la constante cinétique d'oxydation pour**

**$a_0=0.002 \text{ wt\%}$  ;  $a_1=10e^{-39} \text{ wt\%}$  (A-T=700°C, B- T=1000 °C).**

La figure V-14 montre que les valeurs de la constante cinétique d'oxydation, obtenues pour des valeurs de  $\alpha$  avoisinant la valeur zéro, sont proches des valeurs de la partie analytique.

# ***Résultats expérimentaux***

#### V.4. Résultats expérimentaux :

##### V.4.1. Micrographies et Microanalyses de l'alliage à l'état brut :

La figure V.15 nous permet de bien voir la morphologie quasi-sphérique des grains de la poudre fine et l'espace interstitielle entre eux.

L'analyse EDS permet l'identification la quantification des éléments chimiques qui composent la poudre à l'état brute.

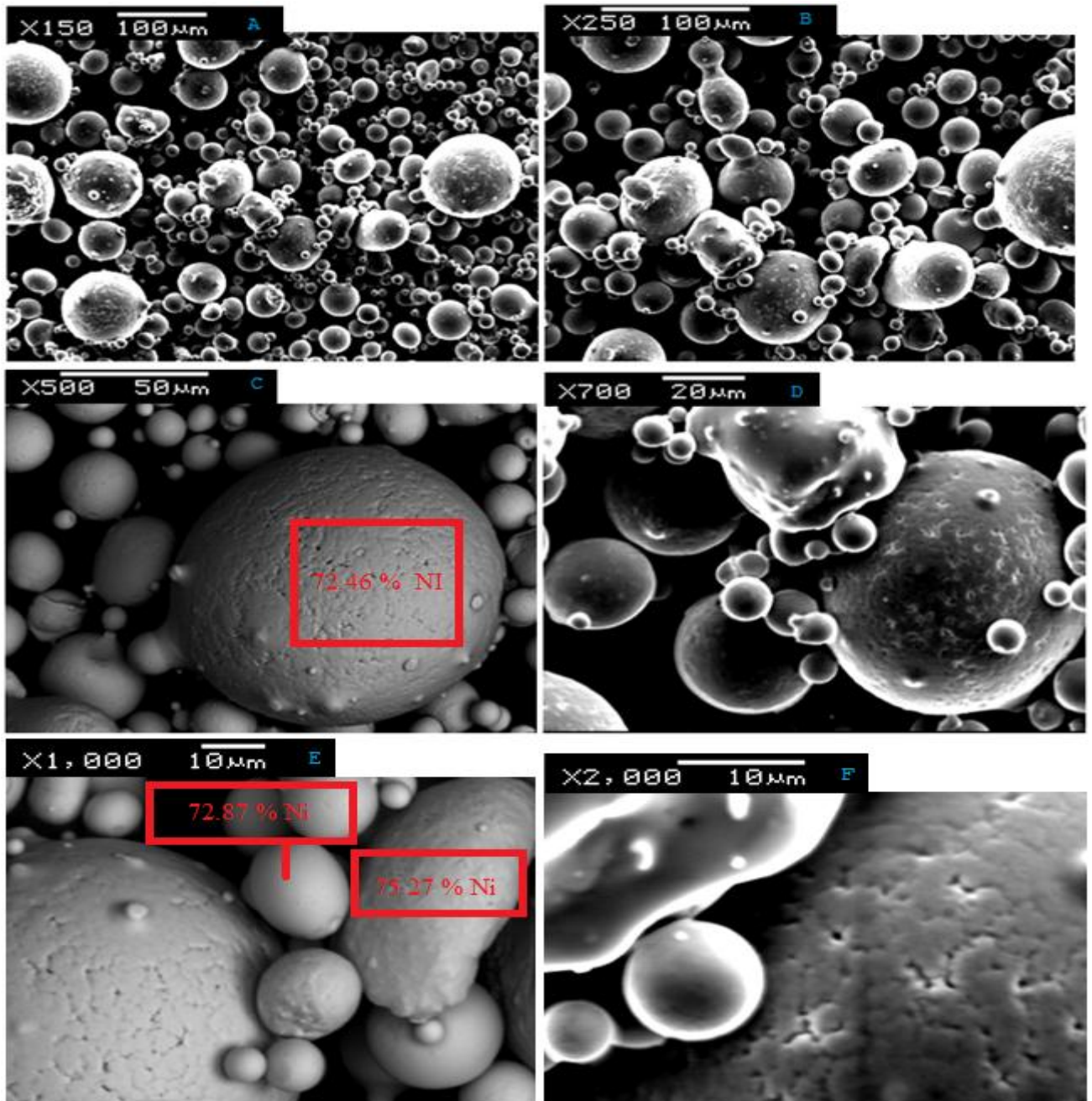


Figure V.15 –Morphologie quasi-sphérique de la poudre brute observée à différents grossissements.

➤ **Microanalyse de la poudre brute :**

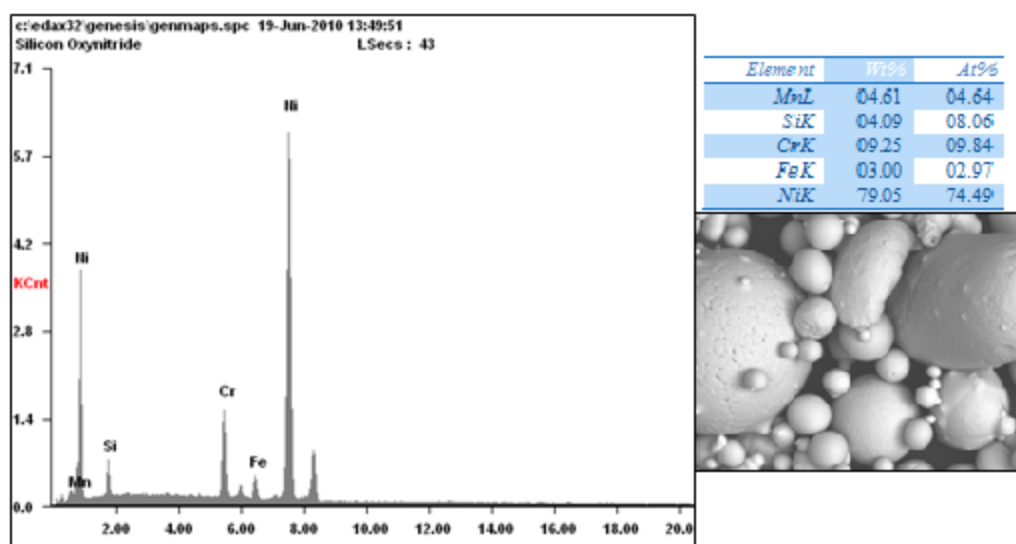


**Figure V.16 Analyse EDS de la poudre brute.**

#### V.4.2 Résultats tests thermogravimétrique de la MB40 :

L'analyse thermogravimétrie a été effectuée pendant une durée de 4 et/ou 5 heures sous air. La première température (700 °C) a été choisie afin d'être proche aux conditions de l'utilisation de la poudre dans l'industrie (en soudure).

La deuxième température (1000 °C) a été choisie pour voir le comportement de la poudre en température très élevée comme pour le cas de fonctionnement des aubes de turbine (1100 °C), sans dépasser la température de fusion de la poudre c.-à-d. 1080°C.

Les résultats de l'analyse pour MB40 en poudre et/ou MB40 compacte montrent que les courbes suivent un régime parabolique.

Nous présentons les résultats bruts de l'analyse thermogravimétrique suivie d'une comparaison des courbes de prise de masse effectuée à T=700°C et T=1000°C.

#### **V.4.2.1 courbe d'ATG et ATD de l'alliage MB40 :**

Les courbes d'ATG et d'ATD relative aux maintien à 700°C et 1000°C (figure V.17, V.18, V.19 et V.20), présentent une partie transitoire (température variable) au début du phénomène et une partie de stabilisation de la courbe quand la température est stable.

Les remarques que nous pouvons faire à travers les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique sont comme suit :

Poudre : - à 700°C le gain de masse pour la période transitoire et la période de Stabilisation sont équivalentes.

- à 1000°C le gain de masse pour la période transitoire est largement inférieur par rapport à la période de Stabilisation.

Compactage : les phénomènes s'inversent.

## A. MB40 en poudre :

### ❖ Température de maintien à 700°C :

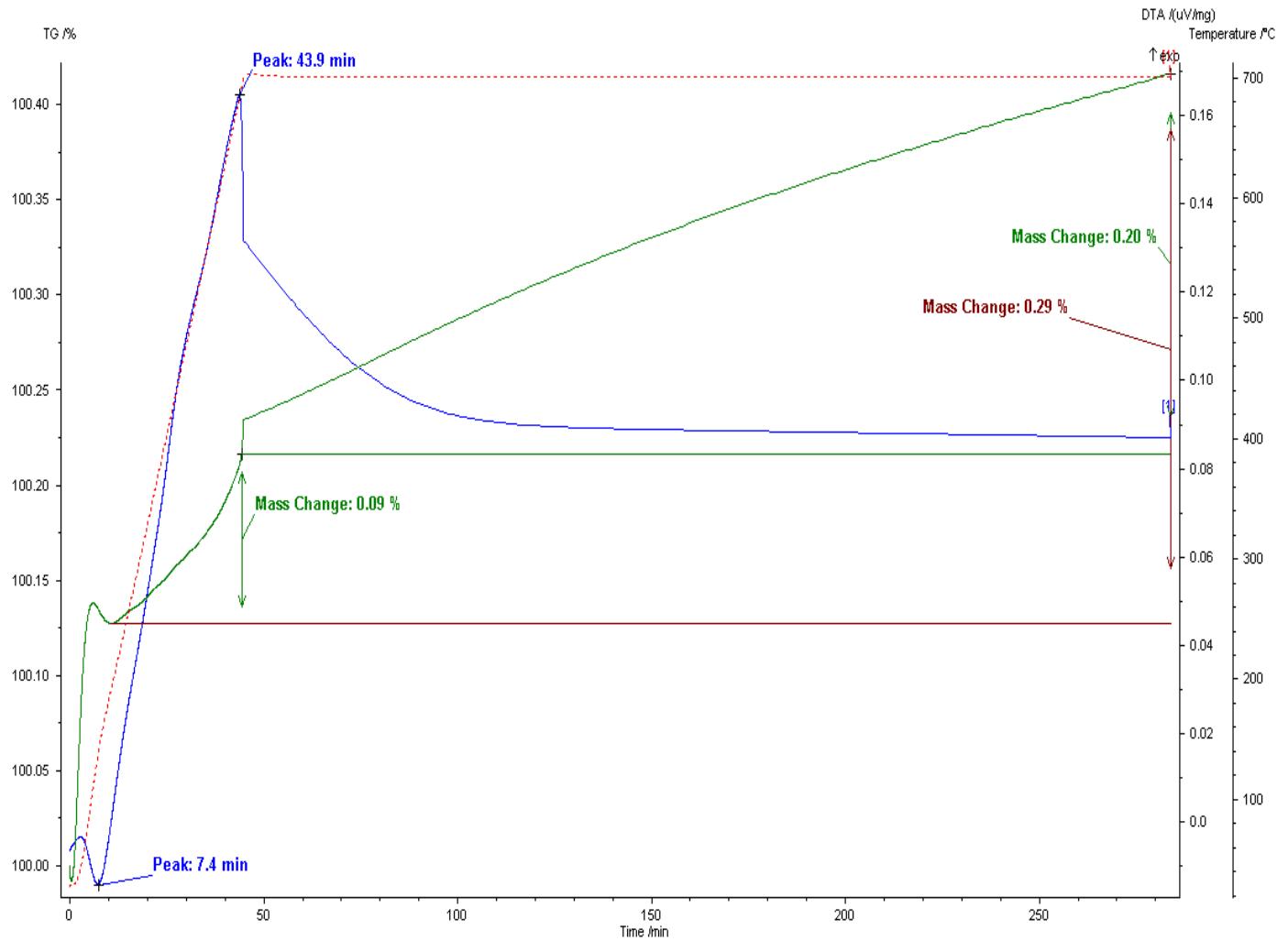


**Figure V.17** Courbes d'ATG et d'ATD de la poudre MB40 pour une température de maintien de 700°C.

❖ *Température de maintien à 1000°C :*

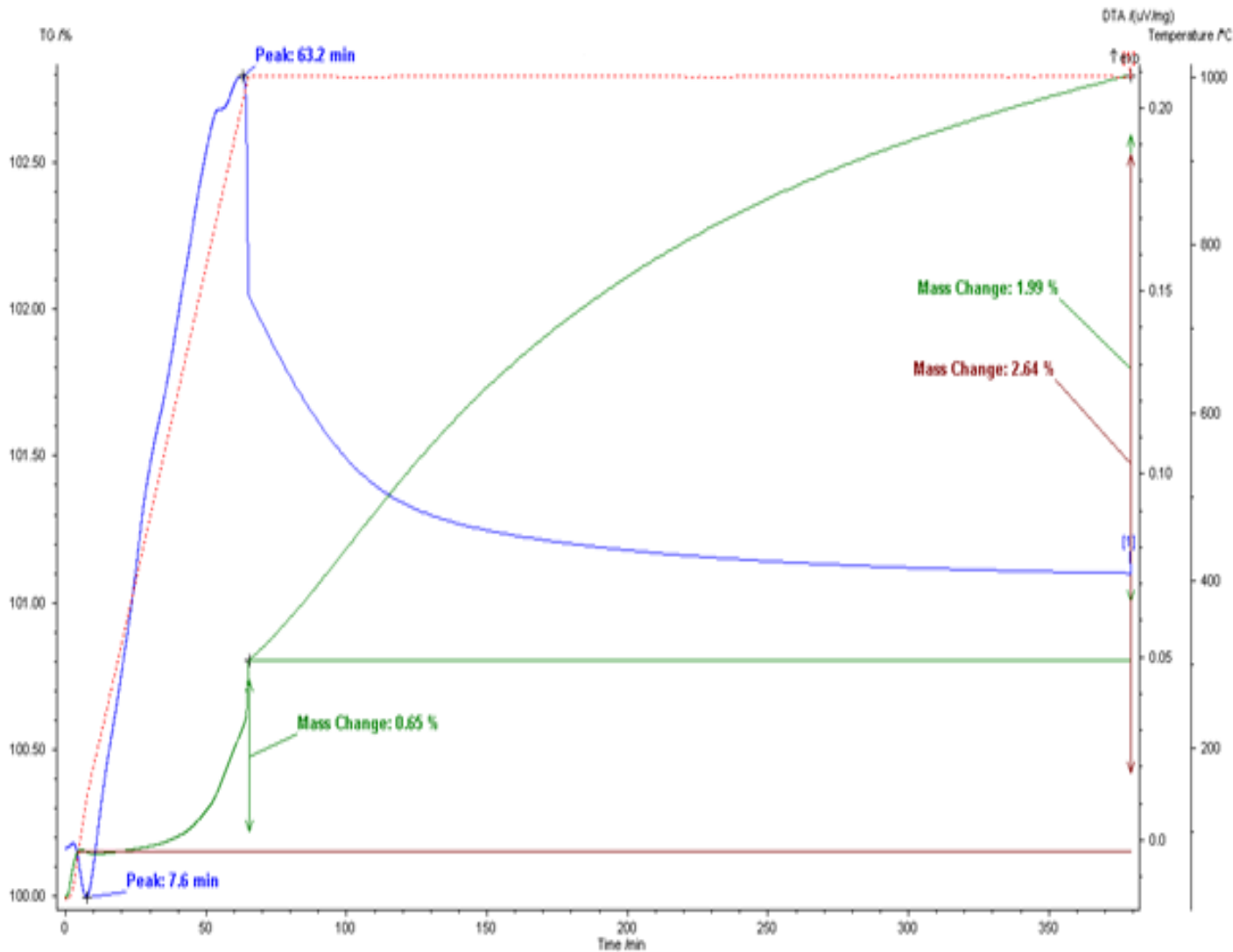


**Figure V.18 Courbes d'ATG et d'ATD de la poudre MB40 pour une température de maintien de 1000°C.**

Les figures V.17 et V.18 présentent une allure parabolique à partir de la stabilisation de la température.

**B. MB40 compacté :**

**❖ Température de maintien à 700°C :**

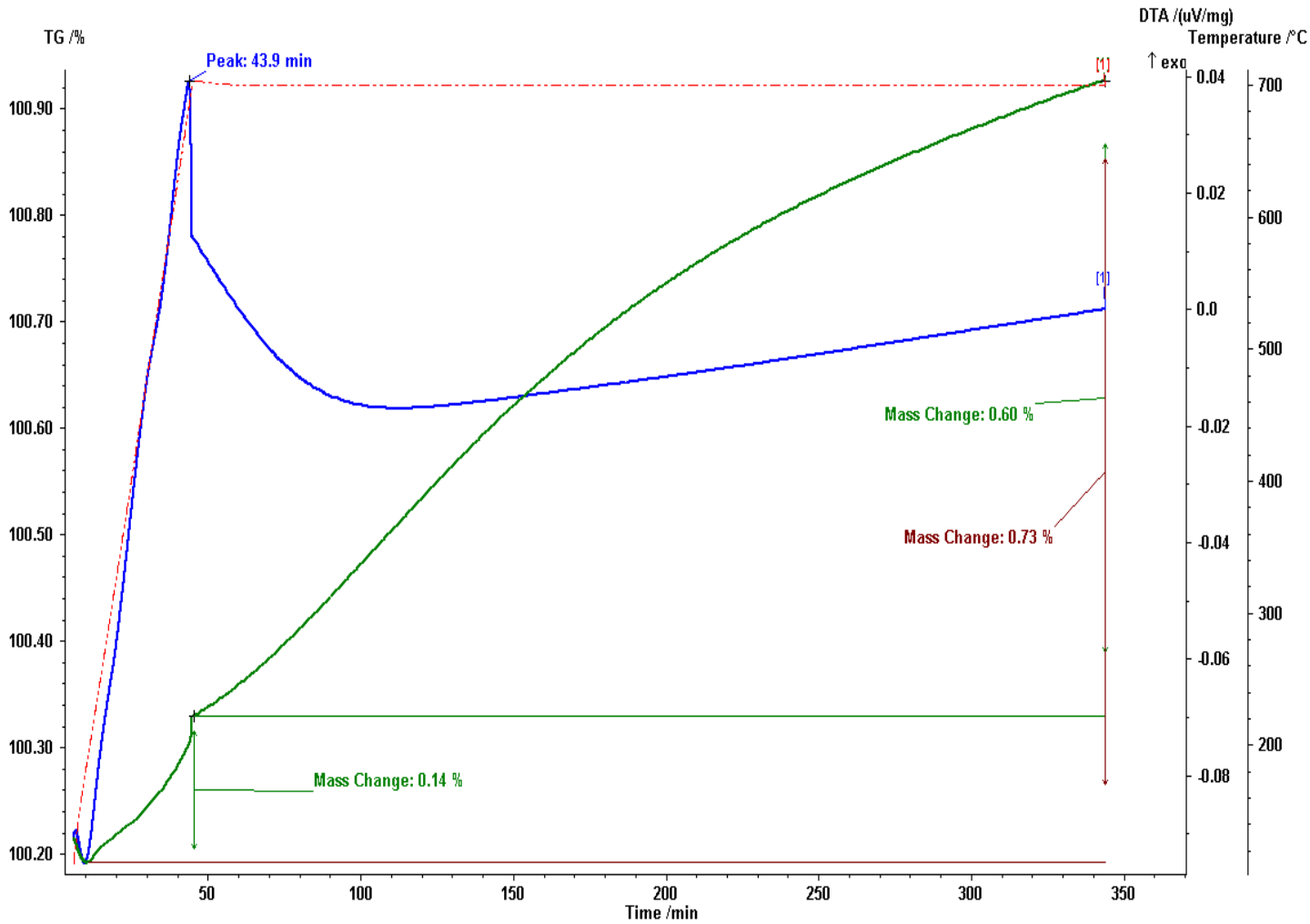


**Figure V.19 Courbes d'ATG et d'ATD de MB40 compacte pour une température de maintien de 700°C.**

❖ *Température de maintien à 1000°C :*

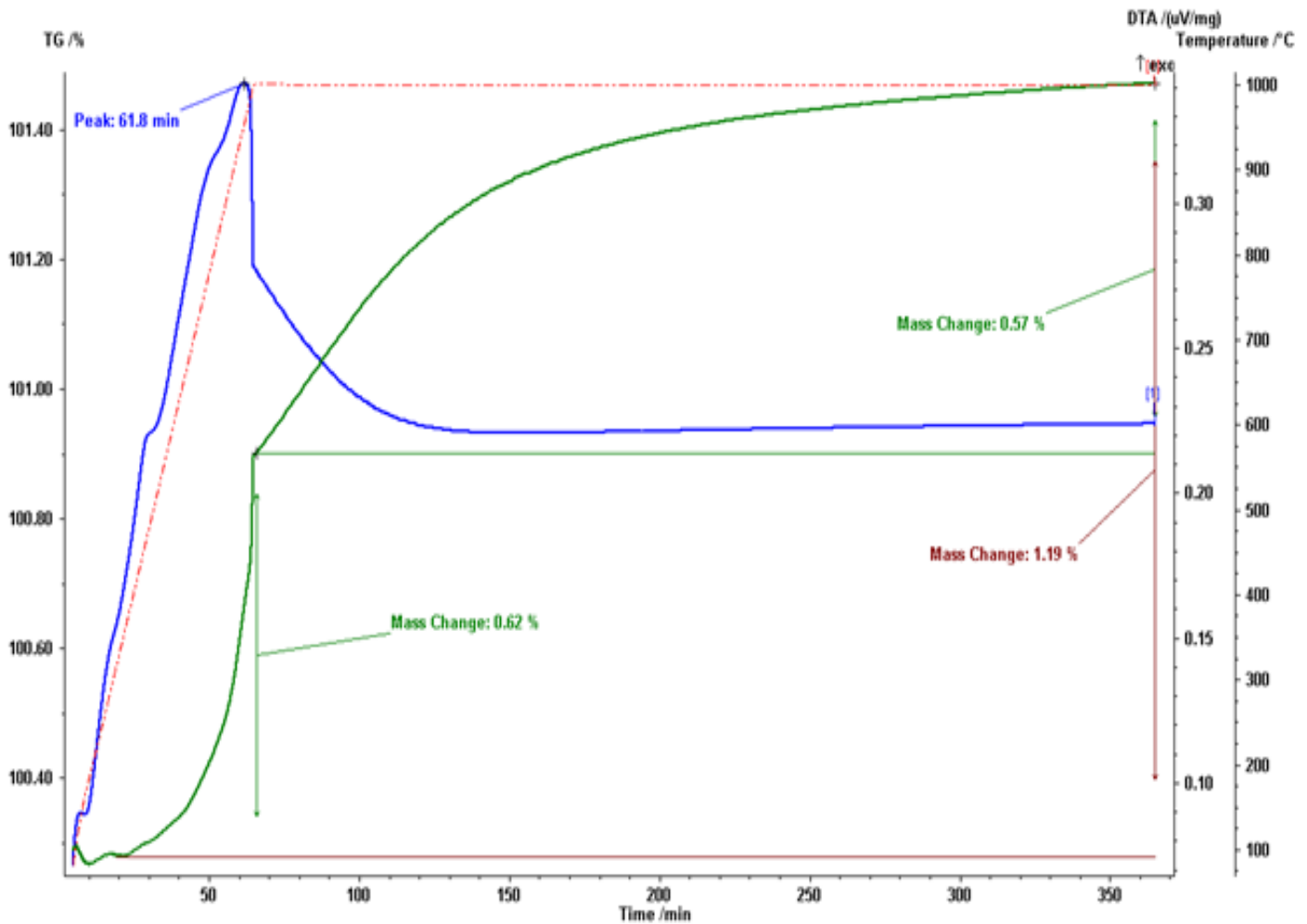


**Figure V.20** Courbes d'ATG et d'ATD de MB40 compacte pour une température de maintien de 1000°C.

#### V.4.2.2 Comparaison des courbes de prise de masse :

Dans cette partie nous allons nous concentrer sur la partie du maintien en température constante (700°C ou 1000°C) afin de bien voir les évolutions du phénomène d'oxydation pour différents états du MB40.

❖ MB40 poudre.

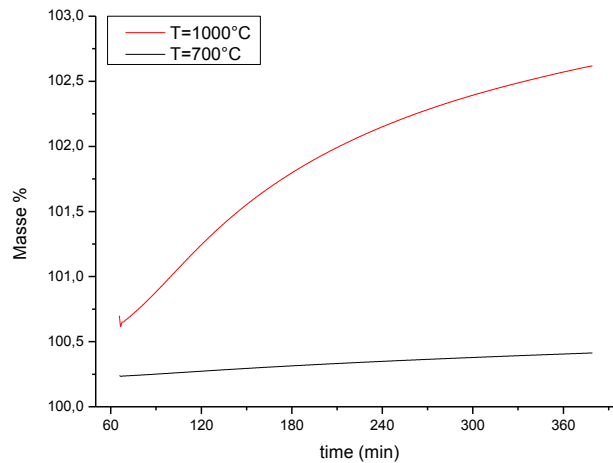


**Figure V.21 Courbes de prise de masse de la poudre (MB40), lésées aux températures (T=700°C et T=1000°C).**

❖ MB40 compacte.

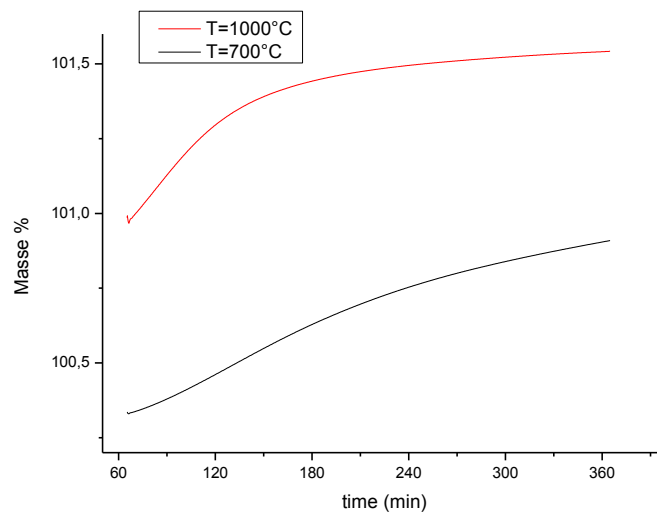


**Figure V.22 Courbes de prise de masse de la poudre (MB40), lésées aux températures (T=700°C et T=1000°C).**

Nous présentons dans ce qui suit une comparaison de l'évolution de la masse pour des températures fixes mais pour différentes formes d'alliage.

❖ Température de maintien à  $T=700^{\circ}\text{C}$ .

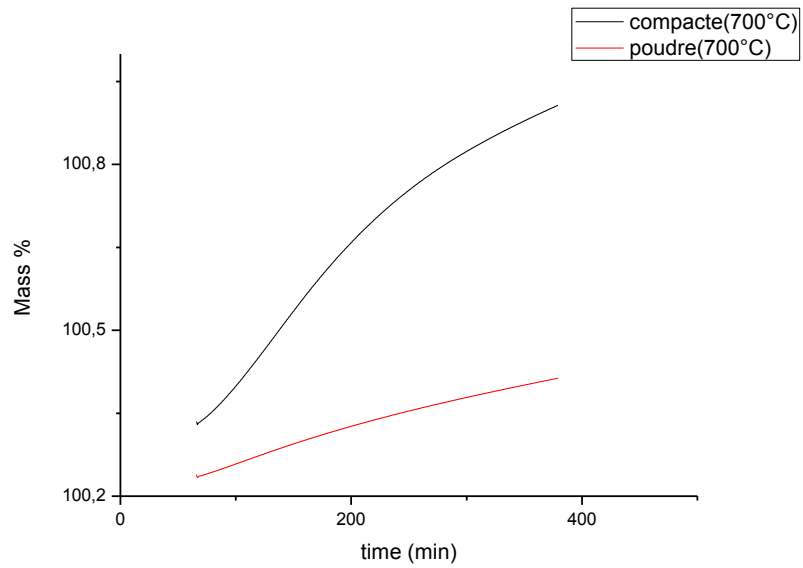


**Figure V.23 Courbes de prise de masse de la poudre et compacte (MB40), lésées aux températures ( $T=700^{\circ}\text{C}$  et  $T=1000^{\circ}\text{C}$ ).**

❖ Température de maintien à  $T=1000^{\circ}\text{C}$

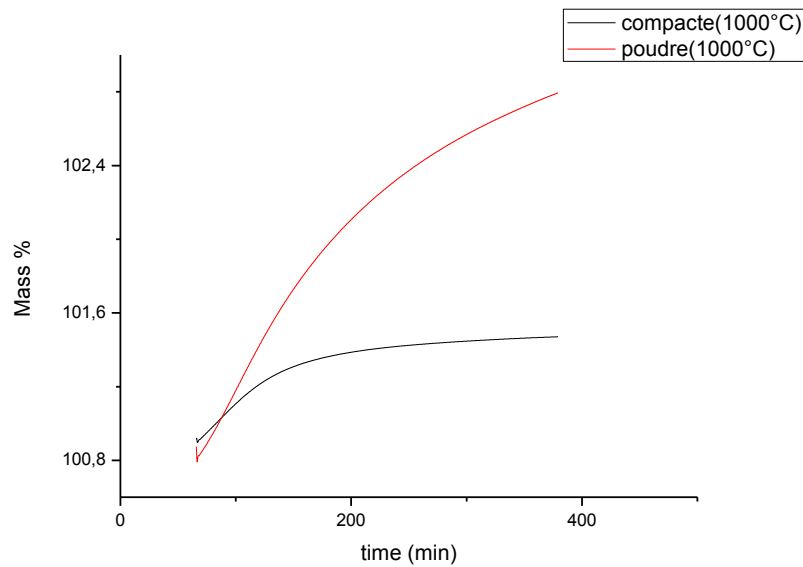


**Figure V.24 Courbes de prise de masse pendant températures du maintien ( $T=1000^{\circ}\text{C}$ ) et pour MB40 poudre et compacte.**

#### V.4.3 Observation micrographique après oxydation du MB40 compacté à 5 MPa :

Les observations au microscope électronique à balayage pour le MB40 compacté montrent que l'oxydation est très importante à 700°C nous remarquons la formation d'oxyde de fer à 1000°C il y a apparition de deux couches distinctes autour de la particule de concentration élevée en nickel.

Cette particule se trouve dans un environnement totalement oxydé (figure V-28).

➤ *Température de maintien à 700°C :*

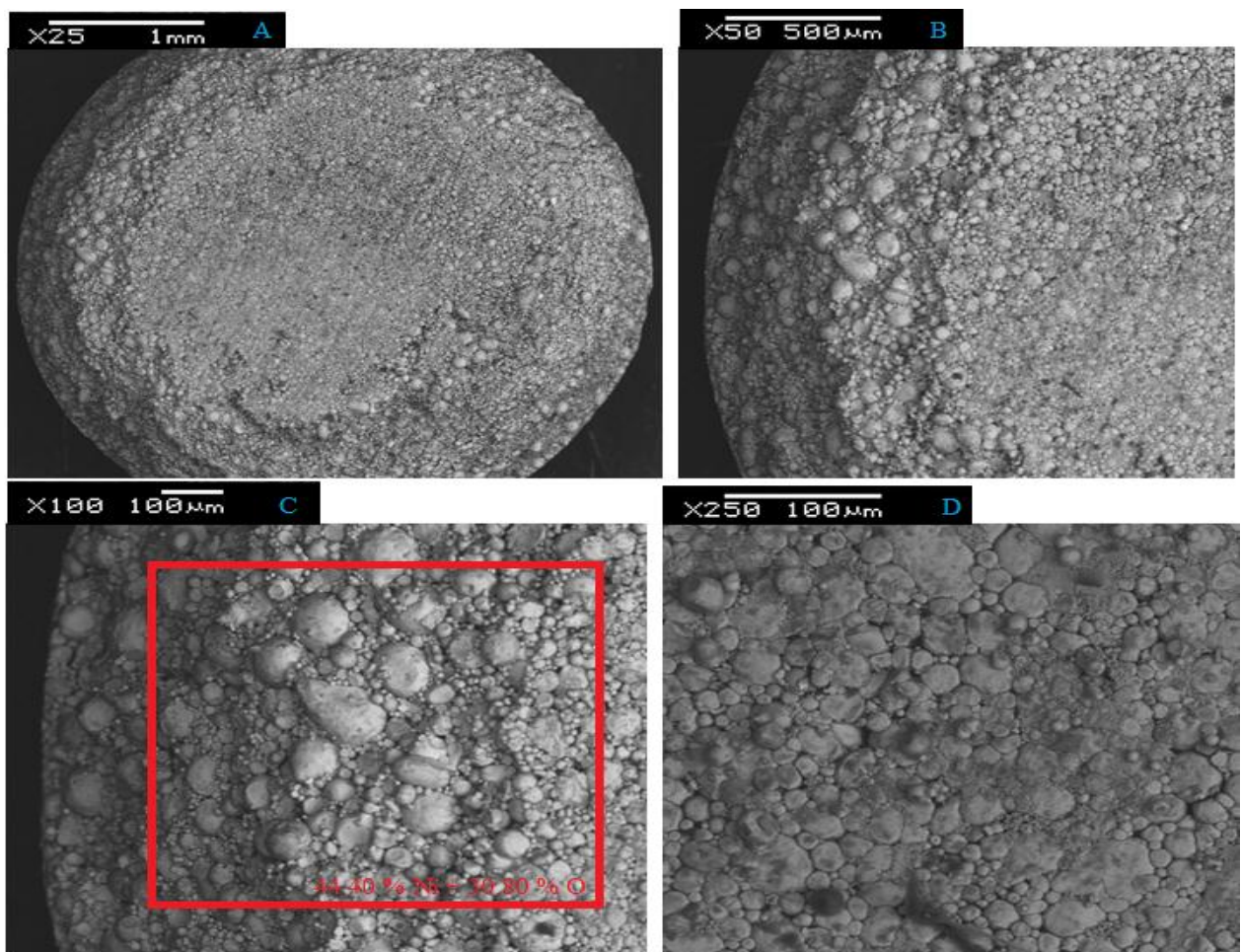


**Figure V.25 – Morphologie de la poudre oxydée à 700 °C, observée à différents grossissements.**

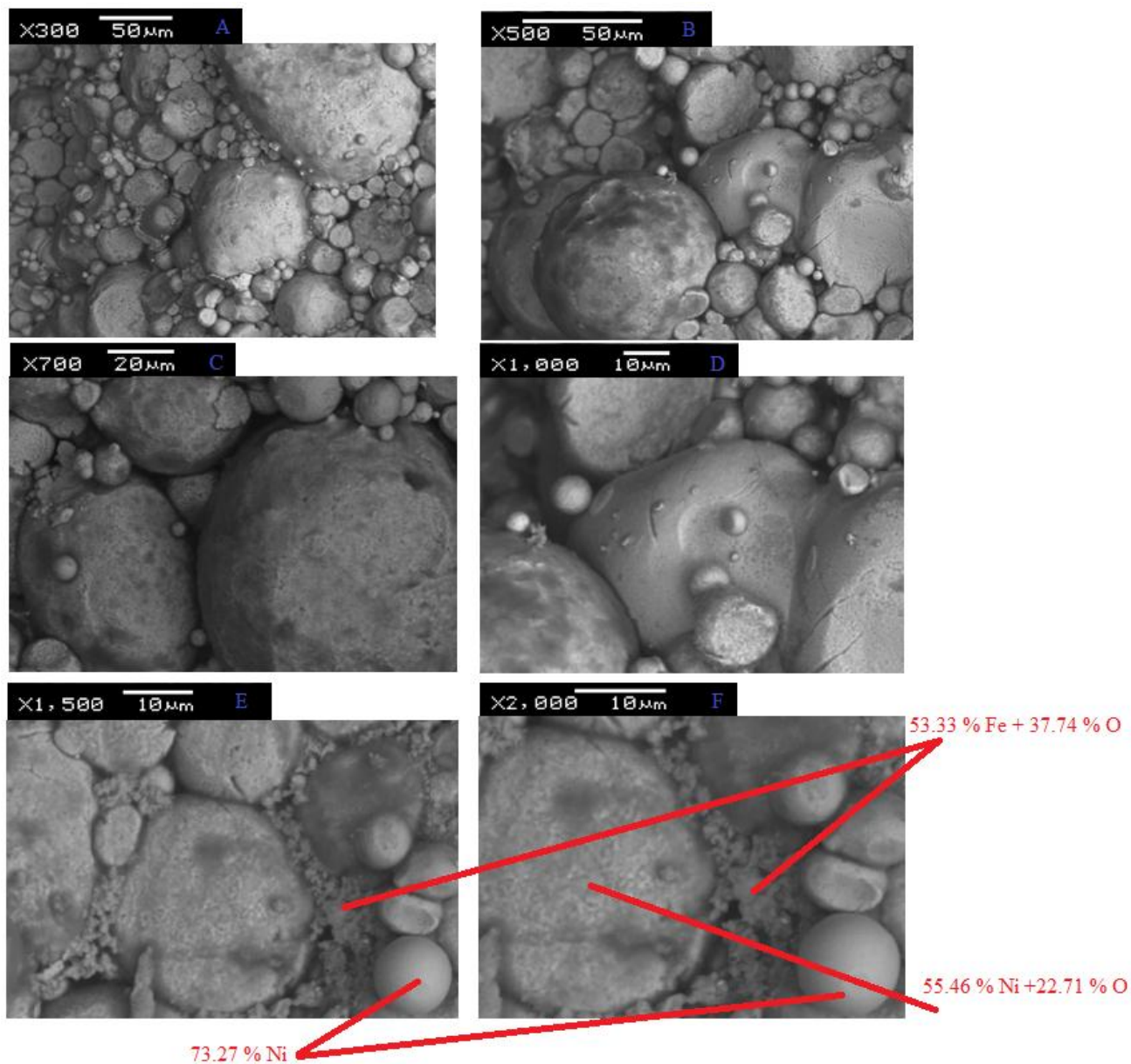


**Figure V.26 – Morphologie de la poudre oxydée à 700 °C, observée à différents grossissements.**

➤ *Température de maintien à 1000°C pendant 5heures :*

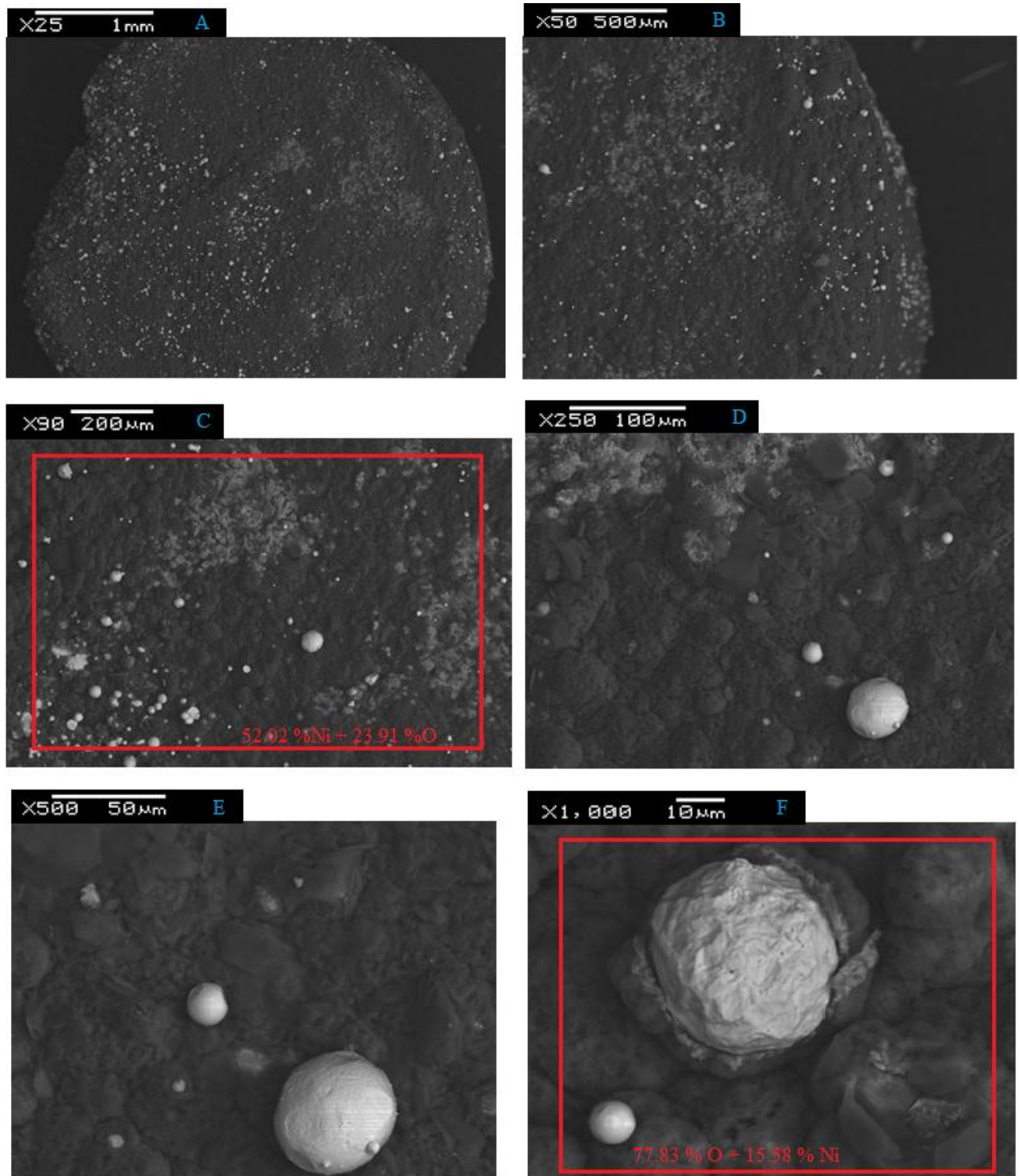


**Figure V.27 – Morphologie de la poudre oxydée à 1000 °C, observée à différents grossissements.**

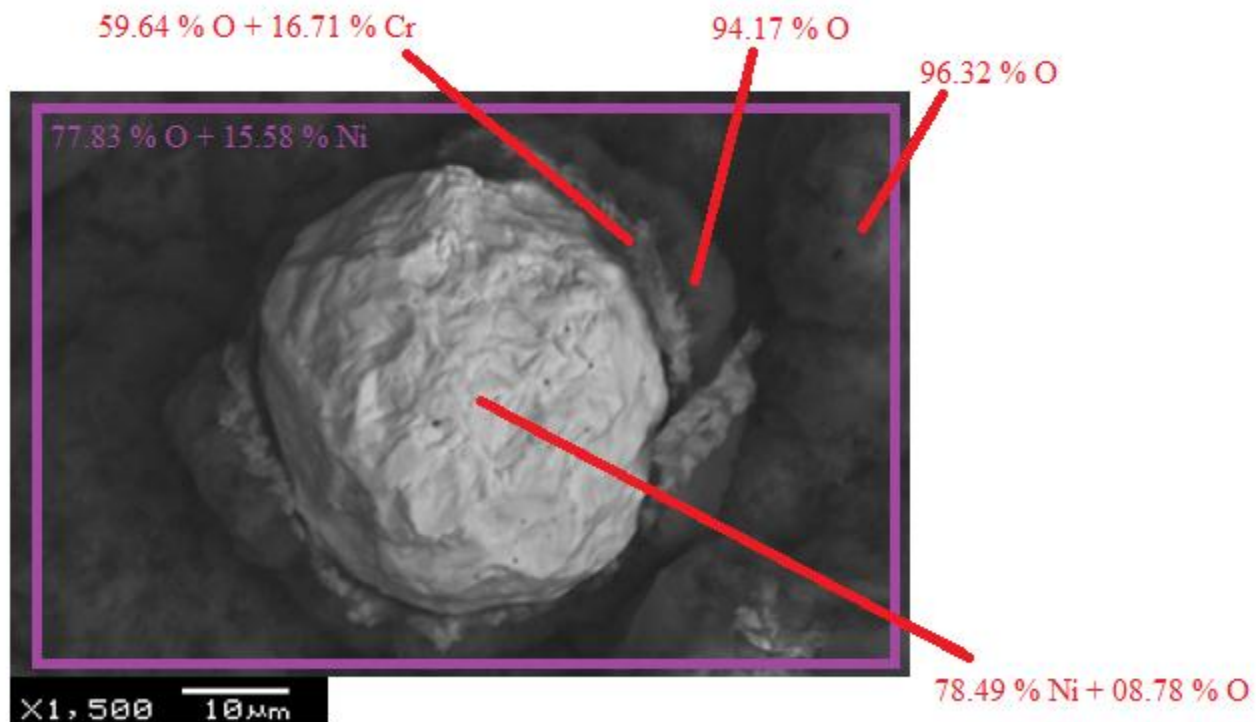


**Figure V.28 – Morphologie de la poudre oxydée à 1000 °C, observée à un grossissement de 1500 fois.**

#### ***V.4.4 Microanalyse du MB40 oxydé :***

Les microanalyses effectuées révèlent une diffusion de l'oxygène à la surface de l'échantillon qui est très importante (figure V.33).

Par la suite, nous avons effectué un polissage afin qu'on puisse observer l'oxydation et la diffusion de l'oxygène à l'intérieur des échantillons.

➤ *Température de maintien à 700°C.*

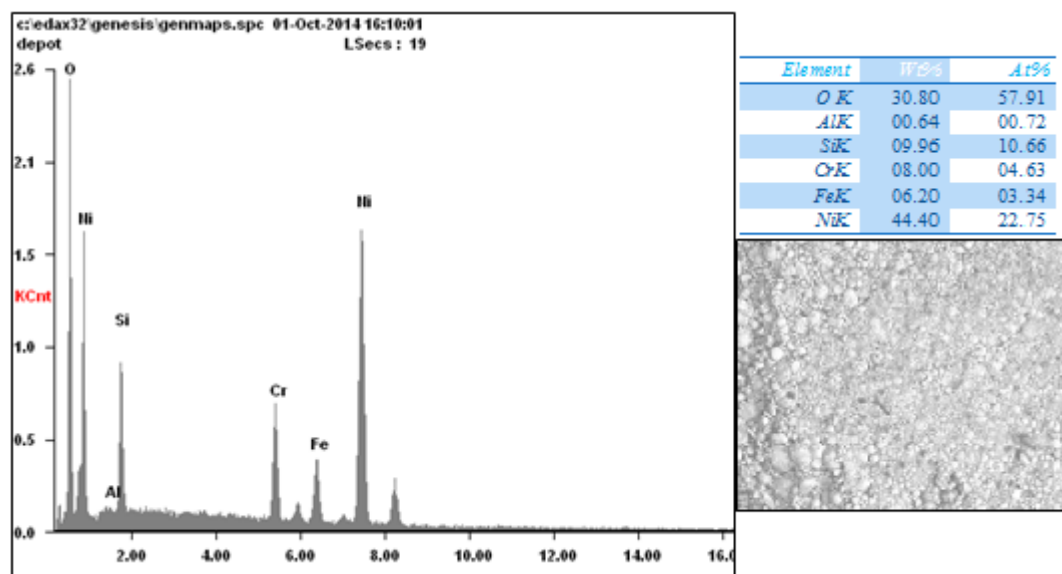


**Figure V.29 –Analyse EDS de la poudre (MB40) oxydé à T=700 °C**

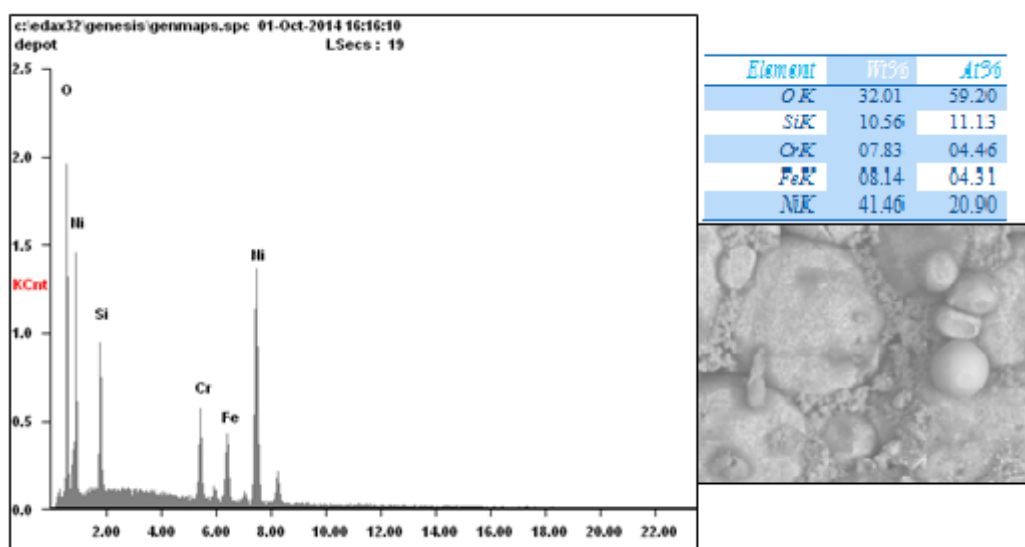


**Figure V.30 –Analyse EDS de la poudre (MB40) oxydé à T=700 °C**

➤ *Température de maintien à 1000°C pendant 5heures :*

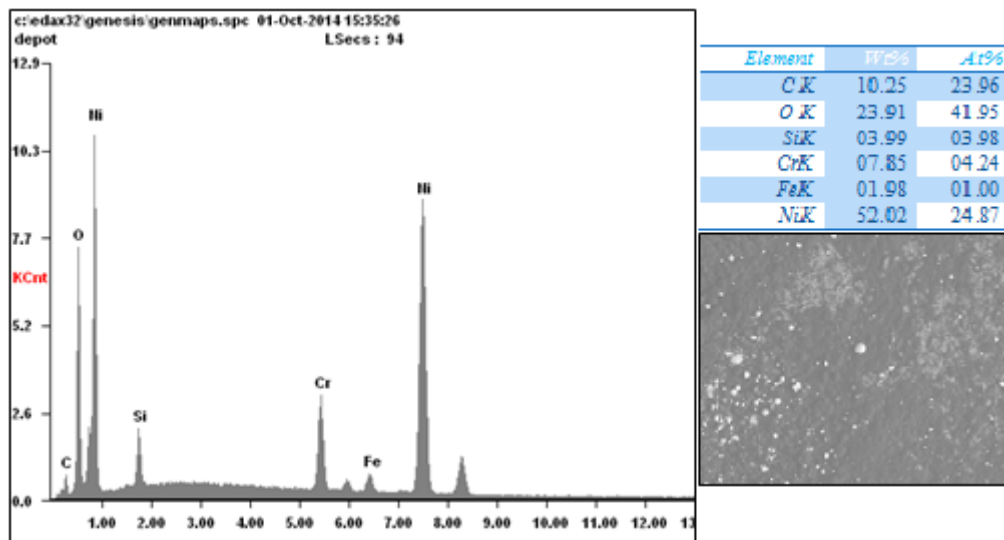


**Figure V.31 –Analyse EDS de la poudre ( MB40) oxydé à 1000 °C pendant 5heures.**

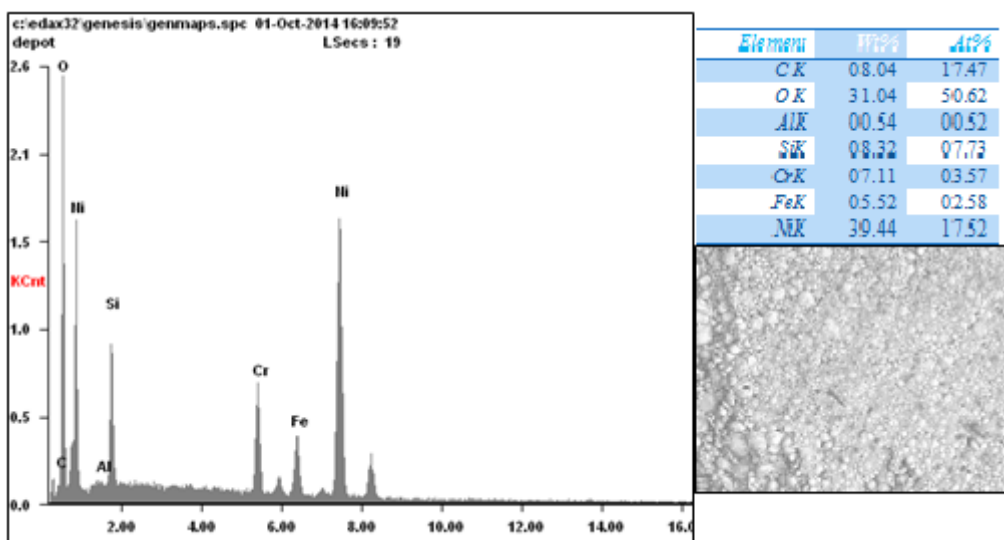


**Figure V.32 –Analyse EDS de la poudre (MB40) oxydé à 1000 °C pendant 5heures.**

➤ *Température de maintien à 1000°C pendant 4h :*

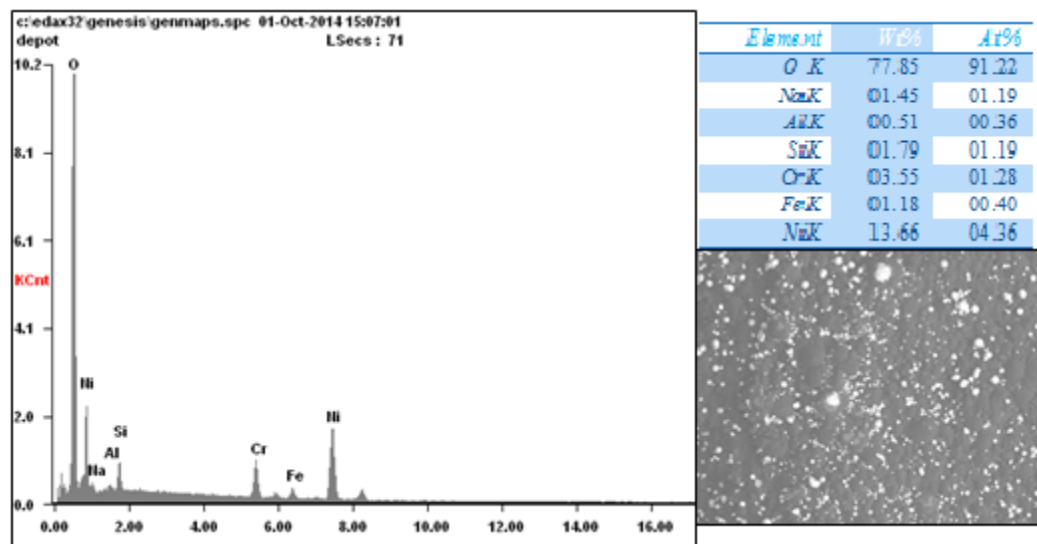


**Figure V.33 –Analyse EDS de la poudre (MB40) oxydé à 1000 °C pendant 4heures.**

#### ***V.4.5- Observation micrographique du MB40 oxydée après polissage :***

Les observations au microscope électronique à balayage du MB40 après polissage montrent que l'oxydation est moins importante qu'à la surface, les microanalyses confirment ces observations par la faible teneur en oxygène à l'intérieur du domaine des échantillons.

➤ *Température de maintien à 700°C :*

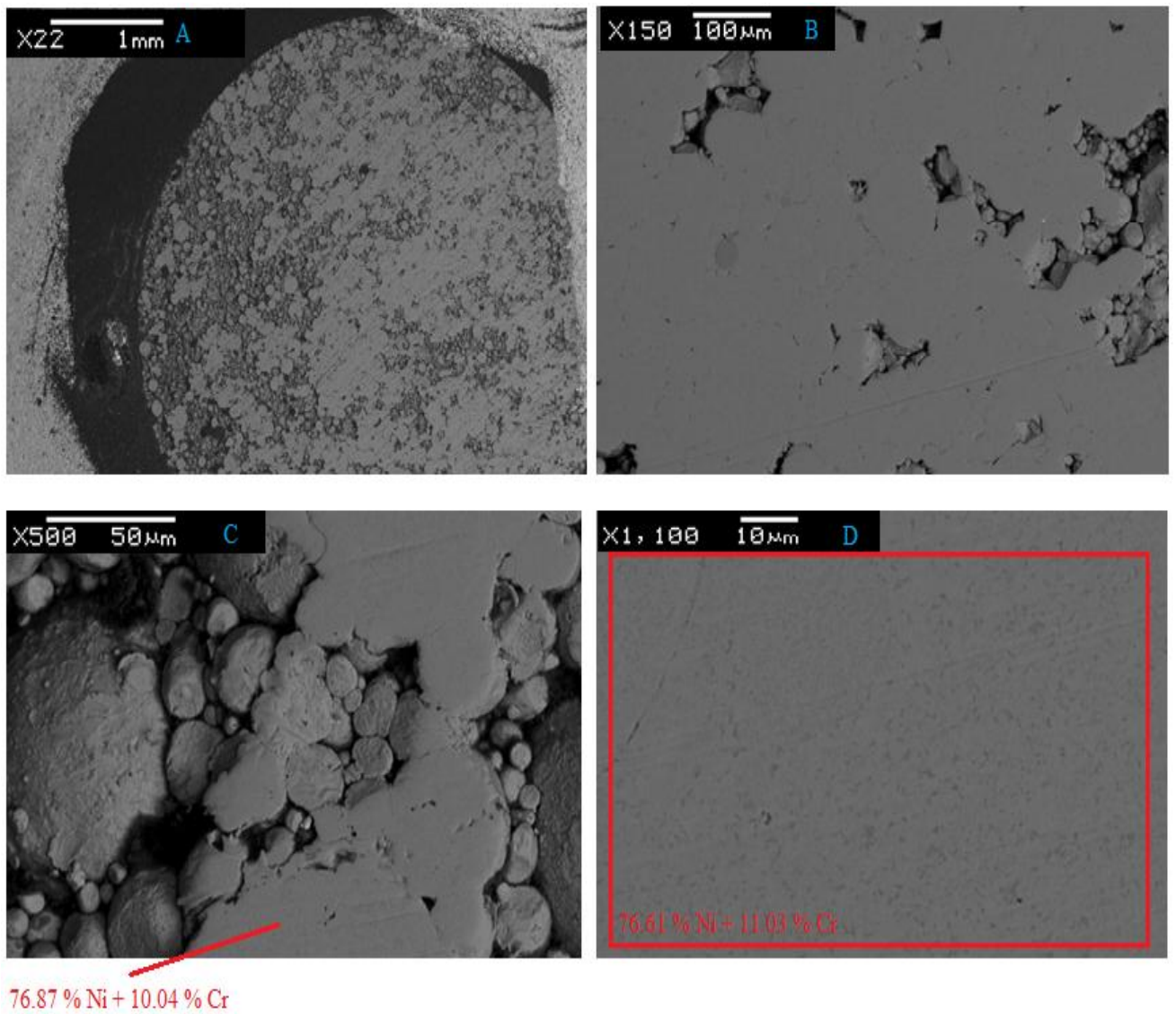


**Figure V.34 – Morphologie de la poudre compactée et oxydée à 700 °C, observée à différents grossissements.**

➤ *Température de maintien à 1000°C pendant 5heures :*

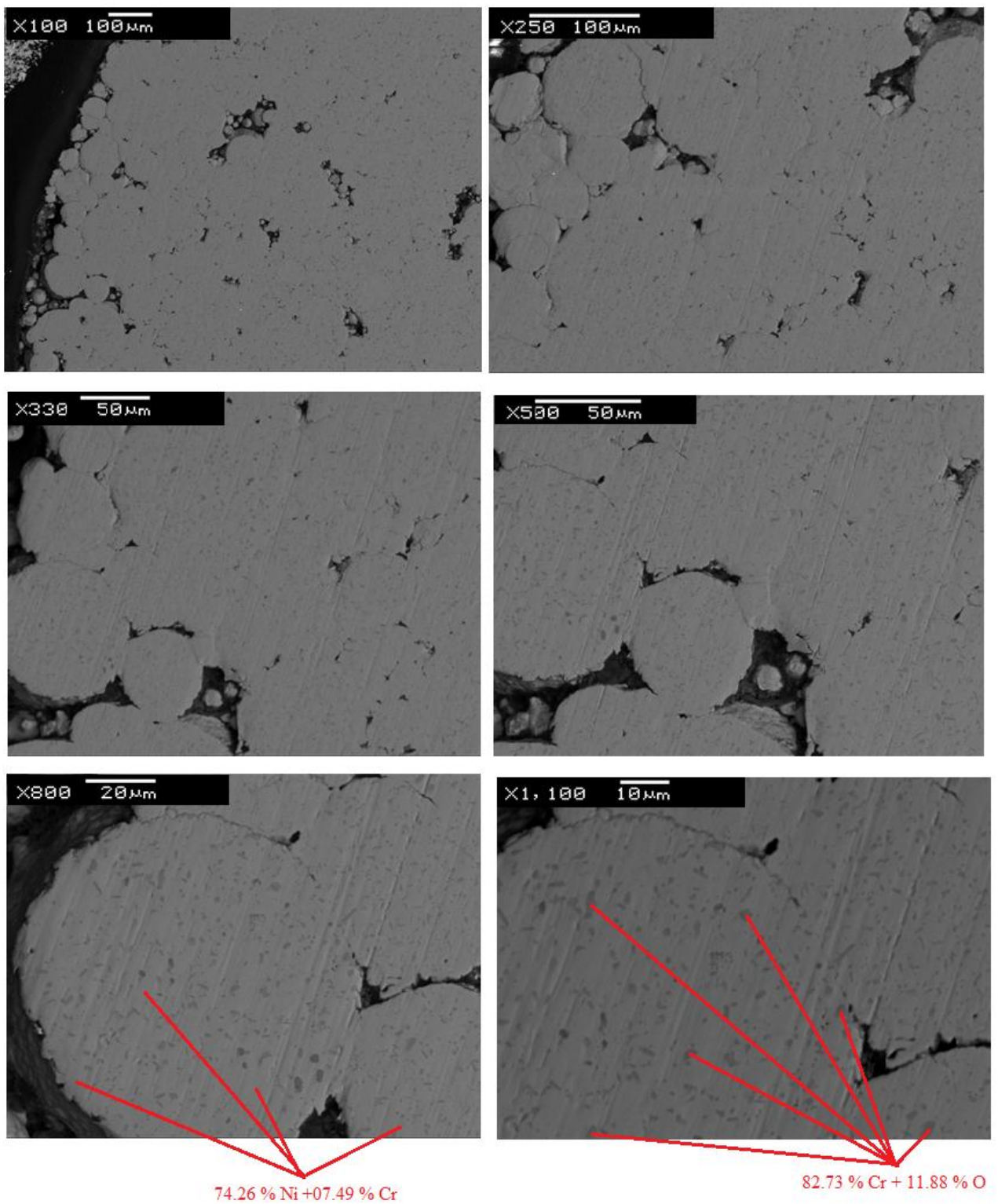


**Figure V.35 – Morphologie de la poudre compactée et oxydée à 1000 °C, observée à différents grossissements.**

#### V.4.6- Microanalyse du MB40 après polissage :

➤ *Température de maintien à 700°C.*

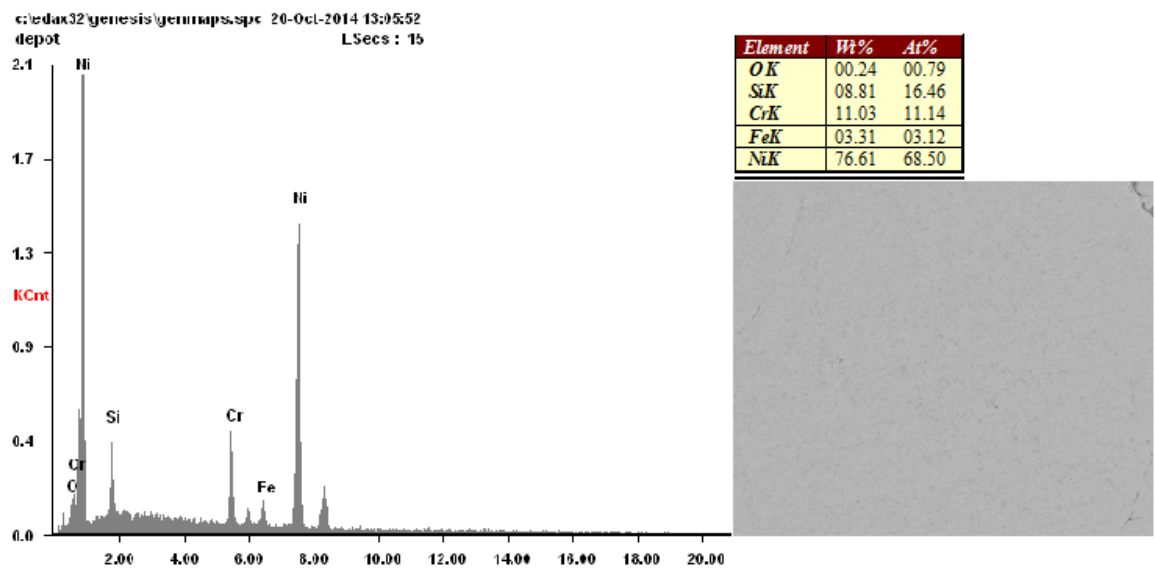


Figure V.36 –Analyse EDS de la poudre compactée (MB40) oxydé à T=700 °C.

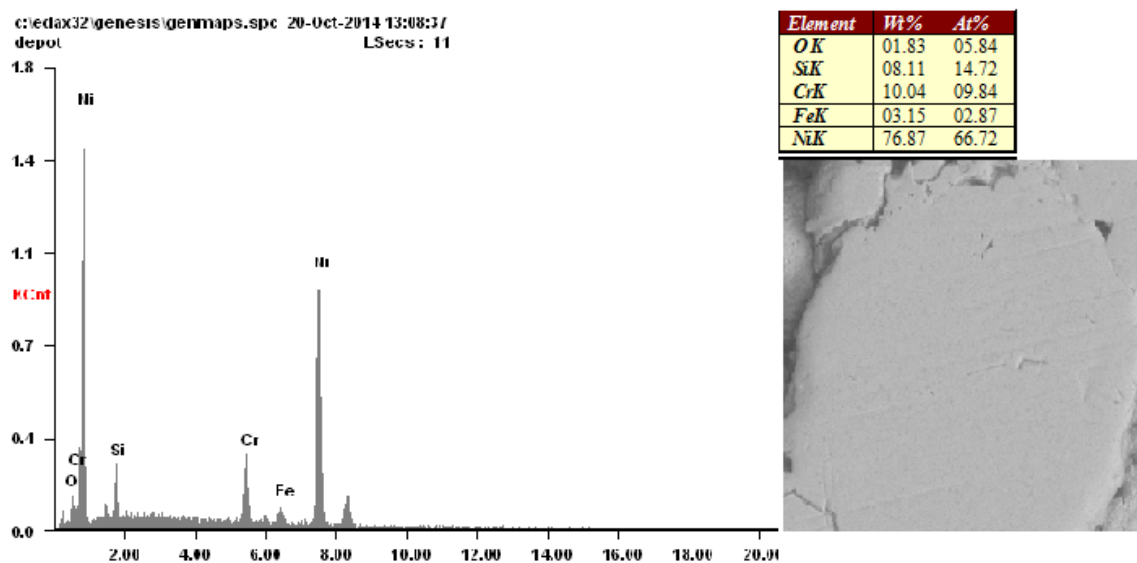


Figure V.37 –Analyse de la poudre compactée (MB40) oxydé à T=700 °C.

➤ *Température de maintien à 1000°C pendant 5 heures :*

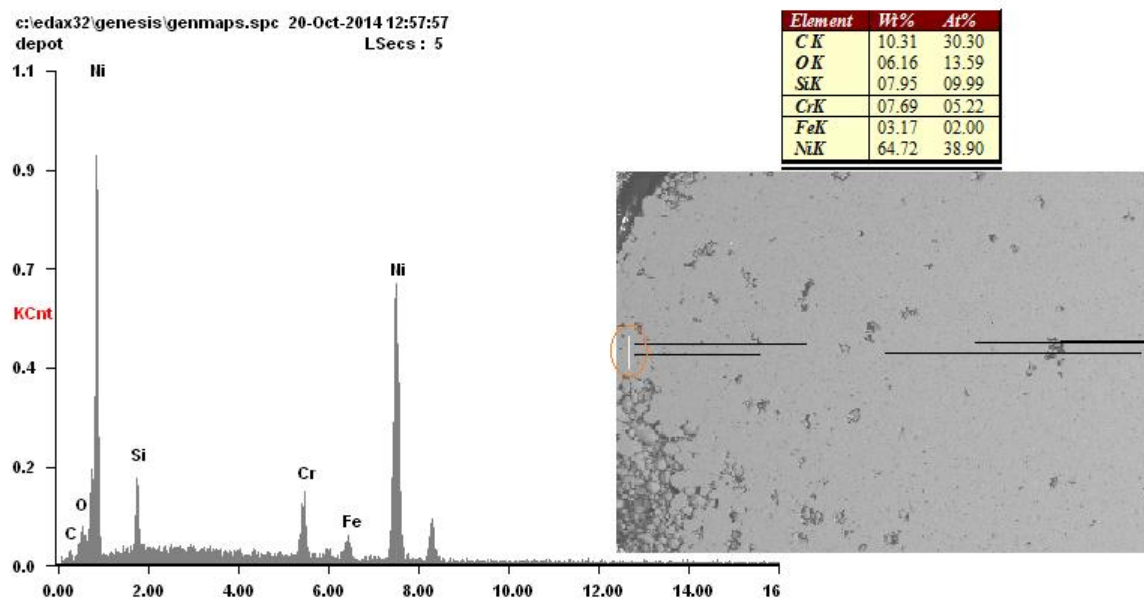


**Figure V.38 –Analyse EDS de la poudre compactée (MB40) oxydé à 1000 °C pendant 5heures.**

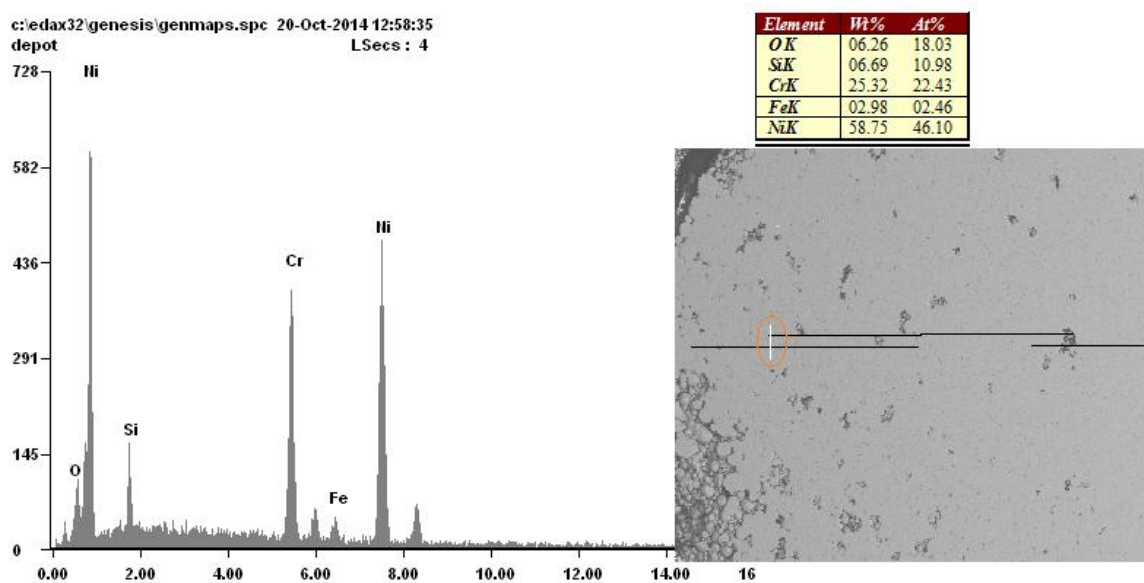


**Figure V.39 –Analyse EDS de la poudre compactée (MB40) oxydé à 1000 °C pendant 5heures.**

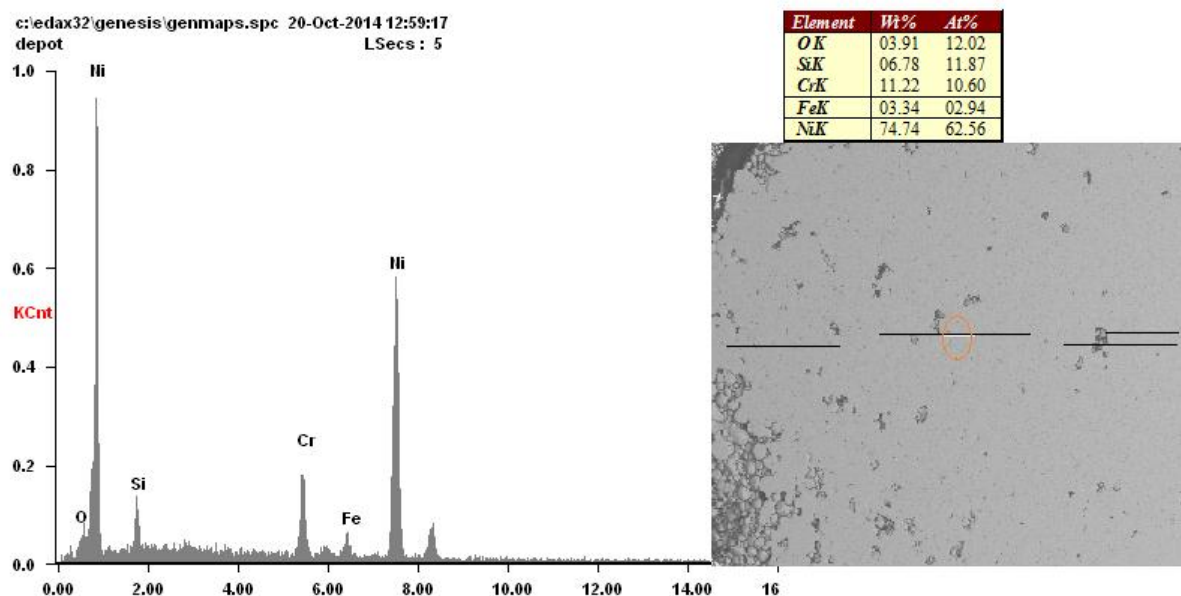


**Figure V.40 –Analyse EDS de la poudre compactée (MB40) oxydé à 1000 °C pendant 5heures.**

Les microanalyses effectuées révèlent une très faible diffusion de l'oxygène à l'intérieur des échantillons.

#### ***V.4.7 Profil de l'évolution d'oxygène vers le centre d'échantillon :***

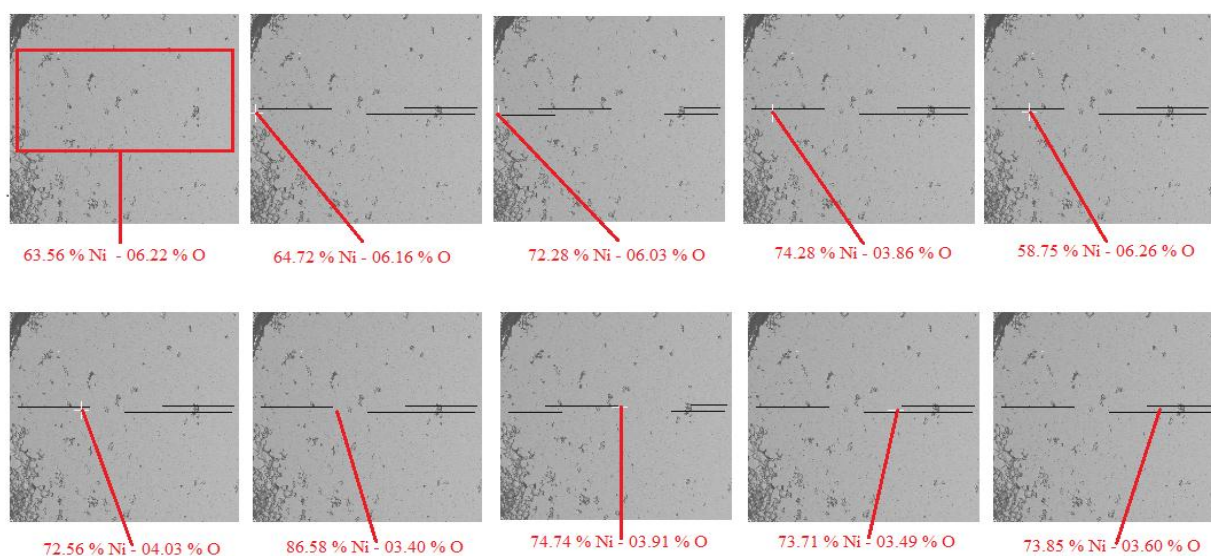


**Figure V.41 –Observation au MEB avec microanalyse progressive vers le centre de l'échantillon du MB40 oxydée à 1000 °C**

# CONCLUSION GENERALE

Le travail entrepris dans ce mémoire, consiste à l'étude de l'oxydation d'une nuance MB40. C'est un matériau à base de Nickel obtenu par la métallurgie des poudres, et utilisé dans les disques des aubes des turbines.

L'objectif est de modéliser analytiquement et numériquement la cinétique d'oxydation du nanomatériau considéré à haute température.

L'étude a conduit aux résultats suivants :

## Etude analytique

- Les courbes d'oxydation sont paraboliques avec une partie linéaire indiquant que l'oxydation est rapide.
- La formation de l'oxyde est liée à la concentration initiale de l'oxygène.
- L'augmentation de la constante cinétique dépend de la concentration initiale de l'oxygène, du rapport de concentration du premier et du deuxième élément d'addition.
- Les courbes du front d'oxydation sont paraboliques présentant deux domaines distincts.

-une partie linéaire caractérisée par une oxydation rapide

-une partie parabolique caractérisée par une oxydation lente.

-Les valeurs  $\alpha=0.1$   $\beta=0.9$   $\gamma=0.9$

Correspondent à une détérioration importante du nanomatériau.

-Les valeurs  $\alpha=0.85$   $\beta=0.02$   $\gamma=0.1$   
correspondent à une détérioration lente du nanomatériau.

## Etude numérique

- L'évolution de la concentration de l'oxygène en fonction du temps pour différentes valeurs du rayon montre que celle-ci est nulle au centre. C'est à dire que la diffusion de l'oxygène est très importante à la surface.
- Les courbes sont paraboliques présentant au début de l'oxydation une partie linéaire croissante.
- Les profils de concentration de l'oxygène évoluent linéairement au cours de la première durée de la simulation, et prennent une allure parabolique au cours du temps.
- Les profils deviennent plus linéaires pour la température 1000°C.
- Le tracé des courbes de la concentration de l'oxygène en fonction du rayon permettent de déduire :
  - le front d'oxydation dont l'allure est conforme aux Hypothèses de WAGNER.
  - La constante cinétique calculée à partir de la relation de WAGNER.

## Etude expérimentale

- Les courbes de prise de masse présentent une partie où la température est variable au début du phénomène et une partie de stabilisation de la température.
- L'exploitation des courbes de l'analyse thermogravimétrique montrent que :
  - Poudre : à 700°C le gain de masse pour la période transitoire et la Période de stabilisation est identique.  
à 1000°C le gain de masse, pour la période transitoire est largement inférieur par rapport à la période de stabilisation
  - Compactage : Les phénomènes s'inversent.

- L'allure parabolique est confirmée dans les courbes de prise de masse
- La prise masse pour le compact est plus important.
- Les observations au microscope électronique à balayage pour le MB40 compacte montrent que l'oxydation est très importante.
  - A 700°C il y a formation d'oxyde de fer
  - A 1000°C il y a formation de deux couches distinctes autour de la particule de concentration élevée en Nickel qui se trouve dans un environnement totalement oxydé.
- Les microanalyses confirment une diffusion importante de l'oxygène à la surface de l'échantillon.
- Les profils de concentration de l'oxygène vers le centre de l'échantillon montrent l'importance de la présence de l'oxygène à la surface.

## **Perspectives**

- Développer des essais complémentaires pour valider les résultats.
- Utilisation d'outils de caractérisation pour exploiter les mécanismes d'oxydation complexes.
- Effectuer le compactage sous vide et à des pressions plus importantes.

## ***Références bibliographiques.***

- [1] **Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé** : Evaluation biologique des dispositifs médicaux contenant des nanomatériaux Rapport NanoDM:22/02/2011.
- [2] **Technique d'ingénieur NM3 010** : [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr)
- [3] **Le Journal des Ingénieurs** : N°108, p7, Décembre 2007.
- [4] **[www.ponsee.com](http://www.ponsee.com)**
- [5] **S.Bensaada et D.Feliachi** : Technologie deuxième partie, Office des publications universitaires, Alger.
- [6] **R. Rolland** : Etude de l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute Temperature d'un alliage chromino-formeur à base de Nickel. Thèse de Doctorat Université Blaise Pascal 2012.
- [7] **F. Delabrouille** : Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : Influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu : Thèse de doctorat polytechnique de Toulouse .2004

- [8] **J.J.Jacobs, J.L.Gilbert, R.M.Urban:** Corrosion of metal orthopedic implants.J. Bone Joint. Surg. Am., 80, pp.268-282,1998.
- [9] **J.E. Nimsch Christian, R. G. Gallrapp:** Corrosion à haute température AME Corrosion, 14, pp2-3, décembre 2005.
- [10] **L.Antoni, A.Galerie :** Corrosion sèche des matériaux', Technique de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 4220, pp 3-12, édition 1995.
- [11] **M. Dupeux :** Aide-mémoire sciences des matériaux, Dunod, Paris, 2004.
- [12] **C.T. NGUYEN :** Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl à hautes températures (1100°C). Effet des dépôts sol gel contenant un élément réactif (Lanthane, Cerium ou Yttrium). Influence du recuit sous argon sur les traitements appliqués à la surface de l'alliage. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal 2009.
- [13] **C. Wagner:** Journal of the Electrochemical Society, 99, 10, pp.369-380, 1952.
- [14] **C.Rochaix :** 'Electrochimie. Thermodynamique-Cinétique', Paris: Nathan, p. 239 ,1996.
- [15] **T. Massoud :** 'Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable'. Thèse de Doctorat Université Pierre & Marie Curie 2012.

[16] **S.Shi, A. Xu, J. Fan, H. Weia:** *Study* of cobalt-free, Fe-based alloy powder used for sealing surfaces of nuclear valves by laser cladding. A School of Mechanical and Electric Engineering, Soochow University, Suzhou, China; journal homepage: [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com) 2012.

[17] **V. B.Trindade, U. Kruppb, H.J.Christ:** Computer-based Simulation of High-Temperature Corrosion **Phenomena**. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 19, No. 1, pp.157-161, 2008.

[18]**N. Vialas :** Etude de la détérioration par oxydation à haute température et inter diffusion de systèmes revêtement /superalliage à base de Nickel : Prévion de durée de vie. Thèse de doctorat institut national polytechniques de Toulouse. 2004

[19] **T.Horita, H.Kishimoto, K.Yamaji, Y.Xiong, M.E. Brito, H.Yokokawa, Y. Baba, K.Ogasawara, H.Kameda, Y. Matsuzaki, S.Yamashita, N.**

**Yasuda, T. Uehara:** Diffusion of oxygen in the scales of Fe–Cr alloy interconnects and oxide coating layer for solid oxide fuel cells’, Solid State Ionics, 179, pp 2216–2221, 2008.

[20] **Pierre LAGHOUTARIS :** ‘corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire des réacteurs a eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes’. Thèse de doctorat école nationale supérieure des mines de paris spécialité “science et génie des matériaux” ed n°432 : sciences des métiers de l’ingénieur ; mines.paritech.2009

**[21] I. Augustin-Lecallier**, Conception de nouveaux superalliages M<sub>d</sub>P base Nickel pour disque de turbine, Thèse de Doctorat, Ecole nationale des mines de Paris 2011.

**[22] Nicolas André** ; Etude de l'évolution physico-chimique du substrat lors de l'oxydation à haute température des alliages modèle Ni-Cr à faibles teneurs en chrome et de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe, Mémoire de Master à l'université de Saint Etienne, 2012.

# Annexe

## ❖ Fonction d'erreur

### • Construction de la fonction d'erreur réelle.

En [mathématiques](#), la fonction d'erreur (aussi appelée fonction d'erreur de [Gauss](#)) est une [fonction](#) utilisée en [analyse](#). Cette fonction se note erf et fait partie des [fonctions spéciales](#).

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\zeta^2} d\zeta$$

### • Intérêt de cette fonction

La probabilité pour qu'une [variable normale centrée réduite](#)  $X$  prenne une valeur dans l'[intervalle](#)  $[-z, z]$  est

$$\operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right) = P(X \in [-z, z])$$

En a aussi

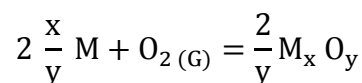
$$\frac{\partial \operatorname{erf}(z)}{\partial z} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2}$$

$$\operatorname{erf}(z) = -\operatorname{erf}(-z)$$

Normalisée de sorte que  $\operatorname{erfc}(0) = 1$ . La plupart des bibliothèques de fonctions scientifiques (C, MATLAB, etc) comprennent des implantations de erf et erfc.

## ❖ Construction du diagramme d'Ellingham :

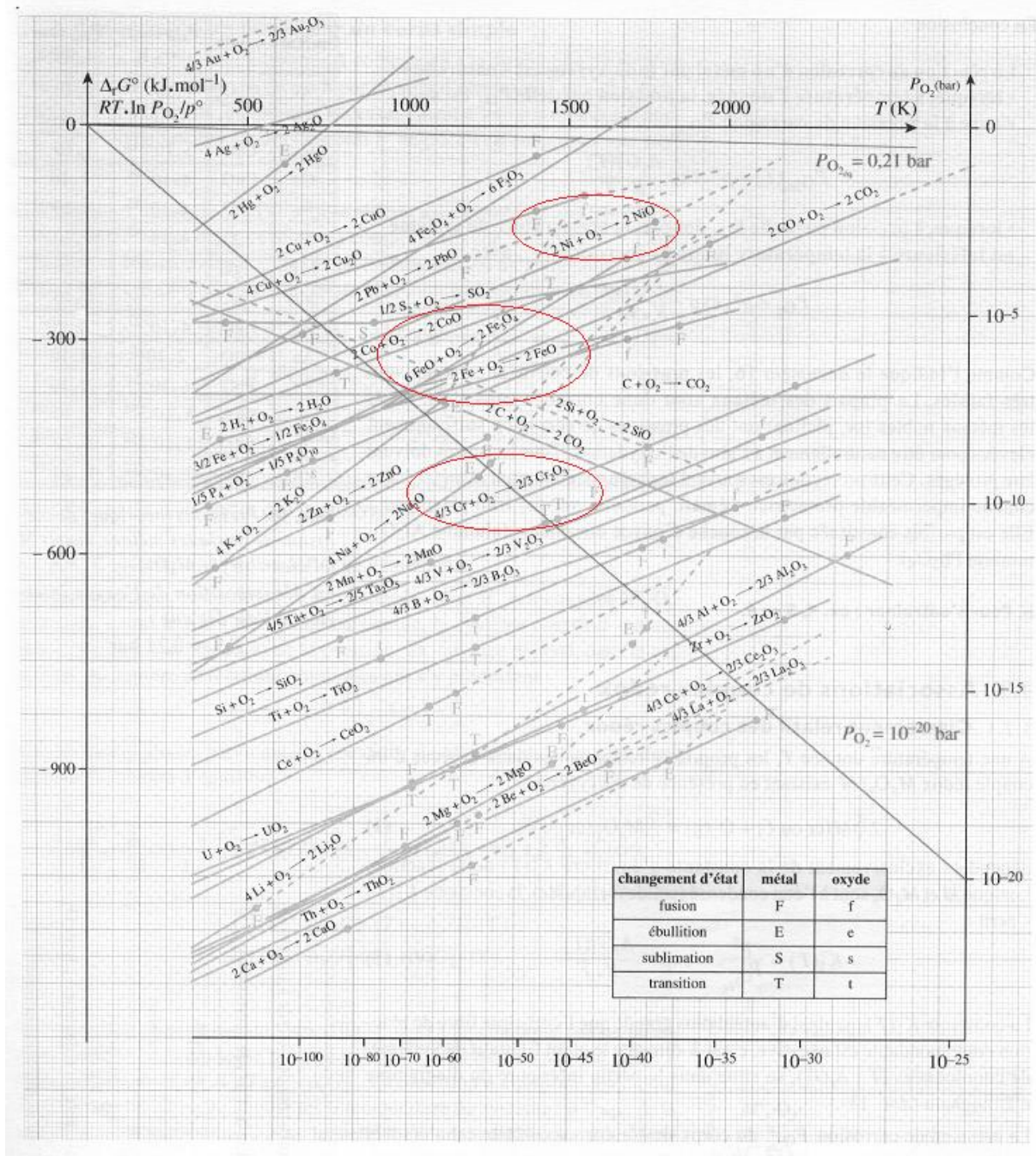
### • Réaction de formation



### • Tracé du diagramme

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

- Diagramme d'Ellingham des principaux métaux



Diagrammes d'Ellingham - Pyroméallurgie

❖ Le diagramme de phases :

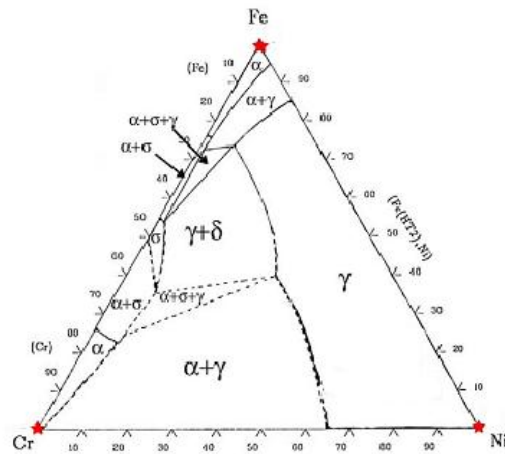


**Figure 1–Diagramme ternaire Cr-Fe-Ni à 650 °C [7].**

### ❖ Les équations de FICK :

La relation de base pour la diffusion définit le flux d'atomes en mouvement. C'est le nombre de ces atomes qui traversent par unité de temps, l'unité d'un plan perpendiculaire à la direction du flux.

Nous écrivons donc la première équation de FICK :

$$J = -D \partial c / \partial x \quad \dots\dots\dots (I)$$

J : le flux d'atomes [ $mole.cm^{-2}.s^{-1}$ ]

D : coefficient de diffusion [ $cm^2.s^{-1}$ ]

C : concentration de l'espèce diffusante [mole.cm<sup>-3</sup> ou g.cm<sup>-3</sup>]

x : distance de diffusion [cm]

La première équation de FICK permet le calcul de D dans le cas d'un régime permanent, c'est-à-dire lorsque le gradient  $\partial c / \partial x$  est constant dans le temps. Mais dans le cas du processus transitoire on trouve cette seconde équation en écrivant que dans le volume, il y a conservation de la matière nous avons :

$$\partial c / \partial t = - \partial J / \partial x \dots\dots\dots(II)$$

Nous Combinons(II) avec l'équation (I) nous aurons :

$$\partial c / \partial t = \partial / \partial x [D \partial c / \partial x] \dots\dots\dots(III)$$

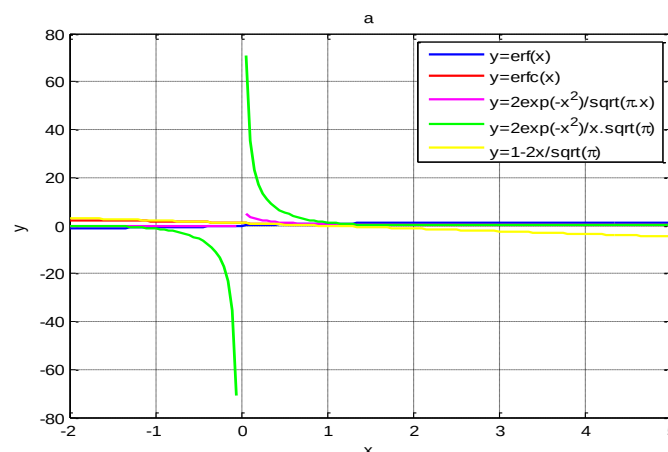
On admet que D est constant pour que l'équation s'écrive sous la forme:

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \dots\dots\dots(IV)$$

(C'est la deuxième équation de FICK)

### ❖ Courbe des approximations :

Afin de vérifier ces approximations (3.100), (3.101) et (3.102) en chapitre III, Nous avons tracé à l'aide de MATLAB les courbes des expressions utilisées dans les équations. Nous avons obtenu le graphe suivant :



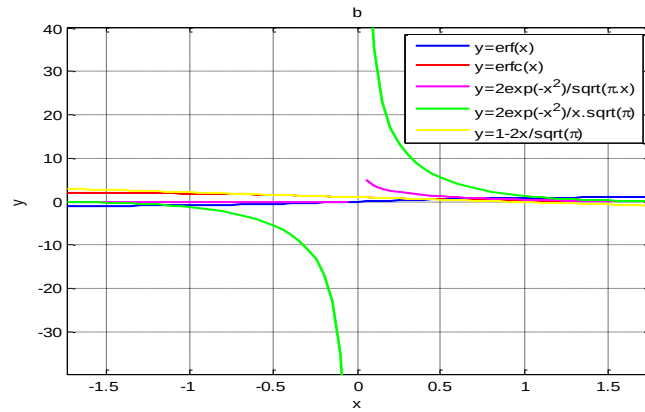


**Figure2 : Représentation graphique des approximations de ‘erfc’ ‘erf’ par MATLAB (b-représente un agrandissement de (a) autour de x=0).**

❖ **profils d’éléments composant l’échantillon oxydé à 1000 °C.**

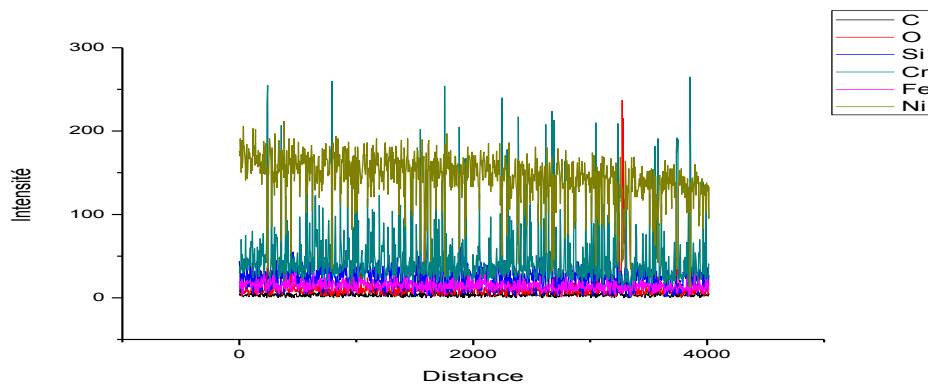


**Figure 3 –courbes des profils d’éléments qui composent l’échantillon MB40 oxydée à 1000 °C, de l’extérieur vers le centre.**