

Contraintes « de croissance » et cinétiques d'oxydation
dans des couches d'oxydes thermiques de Fer et de Nickel ;
Etude in-situ par Diffraction des Rayons X et modélisation

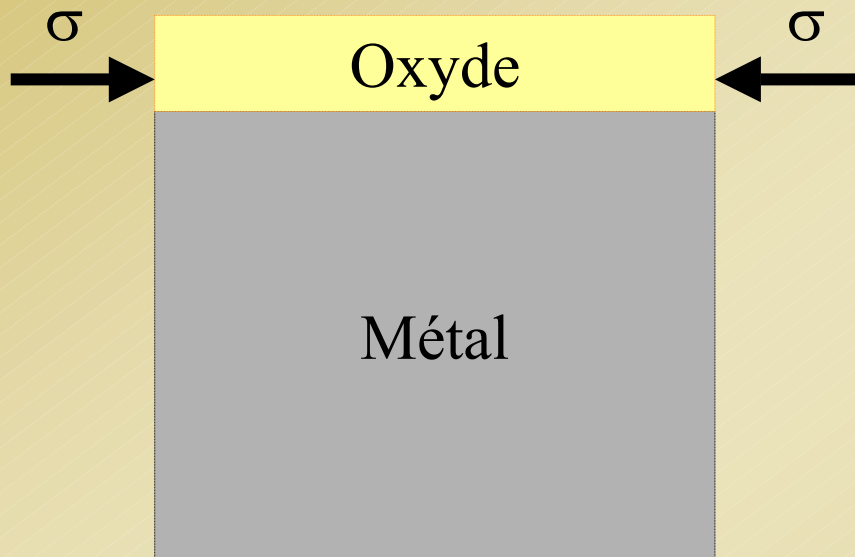
Benoît PANICAUD

Directeurs de thèse :

Jean-François DINHUT, Professeur

Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD, Maître de Conférence

en Hautes Températures : Durée de vie du système ?



- Ruine chimique (oxydation)
- Ruine mécanique
si décohésions ($\sigma > \sigma_C$)

⇒ détermination de σ^{MAX}

⇒ étude de l'état mécanique (t)

- Etude de l'état mécanique des films d'oxydes thermiques
- Systèmes choisis : Fer non allié, Fer phosphaté
- Détermination des contraintes in-situ (en isotherme), associées à la croissance des oxydes
- Mesure des déformations par Diffraction des Rayons X (Utilisation du Rayonnement Synchrotron au LURE)
- Mise en œuvre d'un modèle et identification des paramètres du système

I. L'oxydation Haute Température

II. Mécanique des couches minces : mesure

III. Mécanique des couches minces : modélisation

Conclusions et perspectives

I. L'oxydation Haute Température : Principes de l'oxydation

Oxydation et cinétique associée

• Oxydation d'un métal \Rightarrow formation d'un oxyde : $\frac{2m}{x}M + O_2 \Leftrightarrow \frac{2}{x}M_mO_x$

• Evolution de la prise de masse avec le temps : $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$

• Evolution de l'épaisseur de la couche (plane et compacte + oxydation parabolique) :

$$z = \frac{M_{ox}}{a M_O \rho_{ox}} \frac{\Delta m}{S} = \frac{M_{ox}}{a M_O \rho_{ox}} \sqrt{k_{MP}} \sqrt{t} \equiv \sqrt{k_{CP}} \sqrt{t}$$

M_{ox} = masse molaire de l'oxyde ; M_O = masse molaire de l'oxygène ;

ρ_{ox} = masse volumique de l'oxygène ;

a = coefficient stœchiométrique propre à l'oxyde formé.



I. L'oxydation Haute Température : Oxydation du fer non traité

- Oxyde multicouches (magnétite Fe_3O_4 et hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Rq: pour $T < 570^\circ\text{C}$, pas de wüstite FeO

- Réactions chimiques : $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
 $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \Leftrightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $(4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3)$

- Formation majoritaire de la magnétite

- Croissance indépendante au cours de 2 séquences réactionnelles parallèles, en régime pur de diffusion :

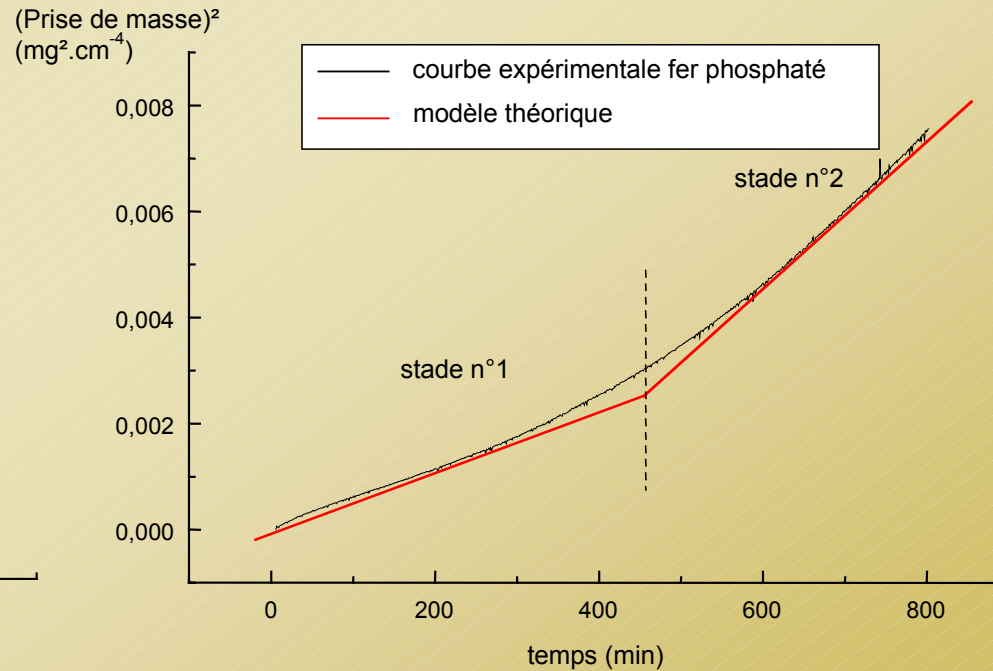
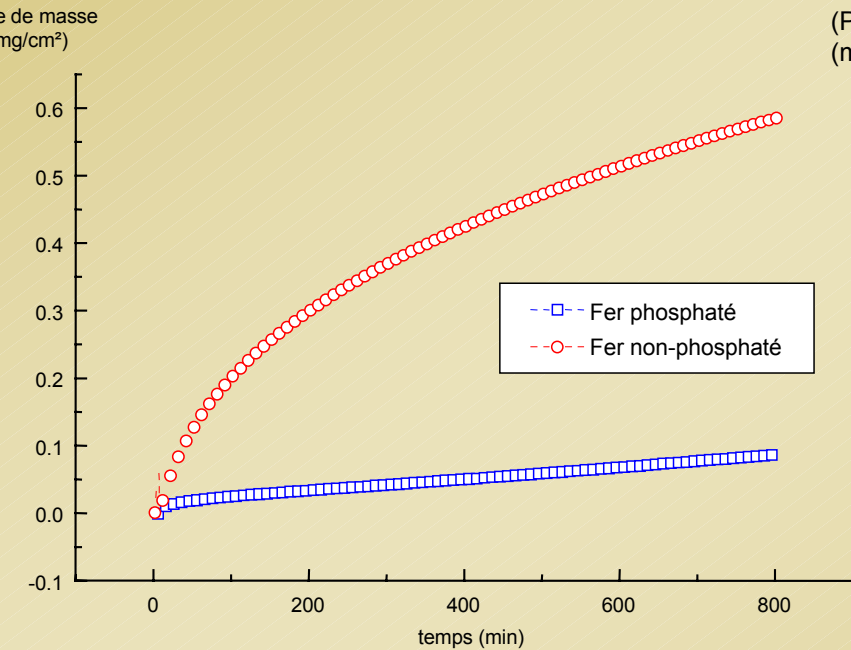
$$z \approx z_{\text{H}} + z_{\text{M}} = \left(\sqrt{k_{\text{CPH}}} + \sqrt{k_{\text{CPM}}} \right) \times \sqrt{t} \equiv \sqrt{k_{\text{CP}}} \times \sqrt{t}$$

\Rightarrow cinétique d'oxydation parabolique à 400°C

I. L'oxydation Haute Température : Oxydation du fer phosphaté

- Oxydation à 400°C (pendant 15 heures)
- diminution de la prise de masse /non traité
- accident cinétique (2 stades)

Fer phosphaté	$k_{MP} (g^2.cm^{-4}.s^{-1})$ moyen à 400°C
Stade I	$1,04 \cdot 10^{-13}$
Stade II	$2,71 \cdot 10^{-13}$



I. L'oxydation Haute Température : Oxydation du fer phosphaté

- Oxyde multicouche (2 phases : magnétite et hématite)

- Formation majoritaire de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

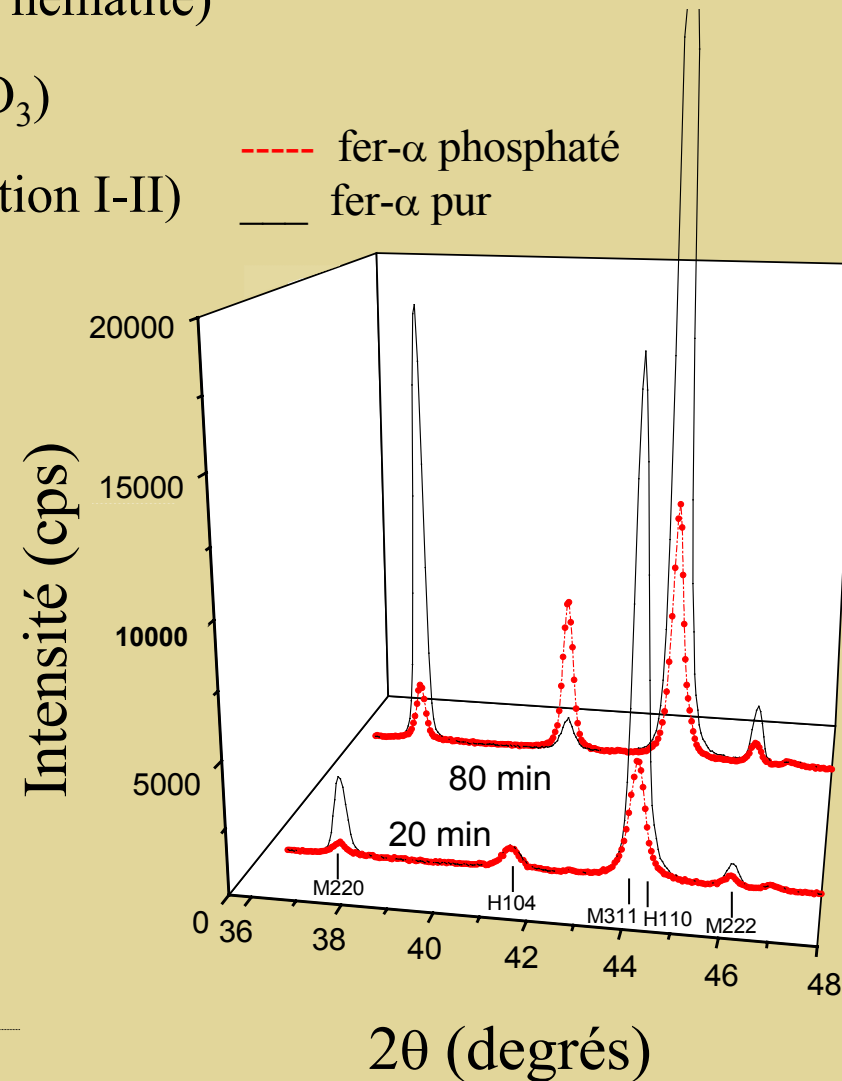
⇒ inversion des phases / non traité ($t < \text{transition I-II}$)

- Analyse complémentaire par DRX :

évolution des % de phases aux temps courts,
au Rayonnement Synchrotron (LURE à Orsay)
en collaboration avec P.O. Renault, D. Thiaudière et
M. Gailhanou

- phosphate non visible

- présence de magnétite dès les 1^{ers} instants,
mais croissance inhibée



I. L'oxydation Haute Température : Analyse de l'effet du phosphate

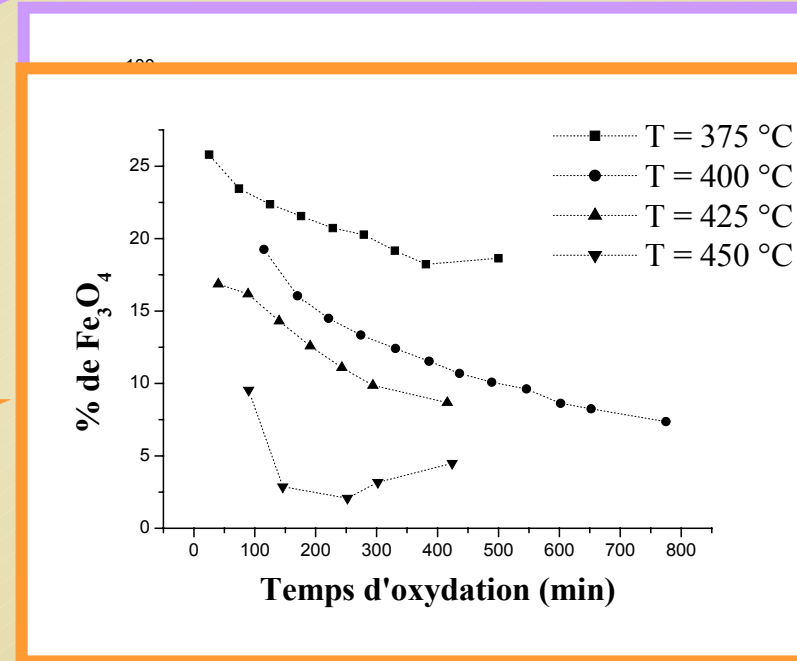
- Autres analyses par DRX : évolution des % de phases avec e et T

- Influence de l'épaisseur de phosphate (à 400°C) :

- inversion des phases
- épaisseur de phosphate $\nearrow \Rightarrow$ % de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \nearrow$

- Influence de la température (épaisseur de phosphate : $e = 0.4 \mu\text{m}$) :

- $T \nearrow \Rightarrow$ % de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \searrow \Rightarrow$ % de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \nearrow$



\Rightarrow paramètres caractéristiques : e , T

I. L'oxydation Haute Température : Analyse de l'effet du phosphate

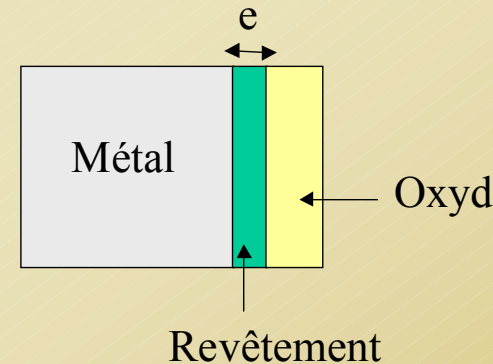
- Explications possibles :

- hypothèse thermochimique : n'explique pas l'influence de e sur les % de phases

- hypothèse de la barrière de diffusion :

Hypothèses :

diffusion des cations de Fe limitée par le phosphate : $\sqrt{k_{CPM}} \gg \frac{K}{e} \sqrt{t}$
 revêtement stable qq. soit t ou $T \Rightarrow e$ constante



- Epaisseur totale de l'oxyde : $z = z_M + z_H = \left(\frac{K}{e} \sqrt{t} + \sqrt{k_{CPH}} \right) \times \sqrt{t}$

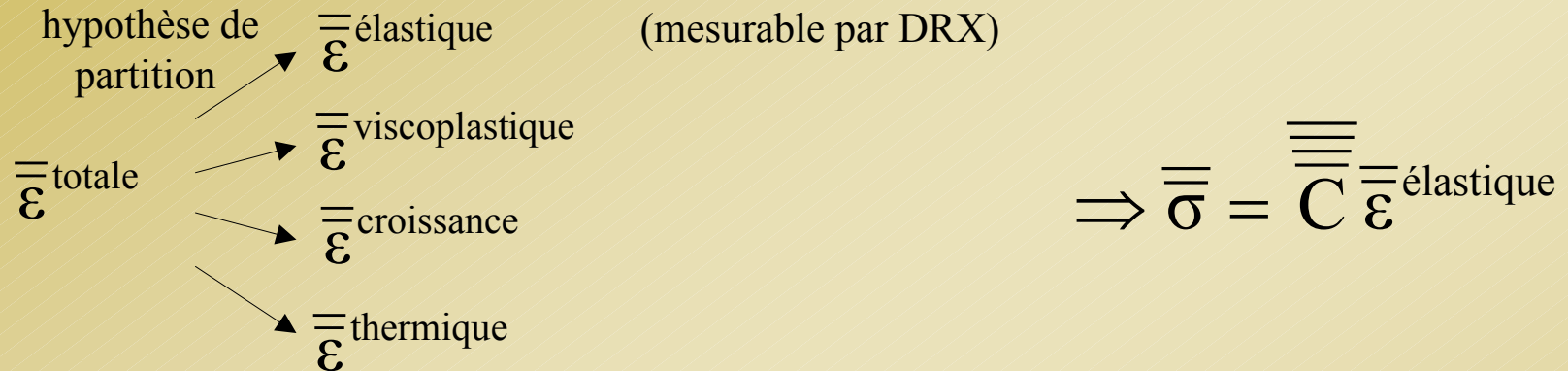
- Couche de magnétite peu épaisse : $\Rightarrow z \approx z_H = \sqrt{k_{CPH}} \times \sqrt{t}$

- % des phases : $\%H = \frac{z_H}{z_M + z_H} = \frac{\sqrt{k_{CPH}}}{\frac{K}{e} \sqrt{t} + \sqrt{k_{CPH}}} = \left(1 + \frac{K \sqrt{t}}{e \sqrt{k_{CPH}}(T)} \right)^{-1}$

- Aspect chimique : influence du revêtement sur la cinétique d'oxydation
- Aspect mécanique

II. Mécanique des couches minces : Généralités

• Etat mécanique : déformation et contrainte (macroscopiques)



• Hypothèses :

- couche d'oxyde mince et plane et $\frac{\partial \overline{\overline{\sigma}}}{\partial x} = 0$
 \Rightarrow état de contrainte plane et uniforme

$$\} \Leftrightarrow \overline{\overline{\sigma}}(t) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(t) & \sigma_{xy}(t) & 0 \\ \sigma_{xy}(t) & \sigma_{yy}(t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \text{cste}, \forall \vec{r}$$

- isotropie de σ_{ij} dans le plan de la surface
 \Rightarrow 2 composantes égales et non nulles

$$\} \Leftrightarrow \overline{\overline{\sigma}}(t) = \begin{pmatrix} \sigma(t) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma(t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- matériau isotrope macro. (pas de texture)
 $\Rightarrow C_{ijkl}$ a 2 paramètres indépendants : E et ν

II. Mécanique des couches minces : Principes et méthodes de mesure

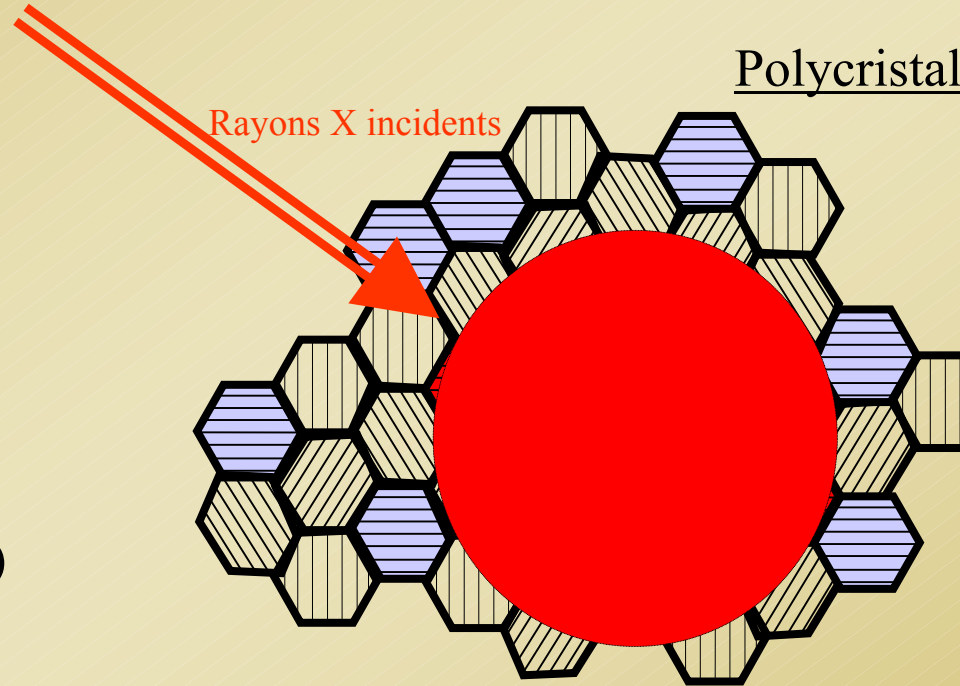
- Seule une partie du volume sondé par les rayons X diffracte
⇒ S_{ij} fonction de (h,k,l)
(coefficients radiocristallographiques)

- Calcul par les modèles de transition d'échelles (Reuss, Voigt, Neerfeld-Hill)

- Substitution :

$$-\frac{\nu}{E} \rightarrow S_{12}^I(hkl) \equiv S_1(hkl)$$

$$\frac{1+\nu}{E} \rightarrow \frac{1}{2} S_{44}^I(hkl) \equiv \frac{1}{2} S_2(hkl)$$



- Grains en position de Bragg et éclairés
- Grains en position de Bragg mais non éclairés
- Grains pas en position de Bragg (éclairés ou non)



II. Mécanique des couches minces : Principes et méthodes de mesure

• Principe de la mesure :

- mesure de la distance interréticulaire sous contrainte : d_{hkl}
- déformation (définition rationnelle) + loi de Bragg

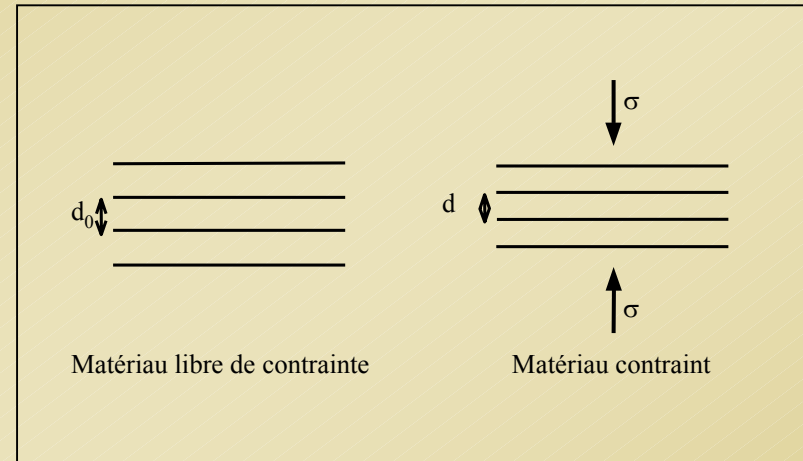
$$\Rightarrow \varepsilon^{\text{élastique}} = \ln \frac{d_{hkl}}{d_0} = \ln \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_{\varphi\psi}}$$

• Méthodes de mesure :

1) Montage à incidence variable (classique) :

- incidence Ω variable
- une seule famille (hkl)
- $\psi = \theta - \Omega$
- connaissance de θ_0 non nécessaire

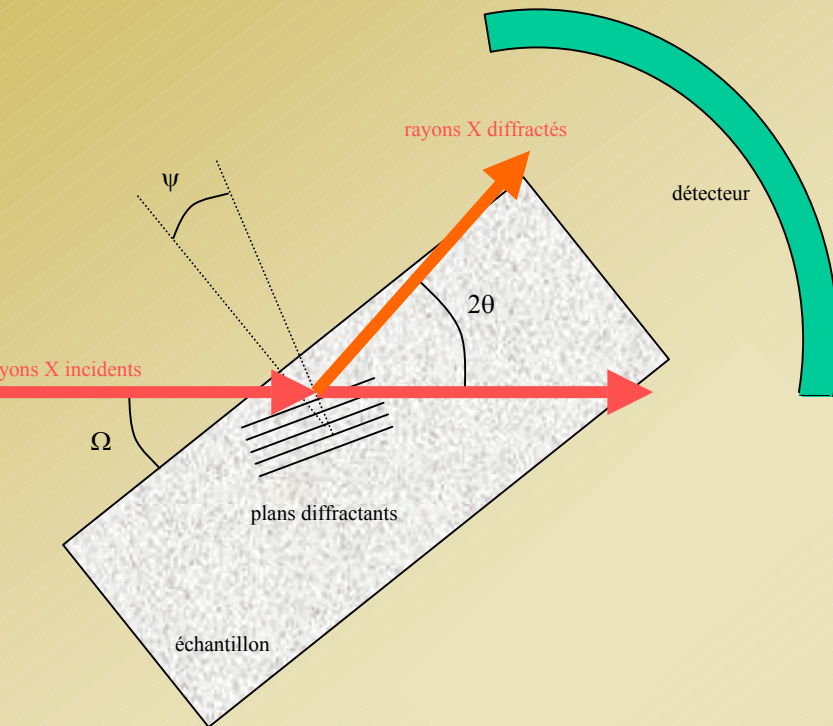
$$\Rightarrow \sigma = P / (1/2S_2)$$



$$\ln \left(\frac{1}{\sin \theta_{\varphi\psi}} \right) = P \times \sin^2 \psi + Q$$

II. Mécanique des couches minces : Principes et méthodes de mesure

2) Montage à incidence fixe :



- incidence Ω fixe
- plusieurs familles $\{hkl\}$ qcq.
- $\psi = \theta - \Omega$
- connaissance de θ_0 nécessaire

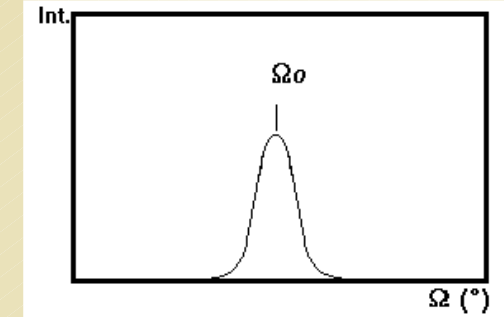
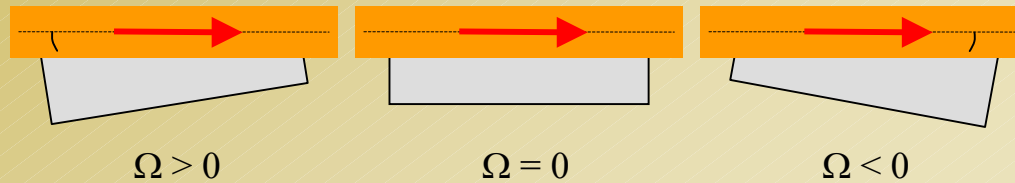
$$\ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta_{\varphi\psi}}\right) = \sigma \times \left(\frac{S_2}{2} \sin^2\psi + 2S_1\right)$$

\Rightarrow accès direct à $\sigma =$ pente

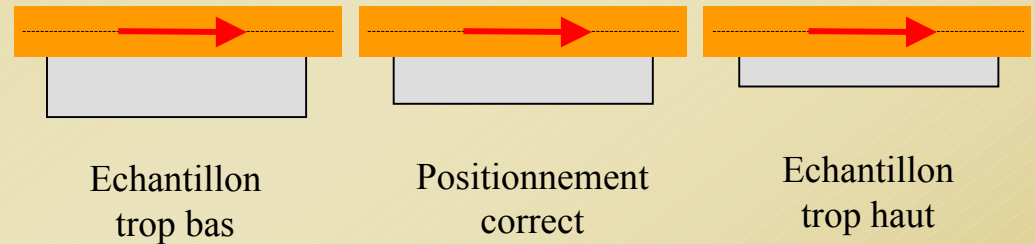
• *Avantages avec détecteur courbe* : accès aux temps courts de l'oxydation car \searrow temps d'une mesure et exalte la surface

II. Mécanique des couches minces : Réglages du diffractomètre

• Planéité



• Réglage en hauteur



Etalonnage du détecteur (CPS 90 Inel, au LEMMA) :

acquisition du faisceau direct atténué

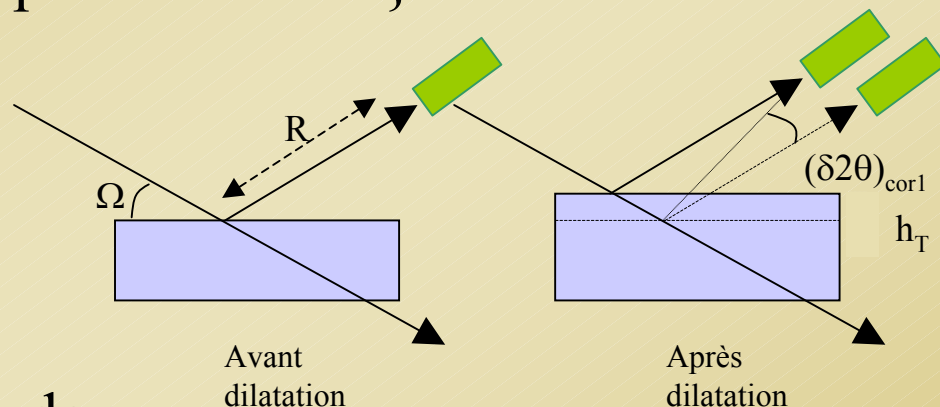
acquisition de spectres d'échantillons de référence



II. Mécanique des couches minces : Corrections sur la mesure

- Différence entre $2\theta_{\text{vrai}}$ et $2\theta_{\text{mesuré}} \Rightarrow$ corrections nécessaires
- Correction de dilatation du {support + substrat} : décentrement
- décalage artificiel du pic

$$(\delta 2\theta)_{\text{cor1}} = -\frac{180}{\pi} \frac{h_T}{R} \frac{\sin 2\theta}{\sin \Omega}$$



- Correction de dilatation de l'oxyde :
- décalage réel du pic, mais sans influence sur σ ;
- on effectue cette correction pour comparer les d_0 à $T = 25^\circ\text{C}$

$$(\delta 2\theta)_{\text{cor2}} = +2\alpha_{\text{ox}} \Delta T \tan \theta(T_0)$$

- Correction instrumentale : imprécisions du goniomètre

$$(\delta 2\theta)_{\text{cor3}} = 2\tilde{\theta}_{\text{poudre théo.}} - 2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp.}}$$

II. Mécanique des couches minces : Incertitudes sur la mesure

- Montage à incidence variable (classique) :

- Différenciation de la loi des « $\sin^2\psi$ » :

$$\Delta\sigma \leq (\Delta\sigma)^{\max} = \frac{2}{S_2} \frac{|\cotan \theta \Delta\theta|_M + |\cotan \theta \Delta\theta|_m}{|(\sin^2\psi)_M - (\sin^2\psi)_m|} + \left| \sigma \frac{\Delta S_2}{S_2} + \frac{2}{S_2} \left| \frac{(\ln(1/\sin\theta))_M - (\ln(1/\sin\theta))_m}{((\sin^2\psi)_M - (\sin^2\psi)_m)^2} \right| \times (|(\sin 2\psi) \Delta\psi|_M + |(\sin 2\psi) \Delta\psi|_m) \right|$$

- Majoration du numérateur

$$\Rightarrow (\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4}{S_2} \left| \frac{\text{Sup}(\cotan \theta \Delta\theta)}{(\sin^2\psi)_M - (\sin^2\psi)_m} \right|$$

avec $\Delta\psi = \Delta S_2 = 0$

- Estimation de l'incertitude sur la position du pic : $\Delta 2\theta$

$$\Delta(2\theta)_{\text{total}} \approx \Delta(2\theta_{\text{exp}})_{\text{simulation}} + \Delta(2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp}})_{\text{simulation}} + 2 \times \Delta(2\theta)_{\text{réglage}}$$

- Si le pic est correctement « défini » :

$$(\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{46}{S_2} \frac{|\Delta h|}{R} \cotan^2\theta$$

II. Mécanique des couches minces : Contraintes dans Fe_3O_4 (fer non traité)

• Conditions expérimentales :

- goniomètre du LURE ; $\lambda = 0,17536 \text{ nm}$

- au moins 7 valeurs de Ψ ; avec $\approx 1/2 \text{ h}$ de mesure par $\Psi \Rightarrow$ valeur moyenne

- méthode à incidence variable

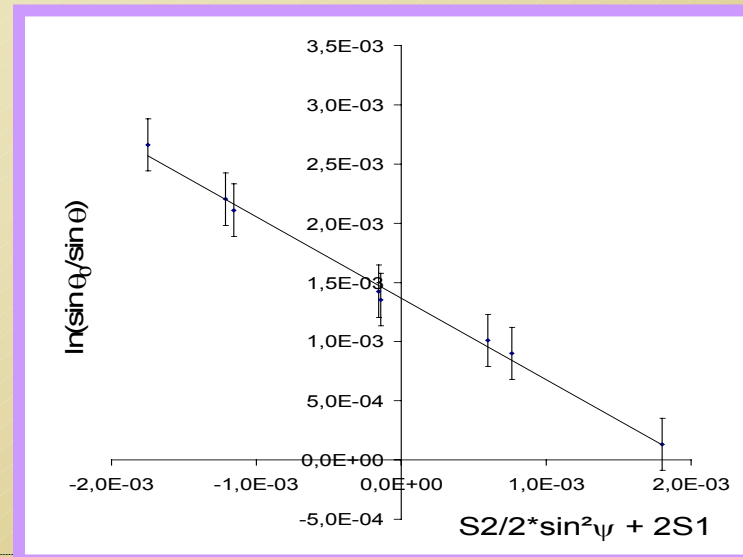
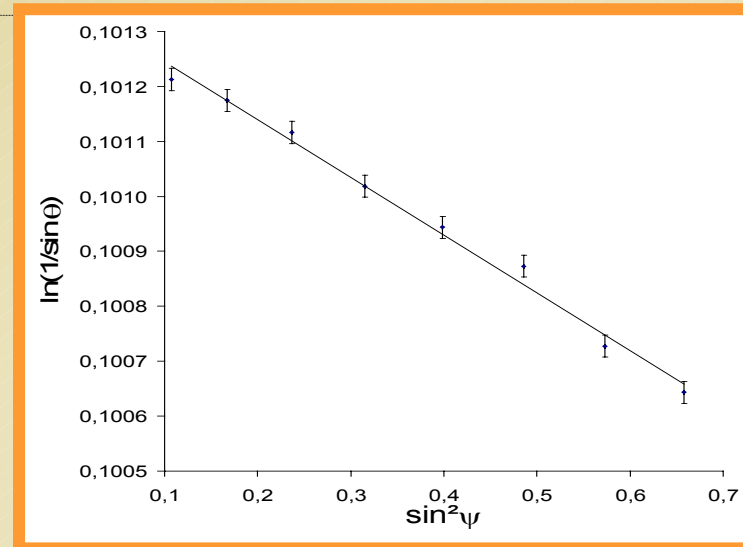
$2\theta (751) = 129,1^\circ$ et $\Omega = 5^\circ$ à 50°

- méthode à incidence fixe

pour $\Omega = 5^\circ$ avec :

$2\theta (220) = 34,3^\circ$ à $2\theta (751) = 129,1^\circ$

- oxydation sous air naturel pendant 510 min, à $T = 350$ et 400°C



II. Mécanique des couches minces : Contraintes dans Fe_3O_4 (fer non traité)

Résultats :

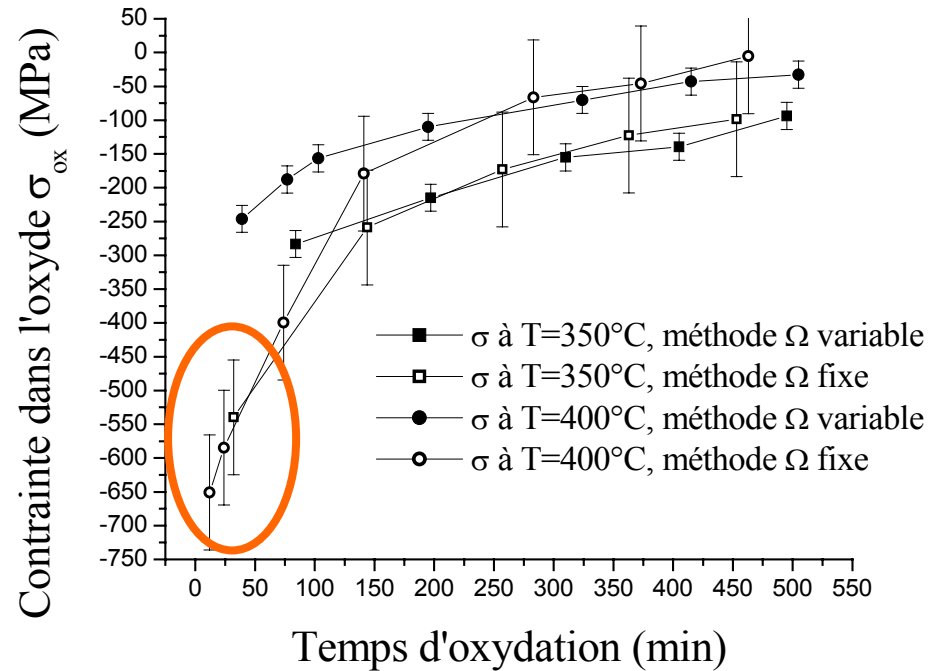
contrainte de compression dans Fe_3O_4
mise en évidence d'une relaxation

de σ à $T = 350$ et 400°C

diminution de $|\sigma|$ quand T augmente

résultats avec les 2 montages assez

similaires



Incertitude sur la mesure :

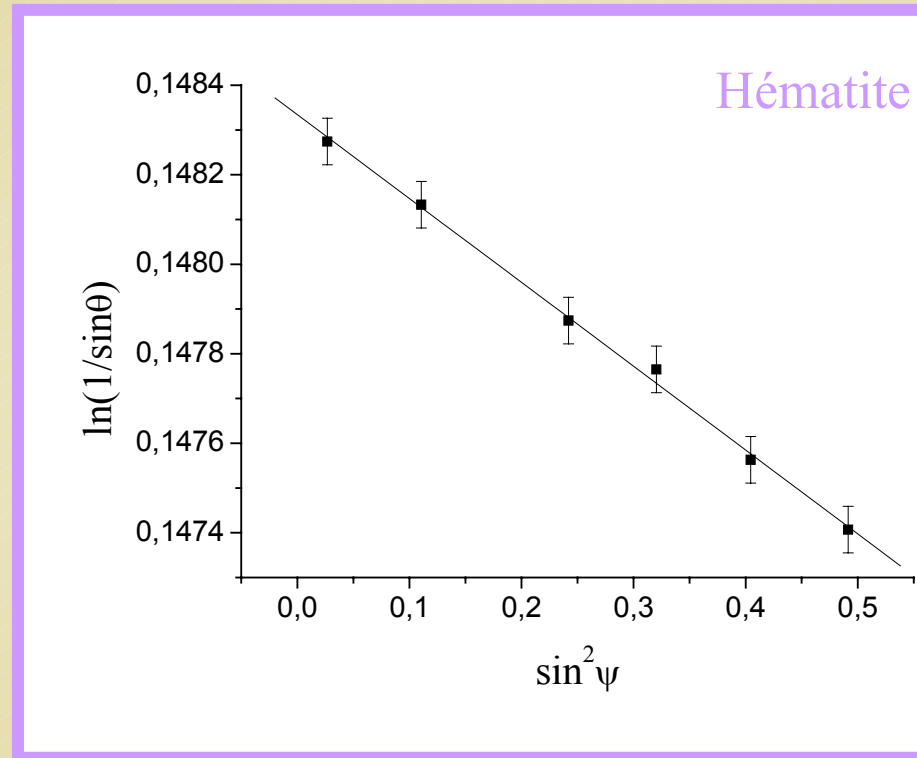
méthode à incidence variable et $2\theta(751) = 129,1^\circ \Rightarrow \Delta\sigma = 18 \text{ MPa}$

méthode à incidence fixe $\Rightarrow \Delta\sigma = 91 \text{ MPa}$

erreur relative $\sim 8\%$ à 16% selon la méthode

II. Mécanique des couches minces : Contraintes dans Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (fer phosphaté)

- Conditions expérimentales :
 - goniomètre du LURE ; $\lambda = 0,19034$ nm
 - au moins 6 valeurs de Ψ ; avec $\approx 1/2$ h de mesure par $\Psi \Rightarrow$ valeur moyenne
 - mesure dans l'hématite majoritaire et dans la magnétite
 - méthode à incidence variable
 - 2θ (226) = $119,5^\circ$ pour l'hématite
 - 2θ (731) = $120,7^\circ$ pour la magnétite
 - et $\Omega = 5^\circ$ à 50°
 - oxydation sous air naturel pendant 20 h, à $T = 400^\circ\text{C}$

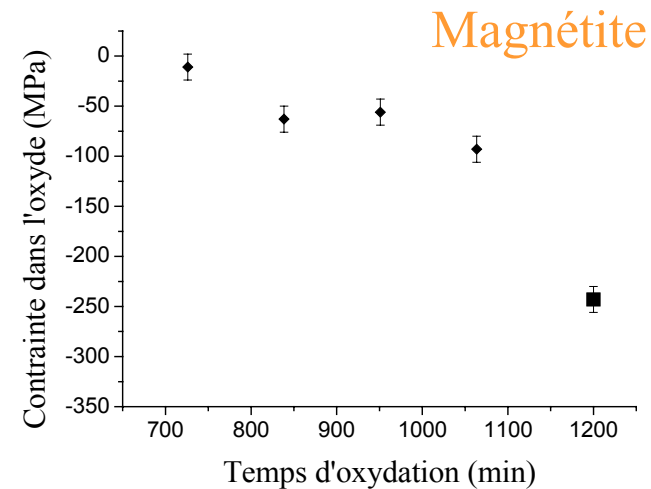
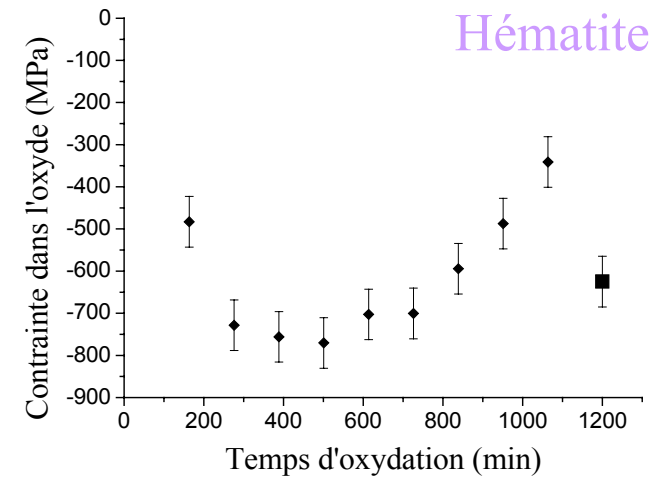


II. Mécanique des couches minces : Contraintes dans Fe_2O_3 et Fe_3O_4

- Résultats (fer phosphaté) :
 - importante contrainte de compression dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $\sigma_{\text{MIN}} = -760$ MPa
 - mise en évidence d'une inflexion dans l'évolution dynamique de σ
 - faible contrainte de compression dans Fe_3O_4 , constante autour de -90 MPa

- Confrontation avec la littérature :

Kooi et coll. : par DRX, pendant 250 min, à 400°C , dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\sigma = -281$ MPa, dans Fe_3O_4 , $\sigma = -42$ MPa, sur un substrat de fer hydroxydé
⇒ similitude des effets d'un revêtement (mécanique et cinétique d'oxydation)



II. Mécanique des couches minces : Contraintes thermiques

- Principes :

$$\sigma_{\text{résiduelle}}(T_0 = 25^\circ\text{C}) \approx \sigma_{\text{résiduelle}}(T) + \sigma_{\text{thermique}}$$

- 1 seul oxyde formé :

$$\sigma_{\text{thermique}}^{\text{oxyde}} = -\frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \left| (\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}}) (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}) \right|$$

- Plusieurs oxydes formés :
(calcul de Metcalfe et Manning)

$$\sigma_{\text{thermique}}^i = \pm \frac{E_i}{1 - \nu_i} \left| \frac{\langle \alpha \rangle - \alpha_i}{1 - \alpha_i \Delta T} \Delta T \right|$$

Coefficient de dilatation thermique moyen

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 h_i E_i \alpha_i / [(1 - \nu_i)(1 - \alpha_i \Delta T)]}{\sum_{i=1}^3 h_i E_i / [(1 - \nu_i)(1 - \alpha_i \Delta T)]}$$

II. Mécanique des couches minces : Contraintes thermiques

• Magnétite :

(fer non traité)

- très bon accord entre exp. et théorie

⇒ validité du calcul

σ dans la magnétite (en MPa)	σ résiduelle à 25°C	σ résiduelle expérimentale à T	σ thermique déduite	σ thermique calculée	Erreur relative (en %)
350°C (Ω variable)	-330,8	-93,9	-236,9	-233,7	1,5
400°C (Ω variable)	-307,8	-32,8	-274,9	-269,6	2

• Hématite et magnétite : (fer phosphaté)

- écart important entre exp. et théorie

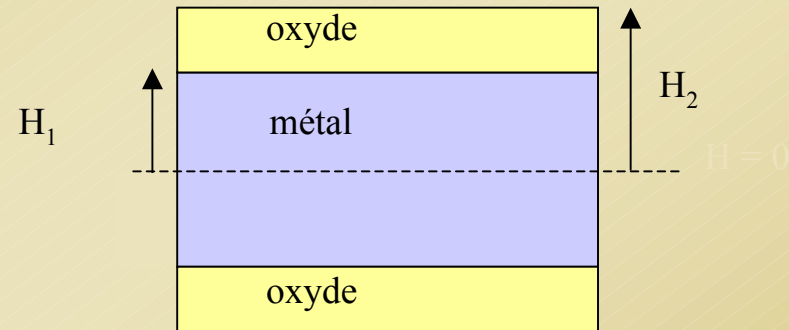
⇒ prise en compte de la viscoplasticité

(en MPa)	σ résiduelle à 25°C	σ résiduelle expérimentale à T = 400°C	σ thermique déduite	σ thermique calculée	Erreur relative (en %)
Hématite (Ω variable)	-615,2	-335,8	-279,4	- 463,5	40
Magnétite (Ω variable)	-243,4	-92,9	-150,4	- 270,6	44

- Détermination expérimentale de l'état mécanique des films d'oxydes thermiques : allure avec croissance puis relaxation de σ
- Prédiction à priori de l'état mécanique des films d'oxydes thermiques

III. Modélisation : Hypothèses du modèle

- Modélisation de l'évolution dynamique des contraintes
- objectif : déterminer $\sigma_{ox}(t)$ et $\sigma_m(t)$



- Hypothèses du modèle :
- cinétique d'oxydation parabolique ;
- oxydation symétrique ;
- 1 seule phase d'oxyde présente (par face) ;
- couche d'oxyde plane et mince ;
- couche mécaniquement adhérente, sans fissuration ni cloquage (pas de décohésion mécanique).

III. Modélisation : Bases du modèle

- Equilibre des forces

$$\sigma_m H_1 + \sigma_{ox} [H_2 - H_1] = 0$$

- Continuité de la déformation à l'interface

$$\dot{\epsilon}_{ox} = \dot{\epsilon}_m, \forall z$$

$$\Rightarrow (\dot{\epsilon}^{\text{élastique}} + \dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} + \dot{\epsilon}^{\text{crois}})_{ox} = (\dot{\epsilon}^{\text{élastique}} + \dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}})_m$$

On utilise :

- la loi de Hooke : $\epsilon^{\text{élastique}} = \frac{1-\nu}{E} \sigma$
- la loi de Norton : $\dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} = J \times \sigma^N$ (fluage secondaire)
- + simplifications : $N = 1$ et $J_{ox} = J_m = J$

III. Modélisation : Déformation de croissance

Origine de cette déformation :

- Epitaxie : incompatibilité des réseaux à l'interface (microscopique)

• Rapport de Pilling et Bedworth :

$$\epsilon_{\text{ox}}^{\text{crois}} = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{M dans oxyde}}}{V_{\text{M dans métal}}} - 1}$$

mais pour oxydation anionique

- Modèles microstructuraux avec localisation des incompatibilités de ϵ aux joints de grains \perp interface métal/oxyde (*Rhines et Wolf*)

- *Tolpygo* : variation de volume aux joints de grains (via oxydation « secondaire ») avec hypothèse d'un flux mixte

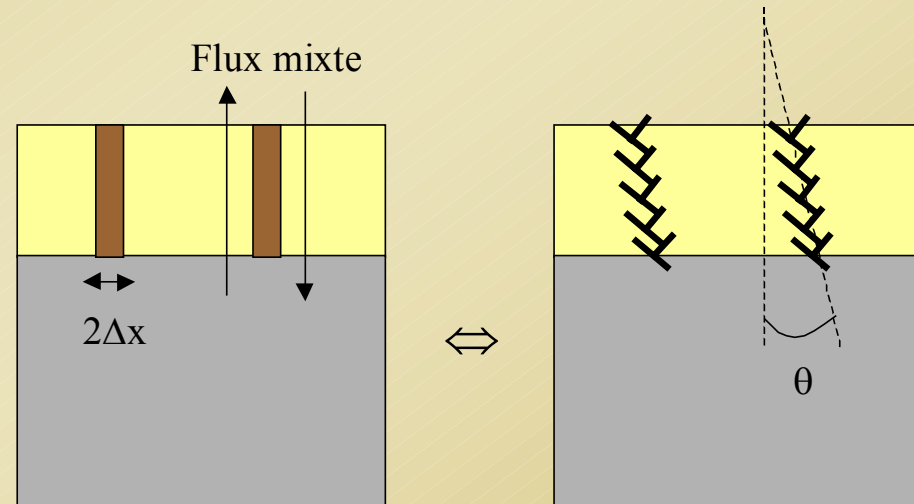
III. Modélisation : Déformation de croissance

- Modèle de Clarke [*Acta Materialia*, 2003] :

déformation de croissance équivalente à la montée de dislocations aux joints de grains (via oxydation « secondaire »)

⇒ hypothèse d'un flux mixte

$$\frac{d\varepsilon_{\text{ox}}^{\text{crois}}}{dt} = D(\theta, \vec{b}, \Delta x) \times \frac{dh_{\text{ox}}}{dt}$$



$\varepsilon^{\text{crois}}$ = déformation latérale de croissance

$h_{\text{ox}} = H_2 - H_1$ = épaisseur de la couche d'oxyde

III. Modélisation : Déformation de croissance

- Approche « thermodynamique » :

- analogie avec le fluage :
$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{dt} = \bar{\gamma} \cdot \vec{J}^{\text{diffusion}}$$

- hypothèse : oxydation via le flux de diffusion prédominant dans les joints de grains (un seul type de défauts suffit) :

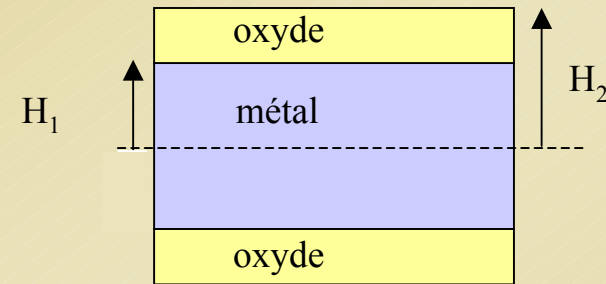
$$\vec{J}_{\text{joints}}^{\text{diffusion}} = \Omega^{-1} \frac{dh_{\text{ox}}(t)}{dt} \vec{u}_n \quad \text{et} \quad h_{\text{ox}}(t) = H_2(t) - H_1(t)$$

- état de contrainte plane et isotrope :

$$\Rightarrow \frac{d\bar{\varepsilon}_{\text{ox}}^{\text{crois}}}{dt} = \Omega^{-1} \begin{bmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_z \end{bmatrix} \frac{dh_{\text{ox}}(t)}{dt} \equiv \bar{D}_{\text{ox}} \frac{dh_{\text{ox}}(t)}{dt}$$

III. Modélisation : Système d'équations du modèle

• Système d'équations :



$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_m H_1 + \sigma_{ox} [H_2 - H_1] = 0 \\ \dot{\varepsilon}_{ox} = \dot{\varepsilon}_m \\ \dot{\varepsilon}_{ox} = \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox}} \dot{\sigma}_{ox} + J \sigma_{ox} + D_{ox} \dot{h}_{ox} \\ \dot{\varepsilon}_m = \frac{1 - \nu_m}{E_m} \dot{\sigma}_m + J \sigma_m \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} h_{ox}(t) &= H_2 - H_1 \\ \theta(t) &= \frac{H_1}{H_2 - H_1} = \frac{H_1}{h_{ox}} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dot{\sigma}_m \left[\frac{1 - \nu_m}{E_m} + \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox}} \theta \right] + \sigma_m \left[J + \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox}} \dot{\theta} + J \theta \right] = D_{ox} \dot{h}_{ox} \\ \dot{\sigma}_{ox} \left[\frac{1 - \nu_m}{E_m} + \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox}} \theta \right] + \sigma_{ox} \left[J - \frac{1 - \nu_m}{E_m} \frac{\dot{\theta}}{\theta} + J \theta \right] = -D_{ox} \dot{h}_{ox} \theta \end{array} \right.$$

III. Modélisation : Système d'équations du modèle

- Cinétique parabolique :

Croissance externe (cation.)

$$h_{\text{ox}}(t) = H_2(t) - H_1 = A_p \sqrt{t}$$

$$\dot{h}_{\text{ox}}(t) = \frac{A_p}{2\sqrt{t}} = \frac{A_p^2 \theta(t)}{2H_1}$$

$$\theta(t) = \frac{H_1}{H_2(t) - H_1} = \frac{H_1}{A_p \sqrt{t}}$$

$$\dot{\theta}(t) = -\frac{H_1}{2A_p \sqrt{t^3}} = -\frac{\theta(t)}{2t}$$

Croissance interne (anion.)

$$h_{\text{ox}}(t) = H_2 - H_1(t) = A_p \sqrt{t}$$

$$\dot{h}_{\text{ox}}(t) = \frac{A_p}{2\sqrt{t}} = \frac{A_p^2 (1 + \theta(t))}{2H_2}$$

$$\theta(t) = \frac{H_1(t)}{H_2 - H_1(t)} = \frac{H_2}{A_p \sqrt{t}} - 1$$

$$\dot{\theta}(t) = -\frac{H_2}{2A_p \sqrt{t^3}} = -\frac{1 + \theta(t)}{2t}$$

- Résolution du système : 2 approches
 - solution analytique asymptotique
 - solution numérique

III. Modélisation : Solution analytique asymptotique

• Oxydation externe :

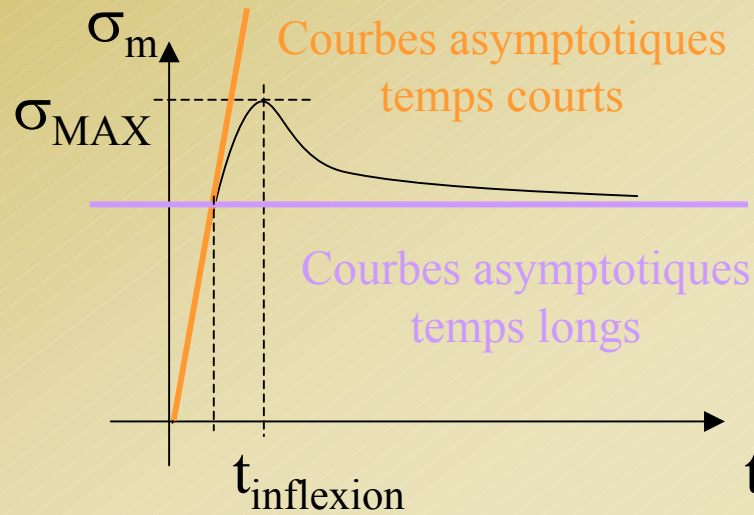
Temps courts ($t \rightarrow 0$) $\sigma_{ox}(t=0) = \sigma_m(t=0) = 0$	Temps longs ($t \rightarrow \text{grand}$)
Limite de validité : $\frac{\tau_{ox}}{2t} \theta \gg \theta \gg 1$ $\sigma_m = \frac{D_{ox} A_P^2}{H_1} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} t$	Limite de validité : $\theta \gg 1 \gg \frac{\tau_{ox}}{2t}$ $\sigma_m = Cste_1 \times e^{-\frac{t}{\tau_{ox}}} + \frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \tau_{ox}$
Limite de validité : $\frac{\tilde{\tau}}{2t} \gg \theta \gg 1$ $\sigma_{ox} = -\frac{D_{ox} H_1 E_m}{1 - \nu_m} \left(1 - e^{-\frac{E_{ox} (1 - \nu_m) A_P \sqrt{t}}{1 - \nu_{ox} E_m H_1}} \right)$ $\sigma_{ox} (\text{ordre 1}) \approx -\frac{D_{ox} A_P E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \sqrt{t}$	Limite de validité : $\theta \gg 1 \gg \frac{\tilde{\tau}}{2t\theta}$ $\sigma_{ox} = Cste_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_{ox}}}$

$$\tau_{ox} = \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox} J_{ox}} \quad \text{et} \quad \tilde{\tau} = \frac{1 - \nu_m}{E_m J_{ox}} = \tau_m \frac{J_m}{J_{ox}}$$

$$(t \rightarrow \infty \Rightarrow \theta \ll 1) \text{ or } \forall t, \theta \sim 10^3 \gg 1$$

III. Modélisation : Solution analytique asymptotique

- Oxydation interne : idem sauf substitution $H_1 \rightarrow H_2$
- Existence d'un point d'inflexion (max. de σ par lequel passe le système) :



$$\Rightarrow t_{\text{inflexion}} \approx \frac{\tau_{\text{ox}}}{2} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{2 E_{\text{ox}} J}$$

- Contrainte minimale associée (dans l'oxyde) :

$$\sigma_{\text{ox}}^{\text{MIN}} = -\frac{D_{\text{ox}} H_1 E_m}{1 - \nu_m} \left(1 - e^{-\frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \frac{1 - \nu_m}{E_m} \frac{A_p}{H_1} \sqrt{\frac{\tau_{\text{ox}}}{2}}} \right)$$

III. Modélisation : Solution numérique

- Principe :

- utilisation d'une méthode par différence finie

- discrétisation des équations par un schéma

- d'Euler (ordre 1) :

$$\sigma(t) \approx \sigma(t - \Delta t) + \left. \frac{d\sigma}{dt} \right|_{(t)} \times \Delta t$$

- résolution matricielle simultanée de σ_{ox} et σ_{m} (Gauss-Jordan) :

$$\begin{pmatrix} -J_{\text{ox}} \Delta t - \frac{1 - v_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} & J_{\text{m}} \Delta t + \frac{1 - v_{\text{m}}}{E_{\text{m}}} \\ H_2(t) - H_1(t) & H_1(t) - H_0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sigma_{\text{ox}}(t) \\ \sigma_{\text{m}}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1 - v_{\text{m}}}{E_{\text{m}}} \sigma_{\text{m}}(t - \Delta t) - \frac{1 - v_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \sigma_{\text{ox}}(t - \Delta t) + D_{\text{ox}} (\dot{H}_2(t) - \dot{H}_1(t)) \Delta t \\ 0 \end{pmatrix}$$

- conditions initiales : $\sigma_{\text{ox}}(t = 0) = \sigma_{\text{m}}(t = 0) = 0$

- Le pas de temps Δt n'a quasiment pas d'influence

III. Modélisation : Solution numérique

- Cas de l'oxydation interne

- Influence de D_{ox}



- Influence de J



$$t_{\text{inflexion}} \approx \frac{1 - \nu_{ox}}{2 E_{ox} J}$$

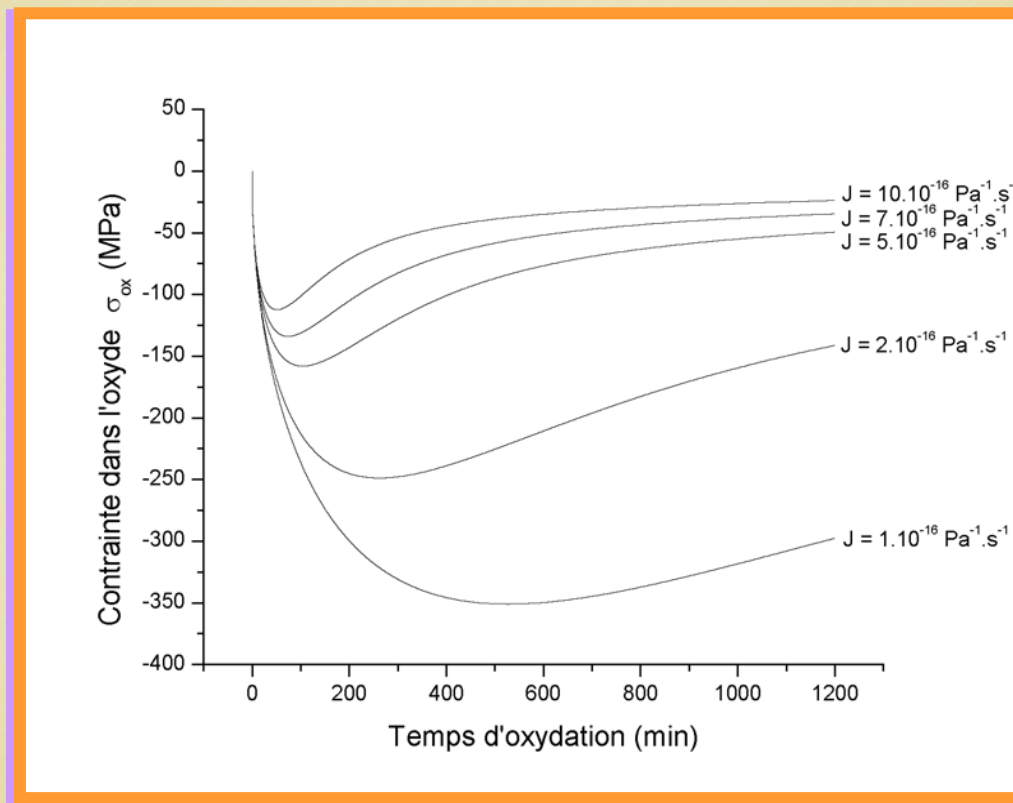
$$\sigma_{ox}^{MIN} \approx - \frac{D_{ox} A_P \sqrt{E_{ox}}}{\sqrt{1 - \nu_{ox}} \sqrt{2 J}}$$

Paramètres communs du modèle :

$E_m = E_{ox} = 200 \text{ GPa}$; $\nu_m = \nu_{ox} = 0,25$

Durée d'oxydation = 20 h

$H = 0,5 \text{ mm}$; $\Delta t = 0,5 \text{ s}$



III. Modélisation : Comparaison avec l'expérience

- Nécessité de connaître D_{ox} et J

⇒ identification des paramètres via l'expérience :

utilisation d'une méthode « inverse » qui minimise une grandeur

$$(J, D_{ox})_{\text{théorique}} = \text{Inf}_k \left(\sum_j (\sigma_{\text{exp}}(t_j) - \sigma_{\text{théorique}}(t_j, J_k, D_{ox k}))^2 \right)$$

- Application sur nos systèmes :

	J ($N = 1$)	D_{ox}
Fer non – traité, oxydé à 350°C	$8,0 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$	10000 m^{-1}
Fer non – traité, oxydé à 400°C	$11,4 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$	1250 m^{-1}
Fer phosphaté, oxydé à 400°C	$1,67 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$	14800 m^{-1}

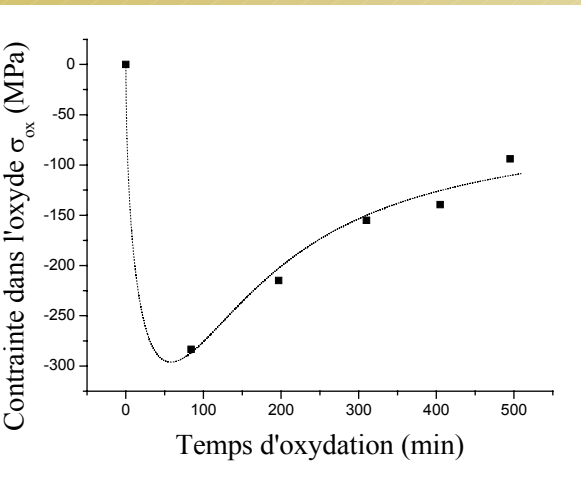
$$[D^{-1}] = L$$

$$\Rightarrow D^{-1} \sim 70 \text{ et } 800 \mu\text{m}$$

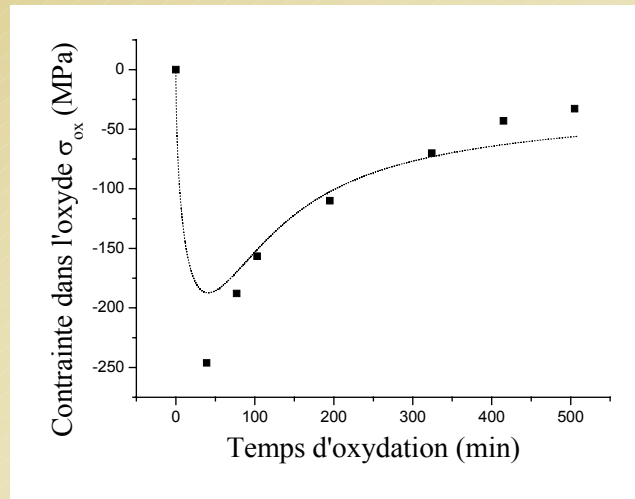
Longueur typique du système

III. Modélisation : Comparaison avec l'expérience

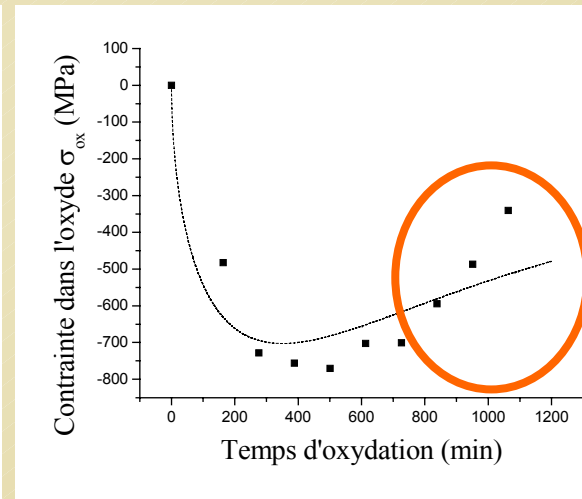
- Vérification de la simulation :



Magnétite sur du
fer non traité à 350°C



Magnétite sur du
fer non traité à 400°C



Hématite sur du
fer phosphaté à 400°C

- Bon accord entre la simulation et l'expérience
- Léger décalage pour l'hématite sur le fer phosphaté
explication possible : stade II donc magnétite + décohésions (cloques...)

Conclusions

- Oxydation du fer phosphaté :
= \searrow prise de masse et inversion du % de phase : phosphate = barrière de diffusion
- Montage à incidence fixe \pm adapté aux temps courts, avec cependant un $\Delta\sigma$ grand
- Contraintes de compression dans les oxydes (hématite et magnétite) sur les échantillons de fer non traité et phosphaté, avec allure caractéristique : phase descendante, inflexion, relaxation
- Le phosphate augmente (indirectement) la valeur de $|\sigma_{\text{MIN}}|$ d'un facteur 3, à 400°C

Conclusions

- Contraintes thermiques mesurées expérimentalement en bon accord avec celles calculées (via calculs thermoélastiques à 1 phase)
⇒ validité de ces calculs
- Prédiction du comportement mécanique des couches d'oxydes sous certaines hypothèses (oxydation parabolique et symétrique, pas de décohésions...)
- Nécessité de connaître les paramètres D_{ox} et J : dans notre cas, extraction par une méthode « inverse »
- Validité de l'approche analytique pour calculer les coordonnées du point d'inflexion

- Optimisation entre le temps de mesure et $\Delta\sigma$ associée pour la mesure de σ et choix adéquat de l'un ou l'autre des 2 montages suivant le cas
- Autres méthodes de mesure (ex. : spectroscopie Raman)
- Détermination systématique de D_{ox} et J pour d'autres oxydes thermiques (ex. : Al_2O_3 et Cr_2O_3)
- Influence de T et p_{O_2} sur ces paramètres
- Prise en compte dans le modèle d'un exposant de fluage $N \neq 1$, des décohésions (flambement), forme du terme de source...

- Modèle de transition d'échelles de Neerfeld-Hill :

$$S_1(\text{hkl})^{\text{N-H}} = \frac{1}{2} (S_1(\text{hkl})^{\text{Reuss}} + S_1(\text{hkl})^{\text{Voigt}})$$

$$\frac{1}{2} S_2(\text{hkl})^{\text{N-H}} = \frac{1}{4} (S_2(\text{hkl})^{\text{Reuss}} + S_2(\text{hkl})^{\text{Voigt}})$$

- Calcul de Reuss et Voigt, pour un matériau à symétrie cubique

$$\begin{cases} S_1^{\text{Reuss}}(\text{hkl}) = S_{12}^{\text{II}} + \Gamma(\text{hkl}) S_0^{\text{II}} \\ \frac{1}{2} S_2^{\text{Reuss}}(\text{hkl}) = S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - 3 \Gamma(\text{hkl}) S_0^{\text{II}} \end{cases}$$

$$\Gamma(\text{hkl}) = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

$$\text{et } S_0^{\text{II}} = S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - \frac{S_{44}^{\text{II}}}{2}$$

$$\begin{cases} S_1^{\text{Voigt}} = \frac{2S_0^{\text{II}}(S_{11}^{\text{II}} + 2S_{12}^{\text{II}}) + 5S_{12}^{\text{II}}S_{44}^{\text{II}}}{6S_0^{\text{II}} + 5S_{44}^{\text{II}}} \\ \frac{1}{2} S_2^{\text{Voigt}} = \frac{5S_{44}^{\text{II}}(S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}})}{6S_0^{\text{II}} + 5S_{44}^{\text{II}}} \end{cases}$$



III. Modélisation : Comparaison avec l'expérience

• Coordonnée de l'extremum de la courbe :

$$t_{\text{inflexion}} \approx \frac{\tau_{\text{ox}}}{2} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{2 E_{\text{ox}} J}$$

Temps (min)	σ (MPa)	$t_{\text{inflexion}}$ expérimental (Ω variable)	σ_{MIN} associé	$t_{\text{inflexion}}$ simulé par meth. « inverse »	σ_{MIN} associé	$t_{\text{inflexion}} = \tau_{\text{ox}} / 2$ (coeff. via meth. « inverse »)	σ_{MIN} associé
Fer non – traité, oxydé à 350°C		84	-283	58	-296	33	-391
Fer non – traité, oxydé à 400°C		39	-246	41	-187	23	-247
Fer phosphaté, oxydé à 400°C		501	-770	351	-702	203	-821

$$\frac{t_{\text{inflexion}}^{\text{analytique}}}{t_{\text{inflexion}}^{\text{expérimental}}} = 0,4 \sim 0,6$$

$$\frac{\sigma_{\text{MIN}}^{\text{analytique}}}{\sigma_{\text{MIN}}^{\text{expérimental}}} = 1 \sim 1,4$$

• Accord qualitatif correct entre l'approche analytique et l'expérience