



**HAL**  
open science

# 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

► **To cite this version:**

Benoît Panicaud. 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. Mécanique [physics.med-ph]. Université de La Rochelle, 2004. Français. NNT : . tel-00169180

**HAL Id: tel-00169180**

**<https://theses.hal.science/tel-00169180>**

Submitted on 1 Sep 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de La Rochelle – Année 2004

## Thèse

présentée par Benoît PANICAUD

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de La Rochelle

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

---

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

---

Soutenue publiquement le 26 novembre 2004 devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. Gérard BERANGER

Professeur des Universités à l'UTC de Compiègne

M. Alain DAUGER

Professeur des Universités à l'ENSCI de Limoges

Examineurs :

M. Bernard PIERAGGI (Président)

Professeur des Universités, à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

M. Jean-Luc BECHADE

Ingénieur de Recherche au CEA Saclay

M. Pierre-Olivier RENAULT

Maître de Conférence au LMP, Université de Poitiers

M. Dominique THIAUDIERE

Ingénieur de Recherche au Synchrotron SOLEIL

Directeurs de thèse :

M. Jean-François DINHUT

Professeur des Universités au LEMMA, Université de La Rochelle

M. Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD

Maître de Conférence au LEMMA, Université de La Rochelle

### Résumé :

La formation d'une couche d'oxyde thermique sur un métal entraîne l'apparition d'une déformation spécifique liée à la croissance de l'oxyde. Dans ce travail, nous considérons que cette déformation est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le coefficient de proportionnalité correspond à une caractéristique intrinsèque du système. Pour étudier cette déformation, nous avons choisi d'analyser les contraintes dites de « croissance » qui lui sont associées, dans les oxydes se développant sur des substrats de nickel, de fer et enfin de fer préalablement phosphaté. L'oxydation des deux premiers métaux est classiquement parabolique. En revanche, l'oxydation du fer phosphaté montre plusieurs caractéristiques : inversion des pourcentages de phases majoritaires dans la couche d'oxyde, transition cinétique. Des analyses menées notamment par Diffraction des Rayons X (évolution des pourcentages de phases) ont montré que le film de phosphate semblait se comporter comme une barrière de diffusion. La stabilité de la couche de phosphate au cours de l'oxydation ainsi que l'évolution de la morphologie des couches d'oxyde (présence de germes de magnétite dans les « vallées » des cloques de la première couche d'hématite) ont permis de confirmer que l'accident cinétique est d'origine mécanique. La mesure des contraintes dans les oxydes a été réalisée in-situ par thermodiffraction (méthode des «  $\sin^2\psi$  »), avec l'apport du Rayonnement Synchrotron. Cette technique a été mise en œuvre selon deux variantes : montage  $\Omega$  à incidence fixe et à incidence variable. Ces deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients jouant en sens inverse l'un de l'autre : temps de mesure et incertitude associée. L'oxyde de nickel (NiO) présente une contrainte de compression quasi constante au cours du temps, pour les deux températures étudiées (800°C et 900°C). La mesure des contraintes dans les oxydes se formant sur le fer non traité, à 350° et à 400°C, a permis de mettre clairement en évidence une phase de relaxation, dans la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le fer phosphaté présente une courbe d'évolution de la contrainte dans l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , caractérisée explicitement par une région de croissance suivie d'une zone de la relaxation. Enfin, la modélisation de l'évolution des contraintes dans les systèmes oxydes thermiques sur métal nous a permis dans un premier temps de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux. Ensuite, nous avons développé une méthode d'identification de certains paramètres caractéristiques du système. Après comparaison des courbes simulées aux résultats issus de l'expérience, il apparaît que ce sont les paramètres déterminés par une méthode « inverse » qui permettent de reproduire au mieux les mesures.

### Abstract :

A metal oxidation leads to a specific strain link to the oxide growth. In this work, this growth strain is supposed to be proportional to the oxide layer thickness. The proportionality coefficient corresponds to an intrinsic characteristic of the system. To verify these hypotheses, we chose to study the « growth » stresses in some metals : nickel, untreated iron and phosphated iron. The first two materials oxidation is classically parabolic. On the other hand, the phosphated iron oxidation shows several features : phases inversion in the oxide layer, kinetic transition. Complementary analyses led by X – Rays Diffraction showed that the layer of phosphate seemed to play the role of a diffusion barrier. The stability of the phosphate layer during the oxidation and the oxide layers morphology confirmed that the kinetic accident has a mechanical origin. The measure of the stresses in the oxides has been achieved by XRD («  $\sin^2\psi$  » method), with Synchrotron Radiation. Two techniques have been performed : the Fixe Incidence Multiplane and the classical  $\Omega$ -tilting, presenting opposite advantages and inconveniences : time of measure and error. The nickel oxide presents an almost constant compression stress during the time, for the two studied temperatures (800°C and 900°C). The measure of the stresses on oxides growing on the untreated iron (350° and 400°C) emphasises a clearly stress relaxation zone. The phosphated iron presents an explicitly curve, with an ascending zone and a stress relaxation zone. In the first time, the stresses modelling in thermal oxides on metals allowed us to reproduce experimental results. Finally, we develop an identification method of the system parameters. After comparison of the simulated curves with the experimental ones, it appears that the parameters obtained from the « inverse » method allowed to reproduce the measures.

Mots-clés : Mécanique des couches minces, Oxydation haute température, Déformation de croissance, Nickel, Fer non traité, Fer phosphaté, Diffraction des Rayons X, Rayonnement Synchrotron, Contraintes résiduelles, Contraintes thermiques, Modélisation, Relation asymptotique, Simulation numérique

## Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs de l'Université de La Rochelle, dirigé successivement par Messieurs Jean-François Dinhut et Philippe Refait, Professeurs des Universités, que je remercie pour m'y avoir accueilli.

Je voudrais avant tout remercier la région Poitou-Charentes pour le financement de thèse qu'elle m'a accordée afin de réaliser ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier à nouveau Jean-François Dinhut et surtout Jean-Luc Grosseau-Poussard, Maître de Conférence à l'Université de La Rochelle, qui ont dirigé et encadré l'ensemble de mon travail de recherche et avec lesquels j'ai eu des échanges extrêmement fructueux.

Je remercie l'ensemble des membres du Jury pour avoir accepté de juger ce travail : M. Gérard Béranger et M. Alain Dauger, rapporteurs ; Messieurs Jean-Luc Béchade, Bernard Pieraggi, Pierre-Olivier Renault et Dominique Thiaudière, examinateurs. Parmi eux, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Pierre-Olivier Renault, Maître de Conférence à l'Université de Poitiers, avec qui nous avons collaboré pour les mesures de contraintes par diffraction par rayons X et qui nous ont fourni un savoir-faire précieux.

Je souhaite également remercier Dominique Thiaudière et Marc Gailhanou, Ingénieurs de Recherche et responsables scientifiques de la ligne de lumière H10 au Synchrotron du LURE, qui nous ont apporté leur aide, à toutes heures, lors de ces journées intensives d'expériences.

Je tiens ensuite à témoigner ma reconnaissance à l'ensemble du personnel permanent du LEMMA, qui m'a accueilli parmi lui. Ses membres m'ont toujours témoigné leur soutien et fourni des conseils avisés. Parmi eux, je tiens à remercier plus particulièrement Patrick Girault, Maître de Conférence, qui a relu avec une extrême rigueur l'ensemble du manuscrit. Ma reconnaissance va également à Corinne Huvier, Maître de Conférence, et Stéphane

Cohendoz, Ingénieur d'Etude, qui nous ont aidé au cours de ce travail, respectivement en Microscopie Electronique à Balayage et dans l'Analyse Enthalpique Différentielle.

Je voudrais remercier Jean-François Sylvain, Directeur de Recherche au CNRS, à l'UCMCB, pour avoir réalisé les microanalyses Auger transverses.

Mes sincères remerciements à Messieurs Stéphane Rebeyrat, Docteur de l'Université de La Rochelle, Kemdéhoundja « Cyril » Mbaihoudou, Doctorant à La Rochelle, et Fabien Morin, qui m'ont aidé au travers de leur contribution à la rédaction de cette thèse.

Ma sympathie et mon amitié vont également à tous mes collègues thésards, plus particulièrement à Jean-Michel Brossard, Diouldé Sylla, Chems-Eddine Barchiche, Mohamed Sahal et Mohammed Reffass, avec qui j'ai passé une grande partie de mon temps au cours de ce périple. Courage à tous !

J'exprime toute ma gratitude à ma famille qui m'a soutenu pendant ces trois années, et en particulier Sandrine qui a supporté « l'enfer » de la thèse.

Merci enfin à tous ceux que j'ai pu oublier...

# **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**

## Introduction

### Chapitre I. Eléments de mécanique des couches minces

|  |         |
|--|---------|
| I.1. Introduction et généralités   | page 1  |
| I.2. Expression du tenseur des contraintes   | page 2  |
| I.3. Etat de contraintes planes (au sens strict)   | page 2  |
| I.4. Synthèse des différents états mécaniques  | page 3  |
| I.5. Isotropie des contraintes   | page 4  |
| I.6. Expression du tenseur des déformations  | page 4  |
| I.7. Vecteur déplacement $\vec{U}$   | page 5  |
| I.8. Conditions sur $\vec{U}$ et $\vec{\varepsilon}$ entre une couche mince et un substrat | page 6  |
| I.9. Phénomènes conduisant à une déformation   | page 8  |
| I.9.1. Déformation totale  | page 8  |
| I.9.2. Déformation élastique isotherme   | page 10 |
| I.9.3. Déformation viscoplastique  | page 11 |
| I.9.4. Déformation thermique   | page 14 |
| I.9.5. Autres déformations   | page 14 |

## Chapitre II. Oxydation à haute température et déformation de croissance

|   |         |
|---|---------|
| II.1. Introduction à la corrosion sèche                         | page 15 |
| II.2. Thermodynamique de la corrosion sèche                     | page 15 |
| II.3. La croissance des couches d'oxydes                        | page 17 |
| II.4. Les lois cinétiques                                       | page 18 |
| II.4.1. Métaux formant une seule phase d'oxyde                  | page 19 |
| II.4.2. Métaux formant deux phases d'oxydes                     | page 20 |
| II.4.3. Influence d'un revêtement sur l'oxydation               | page 20 |
| II.4.4. Influence des contraintes sur la diffusion              | page 22 |
| II.5. Les déformations de croissance dans les oxydes thermiques | page 22 |
| II.5.1. L'épitaxie  | page 23 |
| II.5.2. Modèles de Pilling et Bedworth, et de Rhines et Wolf    | page 23 |
| II.5.3. Autres modèles microstructuraux                         | page 24 |
| II.5.4. Modèle de Tolpygo                                       | page 25 |
| II.5.5. Modèle de Clarke  | page 26 |
| II.5.6. Analyse des modèles de Tolpygo et Clarke                | page 27 |
| II.5.7. Approche « thermodynamique »                            | page 29 |
| II.5.8. Synthèse générale                                       | page 31 |

## Chapitre III. Oxydation des différents systèmes : éléments cinétiques et microstructuraux

|  |         |
|--|---------|
| III.1. Systèmes d'études : le fer (Fe) et le nickel (Ni)   | page 33 |
| III.2. Préparation des échantillons  | page 33 |
| III.3. Fer phosphaté (influence d'un revêtement)   | page 34 |
| III.3.1. La phosphatation du fer   | page 34 |
| III.3.2. Rôle du solvant et conditions de préparation du dépôt   | page 35 |
| III.3.3. Caractérisation du dépôt formé  | page 35 |
| III.4. Techniques de caractérisation   | page 36 |
| III.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.)  | page 36 |
| III.4.2. Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D. ou D.S.C.)   | page 37 |
| III.4.3. Spectroscopie d'Electrons Auger (A.E.S.)  | page 38 |
| III.5. Oxydation et thermogravimétrie  | page 39 |
| III.5.1. Principe de l'expérience  | page 40 |
| III.5.2. Correspondance entre théorie et expérience  | page 41 |
| III.6. Oxydation du Nickel   | page 42 |
| III.7. Oxydation des systèmes à base de fer  | page 44 |
| III.7.1. Oxydation du fer non traité   | page 44 |
| III.7.2. Oxydation du fer phosphaté  | page 45 |
| III.7.3. Comparaison des cinétiques entre fer phosphaté et fer non traité  | page 46 |
| III.7.4. Identification des phases et évolution aux temps courts   | page 47 |
| III.7.5. Evolution des pourcentages de phases, influence de l'épaisseur de la couche de phosphate et de la température d'oxydation | page 48 |
| III.7.6. Rôle du phosphate (stade I)   | page 50 |
| III.7.7. Accident cinétique  | page 54 |
| III.7.7.a. Transition stade I – stade II   |         |
| III.7.7.b. Evolution de la couche de phosphate avec le temps   |         |
| III.7.7.c. Observations morphologiques et microstructurales  |         |
| III.7.7.d. Evolution des pourcentages de phases au cours de l'oxydation  |         |
| III.7.7.e. Analyse de la transition cinétique  |         |



## Chapitre IV. Détermination expérimentale des contraintes par Diffraction des

### Rayons X

|  |         |
|--|---------|
| IV.1. Introduction   | page 65 |
| IV.2. Principe de la détermination des contraintes               | page 65 |
| IV.2.1. Méthode des « $\sin^2 \psi$ »                            | page 65 |
| IV.2.2. Déformation conventionnelle                              | page 66 |
| IV.2.3. Déformation rationnelle                                  | page 67 |
| IV.2.4. Cisaillements  | page 68 |
| IV.2.5. Gradient de contrainte                                   | page 69 |
| IV.2.6. Anisotropie macroscopique du matériau (texture)          | page 70 |
| IV.2.7. Relation simplifiée                                      | page 70 |
| IV.3. Le diffractomètre à rayons X et ses réglages               | page 71 |
| IV.3.1. Caractéristiques des appareillages                       | page 71 |
| IV.3.2. Calibration du détecteur courbe                          | page 72 |
| IV.3.3. Planéité des échantillons                                | page 73 |
| IV.3.4. Décentrement des échantillons et « $I_0/2$ »             | page 73 |
| IV.3.5. Influence de la température                              | page 74 |
| IV.3.5.a. Dilatation du support et du substrat                   |         |
| IV.3.5.b. Dilatation de l'oxyde                                  |         |
| IV.3.6. Erreur instrumentale                                     | page 77 |
| IV.4. Les différentes techniques d'analyse mises en œuvre        | page 78 |
| IV.4.1. Montage $\Omega$ à incidence variable                    | page 78 |
| IV.4.2. Incertitude associée à la détermination de la contrainte | page 79 |
| IV.4.3. Montage $\Omega$ à incidence fixe « restreint »          | page 82 |
| IV.4.4. Montage $\Omega$ à incidence fixe « étendu »             | page 82 |
| IV.4.5. Incertitude associée à la détermination de la contrainte | page 83 |
| IV.4.6. Avantages et inconvénients des différents montages       | page 85 |
| IV.4.7. Méthode de dépouillement expérimental                    | page 86 |
| IV.4.8. Analyse de la texture                                    | page 86 |

## Chapitre V. Contraintes résiduelles expérimentales

|  |          |
|--|----------|
| V.1. Mesures in – situ pendant l’oxydation                       | page 88  |
| V.2. Système Nickel – Oxyde de nickel                            | page 89  |
| V.2.1. Conditions expérimentales                                 | page 89  |
| V.2.2. Résultats   | page 90  |
| V.2.3. Analyses et comparaison des résultats avec la littérature | page 91  |
| V.3. Système Fer non – traité                                    | page 94  |
| V.3.1. Conditions expérimentales                                 | page 94  |
| V.3.2. Résultats   | page 95  |
| V.3.3. Analyses et comparaison des résultats avec la littérature | page 97  |
| V.4. Système Fer phosphaté                                       | page 98  |
| V.4.1. Conditions expérimentales                                 | page 99  |
| V.4.2. Résultats   | page 99  |
| V.4.3. Analyses et comparaison des résultats avec la littérature | page 101 |
| V.5. Contraintes thermiques                                      | page 103 |
| V.5.1. Principe du calcul théorique des contraintes thermiques   | page 103 |
| V.5.2. Système Nickel – Oxyde de nickel                          | page 106 |
| V.5.3. Système Fer non – traité (oxyde majoritaire : magnétite)  | page 108 |
| V.5.4. Système Fer phosphaté                                     | page 109 |

## Chapitre VI. Modélisation de l'évolution des contraintes lors de l'oxydation à hautes températures

|   |          |
|---|----------|
| VI.1. Les hypothèses du problème  | page 111 |
| VI.2. Mise en équations du problème dans le cas de l'oxydation symétrique d'un seul oxyde ( $P = 1$ )         | page 113 |
| VI.2.1. Croissance de l'interface externe   | page 113 |
| VI.2.2. Croissance de l'interface interne   | page 115 |
| VI.2.3. Croissance des deux interfaces  | page 115 |
| VI.2.4. Solutions analytique et asymptotique  | page 115 |
| VI.2.4.a. Influence de la cinétique   |          |
| VI.2.4.b. Solution asymptotique dans le cas d'une croissance externe  |          |
| VI.2.4.c. Solution asymptotique dans le cas d'une croissance interne  |          |
| VI.2.4.d. Temps d'inflexion et contrainte maximale associée   |          |
| VI.3. Influence théorique de la température sur les paramètres du modèle                                      | page 125 |
| VI.4. Simulation numérique des contraintes dans les oxydes  | page 126 |
| VI.4.1. Introduction au calcul numérique  | page 126 |
| VI.4.2. Discrétisation des équations  | page 126 |
| VI.4.3. Résolution d'une seule équation différentielle  | page 127 |
| VI.4.4. Résolution matricielle par la méthode de Gauss – Jordan   | page 128 |
| VI.5. Résultats pour un système développant symétriquement 1 couche d'oxyde                                   | page 129 |
| VI.5.1. Oxydation externe   | page 129 |
| VI.5.1.a. Comparaison entre les solutions asymptotiques et les différentes techniques de résolution numérique |          |
| VI.5.1.b. Variation de la contrainte avec le pas de temps   |          |
| VI.5.1.c. Variation de la contrainte avec $D_{ox}$  |          |
| VI.5.1.d. Variation de la contrainte avec $J$   |          |
| VI.5.2. Oxydation interne   | page 134 |
| VI.5.2.a. Variation de la contrainte avec $D_{ox}$  |          |
| VI.5.2.b. Variation de la contrainte avec $J$   |          |

|   |          |
|---|----------|
| VI.6. Confrontation avec les résultats expérimentaux                                | page 137 |
| VI.7. Identification des paramètres du système                                      | page 137 |
| VI.7.1. Utilisation des courbes asymptotiques                                       | page 137 |
| VI.7.1.a. Fer non traité oxydé à $T = 350^{\circ}\text{C}$ et $400^{\circ}\text{C}$ |          |
| VI.7.1.b. Fer phosphaté oxydé à $T = 400^{\circ}\text{C}$                           |          |
| VI.7.2. Utilisation d'une méthode « inverse »                                       | page 142 |
| VI.8. Rôle du coefficient de fluage J   | page 144 |
| VI.9. Rôle du coefficient $D_{\text{ox}}$   | page 145 |
| VI.10. Prédicibilité des coordonnées de l'extremum de la courbe                     | page 146 |

Conclusion

Annexes

Index Bibliographique

## **Annexes**

### **A. Rappels d'élasticité**

### **B. Influence de l'absorption sur la Diffraction des Rayons X**

1. Montage symétrique
  - 1.1. Couche d'épaisseur finie monphasée
  - 1.2. Couche d'épaisseur finie biphasée
2. Montage asymétrique
  - 2.1. Couche d'épaisseur finie monphasée
  - 2.2. Couche d'épaisseur finie biphasée

### **C. Calcul des constantes élastiques par transition d'échelles**

Généralités sur les méthodes de transition d'échelles

1. Modèle de transition de Reuss
  - 1.1. Coefficients mécaniques
    - 1.1.1. Cristallites cubiques
    - 1.1.2. Cristallites hexagonales
    - 1.1.3. Cristallites rhomboédriques
  - 1.2. Coefficients radiocristallographiques
    - 1.2.1. Cristallites cubiques
    - 1.2.2. Cristallites hexagonales
    - 1.2.3. Cristallites rhomboédriques
2. Modèle de transition de Voigt
  - 2.1. Coefficients mécaniques
    - 2.1.1. Cristallites cubiques
    - 2.1.2. Cristallites hexagonales
    - 2.1.3. Cristallites rhomboédriques
  - 2.2. Coefficients radiocristallographiques

3. Modèle de Neerfeld – Hill

### **D. Synthèse des données pour les différents oxydes et substrats**

1. Fer
2. Hématite
3. Magnétite
4. Nickel
5. Oxyde de Nickel

# Introduction

---

Les systèmes métalliques sont d'usage courant dans les applications à hautes températures. Dans ces environnements, une corrosion « sèche » correspondant à la mise en contact d'un métal avec une atmosphère agressive (présence de substance oxydante rendue réactive par la température) peut alors se produire. La dégradation du matériau se traduit par la formation d'un produit de réaction adhérent au métal ou non. Cela peut entraîner à plus ou moins long terme la perte d'intégrité du système. Dans ce travail, nous avons essentiellement utilisé des atmosphères naturelles ou reconstituées dont l'élément réactif principal est le dioxygène  $O_2$ . Il se forme alors des couches d'oxyde, par réaction chimique d'oxydo-réduction.

Outre les sollicitations chimiques (oxydation dans notre cas), le système subit également des sollicitations mécaniques. Ainsi, il n'est pas rare que la dégradation résulte des contraintes thermiques induites au refroidissement par la différence des coefficients de dilatation thermoélastiques entre le substrat métallique et l'oxyde. Toutefois, lors de l'oxydation en isotherme, l'interaction mécanique entre le substrat et la couche d'oxyde en formation génère des contraintes résiduelles dites « de croissance », qui se doivent d'être estimées. En effet, lorsque le maintien à haute température ne permet pas une relaxation suffisante de ces contraintes résiduelles avant le refroidissement (durée du palier isotherme trop courte, vitesse de fluage faible), alors la mesure et/ou la modélisation de ces contraintes est une étape nécessaire pour bien appréhender la totalité du chargement mécanique du système. Notons qu'à ce jour, peu de données expérimentales sont disponibles à la fois sur la cinétique d'évolution et le niveau des contraintes « de croissance » à haute température. Elles sont cependant nécessaires pour une comparaison avec les modélisations.

Dans ce travail, on privilégie l'étude des contraintes dans les oxydes thermiques qui se développent sur le fer et le nickel. Ces métaux sont à la base de nombreux alliages industriels utilisés à moyennes températures. D'autre part, ces métaux et leurs oxydes présentent également l'avantage d'être bien connus du point de vue de leurs propriétés cinétiques et microstructurales. En outre, cette thèse fait suite à des travaux antérieurs qui

ont montré l'apparition progressive de cloques à la surface d'échantillons de fer préalablement phosphatés, puis oxydés à 400°C. Cette évolution de la morphologie de la couche d'oxyde étant en relation avec des phénomènes mécaniques, il nous a semblé opportun de suivre également l'évolution des contraintes « de croissance » sur le fer phosphaté.

C'est la Diffraction des Rayons X qui a été mise en œuvre dans ce travail pour mesurer les contraintes résiduelles, à la fois in-situ pendant la croissance des films d'oxyde, ainsi qu'après retour à température ambiante. Nous avons eu l'opportunité d'utiliser le Rayonnement Synchrotron à travers trois projets d'expérience au LURE (ligne de lumière H10, dédiée aux études en environnement haute température) au cours de cette thèse. Le fort flux de photons dont on dispose alors nous a permis de privilégier l'étude des premiers stades de croissance des couches d'oxyde tant en ce qui concerne l'évolution cinétique, que pour la mesure des contraintes. Les expérimentations en température autorisent en effet le suivi en parallèle du développement des phases cristallines et des déformations s'y produisent. L'arrivée au laboratoire au cours de cette thèse d'un diffractomètre 4 cercles, équipé d'un détecteur courbe et d'un montage de thermodiffraction nous a également permis d'obtenir un certain nombre de résultats complémentaires.

Dans le premier chapitre, nous effectuerons des rappels de mécanique des couches minces, en insistant sur les différentes descriptions possibles (état de contraintes planes au sens strict, état de contraintes dans l'approximation d'une flexion faible). La suite du chapitre a pour but de rappeler les différents comportements d'un matériau à hautes températures : thermoélasticité et viscoplasticité. Ce dernier aspect est abordé d'une part, d'un point de vue microscopique pour justifier la forme de la loi utilisée par la suite (loi de Norton avec  $N = 1$ ) et d'autre part, macroscopiquement pour appréhender la nature tensorielle de la loi de comportement.

Le deuxième chapitre donne des éléments de corrosion sèche : thermodynamique chimique de l'oxydation à hautes températures (diagramme d'Ellingham...), thermodynamique des processus irréversibles aboutissant aux lois cinétiques (évolution

de l'épaisseur des couches d'oxydes thermiques). On présentera différents cas, ayant un intérêt pour la suite de ce travail : croissance d'un oxyde suivant la théorie de Wagner, croissance en parallèle de deux oxydes, puis influence d'un revêtement sur l'oxydation. La suite de ce chapitre est une synthèse bibliographique non exhaustive de différents modèles existants, traitant des déformations de croissance. Celles-ci se développent au sein de la couche d'oxyde, lors de l'oxydation d'un métal et sont responsables de l'apparition des contraintes résiduelles (« de croissance ») dans le système. Enfin, nous proposerons d'élargir un de ces modèles microstructuraux par une approche thermodynamique.

Après une brève description de la préparation des échantillons, ainsi qu'un rappel des principales techniques expérimentales utilisées (Microscopie Electronique à Balayage, Analyse Enthalpique Différentielle, Spectroscopie d'Electons Auger et Analyse Thermo-Gravimétrique), nous donnerons les résultats expérimentaux concernant l'oxydation des matériaux retenus dans ce travail : le nickel, le fer non traité et le fer phosphaté. Ces résultats seront comparés à ceux de la littérature. En ce qui concerne le fer, l'influence d'un revêtement mince de phosphate sur la cinétique d'oxydation du système a déjà été mise en évidence au laboratoire, au cours de travaux antérieurs. Après une rapide synthèse des principaux résultats obtenus, des analyses complémentaires permettant d'expliquer plus précisément les mécanismes d'action du film de phosphate seront présentées.

Le chapitre IV traite du principe de la mesure des contraintes par Diffraction des Rayons X. Ce chapitre à caractère instrumental aborde dans un premier temps les hypothèses liées aux conditions d'utilisation de la technique dans sa version simplifiée (absence de cisaillement, de gradient de contrainte, de texture ; transition d'échelle...). Ensuite une présentation des réglages est effectuée et l'influence de la température sur la mesure est analysée. Ceci amène à considérer un ensemble de corrections qui sont nécessaires dans le processus de traitement de l'information expérimentale. Enfin, les différents montages (incidence fixe et variable) utilisés, ainsi que leurs caractéristiques (incertitudes expérimentales sur la mesure...) sont présentées. Le montage  $\Omega$  à incidence fixe, couplé à un détecteur courbe, présente à priori l'avantage de pouvoir effectuer des



mesures aux temps courts de l'oxydation, ce qui est nécessaire pour étudier les systèmes dont la cinétique est rapide.

La première partie du chapitre V présente les résultats expérimentaux concernant la mesure des contraintes résiduelles in-situ pendant l'oxydation (c.-à-d. dans le four, en atmosphère oxydante). Les mesures ont été réalisées sur différents goniomètres (Rayonnement Synchrotron de la ligne H10 du LURE avec détecteur ponctuel ; diffractomètre classique Inel avec détecteur courbe) et avec 2 montages  $\Omega$  différents, autorisant une confrontation des résultats entre eux. Les résultats sur le nickel, le fer non traité et le fer phosphaté sont analysés et discutés par rapport à ceux donnés dans la littérature sur des systèmes similaires. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des contraintes résiduelles après retour à température ambiante. Celle-ci inclut la contrainte d'origine thermique dont la valeur est extraite avant d'effectuer une comparaison avec les valeurs issues d'un simple modèle thermoélastique.

Le dernier chapitre est dédié à la modélisation des contraintes dans les oxydes thermiques. Le but est d'essayer de prédire théoriquement l'évolution temporelle des contraintes résiduelles (dite de « croissance ») dans les couches d'oxydes en formation. En utilisant les bases de la mécanique des couches minces (chapitre I), ainsi que l'analyse proposée pour décrire les déformations de croissance (chapitre II), on en déduit un système d'équations permettant de rendre compte de l'évolution de ces contraintes avec le temps d'oxydation. L'application de ce modèle aux matériaux étudiés au cours de ce travail, prenant en compte les résultats expérimentaux des cinétiques d'oxydation (chapitre III), conduit à un ensemble de courbes théoriques. La détermination des coefficients du modèle est réalisée par identification et comparaison avec les courbes expérimentales obtenues au chapitre V.

## Chapitre I. Eléments de mécanique des couches minces

## I.1. Introduction et généralités

Suivant la géométrie, on distingue deux sortes de matériaux : les matériaux massifs et les couches. Les couches sont caractérisées par une dimension  $h$  beaucoup plus petite que les deux autres  $L$ . On distingue également les couches très minces ou nanocouches (de 0,1 à 100 nm), les couches minces (de 0,1 à 100  $\mu\text{m}$ ) et les couches épaisses (de 0,1 à 100 mm). Le travail réalisé dans cette thèse se limite à l'étude des couches minces.

Celles-ci sont la plupart du temps en contact avec un substrat. Leur faible dimension les rend particulièrement sujettes à des sollicitations extérieures ou pouvant provenir du substrat lui-même. Les systèmes métaux/oxyde de métaux sont de cette catégorie. Les contraintes mécaniques qui se développent dans ces systèmes peuvent être particulièrement préjudiciables pour l'intégrité des structures. L'analyse de ces contraintes est donc une étape nécessaire lors de l'étude des oxydes thermiques. On peut en trouver une analyse approfondie dans l'ouvrage de M. Schütze [SCH91].

Ce travail s'inscrit dans un cadre pluridisciplinaire, à la fois mécanique et physico-chimique (oxydation des métaux). Les notions mécaniques sont issues de la Mécanique des Milieux Continus. En dehors de certaines relations spécifiques, les équations de base sont données dans les rappels d'élasticité de l'annexe A.

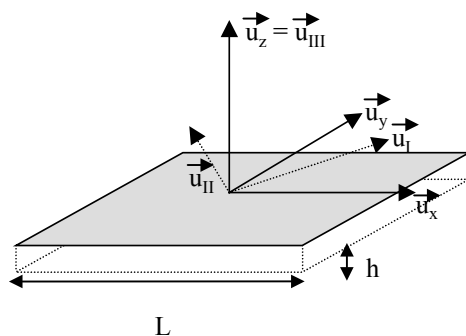


Figure I.1 : Repères et notations utilisés  
(Origine  $z = 0$ , au centre de la plaque)

Pour étudier l'état mécanique du système, il faut se donner le champ de tenseur des contraintes, en tout point et à tout instant. Or, l'étude mécanique des couches minces peut être faite à partir de différentes hypothèses que nous allons détailler.

### I.2. Expression du tenseur des contraintes

Le comportement mécanique d'une couche mince est généralement décrit en négligeant le gradient de contrainte suivant les dimensions  $x$  et  $y$  de la couche (figure I.1). L'invariance du problème par translation ne peut être réalisée que si les longueurs suivant  $\bar{u}_x$  et  $\bar{u}_y$  de cette couche sont infinies (en pratique très grandes devant son épaisseur). C'est effectivement le cas, par définition, dans une couche mince. La contrainte est donc supposée constante dans le plan de la couche. La symétrie du problème impose seulement une dépendance du type  $\sigma_{ij}(z)$ . D'autre part, ce résultat est relié à une hypothèse implicite : la planéité de la couche (avant déformation). L'équation d'équilibre des forces donne alors  $\sigma_{i3}(z) = \text{cste} = 0$  (via les conditions aux limites). Les forces volumiques  $y$  sont négligées. Dans le repère du laboratoire, le tenseur des contraintes s'écrit alors :

$$\bar{\bar{\sigma}} = (\sigma_{ij})_{(R_{\text{labo}})} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(z) & \sigma_{xy}(z) & 0 \\ \sigma_{xy}(z) & \sigma_{yy}(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(R_{\text{labo}}} \equiv \begin{pmatrix} \sigma_x(z) & \tau(z) & 0 \\ \tau(z) & \sigma_y(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(R_{\text{labo}})}$$

L'utilisation de la relation de compatibilité de Beltrami sans forces volumiques (cf. annexe A)

donne :  $\Delta\sigma_{ij} = \frac{d^2\sigma_{ij}}{dz^2} = 0$  ce qui donne  $\sigma_{ij}(z) = A_{ij}z + B_{ij}$ . De façon générale, si les forces volumiques sont constantes ou nulles, tout champ de contraintes constant ou linéaire par rapport aux variables d'espace satisfait aux équations de Beltrami.

Remarque : Négliger le gradient de contrainte dans la couche revient à avoir  $A_{ij} = 0$ , soit  $\sigma_{ij} = B_{ij} = \text{cste}_{ij}$  (uniformité de l'état mécanique dans la couche).

### I.3. Etat de contraintes planes (au sens strict)

Cependant, il est possible de définir différemment l'état mécanique dans les couches minces. Ainsi, on peut considérer à cause de la géométrie qu'on a un état de « contraintes planes ». Rigoureusement, cet état se définit de la façon suivante [COI01] : dans le tenseur des contraintes, exprimé dans le repère principal  $(\bar{u}_I, \bar{u}_{II}, \bar{u}_{III})$ , la composante  $\sigma_{III}$ , liée à la dimension  $h$  la plus petite, est nulle. On parle alors de biaxialité. Ceci suppose que la couche soit plane (avant et après déformation). Dans le repère principal (ou « propre »), le tenseur des contraintes s'exprime donc ainsi :

$$\bar{\bar{\sigma}} = (\sigma_{ij})_{(R_{\text{propre}})} = \begin{pmatrix} \sigma_I & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{II} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(R_{\text{propre}})}$$

L'état de contrainte est effectivement biaxial. Dans le repère du laboratoire (qui est aussi celui de l'échantillon, tant qu'il reste fixe) et pourvu que  $\bar{u}_{III} = \bar{u}_z$ , on aura :

$$\bar{\bar{\sigma}} = (\sigma_{ij})_{(R_{labo})} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(x, y) & \sigma_{xy}(x, y) & 0 \\ \sigma_{xy}(x, y) & \sigma_{yy}(x, y) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(R_{labo})} \equiv \begin{pmatrix} \sigma_x(x, y) & \tau(x, y) & 0 \\ \tau(x, y) & \sigma_y(x, y) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(R_{labo})}$$

Par définition d'un état de contraintes planes, on voit que les composantes dans le plan ne dépendent que des coordonnées suivant x et y (champ de tenseur bidimensionnel), mais pas de la coordonnée z [DUV98]. Dans cette hypothèse, il ne peut exister de gradient de contrainte suivant z.

#### I.4. Synthèse des différents états mécaniques

On peut donc synthétiser les deux paragraphes précédents de la façon suivante :

- Aspect géométrique : couche mince ( $h \ll L$ ) et plane (avant)
  - $\Rightarrow \sigma_{ij}(z) = A_{ij}z + B_{ij}$  avec  $i, j = 1, 2$  et  $\sigma_{k3} = 0$  avec  $k = 1..3$
  - + pas de gradient de contrainte /z  $\Rightarrow \sigma_{ij} = B_{ij}$  avec  $i, j = 1, 2$  et  $\sigma_{k3} = 0$  avec  $k = 1..3$
- Etat de contraintes planes (stricto sensu) :
  - $\Rightarrow \sigma_{ij}(x, y)$  avec  $i, j = 1, 2$  et  $\sigma_{k3} = 0$  avec  $k = 1..3$
  - $\Rightarrow$  pas de gradient de contrainte suivant  $\bar{u}_z$
- + invariance par translation  $\Leftrightarrow$  { couche mince ( $h \ll L$ ) et plane (après) }
  - $\Rightarrow \sigma_{ij} = B_{ij}$  avec  $i, j = 1, 2$  et  $\sigma_{k3} = 0$  avec  $k = 1..3$

Ces deux systèmes d'hypothèses ne sont donc pas tout à fait équivalents. En effet, dans un cas la nullité du gradient de contrainte est une des hypothèses elle-même, et dans l'autre cas, elle découle des hypothèses de départ. La forme du tenseur des contraintes est la même si, et seulement si, la couche est mince, plane (avant) et qu'il n'y a pas de gradient de contrainte ( $\Leftrightarrow$  plane après, comme on le verra par la suite).

Pour une couche mince plane, on pourra donc, à priori, considérer 2 états mécaniques distincts. Le premier, dénommé par la suite état de contraintes planes « au sens large », conduit à un tenseur linéaire en z. Le second, dénommé par la suite état de contraintes planes « au sens strict », conduit à un tenseur des contraintes constant. L'hypothèse principale nécessaire dans les deux cas est la planéité de la couche (avant déformation). Cet aspect sera revu quand on s'intéressera au vecteur déplacement  $\vec{U}$ .

### I.5. Isotropie des contraintes

Une hypothèse supplémentaire peut être faite en supposant l'isotropie des contraintes dans le plan parallèle à la surface. Si on part d'un état de contraintes planes (au sens large ou au sens strict), l'hypothèse d'isotropie équivaut à  $\sigma_x = \sigma_y \equiv \sigma$  et  $\tau = 0$ . Le tenseur des contraintes n'a plus que 2 composantes non nulles et égales entre elles. Ce que l'on peut symboliser par :

$$\bar{\sigma} = (\sigma_{ij})_{(R_{labo})} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau & 0 \\ \tau & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(R_{labo})} \xrightarrow{\text{isotropie}} \bar{\sigma} = (\sigma_{ij})_{(R_{labo})} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(R_{labo})}$$

Un tel tenseur est invariant par rotation autour de l'axe  $\bar{u}_z$ . Une telle hypothèse est licite si la géométrie des échantillons possède cette invariance. En théorie, par définition d'une couche mince, les effets de bords sont négligeables et la géométrie de l'échantillon importe peu. En pratique, on utilisera si possible des échantillons finis à géométrie circulaire.

### I.6. Expression du tenseur des déformations

La loi de Hooke de l'élasticité dans le cas d'un matériau isotrope, est rappelée dans l'annexe A. Pour un état de contraintes planes au sens strict, le tenseur de déformation correspondant s'écrira donc de la façon suivante :

$$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{ij})_{(R_{labo})} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}(x, y) & \varepsilon_{xy}(x, y) & 0 \\ \varepsilon_{xy}(x, y) & \varepsilon_{yy}(x, y) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}(x, y) \end{pmatrix}_{(R_{labo})} \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_x(x, y) & \gamma(x, y)/2 & 0 \\ \gamma(x, y)/2 & \varepsilon_y(x, y) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z(x, y) \end{pmatrix}_{(R_{labo})}$$

avec : Equation I.1  $\varepsilon_{zz} = -\frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) = -\frac{\nu}{1 - \nu}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$

Cette relation est valable seulement en élasticité.

Pour un état de contraintes planes au sens large, le tenseur de déformation correspondant s'écrit de la façon suivante :

$$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{ij})_{(R_{labo})} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}(z) & \varepsilon_{xy}(z) & 0 \\ \varepsilon_{xy}(z) & \varepsilon_{yy}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}(z) \end{pmatrix}_{(R_{labo})} \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_x(z) & \gamma(z)/2 & 0 \\ \gamma(z)/2 & \varepsilon_y(z) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z(z) \end{pmatrix}_{(R_{labo})}$$

dont la forme est du type :  $\varepsilon_{ij}(z) = A^*_{ij} \times z + B^*_{ij}$  où  $A^*$  et  $B^*$  sont des constantes ; les  $\varepsilon_{ij}(z)$  vérifiant toujours l'équation I.1.

Remarque : Même si ces expressions sont obtenues en considérant un comportement purement élastique et isotrope, on suppose qu'on obtiendrait les mêmes formes du tenseur et de dépendance en  $z$ , quel que soit le comportement du matériau. La notion de déformation élastique sera revue par la suite.

Sous la condition d'isotropie dans le plan parallèle à la surface, le tenseur des déformations (au sens strict ou au sens large) s'écrit :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = (\epsilon_{ij})_{(R_{labo})} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & \gamma/2 & 0 \\ \gamma/2 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}_{(R_{labo})} \xrightarrow{\text{isotropie}} \bar{\bar{\epsilon}} = (\epsilon_{ij})_{(R_{labo})} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}_{(R_{labo})}$$

Il possède 3 composantes non nulles. Dans le cas de l'élasticité, elles sont non indépendantes et telles que :  $\epsilon_z^{\text{élastique}} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \epsilon^{\text{élastique}}$ . Pour des comportements différents, on verra qu'il existe toujours un lien entre ces deux grandeurs.

### I.7. Vecteur déplacement $\vec{U}$

De façon générale, pour une couche mince, plane (avant déformation) et présentant une isotropie dans son plan, le vecteur déplacement satisfaisant au tenseur des déformations, lié à un état de contraintes planes au sens large, est du type [LAN90], [TIM61] :

$$\vec{U} = \begin{cases} U_x = (A^* \times z + B^*) x + G_y z - G_z y + C_x \\ U_y = (A^* \times z + B^*) y + G_z x - G_x z + C_y \\ U_z = -(\tilde{A}^* \times \frac{z^2}{2} + \tilde{B}^* \times z) - \frac{A^*}{2} (x^2 + y^2) + G_x y - G_y x + C_z \end{cases}$$

$\tilde{A}^*$  et  $\tilde{B}^*$  sont des constantes définies à la fin de ce paragraphe, et  $C_i$  et  $G_i$  sont des constantes d'intégration reliées à un déplacement rigide de la couche (translations et rotations globales), déterminées par les conditions aux limites (présence d'appuis qui limitent les degrés de liberté).  $U_z$  permet d'obtenir l'équation de la déformée, après transformation. Pour l'altitude  $z = 0$  (origine au centre de la plaque), on obtient la déformée de la fibre « moyenne » que l'on note  $\zeta(x, y)$ , ce qui donne :

$\zeta(x, y) = -\frac{A^*}{2}(x^2 + y^2) + G_x y - G_y x + C_z$ , qui est l'équation d'un parabolôïde de révolution (pas nécessairement autour de  $\bar{u}_z$ ). A partir de ce choix du vecteur déplacement, on obtient la relation :  $\Delta_{2D}\zeta(x, y) = -2A^* = -2\left(\frac{\varepsilon - B^*}{z}\right)$ , valable seulement pour une plaque mince faiblement fléchie [LAN90]. Cette relation redonne, pour une dépendance unidimensionnelle, l'équation classique de la déformée d'une poutre soumise à de la flexion faible.

Si la couche reste plane après déformation, cela implique que  $A^*$  soit nulle (courbure nulle). Dans ce cas, on en déduit que le tenseur des déformations et des contraintes (pour un matériau élastique et isotrope) est constant. La condition de planéité après déformation a donc même conséquence que la condition d'absence d'un gradient de contrainte selon  $z$  (cf. paragraphe I.2). Ceci permet finalement de raccorder plus logiquement les hypothèses associées aux 2 types de contraintes planes, à la limite où leur tenseur des contraintes est constant.

La prise en compte d'une dépendance par rapport à  $z$  doit être vue comme une approximation à un ordre supérieur. Néanmoins, le déplacement doit rester suffisamment petit (écart faible à la planéité après déformation, soit  $A^*$  relativement petit). Un état de contraintes planes au sens large correspondra donc à une flexion faible du système.

Dans le cas d'un comportement purement élastique, on peut vérifier que le vecteur déplacement satisfait effectivement l'équation de Lamé-Clapeyron-Navier donnée dans l'annexe A, pourvu que :  $\tilde{A}^* = \frac{2\nu}{1-\nu}A^*$  et  $\tilde{B}^* = \frac{2\nu}{1-\nu}B^*$ .

### I.8. Conditions sur $\bar{U}$ et $\bar{\varepsilon}$ entre une couche mince et un substrat

Les couches minces peuvent se présenter de deux façons : soit on les trouve seules, soit la plupart du temps, elles sont associées à un substrat. C'est le cas présenté sur la figure I.2, qui nous intéressera plus particulièrement dans ce travail.

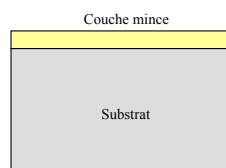


Figure I.2 : Couche mince + substrat

Dans ce dernier cas, on a 2 couches en présence : le substrat et la couche mince. A nouveau, on fait ici l'hypothèse implicite de la planéité de la couche. L'adhésion de la couche sur le substrat induit un comportement mécanique différent d'un matériau seul. Tant qu'il n'y pas de décollement au niveau de l'interface, les 2 phases vont s'influencer mutuellement d'un point de vue mécanique. Pour prendre en compte ce lien, on est amené à ajouter les conditions de continuité à l'interface qui perdurent tant que l'énergie d'adhésion est suffisante.

Mathématiquement, la continuité du déplacement se traduit par l'égalité du vecteur déplacement à l'interface, soit :  $\bar{U}_C(x, y, z = z_I, t) = \bar{U}_S(x, y, z = z_I, t) \quad \forall x, y, t$

(avec indices C : couche mince ; S : substrat ; I : interface)

Dans l'hypothèse d'un état de contraintes planes (on néglige ici  $G_I$ , ce qui n'affecte pas les résultats finaux), cela conduit à :

$$\begin{cases} U_{xC} = (A^*_C \times z_I + B^*_C) \times x + C_{xC} = (A^*_S \times z_I + B^*_S) \times x + C_{xS} = U_{xS} \\ U_{yC} = (A^*_C \times z_I + B^*_C) \times y + C_{yC} = (A^*_S \times z_I + B^*_S) \times y + C_{yS} = U_{yS} \\ U_{zC} = -(\tilde{A}^*_C \times \frac{z_I^2}{2} + \tilde{B}^*_C \times z_I) - \frac{A^*_C}{2} (x^2 + y^2) + C_{zC} \\ = -(\tilde{A}^*_S \times \frac{z_I^2}{2} + \tilde{B}^*_S \times z_I) - \frac{A^*_S}{2} (x^2 + y^2) + C_{zS} = U_{zS} \end{cases}$$

Ces équations étant vraies quel que soit x et y, et notamment pour  $x = y = 0$ , on obtient :

$$C_{xC} = C_{xS} ; C_{yC} = C_{yS} ; -(\tilde{A}^*_C \times \frac{z_I^2}{2} + \tilde{B}^*_C \times z_I) + C_{zC} = -(\tilde{A}^*_S \times \frac{z_I^2}{2} + \tilde{B}^*_S \times z_I) + C_{zS}$$

En introduisant ces relations dans le cas quelconque, on aura :

$$\begin{cases} (A^*_C \times z_I + B^*_C) \times x = (A^*_S \times z_I + B^*_S) \times x \\ (A^*_C \times z_I + B^*_C) \times y = (A^*_S \times z_I + B^*_S) \times y \\ \frac{A^*_C}{2} (x^2 + y^2) = \frac{A^*_S}{2} (x^2 + y^2) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A^*_C \times z_I + B^*_C = A^*_S \times z_I + B^*_S \\ A^*_C = A^*_S \end{cases}$$

La première équation du second système peut également s'obtenir en considérant directement la continuité de la déformation à tout instant, soit  $\epsilon_C(z = z_I, t) = \epsilon_S(z = z_I, t), \forall t$ .

On exprimera cette condition en utilisant la dérivée temporelle de cette expression, soit :

Equation I.2 
$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_C(z = z_I, t) &= \dot{\epsilon}_S(z = z_I, t) \\ \Leftrightarrow \dot{A}^*_C \times z_I + A^*_C \times \dot{z}_I + \dot{B}^*_C &= \dot{A}^*_S \times z_I + A^*_S \times \dot{z}_I + \dot{B}^*_S \end{aligned}$$

où  $\dot{z}_I$  est la vitesse de déplacement de l'interface.



### I.9. Phénomènes conduisant à une déformation

Ce paragraphe s'applique aussi bien aux couches minces qu'aux systèmes massifs. On fait l'hypothèse de la séparation des différents phénomènes de déformation (partition de la déformation totale) ce qui nous donne de façon très générale [RAP98], [HEN82]:

Equation I.3 
$$\bar{\bar{\epsilon}}_n^{totale} = \bar{\bar{\epsilon}}_n^{viscoélastique} + \bar{\bar{\epsilon}}_n^{plastique} + \bar{\bar{\epsilon}}_n^{viscoplastique} + \bar{\bar{\epsilon}}_n^{thermique} + \bar{\bar{\epsilon}}_n^{autre}$$
  
 $\bar{\bar{\epsilon}}_n$  désigne le tenseur des déformations de la phase n

- $\bar{\bar{\epsilon}}_n^{viscoélastique}$  comprend deux termes : une déformation élastique (réversible et instantanée) et une déformation anélastique (réversible et retardée). Cette dernière que l'on rencontre seulement dans les polymères, caoutchouc et composites ne sera pas prise en compte, car on s'intéresse à des matériaux métalliques ou à des céramiques.
- $\bar{\bar{\epsilon}}_n^{plastique}$  représente la déformation plastique (irréversible et instantanée), intervenant seulement à partir d'un certain seuil de contrainte. Sa présence et celle du terme de viscoplasticité  $\bar{\bar{\epsilon}}_n^{viscoplastique}$  (déformation irréversible et retardée) correspond à des matériaux possédant 2 régimes de déformation, l'un rapide et l'autre lent [FRA95-2], [LEM01]. Dans le cas des systèmes oxydes sur métaux, la modélisation par déformation viscoplastique seule est suffisante. En effet, les diagrammes d'Ashby [SCH91] des oxydes de métaux justifient cette hypothèse. Les métaux seront supposés également posséder le même comportement. C'est en particulier cette hypothèse qui est utilisée par S. Daghigh [DAG96], et par de nombreux autres auteurs.
- $\bar{\bar{\epsilon}}_n^{thermique}$  est liée à une dilatation thermique.
- $\bar{\bar{\epsilon}}_n^{autre}$  désigne la déformation liée aux variations intrinsèques de volume (précipitation, changement d'état, transformation de phase, réaction chimique s'accompagnant d'une dilatation, incompatibilité mécanique aux interfaces...). Dans le cas des systèmes oxydes sur métaux, ce terme correspond à la déformation associée à la croissance de la couche sur le substrat. Nous la désignerons alors par  $\bar{\bar{\epsilon}}^{croiss}$ .

On aura donc finalement :  $\bar{\bar{\epsilon}}_n^{totale} = \bar{\bar{\epsilon}}_n^{élastique} + \bar{\bar{\epsilon}}_n^{viscoplastique} + \bar{\bar{\epsilon}}_n^{thermique} + \bar{\bar{\epsilon}}_n^{croiss}$ . Chacun de ces termes va maintenant être précisé.

#### I.9.1. Déformation totale

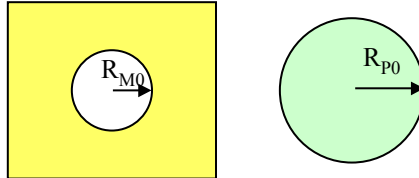
C'est la déformation totale que subit le matériau mais suivant la technique expérimentale utilisée, ce n'est pas toujours celle qui est mesurée. Pour visualiser cette déformation, on peut imaginer la « trajectoire » virtuelle (au sens des travaux virtuels) suivante, appliquée à un précipité dans une matrice infinie (méthode d'Eschelby [FRA95-1]).

Dans la suite,  $U_r$  représente la composante radiale du vecteur déplacement,  $X_r$  et  $x_r^j$  sont les composantes radiales du vecteur position respectivement initiale et finale après transformation dans l'étape  $j$ .

- Etape 0 : matrice de rayon  $R_{M0}$  + précipité de rayon  $R_{P0}$

$$\Rightarrow \text{matrice} \quad x_r^0 \equiv X_r = R_{M0} \Rightarrow U_r = 0 \quad \text{et } \sigma_{ij} = 0$$

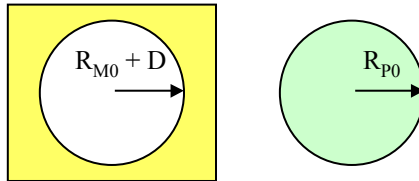
$$\text{précipité} \quad x_r^0 \equiv X_r = R_{P0} \Rightarrow U_r = 0 \quad \text{et } \sigma_{ij} = 0$$



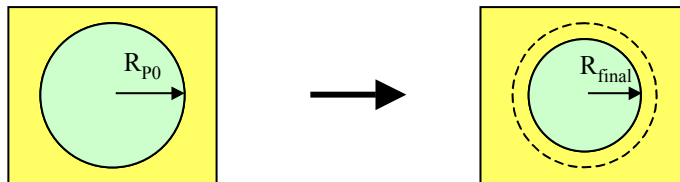
- Etape 1 : Déplacement de l'interface interne de la matrice d'une distance  $D = R_{P0} - R_{M0}$  en appliquant des forces (contraintes) adaptées sur cette surface.

$$\Rightarrow \text{matrice} \quad x_r^1 = R_{P0} \Rightarrow U_r^1 = x_r^1 - X_r = R_{P0} - R_{M0} = D \quad \text{et } \sigma_{ij} \neq 0 = f(D)$$

$$\text{précipité} \quad x_r^1 = R_{P0} \Rightarrow U_r^1 = 0 \quad \text{et } \sigma_{ij} = 0$$



- Etape 2 : Insertion du précipité dans la matrice et relaxation des contraintes jusqu'à un rayon d'équilibre  $R_{final}$



$$\Rightarrow \text{matrice} \quad x_r^2 = R_{final} \Rightarrow U_r^2 = x_r^2 - x_r^1 = R_{final} - R_{P0} = \delta r \quad \text{et } \sigma_{ij} \neq 0$$

$$\text{précipité} \quad x_r^2 = R_{final} \Rightarrow U_r^2 = R_{final} - R_{P0} = \delta r \quad \text{et } \sigma_{ij} \neq 0$$

Finalement, on peut exprimer le déplacement  $U_r$  total, comme la somme des déplacements dus à chacune des étapes du processus :

$$\Rightarrow \text{matrice} \quad U_r = U_r^1 + U_r^2 = x_r^2 - X_r = R_{final} - R_{M0} = \delta r + D \quad \text{et } \sigma_{ij} \neq 0$$

$$\text{précipité} \quad U_r = U_r^1 + U_r^2 = x_r^2 - X_r = R_{final} - R_{P0} = \delta r \quad \text{et } \sigma_{ij} \neq 0$$

L'examen du résultat final permet clairement de distinguer différents termes pour le déplacement dans la matrice. L'étape 2 correspond à la relaxation et est donc associée au  $\delta r$

(déformation élastique, par exemple). Le terme D correspond, dans ce cas, à la déformation propre au changement de volume induit par la précipitation (sans insertion dans la matrice).

### I.9.2. Déformation élastique isotherme

On fait l'hypothèse de l'élasticité linéaire parfaite en petites transformations, pour une transformation isotherme. L'explication de ces différentes approximations est donnée en annexe A. On considère de plus un matériau homogène et isotrope macroscopiquement dont les coefficients mécaniques moyens sont obtenus par transitions d'échelles (Reuss, Voigt ou Neerfeld-Hill) (cf. annexe C). L'expression de la déformation élastique en fonction de la contrainte appliquée est alors donnée par la loi de Hooke généralisée :

$$\varepsilon_{ij}^{\text{élastique}} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{ll} \delta_{ij}$$

Dans le cas particulier d'un état de contraintes planes (au sens large ou au sens strict), dans lequel nous nous placerons la plupart du temps, cette relation n'est vraie que pour des indices  $i, j$  variant de 1 à 2, et on aura pour les autres composantes :

$$\begin{cases} \varepsilon_{zz}^{\text{élastique}} = -\frac{\nu}{1-\nu} (\varepsilon_{xx}^{\text{élastique}} + \varepsilon_{yy}^{\text{élastique}}) \\ \varepsilon_{xz}^{\text{élastique}} = \varepsilon_{yz}^{\text{élastique}} = 0 \end{cases}$$

Dans le cas où on postule en plus l'isotropie dans le plan, la loi de Hooke prend une forme particulièrement simple. Toutes les composantes non diagonales du tenseur des déformations élastiques sont nulles, comme on l'a vu dans le paragraphe I.6.

Il reste :

$$\varepsilon_x^{\text{élastique}} = \varepsilon_y^{\text{élastique}} \equiv \varepsilon^{\text{élastique}} = \frac{1-\nu}{E} \sigma$$

$$\varepsilon_z^{\text{élastique}} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon^{\text{élastique}} = -\frac{2\nu}{E} \sigma$$

Par la suite, dans la mesure où on se placera dans l'hypothèse des contraintes planes avec isotropie dans le plan, pour simplifier l'écriture des relations, on peut définir un module d'Young effectif :  $E^* = \frac{E}{1-\nu}$ , ce qui permet d'écrire la loi de Hooke :

Equation I.4 
$$\varepsilon^{\text{élastique}} = \sigma/E^* \Leftrightarrow \sigma = \varepsilon^{\text{élastique}} \times E^*$$

D'autre part, le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  dépendent a priori de la température. Ils peuvent également différer suivant qu'on considère un matériau massif ou une couche mince. C'est un effet de taille.

### I.9.3. Déformation viscoplastique

La déformation viscoplastique permet de rendre compte de l'écoulement de la matière par fluage [LEM01], [FRA95-2], [COU00]. L'application de la viscoplasticité aux oxydes thermiques est décrite plus particulièrement dans [SCH91], [HUN03], [DAG96] ou [TOL98]. Comme nous l'avons dit plus haut, cette déformation est irréversible et retardée : après arrêt des sollicitations, il reste des déformations permanentes (irréversibilité), mais l'équilibre est impossible et le solide continue à « fluer » (retard ou déphasage). Elle fait donc intervenir la variable « temps ». Elle est particulièrement bien adaptée à la modélisation des comportements des matériaux à hautes températures. En effet, la température active des processus hors équilibre responsables de ce fluage. Par exemple, le fluage peut être contrôlé soit par le déplacement des dislocations, soit par la diffusion des défauts ponctuels.

- Fluage par mouvement des dislocations

Plusieurs modèles microscopiques existent pour prendre en compte ce phénomène. La plupart sont basée sur la relation d'Orowan. Les différents modèles, dont les détails ne sont pas présentés ici, s'expriment tous suivant une loi du type [FRA95-2] :

$$\dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} = A_D \frac{D_v b}{k_B T} \frac{\sigma^{N_D}}{\mu^{N_D-1}}$$

$A_D$  = constante

$D_v = D_{0v} \exp(-Q_{Dv}/k_B T)$  = coefficient de diffusion en volume

$D_{0v}$  = coefficient pré - exponentiel

$Q_{Dv}$  = énergie d'activation

$b$  = vecteur de Burgers

$N_D$  = entier de valeur 3 à 5 suivant le modèle

$k_B$  = constante statistique de Boltzmann

$\mu$  = coefficient de Lamé

- Fluage par diffusion intragranulaire (Herring – Nabarro)

On peut expliquer ce phénomène de la façon suivante : la présence d'une contrainte au niveau d'un grain induit une probabilité plus grande de formation des défauts ponctuels (lacunes...). Ceci conduit à un flux de diffusion à l'intérieur du grain des faces en compression vers les faces en tension [FRA95-2], [PHI90] :

$$\dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} = A_{HN} \frac{D_v \Omega}{k_B T d^2} \sigma$$

$A_{HN}$  = constante de Herring - Nabarro  $\approx 15$

$\Omega$  = volume molaire

$d$  = taille de grains

Ce modèle est adapté aux faibles contraintes et aux hautes températures. On y observe une forte dépendance des coefficients avec la microstructure (taille de grains, par exemple).

- Fluage par diffusion intergranulaire (Coble)

Le fluage de Coble se déroule aux joints de grains. L'expression de la vitesse de déformation est donnée par [FRA95-2], [PHI90] :

$$\dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} = A_C \frac{D_j \delta_j \Omega}{k_B T d^3} \sigma$$

$A_C$  = constante de Coble

$D_j = D_{0j} \exp(-Q_{Dj}/k_B T)$  = coefficient de diffusion aux joints

$D_{0j}$  = coefficient pré - exponentiel

$Q_{Dj}$  = énergie d'activation

$\delta_j$  = largeur des joints de grains

Ce modèle est adapté aux faibles contraintes, mais aux basses températures. A nouveau, on y observe une forte dépendance des coefficients avec la microstructure.

Les processus diffusionnels (Herring – Nabarro et Coble) ne sont pas incompatibles et peuvent être regroupés dans un seul modèle mixte :

$$\dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} = A_{HN} D_v \left( 1 + \frac{A_C D_j \delta_j}{A_{HN} D_v d} \right) \frac{\Omega}{k T d^2} \sigma$$

Les détails du modèle microscopique conduisant à ces relations sont encore donnés dans [FRA95-2] et [PHI90].

Dans tous les cas (processus par diffusion des défauts ou par mouvement des dislocations), on obtient une expression du type :

$$\dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} = \frac{d\epsilon^{\text{viscoplastique}}}{dt} = J \times \sigma^N$$

Equation I.5

$J = 1^{\text{er}}$  coefficient de fluage

$N$  = exposant de Norton

avec  $N = 1$  à  $5$  (voire  $\rightarrow 10$ ) suivant le mécanisme. C'est la loi de Norton [RAP98], [COU00].

On peut obtenir cette loi de comportement, plus formellement, en reprenant une démarche thermodynamique, appliquée à la viscoplasticité [LEM01]. On ne donne ici que les résultats obtenus. Pour un solide parfaitement viscoplastique (sans seuil) en 3 dimensions (loi d'Odqvist), on a :

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^{\text{viscoplastique}} = \frac{3}{2} \left( \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\lambda} \right)^N \frac{\underline{\underline{\sigma}}'}{\sigma_{\text{éq}}}$$

$$\sigma_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{3}{2} \underline{\underline{\sigma}}' : \underline{\underline{\sigma}}'}$$

$\lambda = 2^{\text{ème}}$  coefficient de fluage

$\underline{\underline{\sigma}}'$  = tenseur déviateur des contraintes

: produit doublement contracté (cf. annexe C)

Pour un état de contraintes biaxiales (état de contraintes planes au sens strict ou au sens large) et isotrope dans le plan, on aura alors un tenseur déviateur (tenseur d'ordre 2,

symétrique et irréductible) de la forme :  $\underline{\underline{\sigma}}' = \frac{\sigma}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}_{(R_{\text{labo}})}$  ;

D'où la loi de comportement suivante, avec  $\sigma_{\text{éq}} = \sigma$ , pour les solides

viscoplastiques :  $\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^{\text{viscoplastique}} = \left( \frac{\sigma}{\lambda} \right)^N \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ .

Entre  $\dot{\varepsilon}^{\text{viscoplastique}}$  et  $\dot{\varepsilon}_z^{\text{viscoplastique}}$ , on a la relation  $\dot{\varepsilon}_z^{\text{viscoplastique}} = -2\dot{\varepsilon}^{\text{viscoplastique}}$ , qui montre, comme en élasticité, que les composantes du tenseur des déformations ne sont pas indépendantes.

De façon très rigoureuse, on devrait ensuite effectuer une transition d'échelles pour obtenir une loi de comportement macroscopique. Techniquement, cette étape est difficile à réaliser. De plus, la démarche énergétique, permettant d'obtenir les résultats précédents, suppose que le comportement microscopique du matériau est isotrope. Si le comportement macroscopique est également isotrope, alors les coefficients des deux échelles s'identifient.

Remarque : Entre les 2 coefficients de fluage, on a la relation :  $J = \frac{1}{2\lambda^N}$ .

De façon générale, l'expérience montre qu'une courbe de fluage se décompose en 3 parties : le fluage primaire, régi par la loi d'Andrade ; le fluage secondaire, correctement décrit par la loi précédente de Norton ; et le fluage tertiaire, qui nécessite de prendre en compte un couplage entre la viscoplasticité et l'endommagement [COU00], [LEM01]. Pour des raisons de simplicité dans les calculs, on retiendra la loi de Norton pour modéliser la viscoplasticité à tout instant [DAG96].

Comme pour l'élasticité, les propriétés du matériau dépendent de la température, de la pression partielle d'oxygène (dans le cas du fluage – diffusion), de la microstructure (taille de grains, densité de dislocations, concentrations des défauts ponctuels, insertion d'éléments étrangers, porosité...).

#### I.9.4. Déformation thermique

La déformation thermique est liée à une variation de la température. La loi de comportement de la thermoélasticité linéaire parfaite est donnée en annexe A. La déformation associée à ce changement de température est donnée par :  $\bar{\varepsilon}^{\text{thermique}} = \int_{T_0}^T \alpha(T') dT' \bar{\mathbb{I}}$

$\alpha(T)$  : coefficient de dilatation linéaire thermique dépendant de la température  $T$  ;

$\bar{\mathbb{I}}$  : tenseur identité.

Lorsque  $\alpha$  est indépendant de  $T$ , cette expression se réduit à :

Equation I.6  $\bar{\varepsilon}^{\text{thermique}} = \alpha (T - T_0) \bar{\mathbb{I}} = \alpha \Delta T \bar{\mathbb{I}}$

#### I.9.5. Autre déformation

Dans le cas des couches d'oxydes sur des métaux, le dernier terme  $\bar{\varepsilon}^{\text{croiss}}$  qui intervient dans l'expression de la déformation totale (équation I.3) est justement lié à la croissance de cette couche. Sa particularité qui nous intéresse fortement dans le cadre de ce travail, sera discutée à la fin du prochain chapitre.

## Chapitre II. Oxydation à haute température et déformation de croissance

### II.1. Introduction à la corrosion sèche

La corrosion sèche correspond à la mise en contact d'un métal avec une atmosphère agressive (présence de substance oxydante rendue réactive par la température). La dégradation du matériau se traduit par la formation d'un produit de réaction adhérent au métal ou non. Cela aboutit inévitablement à la perte d'intégrité du système. En d'autres termes, les propriétés du métal sont affectées et la fonctionnalité première de la structure peut s'en trouver altérée. Dans ce travail, nous avons essentiellement travaillé dans des atmosphères naturelles ou reconstituées dont l'élément réactif principal est le dioxygène  $O_2$ . Les produits formés sont supposés rester adhérents au substrat et ne se volatilisent pas. Les couches formées sont alors des oxydes métalliques. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons rappeler brièvement certains éléments volontairement choisis de la théorie associée à l'oxydation des métaux.

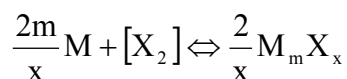
### II.2. Thermodynamique de la corrosion sèche

La thermodynamique est l'étude des états d'équilibre (thermiques, mécaniques, chimiques...). Son intérêt est donc de prévoir à long terme l'évolution d'un système (température, pression, concentration...).

Dans le cadre de la corrosion à haute température, on cherche à connaître les caractéristiques de l'équilibre mettant en jeu un métal, un corps pur élémentaire gazeux et un solide formé. L'approche du comportement, à l'équilibre thermodynamique, d'un métal mis au contact d'une atmosphère gazeuse réactive simple ( $O_2$ ) avec formation d'un solide peut être traitée complètement de façon analytique. Cependant, l'usage de diagrammes lui confère un caractère à la fois synthétique et concret qui présente beaucoup d'intérêt. Les diagrammes couramment utilisés en corrosion sèche peuvent être classés en deux catégories [SAR00] :

- les diagrammes d'enthalpie libre (diagrammes d'Ellingham)
- les diagrammes à domaines d'existence (diagrammes binaires)

Les courbes d'Ellingham donnent les variations en fonction de la température des enthalpies libres standards des réactions d'oxydation des métaux M selon la réaction mettant en œuvre une mole d'oxydant  $X_2$  (x et m sont des coefficients stœchiométriques) :





L'approximation d'Ellingham conduit à négliger l'enthalpie standard ( $\Delta_r H^\circ$ ) et l'entropie standard ( $\Delta_r S^\circ$ ) de la réaction chimique avec la température T. Les courbes  $\Delta_r G^\circ(T)$  (enthalpie libre standard) sont donc des droites et on a :

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

En utilisant le diagramme à la température à laquelle se fait l'oxydation, on peut déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction du métal que l'on étudie.

Lorsque l'équilibre est réalisé à la température T, on a la relation :

$$\Delta_r G^{0\text{éq}} = RT \ln(P_{X_2}^{\text{éq}})$$

Cette formule relie l'enthalpie libre standard à la pression partielle d'équilibre du gaz oxydant  $P_{X_2}^{\text{éq}}$ . Connaissant l'enthalpie libre standard à partir du diagramme d'Ellingham, on peut remonter à la pression partielle, à l'équilibre thermodynamique. Si la pression partielle initiale sous laquelle est réalisée l'expérience d'oxydation est différente de la pression partielle à l'équilibre, on peut prévoir qualitativement si il y aura oxydation ou non. En effet un système, à température et pression constantes, tend à minimiser son enthalpie libre. D'après la relation précédente, l'enthalpie ne décroît que si la pression partielle décroît. Cela signifie que la réaction chimique considérée a lieu si  $P > P^{\text{éq}}$ . Inversement, si  $P < P^{\text{éq}}$ , la réaction chimique est « inhibée ». De tels diagrammes seront utilisés ultérieurement pour aider à l'analyse de certains de nos résultats.

La théorie thermodynamique présente plusieurs inconvénients notables. Premièrement, les grandeurs thermodynamiques sont des grandeurs que prend le système au bout d'un temps infini. Il faut pouvoir se donner ces grandeurs physiques pour des temps finis quelconques. Ensuite, le système est soumis à un gradient de concentration ( $\propto \Delta P_{O_2}$ ). Il est donc finalement hors équilibre pour les temps finis. En outre, le système est considéré dans sa globalité ; il est impossible dans ce contexte de localiser spatialement les phénomènes. On fait donc appel à la thermodynamique des processus irréversibles, associée à un milieu continu [PHI90], [VID94]. Pour la croissance des couches d'oxydes, par opposition à l'approche thermodynamique, on se place ainsi dans la théorie « cinétique » de la corrosion sèche.

### II.3. La croissance des couches d'oxydes

L'oxydation d'un métal est produit par une réaction chimique d'interface pouvant se dérouler à l'interface externe ou interne. Cette réaction chimique nécessite l'apport de réactifs par transport de matière au travers de la couche en formation. L'ensemble des phénomènes d'oxydation est décrit dans les références suivantes : [HUN03], [SAR00], [KOF88], [PHI90]. La première étape consiste à formuler les processus élémentaires. Sans être exhaustif, on peut énumérer les processus suivants :

- diffusion des molécules de  $O_2$  en phase gazeuse libre et dans les pores de l'oxyde si la couche formée est poreuse, avec un dégagement gazeux éventuel ;
- adsorption (en surface) des molécules de  $O_2$  du gaz sur la couche compacte et dissociation en atomes ;
- demi-réaction à l'interface externe avec création ou consommation de particules diffusantes et incorporation de l'oxygène au réseau de l'oxyde (formation d'oxyde) ;
- demi-réaction à l'interface interne avec création ou consommation de particules diffusantes et incorporation du métal au réseau de l'oxyde (formation d'oxyde) ;
- diffusion dans l'oxyde solide des particules cationiques (métal) ou anioniques (oxygène O) par l'intermédiaire de défauts ponctuels ou de courts-circuits de diffusion ;
- dissolution du gaz dans le métal (éventuellement) ;
- diffusion de défauts dans le métal (pour approvisionner la réaction interne), transport du gaz (éventuellement) et annihilation des lacunes métalliques ainsi créées au cœur de l'échantillon.

Dans une première analyse, on peut négliger les deux premiers et les deux derniers mécanismes. On a alors trois mécanismes principaux. Par exemple, si on suppose que le processus limitant est le transport de matière dans la couche d'oxyde, on parle alors de régime diffusionnel [WAG33]. Celui-ci est relié l'équation de conservation de l'espèce diffusante (défaut chargé de type lacunaire et/ou interstitiel, appartenant au sous-réseau cationique et/ou anionique).

Cette équation est obtenue en utilisant le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles [PHI90], [VID94] et en supposant que le système est :

- isotherme  $\Rightarrow$  pas de thermotransport (effet Soret) ;
- sans réaction chimique de volume ;
- sans écoulement (ce qui est le cas dans les solides) ;

- sans barodiffusion (influence de la pression sur la diffusion), ni force de migration d'origine magnétique ;
- un milieu homogène et isotrope à géométrie unidimensionnelle et plane ;

La relation recherchée s'écrit :

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_j \frac{\partial n_j}{\partial z} \pm \frac{Z_e F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)$$

$n_j$  = concentration molaire de l'espèce j

$D_j$  = coefficient de diffusion de l'espèce j

$Z_e$  = charge électrique effective de l'espèce j

F = constante de Faraday

R = constante des gaz parfaits

T = température

$\Phi$  = potentiel électrique agissant sur l'espèce j

Il s'agit de la seconde loi de Fick généralisée sans terme de source, mais avec terme d'électromigration. Pour résoudre cette équation, des hypothèses supplémentaires ont été proposées à l'origine par Wagner [WAG33] : en particulier, on suppose que la couche d'oxyde formée est suffisamment épaisse pour être électriquement neutre en volume. Mais les charges de surface ne sont pas forcément nulles : le potentiel électrique n'est donc pas nul dans la couche. De plus, on effectue l'hypothèse de quasistationnarité qui consiste à négliger les variations temporelles des concentrations. Les flux sont alors constants. Bien que non entièrement compatible [SAR72], les hypothèses d'électroneutralité et de quasistationnarité permettent d'obtenir un résultat analytique simple, et d'en déduire les lois cinétiques.

#### II.4. Les lois cinétiques

Les lois cinétiques permettent de prédire l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation. Pour cela, il est nécessaire de relier la vitesse de l'interface où se produit la croissance de l'oxyde, aux flux de matière à travers la couche.

On raisonne simplement en disant que pour chaque mole d'oxygène réagissant, il se forme un volume molaire  $\Omega$  d'oxyde, durant un temps  $dt$ . L'accroissement de volume vaut  $\Omega \times J' \times dt$  par unité d'aire, ce qui correspond à un accroissement d'épaisseur  $dz = \Omega \times J' \times dt$  [SAR00].

Equation II.1 
$$\frac{dz}{dt} = \Omega \times J'$$

$J'$  correspond ici au flux de l'espèce  $j$  arrivant à l'interface. Or d'après la quasistationarité, tous les flux sont égaux. Par exemple, en régime diffusionnel, c'est au flux de diffusion (processus limitant) que doit s'identifier  $J'$ .

#### II.4.1. Métaux formant une seule phase d'oxyde

Pour les métaux qui s'oxydent en ne formant qu'une seule phase compacte d'oxyde, les différents éléments présentés ci-dessus, conduisent, pour l'équation d'évolution de la couche, à :

$$\frac{dz}{dt} = (Z_e + 1) D_j \frac{\Delta n_j}{z} \Omega$$

Equation II.2  $D_j$  désigne le coefficient de diffusion intrinsèque des défauts de l'espèce  $j$ , associé à la croissance de la couche  
 $\Delta n_j$  est la différence de concentration de l'espèce  $j$ , entre les deux interfaces, dans la couche d'oxyde

Cette équation est valable quel que soit le type de défaut qui diffuse, donc aussi bien pour une croissance interne (type anionique), qu'externe (cationique). L'intégration de cette relation donne la relation cinétique parabolique à laquelle est soumise la plupart des couches d'oxydes :  $z^2 \equiv h_{ox}^2(t) = k_{CP} \times t + z_0^2$ , avec  $k_{CP} = 2 (Z_e + 1) D_j \Delta n_j \Omega$ . Dans le cas d'une croissance mixte, on ne peut plus utiliser l'Equation II.2.

La différence de concentration  $\Delta n_j$  est proportionnelle à la différence de pression partielle entre l'état d'équilibre global du système et celle imposée à l'extérieur par l'atmosphère oxydante. C'est donc cet écart qui est le moteur de l'oxydation à haute température des métaux.

Le coefficient de diffusion considéré ici bien qu'associé à un milieu homogène et isotrope correspond à une diffusion en volume et néglige la diffusion par les courts-circuits de diffusion que constituent principalement les joints de grains et les dislocations d'un polycristal. Pour les prendre en compte, il faut considérer  $D_j$  comme un coefficient de diffusion effectif, en suivant la loi de Hart [PHI90], [SAR00] :

$$D_{eff} = (1 - f) \times D_{vol} + f \times D_{cc}$$

Equation II.3  $D_{vol}$  = coefficient de diffusion en volume dans le grain  
 $D_{cc}$  = coefficient de diffusion dans les joints de grain  
 $f$  = fraction volumique des joints de grains

Rappelons que l'équation cinétique parabolique ci – dessus a été obtenue à partir d'un nombre important d'hypothèses [HUN03]. C'est pourquoi, elle ne rend pas compte de toutes les situations. Notamment, on observe souvent des lois de types linéaires caractéristiques d'un processus limitant de type chimique (réactions aux interfaces). Parfois, on obtient également des régimes mixtes. On parle alors de lois paralinéaires [HUN99].

#### II.4.2. Métaux formant deux phases d'oxydes

De nombreux métaux développent une couche d'oxyde formée de plusieurs phases. Plusieurs cas sont alors possibles [SAR00], [KOF88]. Toutefois, on ne considérera ici que les multicouches compactes se formant au cours de deux séquences réactionnelles en parallèle en régime pur de diffusion, avec limitation dans la couche générée par chaque séquence. En effet, on verra ultérieurement que ce cas s'apparente bien à l'un de nos systèmes d'études. Il n'y a qu'un seul type de défaut diffusant par type d'oxyde formé. On considérera que ces défauts dans chaque oxyde sont d'une nature différente. Ceci exclut les croissances de couches au détriment d'une autre au cours du temps. On suppose ainsi que les couches croissent donc de façon indépendante.

Chaque couche se développe suivant une cinétique du type parabolique et on obtient alors :

$$\text{Equation II.4} \quad z = z_1 + z_2 = (\sqrt{k_{CP1}} + \sqrt{k_{CP2}}) \times \sqrt{t} = \sqrt{k_{CP}} \times \sqrt{t}$$

Le rapport des épaisseurs est constant quel que soit t et vaut :

$$\text{Equation II.5} \quad \frac{z_1}{z_2} = \frac{\sqrt{k_{CP1}}}{\sqrt{k_{CP2}}}$$

La proportion d'oxyde n°1 dans la couche d'oxyde totale est donc :

$$\text{Equation II.6} \quad \frac{z_1}{z_1 + z_2} = \frac{\sqrt{k_{CP1}}}{\sqrt{k_{CP1}} + \sqrt{k_{CP2}}}$$

Ce cas est bien adapté à l'oxydation du fer massif qui constituera l'un de nos systèmes d'étude.

#### II.4.3. Influence d'un revêtement sur l'oxydation

Dans la pratique, la surface du métal est souvent munie d'un revêtement destiné à améliorer son comportement à l'oxydation. C'est pourquoi, il est utile d'analyser les

conséquences de cette configuration sur les lois cinétiques. En particulier, on ne considère à nouveau que les cas d'un oxyde monocouche, puis d'une bicouche. De plus, les hypothèses suivantes sont considérées :

- l'oxyde se forme au dessus du revêtement à l'interphase atmosphère/revêtement ;
- la formation d'oxyde nécessite donc désormais un transfert de cations métalliques à travers ce revêtement. Ce nouveau processus est supposé limitant ;
- le revêtement n'évolue ni avec le temps, ni avec la température : son épaisseur reste constante au cours de l'oxydation.

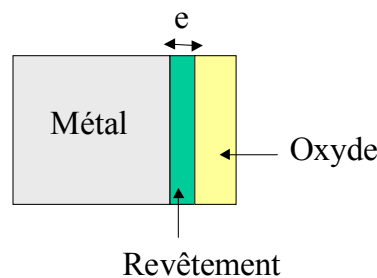


Figure II.1 : Présence d'un revêtement lors de l'oxydation

En appliquant ces hypothèses dans le calcul de la vitesse d'évolution de l'interface, on obtient, dans le cas d'une couche monphasée, l'équation :

$$\frac{dz}{dt} = (Z_e + 1) D_j \frac{\Delta n_j}{e} \Omega$$

Equation II.7       $D_j$  = coefficient de diffusion du défaut  $j$ , à travers le revêtement  
 $\Delta n_j$  est la différence de concentration sur l'épaisseur du revêtement  
 $e$  est l'épaisseur de ce revêtement

La loi cinétique est linéaire par rapport au temps, du type :  $z = \frac{K}{e} \times t + z_0$  avec  $K = (Z_e + 1) D_j \Delta n_j \Omega$ . Elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur du revêtement. Plus le revêtement est épais, et plus la cinétique d'oxydation est faible. Le revêtement joue donc le rôle d'une barrière de diffusion.

Si maintenant, deux phases apparaissent au sein de la couche d'oxyde, suivant les conditions définies au paragraphe II.4.2 (notamment l'ordre spatial de formation des deux phases d'oxydes reste inchangé, en présence du revêtement), on a une loi d'évolution cinétique donnée par :

Equation II.8 
$$z = z_1 + z_2 = \left( \frac{K}{e} \sqrt{t} + \sqrt{k_{CP2}} \right) \times \sqrt{t}$$

Cette loi est du type paralinéaire. Le rapport des épaisseurs est variable avec t et vaut :

Equation II.9 
$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{K}{e\sqrt{k_{CP2}}} \sqrt{t}$$

La proportion d'oxyde n°1 dans la couche totale d'oxyde est donc :

Equation II.10 
$$\frac{z_1}{z_1 + z_2} = \frac{\frac{K}{e} \sqrt{t}}{\frac{K}{e} \sqrt{t} + \sqrt{k_{CP2}}} = \frac{1}{1 + \frac{e\sqrt{k_{CP2}}}{K\sqrt{t}}} \equiv \frac{1}{1 + B \times t^{-0.5}}$$

avec 
$$B = \frac{e\sqrt{k_{CP2}}}{K}.$$

Si la loi d'évolution de la phase 2 prédomine ( $z_2 \gg z_1$ ), la loi cinétique est globalement du type parabolique. Mais l'épaisseur du revêtement influe néanmoins sur les proportions respectives des 2 phases présentes. Signalons que si l'oxyde se forme au dessous du revêtement, les équations précédentes sont différentes, et notamment la proportion d'oxyde n°1 varie avec l'épaisseur, à l'inverse de l'Equation II.10.

#### II.4.4. Influence des contraintes sur la diffusion

Comme les couches minces sont soumises à des contraintes relativement importantes (qq. MPa à qq. GPa), on peut finalement se demander si la présence de ces contraintes au sein des couches d'oxydes thermiques influe ou non sur la diffusion des défauts. Le flux de particule peut en toute rigueur dépendre du gradient de contraintes microscopiques (ordre II ou III). Ce couplage peut exister et prédominer dans certains phénomènes tel que l'irradiation [BRI02], et certains auteurs en tiennent parfois compte lors de l'oxydation à haute température [CHI00], [KRI03], [SUO03]. En première approximation, nous négligerons ce phénomène. C'est ce que nous avons déjà fait en ne tenant pas compte de la barodiffusion.

#### II.5. Les déformations de croissance dans les oxydes thermiques

L'oxydation d'un métal entraîne la croissance d'un film d'oxyde qui peut être soumis à un état de contrainte, comme il a été expliqué au chapitre I. L'origine de ces contraintes provient de la croissance de l'oxyde lui-même, qui est donc le moteur de cette sollicitation mécanique. Nous présentons maintenant une synthèse et analyse de différents travaux traitant

de ce sujet. Après quoi, nous proposerons une forme plus générale, basée sur une approche thermodynamique.

Huntz et al. indiquent qu'il existe trois origines principales aux déformations de croissance [HUN03] :

- l'épitaxie (incompatibilité des réseaux cristallins)
- l'approche de Pilling et Bedworth (incompatibilité des volumes molaires)
- la possibilité que « la croissance d'oxyde aux joints de grains de l'oxyde entraîne une mise en compression de celui-ci, et ce quelle que soit la valeur du RPB ».

### II.5.1. L'épitaxie

La croissance d'une couche sur un substrat s'accompagne d'une incompatibilité des deux réseaux cristallins [ERN95], [KOF88], [SCH91]. Il en résulte une déformation résiduelle nécessaire pour accommoder la différence des paramètres de maille, à l'interface métal/oxyde. La contrainte associée est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est mince [PIE88]. Pour les couches relativement épaisses et à hautes températures, cette contribution devient négligeable [ERN95], [KOF88]. L'analyse de Huntz et al. [HUN03] semble montrer cependant que cette affirmation ne s'applique pas à tous les systèmes, notamment Ni/NiO et Ti/TiO<sub>2</sub> où les contraintes d'épitaxie peuvent demeurer importantes sur des couches épaisses.

En définitive, l'épitaxie est un phénomène d'interface dont l'interprétation est relativement bien connue dans le cas des réseaux atomiques parfaitement monocristallins [VAL00]. Bien qu'il soit possible de généraliser à des matériaux polycristallins présentant différentes orientations relatives possibles [MON97], [SAL00], l'interface n'est en pratique jamais aussi simple que celle proposée dans les modèles. De plus, la contrainte correspondante est microscopique (ordre II ou III). C'est pourquoi, dans notre cas, nous considérerons qu'elle ne constitue pas la source principale de la contrainte macroscopique (ordre I) qui règne dans la couche d'oxyde.

### II.5.2. Modèles de Pilling et Bedworth, et de Rhines et Wolf

L'explication la plus ancienne (et encore souvent citée) pour justifier la déformation liée à la croissance d'un oxyde est celle traitée par le modèle de Pilling et Bedworth [PIL23], [HUN03], [SCH91]. Le produit de la réaction d'oxydation (c.-à-d. l'oxyde) possède un volume molaire différent de celui du métal. Par conséquent, cette différence de volume induit une déformation de croissance donnée par :



$$\text{RPB} \equiv \frac{V_{\text{M dans oxyde}}}{V_{\text{M dans métal}}}$$

$$\varepsilon^{\text{crois}} = \sqrt[3]{\text{RPB}} - 1 = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$$

(déformation isotrope)

Cette analyse fournit des résultats qualitatifs probants. En particulier, le signe du RPB indique bien si les contraintes dans la couche d'oxyde sont en traction ou en compression. Cependant, l'ordre de grandeur des contraintes associées est souvent trop élevé. On peut alors ajouter un coefficient de relaxation empirique. De plus, ce modèle suppose que la déformation ne se produit qu'à l'interface interne métal/oxyde. En effet, à la surface de l'échantillon, l'oxyde qui se forme est libre de déformation. Donc, d'après ce modèle, seule une oxydation anionique de type interne peut développer des contraintes dans la couche. Or, il a été établi que des oxydes à croissance cationiques peuvent également présenter des niveaux de contraintes significatifs [HUN03].

Une autre approche a été proposée par Rhines et Wolf [RHI70]. Ces auteurs ont établi que sous certaines conditions (système plan), les contraintes associées à la formation de l'oxyde ne peuvent pas être dues à des incompatibilités de déformation se produisant au niveau des interfaces air/oxyde, métal/oxyde, oxyde/oxyde ou bien le long des joints de grains parallèles à ces interfaces, mais au contraire seulement suivant les joints de grains perpendiculaires à ces interfaces. Ainsi, Rhines et Wolf indiquaient qu'il fallait également prendre en compte explicitement les éléments de la microstructure.

### II.5.3. Autres modèles microstructuraux

Il existe d'autres modèles dont l'origine est microstructurale. Notamment, Estrin et al. suggèrent que la déformation associée à la croissance est reliée à l'évolution de la taille de grains [EST01]. Kamminga et al. proposent un modèle pour les déformations de croissance, basé sur la présence de défauts sphériques dans une couche considérée comme une matrice infinie [KAM98]. D'autres auteurs ont également proposés une explication à l'origine de ces déformations de croissance [EVA95], [BUL98], [PIE88].

Dans un article plus ancien [STO94], Stott et al., se basant sur l'analyse de Rhines et Wolf ainsi que sur les travaux de D.J. Slorovitz et H.E. Evans, proposent de décrire les contraintes « de croissance » de la façon suivante : les sources de contrainte se trouvent à l'intersection des joints de grains perpendiculaires à l'interface et de l'interface interne métal/oxyde. Ce modèle respecte à la fois les propositions de Pilling et Bedworth, ainsi que les objections de Rhines et Wolf. C'est Evans le premier qui a reconnu la possibilité d'une

oxydation en ces lieux via les courts circuits de diffusion dans les joints de grains. Les sources de contraintes se retrouvent alors distribuées périodiquement (par hypothèse) à l'interface métal/oxyde. Ce système peut faire l'objet d'un calcul en utilisant la technique des distributions de dislocations d'accommodations géométriques à l'interface, déjà appliquée par Slorovitz. Ce modèle donne accès à la distribution spatiale des contraintes d'ordre II, ainsi qu'à son évolution temporelle. Le modèle de Stott possède un caractère global ; mais, il est restreint par la localisation spatiale du terme de source. Ceci signifie comme dans le modèle de Pilling et Bedworth qu'un oxyde croissant par diffusion externe ne développe aucune contrainte. De plus, ce modèle n'est pas directement comparable aux résultats expérimentaux issus d'une mesure de contraintes macroscopiques (ordre I).

Nous allons maintenant nous intéresser, de façon détaillée, à des travaux plus récents de Tolpygo et Clarke.

#### II.5.4. Modèle de Tolpygo [TOL98]

Dans une analyse différente, Tolpygo et al. proposent une approche nouvelle pour prendre en compte l'évolution de la taille des grains ainsi que la largeur des joints de grains sur lesquels prennent naissance cette déformation.

Ce modèle définit la déformation de croissance, à un instant  $t$ , comme le tiers du rapport du volume d'oxyde formé le long d'un joint de grain sur le volume d'un grain supposé cylindrique, soit :

$$\epsilon_{\text{crois}} = \frac{\Delta x(t) \times (2\pi) R(t) \times h_{\text{ox}}(t)}{(3\pi) R^2(t) \times h_{\text{ox}}(t)} = \frac{2(\Delta x)(t)}{3R(t)}$$

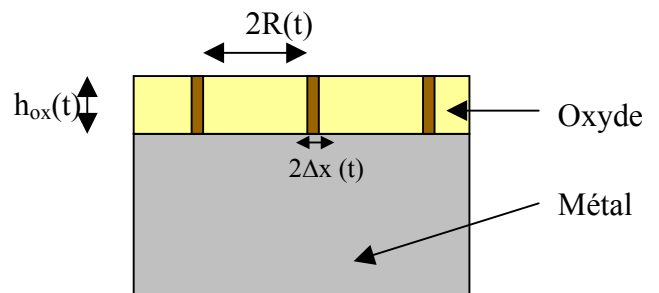


Figure II.2 : Modèle de Tolpygo

$\Delta x(t)$  est la demi-largeur d'un joint de grain, dans lequel pousse l'oxyde. Ceci signifie, par hypothèse, qu'il existe au niveau des joints de grains un flux mixte cationique et anionique, nécessaire à la formation de l'oxyde. Le rayon du grain est soumis à une évolution potentielle au cours du temps causée par sa croissance et éventuellement sa coalescence, suivant une équation du type [TOL98], [FRA95-1]:

Equation II.11  $R(t) = (R_0^m + \beta \times t)^{1/m}$

- où  $m$  est un exposant variant entre 1 et 4 ;
- $\beta$  est une constante caractéristique du matériau ;
- $R_0$  est le rayon initial du grain d'oxyde.

Toutefois, on peut souligner que ce modèle ne prend pas explicitement en compte l'influence de la croissance de la couche d'oxyde en épaisseur.

### II.5.5. Modèle de Clarke [CLA03]

Le modèle proposé récemment par Clarke est également basé sur une approche microstructurale. Il y est supposé à nouveau un flux mixte au niveau des courts circuits de diffusion que sont les joints de grains, comme le montre la Figure II.3. Cette hypothèse autorise la réaction des espèces dans la couche le long des joints de grains. Clarke suppose que cette proportion d'oxyde qui se forme aux joints de grains (dans le volume de la couche) est faible par rapport à celle qui se forme aux interfaces interne et externe (ce qui est vrai tant que l'épaisseur de la couche d'oxyde est petite devant la largeur de l'échantillon). La cinétique reste classiquement limitée par la diffusion en volume ou dans les courts-circuits ; et l'oxyde se forme majoritairement aux interfaces. Mais la faible proportion d'oxyde qui s'est formée au cœur (c.-à-d. aux joints de grain perpendiculaires) est suffisante pour expliquer l'apparition de contraintes. En effet, des cations et des anions restent piégés dans le joint de grain et forment un germe d'oxyde.

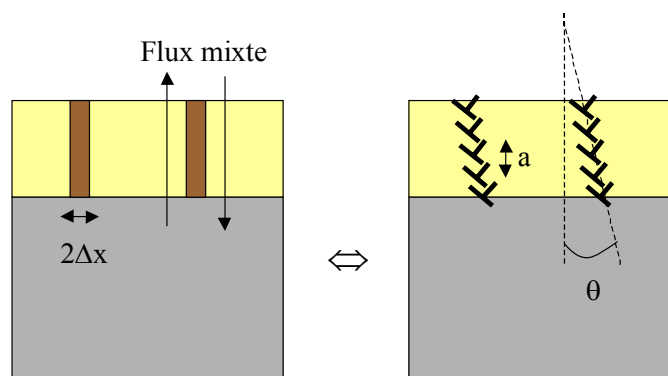


Figure II.3 : Modèle de Clarke

Ce processus peut être vu d'après Clarke comme le piégeage des ions dans le cœur d'une dislocation. Les joints de grains sont alors équivalents à des distributions de dislocations d'accommodation géométrique. La déformation de croissance est supposée être reliée à la montée de ces dislocations, provoquée par la formation d'oxyde à cet endroit. Or, à cette montée va correspondre une vitesse de déformation latérale  $d\varepsilon^{\text{crois}}/dt$  liée à la croissance de l'oxyde. La démonstration proposée par Clarke mène à la relation :

$$\frac{d\varepsilon^{\text{crois}}}{dt} = \frac{A r \theta}{a b 2(\Delta x)} \times \frac{dh_{\text{ox}}}{dt} \equiv \frac{\kappa(t)}{\Delta x(t)} \times \frac{dh_{\text{ox}}}{dt}$$

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

A = section efficace de collision cation / coeur de la dislocation

r = rapport des flux cationiques sortants sur les flux anioniques entrants

$\theta$  = angle d'orientation joint de grain / surface

a = espacement moyen entre les "pièges" le long d'une ligne de dislocation

b = vecteur de Burgers de la dislocation (coin) équivalente

$2(\Delta x)$  = largeur moyenne des joints de grain de hauteur  $h_{\text{ox}}$

La détermination des différents coefficients ci-dessus n'étant pas simple à priori, on ne pourra que tenter de les extraire expérimentalement. On notera que si les joints de grains sont orientés strictement perpendiculairement à l'interface, alors l'angle  $\theta$  est nul (cf. Figure II.3) et la déformation associée est nulle.

Les deux modèles présentés ci-dessus possèdent des sources de contraintes localisées tout au long des joints de grains perpendiculaires aux interfaces, conformément à l'analyse de Rhines et Wolf. Tolpygo et al. proposent une approche microstructurale basée sur un rapport de volume, comme dans l'analyse de Pilling et Bedworth, mais ce nouveau ratio dépend de paramètres évoluant dans le temps. Le modèle de Clarke est lui une extension de l'approche de Stott dans un cas beaucoup plus général (prise en compte de la croissance anionique). Ces deux modèles, reposant sur l'évolution structurale du matériau, seront ceux qui nous serviront de base.

### II.5.6. Analyse des modèles de Tolpygo et Clarke

Il est clair que les modèles précédents possèdent un ensemble de caractéristiques communes. Ils sont donc analysés dans le tableau 2.1 suivant :

| Modèle de Tolpygo   | Modèle de Clarke  |
|---|---|
| $\frac{d\varepsilon^{\text{crois}}}{dt} = \frac{2}{3R(t)} \frac{d(\Delta x)(t)}{dt} - \frac{2(\Delta x)(t)}{3R^2(t)} \frac{dR(t)}{dt}$ <p>si <math>m = 2</math>, <math>R_0 = 0</math> et <math>\Delta x = \text{Cste} / t</math>,</p> <p>alors <math display="block">\frac{d\varepsilon^{\text{crois}}}{dt} = -\frac{\Delta x}{3\sqrt{\beta} \times t^{3/2}}</math></p> | $\frac{d\varepsilon^{\text{crois}}}{dt} = \frac{\kappa(t)}{\Delta x(t)} \frac{dh_{\text{ox}}(t)}{dt}$ <p>si <math>\kappa</math> et <math>\Delta x = \text{Cste} / t</math>,</p> <p>et si on a une cinétique parabolique (régime diffusionnel) tel que :</p> |

|  |   |
|--|---|
| <p><math>\Delta x</math> est la largeur du joint de grain<br/> <math>\beta</math> est lié à la croissance d'un grain et dépend du coefficient de diffusion en volume dans ces grains d'oxyde</p> | $\frac{dh_{ox}(t)}{dt} = \frac{k_{CP}}{2h_{ox}(t)},$ <p>alors <math display="block">\frac{d\varepsilon^{crois}}{dt} = \frac{\kappa}{(\Delta x)} \frac{k_{CP}}{2h_{ox}(t)} = \frac{\kappa \times \sqrt{k_{CP}}}{2(\Delta x) \times t^{1/2}}</math></p> <p><math>\Delta x</math> est la largeur du joint de grain<br/> <math>\kappa</math> est lié à la microstructure<br/> <math>k_{CP}</math> est la constante cinétique définie précédemment</p> |
|--|---|

Tableau II.1 : Analyse des modèles de Tolpygo et Clarke

On cherche la dépendance microstructurale du modèle de Clarke. Pour une cinétique d'oxydation parabolique, le coefficient de cette cinétique dépend d'un coefficient de diffusion efficace fonction de la diffusion dans les joints de grains, dans les grains ainsi que de la fraction de ces grains (Equation II.3, paragraphe II.4.1). On a alors, à priori :  $k_{CP}(t) \propto D_{eff}(D_{vol}, D_{cc})$ .

Le Tableau II.2 résume la dépendance des différents modèles en fonction des paramètres microstructuraux et du temps.

| Modèle de Tolpygo   | Modèle de Clarke   |
|---|--|
| $\frac{d\varepsilon^{crois}}{dt} = -\frac{\Delta x}{3\sqrt{\beta} \times t^{3/2}}$ $\propto (\Delta x)^1 \times D_{vol}^{-1/2} \times t^{-3/2}$ | $\frac{d\varepsilon^{crois}}{dt} = \frac{\kappa \times \sqrt{k_{CP}}}{2(\Delta x) \times t^{1/2}}$ $\propto (\Delta x)^{-1} \times D_{eff}^{1/2}(D_{vol}, D_{cc}) \times t^{-1/2}$ |

Tableau II.2 : Analyse des modèles de Tolpygo et Clarke

Dans les deux cas, la vitesse de déformation de croissance est donc une expression du type :  $\frac{d\varepsilon^{crois}}{dt} = f^\circ(\Delta x, D, X) \times t^{-n}$  ; n est un rationnel positif et X regroupe l'ensemble des autres paramètres microstructuraux propres au modèle considéré.

### II.5.7. Approche « thermodynamique »

Dans la continuité de l'analyse proposée par Clarke, on peut chercher à justifier la façon dont varie ce modèle, d'un point de vue thermodynamique. En effet, Clarke propose une expression du type :

$$\text{Equation II.12} \quad \frac{d\varepsilon^{\text{crois}}}{dt} = D \times \frac{dh_{\text{ox}}}{dt} \quad (\text{avec } D = \frac{\kappa}{\Delta x}).$$

Cette expression fait intervenir explicitement l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Or ce paramètre est celui qui porte le plus d'informations (macroscopiques) dans le cadre de la cinétique d'oxydation d'un métal. On peut donc se poser la question de savoir si, indépendamment du type d'oxydation (interne ou externe), avec ou sans croissance de germes d'oxyde aux niveau des joints de grain perpendiculaires, la déformation de croissance ne peut pas s'exprimer comme  $\varepsilon^{\text{crois}} = f(h_{\text{ox}}, \tilde{X})$  où  $\tilde{X}$  regroupe les paramètres microscopiques d'origine cinétique ou microstructurale.

Tout d'abord, on a vu que le fluage (cf. paragraphe I.9.3) dans un grain était le résultat d'un flux de particules. En effet, celui ci est induit par la différence d'énergie élastique entre 2 faces perpendiculaires. Ce flux entraîne à son tour une déformation qui s'oppose à la cause qui lui a donné naissance. C'est la relaxation par fluage [FRA95-2]. Ce couplage entre vitesse de déformation et flux particulaire peut être obtenu à partir du formalisme de la théorie linéaire des processus irréversibles.

En se basant sur une analogie avec ces lois de fluage, on peut émettre l'hypothèse qu'un flux particulaire engendré par une autre cause puisse également créer une (vitesse de) déformation résiduelle. Le signe de cette déformation (motrice ou relaxante) dépend alors de l'origine de ce flux.

Si on suppose qu'un tel flux se produit aux joints de grain perpendiculaires aux interfaces (pour respecter les remarques de Rhines et Wolf), l'application du raisonnement précédent conduit à la conclusion suivante : les flux dans les joints de grains induisent une vitesse de déformation dont l'origine est purement thermodynamique. On peut remarquer qu'un tel processus ne nécessite plus la présence d'un flux mixte dans les courts circuits de diffusion, car l'origine de la contrainte n'est plus liée comme dans les travaux de Clarke à une oxydation (réaction chimique aux joints de grains).

A priori, ce raisonnement semble violer le principe de Curie qui stipule que flux et « forces » thermodynamiques possèdent le même ordre tensoriel (c.-à-d. la même symétrie). Cependant, ce principe n'est pas valable lorsque certaines symétries sont brisées [VID94].

C'est le cas sur les surfaces bidimensionnelles (joints de grains) où l'invariance par rotation est brisée (milieu intrinsèquement anisotrope). Cette remarque permet d'accréditer la localisation spatiale de la déformation résiduelle aux joints de grains.

On aurait alors une relation de proportionnalité entre vitesse de déformation et flux particulaire :  $\frac{d\bar{\bar{\epsilon}}}{dt} = \bar{\bar{\gamma}} \cdot \bar{\bar{J}}$ , par analogie avec le mécanisme de fluage. Dans l'hypothèse de l'équilibre quasi stationnaire, le flux de diffusion dans les joints de grains (régime diffusionnel supposé prédominant dans les courts circuits de diffusion et non en volume, comme l'hypothèse implicite de Clarke) va s'identifier avec la vitesse de formation de l'oxyde (cf. Clarke), ce qui donne (Equation II.1):  $\bar{\bar{J}} = \Omega^{-1} \frac{dh_{ox}(t)}{dt} \bar{\bar{u}}_n$  ( $\Omega$  est le volume molaire). Dans ce cas, l'origine du flux est associée à la croissance de la couche d'oxyde. C'est pourquoi la déformation associée doit être vue comme une déformation de croissance, désormais notée  $\bar{\bar{\epsilon}}^{crois}$ .

Pour avoir un état de contrainte plane et isotrope, le tenseur  $\bar{\bar{\gamma}} \cdot \bar{\bar{u}}_n \equiv \bar{\bar{D}} \Omega$  d'ordre 2, doit être du type cylindrique et la vitesse de déformation de croissance associée s'écrit :

$$\text{Equation II.13} \quad \frac{d\bar{\bar{\epsilon}}^{crois}}{dt} = \Omega^{-1} \begin{bmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_z \end{bmatrix} \frac{dh_{ox}(t)}{dt} \equiv \bar{\bar{D}} \frac{dh_{ox}(t)}{dt}.$$

La proposition ci-dessus montre que sous la seule hypothèse du flux d'un seul type de défauts, dans les joints de grains perpendiculaires aux interfaces (flux de diffusion prédominant dans les joints de grain et contrôlant la croissance de l'oxyde, soit  $D_{CC} \gg D_{vol}$ ), la forme générale du tenseur des déformations de croissance serait alors nécessairement donnée par l'expression II.13 ci-dessus. Le tenseur  $\bar{\bar{D}}$  de proportionnalité dépend à priori de paramètres microstructuraux. Ceci ne remet pas en question le modèle de Clarke, reposant sur un flux mixte ; l'oxydation « résiduelle » associée entraînant une déformation de croissance supplémentaire.

On a vu (paragraphe II.4.1) que si le régime limitant correspond à la diffusion des défauts au travers la couche, la cinétique est parabolique, et l'équation d'évolution de la couche d'oxyde est alors donnée par :

$$\text{Equation II.14} \quad z^2 \equiv h_{ox}^2(t) = k_{CP} t$$

Dans ce cas (cinétique diffusionnelle), la vitesse de déformation de croissance aura pour expression,  $\frac{d\bar{\epsilon}^{\text{crois}}}{dt} = \bar{D} \times \frac{\sqrt{k_{CP}}}{2\sqrt{t}}$ , et varie au cours du temps. Si on considère le produit  $\bar{D} \times \sqrt{k_{CP}}$  comme constant, cela signifie que la déformation de croissance correspondante est une loi variant paraboliquement avec le temps. La déformation initiale est prise nulle car on suppose qu'il n'existe pas d'oxyde à l'instant initial. La déformation croît mais tend à se stabiliser pour les temps longs.

De façon générale si  $\bar{D}$  est constant, l'intégration directe de l'Equation II.13 montre que la déformation de croissance suit l'évolution cinétique de l'épaisseur de la couche d'oxyde, comme dans le modèle de Clarke.

#### II.5.8. Synthèse générale

Nous allons comparer les différents modèles retenus, pour la déformation de croissance. Dans la suite, on notera :

- modèle 1 : Tolpygo ;
- modèle 2 : Clarke ;
- modèle 3 : approche « thermodynamique ».

Les différents modèles proposés font apparaître une dépendance différente avec les paramètres microstructuraux (lois de puissance différentes) : largeur des joints de grains, taille de grain, coefficient de diffusion dans les grains  $D_{vol}$  et dans les joints  $D_{cc}$ . Ceci devrait permettre de confirmer ou d'infirmer leur validité en les comparant avec les résultats expérimentaux. Cette comparaison pourrait également s'effectuer en étudiant la dépendance temporelle de ces lois, dont les évolutions dans le temps sont également différentes.

Parmi ces 3 modèles, les deux derniers bien que d'origines différentes peuvent s'écrire de la même manière (Equation II.12). La déformation de croissance dépend alors de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec le temps. Ces deux approches sont basées quasiment sur les mêmes hypothèses : importance des joints de grain perpendiculaires aux interfaces, diffusion dans ces joints d'une ou de plusieurs espèces. Par contre, le modèle 1 ne dépend pas explicitement de cette cinétique ; c'est pourquoi on ne la retiendra finalement pas.

La différence entre les modèles 2 et 3 se situe principalement dans les particularités du modèle de Clarke (présence d'un flux mixte pour assurer la croissance d'une quantité



minimum d'oxyde dans les joints, angle  $\theta$  pouvant annuler la déformation de croissance). Par contre, l'approche thermodynamique revêt un caractère plus élargi, bien que moins explicatif des mécanismes sous-jacents. L'expression finale étant identique, on se contentera de l'utiliser, en ayant à l'esprit qu'elle s'applique finalement dans un cadre un peu plus général que dans celui proposé par Clarke.

Pour décrire l'état mécanique d'un système lors de la croissance d'un oxyde, outre les coefficients mécaniques (élastique et viscoplastique) de cette couche et du substrat, il est alors nécessaire de se donner un nouveau paramètre  $\overline{D}$ . Celui-ci décrit en définitive le couplage entre cinétique d'oxydation et déformation dans l'oxyde.

## Chapitre III. Oxydation des différents systèmes : éléments cinétiques et microstructuraux

Ce chapitre a pour but de présenter les différents systèmes étudiés et, après avoir rappelé brièvement les techniques expérimentales utilisées, d'analyser plus en détails les cinétiques d'oxydation obtenues, de caractériser la microstructure des films d'oxydes et de proposer un mécanisme de croissance de ces oxydes.

### III.1. Systèmes d'études : le fer (Fe) et le nickel (Ni)

Comme cela a déjà été signalé dans l'introduction de cette thèse, le fer et le nickel sont les matériaux retenus dans ce travail pour l'étude des contraintes qui apparaissent dans les couches d'oxydes qu'ils développent. Dans un premier temps, on s'intéresse à l'oxydation de ces deux métaux, la littérature fournissant un grand nombre de données les concernant. On ne rappellera ici que les éléments utiles ultérieurement. En ce qui concerne le fer, l'influence d'un film mince de phosphate sur la cinétique d'oxydation du système a été mise en évidence au cours de travaux antérieurs [REB02]. Après une rapide synthèse de ces derniers, des résultats complémentaires permettant de préciser les mécanismes d'actions du film de phosphate seront abordés dans le paragraphe III.7.

### III.2. Préparation des échantillons

Le fer n'est obtenu que difficilement sous forme pure et il contient de manière plus ou moins volontaire, des impuretés. Le détail de la composition du fer « brut », utilisé pour notre étude, est donné dans le tableau III.1. Le matériau est découpé en plaquettes rectangulaires dont les dimensions sont voisines de 26mm×12mm×1mm. Chaque échantillon subit ensuite un polissage mécanique par étape pour finir avec un « stick » diamant dont les grains sont de 3 µm. Ce polissage est réalisé sur les deux faces et sur les tranches. Les dimensions de chaque échantillon sont alors mesurées avec un pied à coulisse numérique. En effet, la surface exacte de la plaquette sera nécessaire par la suite, le comportement de la surface étant ramené par unité d'aire. Après avoir assuré un état métallurgique contrôlé et reproductible (taille de grains, absence de texture et de contraintes résiduelles contrôlée par DRX), le polissage a pour objectif principal d'obtenir pour tous les échantillons polycristallins un état de surface identique afin de permettre les comparaisons entre ces différents échantillons.

| Eléments | Fer (Fe)        | Manganèse (Mn) | Silicium (Si) | Carbone (C) | Phosphore (P) | Soufre (S) |
|----------|-----------------|----------------|---------------|-------------|---------------|------------|
| Teneur   | Pureté : 99.5 % | 0.3 %          | 0.1 %         | < 0.08 %    | < 0.04 %      | < 0.05 %   |

Tableau III.1 : Composition chimique des échantillons de Fer

Les échantillons de nickel polycristallin ont subi une préparation analogue. Leur composition est présentée sur le tableau III.2 :

| Eléments | Nickel (Ni)    | Cuivre (Cu) | Fer (Fe)   | Magnésium (Mg) | Manganèse (Mn) | Silicium (Si) |
|----------|----------------|-------------|------------|----------------|----------------|---------------|
| Teneur   | Pureté : 99.0% | < 0.03 %    | < 0.04 %   | < 0.02 %       | < 0.04 %       | < 0.02 %      |
| Eléments | Titane (Ti)    | Carbone (C) | Soufre (S) |                |                |               |
| Teneur   | < 0.01 %       | < 0.02 %    | < 0.01 %   |                |                |               |

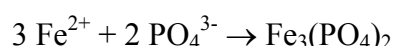
Tableau III.2 : Composition chimique des échantillons de Nickel

### III.3. Fer phosphaté (influence d'un revêtement)

A la suite de la thèse de S. Rebeyrat sur l'influence de la phosphatation sur les cinétiques d'oxydation du fer, il a été jugé intéressant d'approfondir cette étude, et d'identifier les mécanismes à l'origine de l'évolution des cinétiques d'oxydation de ce matériau revêtu. Dans un premier temps, nous rappellerons le principe de la phosphatation dont on pourra trouver plus de détails dans [REB02] et [LOR73].

#### III.3.1. La phosphatation du fer

La phosphatation des métaux date de 1869. Cette année là, William Alexander Ross dépose un brevet qui a pour objet la protection des matériaux métalliques contre la rouille. La même année Thomas Watts Coslett développe ce procédé pour des applications industrielles. La phosphatation des métaux consiste en une immersion dans une solution aqueuse d'acide phosphorique. Une attaque électrochimique du métal se produit d'abord puis le dépôt de phosphate pourra se faire suivant une réaction du type :



Le dépôt que nous réalisons est moins courant, puisqu'il utilise un solvant organique : l'acétone. Dans ce milieu, le processus de formation du dépôt n'est pas aussi bien connu qu'en solution aqueuse mais on pourra supposer que le même mécanisme s'applique

également dans ce cas [LOR73]. Au fur et à mesure que se forme le précipité de phosphate de fer sur l'interface métal/liquide, la surface accessible à la réaction chimique diminue. Cette réaction devient de moins en moins importante et finit par s'atténuer. La couche qui se forme est donc auto-limitante et on parle alors de couche de conversion.

### III.3.2. Rôle du solvant et conditions de préparation du dépôt

Les avantages des solvants organiques sont nombreux : Les travaux de Gang et al. [GAN97] ainsi que de Ptacek et al. [PTA96] montrent une accélération de la formation de la couche de phosphate. L'utilisation d'un solvant organique permet principalement de diminuer le temps de nucléation du phosphate. De plus, l'acétone utilisé comme solvant fait également office de bain de rinçage. En accord avec les observations expérimentales de Kir'yanov [KIR78] et al. ou Garreau et al. [GAR96], et afin d'optimiser la cinétique de formation du phosphate, nous plongerons les échantillons dans une solution de concentration de 0,01 g/ml d'acide orthophosphorique (soit 0,102 mol/l). Une solution de 250 ml est préparée afin de pouvoir y immerger complètement les échantillons dans un bûcher. Ceci correspond à une quantité d'acide à prélever de 2,5 g. L'acide orthophosphorique dont nous disposons au laboratoire est concentré à 84,6% en masse. Il faut donc prélever 2,9551 g. Nous complétons la fiole avec de l'acétone. Une fois la solution préparée, nous immergeons les échantillons pendant une durée d'approximativement 2 heures, afin de disposer d'une couche protectrice suffisamment épaisse.

### III.3.3. Caractérisation du dépôt formé

S. Rebeyrat a étudié le revêtement de phosphate ainsi produit lors de sa thèse [REB02]. Les conclusions principales auxquelles il arrive peuvent se résumer ainsi :

- la caractérisation fine du revêtement par XPS (spectroscopie de photoélectrons) a permis de révéler la présence de chaînes de polyphosphates sous une forme pouvant s'apparenter à une structure de type verre de phosphate. Cette structure n'offre pas d'ordre à longue distance contrairement aux procédés de phosphatation classiques : « dications ou trications », dont les couches déposées sont la plupart du temps bien cristallisées [LOR73].
- l'observation de coupes transverses de microscope électronique en transmission montre que l'interface entre le revêtement et le substrat est graduelle, comme prévu pour un processus de conversion.

- l'observation directe par MET du revêtement formé par le traitement montre qu'il est très mince. Son épaisseur peut être estimée entre 0,3 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Les clichés de diffraction associés montrent un anneau large et diffus caractéristique d'une structure amorphe.

### III.4. Techniques de caractérisation

#### III.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.)

L'interaction entre les électrons et la matière fournit des informations qui ne sont pas accessibles par microscopie optique (Figure III.1).

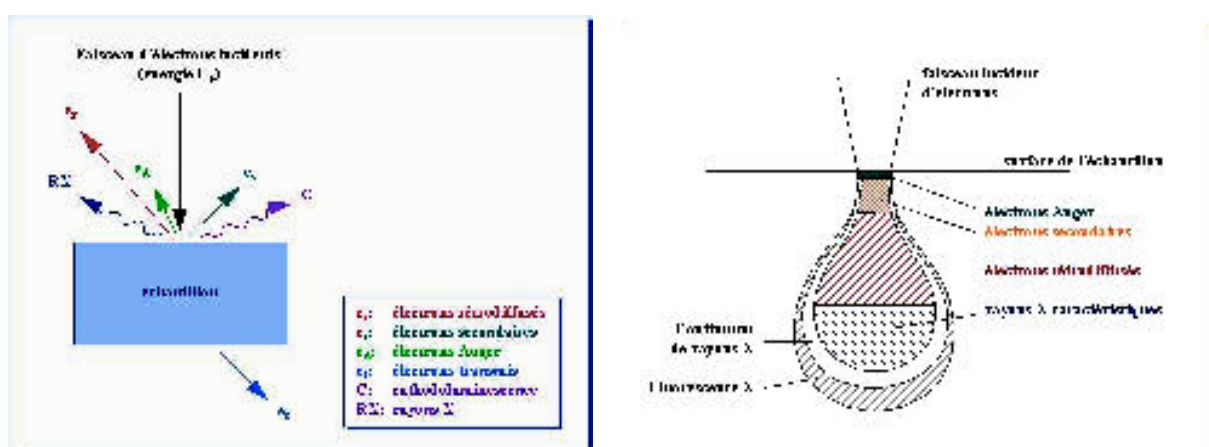


Figure III.1 : Microscopie à balayage : rayonnements utiles

Le microscope électronique à balayage JEOL 5410 LV SEM du Centre Commun d'Analyse de l'Université de La Rochelle 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. Couplée au logiciel LinkIsis 300 d'Oxford elle permet l'identification des éléments chimiques et leur quantification.

La préparation nécessaire à l'analyse des échantillons est réduite au minimum, mais pour affiner certaines images et obtenir une meilleure résolution, certains échantillons sont métallisés à l'or rendant ainsi la surface plus conductrice.

### III.4.2. Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D. ou D.S.C.)

L'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.), couramment désignée par D.S.C. (« Differential Scanning Calorimetry »), est particulièrement adaptée pour détecter les transformations thermiques (cristallisation, fusion...), quantifier (si les données thermodynamiques sont disponibles) les réactions de déshydratation ou calculer la capacité calorifique d'un composé.

L'appareil est constitué de deux compartiments (un pour l'échantillon et l'autre pour la référence). Le produit de référence utilisé est insensible dans la gamme de températures considérées entre 20°C et 600°C. L'appareil est préalablement étalonné à l'aide de produits connus. L'échantillon en poudre (10 à 20 mg) est placé dans un creuset, scellé, en alliage d'aluminium. Théoriquement le principe de l'A.E.D consiste à chauffer séparément les deux creusets et à maintenir nulle la différence de température entre les deux fours (+/- 0,1°C), grâce à une circulation d'azote liquide dans le compartiment où se trouve l'échantillon. La puissance électrique apportée par effet Joule pour maintenir la différence de température nulle entre les deux creusets est alors mesurée. Ce principe de compensation de puissance permet de connaître la quantité d'énergie (exothermique ou endothermique) dégagée par une réaction indépendamment de l'énergie nécessaire pour atteindre la température de réaction.

Dans la pratique il est très difficile de maintenir nulle cette différence de température entre les deux creusets. La température du four ( $T_0$ ), mesurée entre l'échantillon à analyser et le témoin, est donc régulée grâce à un dispositif de chauffage unique. La variation du flux de chaleur principal s'exprime directement en fonction de la variation de température corrigée par 3 termes : la différence de capacité calorifique et de la différence en résistance thermique et la différence en vitesse de chauffage dans les transitions entre la référence et l'échantillon.

Le flux de chaleur, correspondant à la puissance transmise, se mesure en Watts ou mW. L'A.E.D mesure le flux de chaleur total transmis constitué d'une composante proportionnelle à la variation de chaleur spécifique relative  $C'_p$  (chauffage de l'échantillon) et une composante liée aux événements cinétiques (flux endothermiques ou exothermiques).

## III.4.3. Spectroscopie d'Electrons Auger (AES)

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) consiste à analyser en énergie les électrons émis par une surface soumise à un faisceau d'électrons monoénergétiques. La transition Auger est basée sur le principe suivant : un électron incident provoque par collision inélastique l'éjection d'un électron appartenant à un niveau de cœur, provoquant l'apparition d'un trou. L'atome ionisé se relaxe alors par le passage d'un niveau d'énergie à un autre. L'énergie libérée peut se dissiper suivant deux voies compétitives : émission d'un photoélectron ou émission d'un électron Auger (Figure III.2).

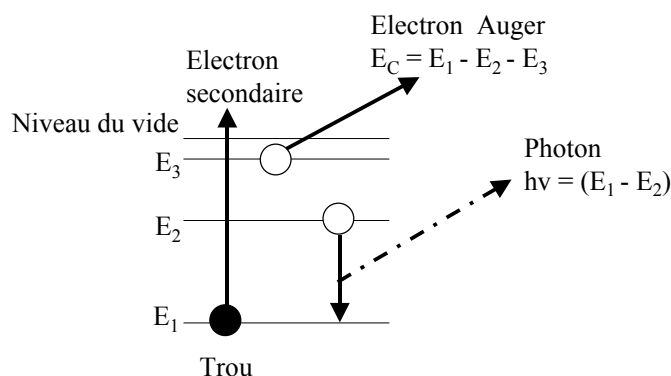


Figure III.2 : Principe de la spectroscopie d'électrons Auger

L'énergie cinétique de l'électron est alors en première approximation uniquement fonction des niveaux d'énergie qui ont participé à la transition. Elle est donc caractéristique de l'élément émetteur. Pour les électrons Auger ou les photoélectrons, le libre parcours moyen entre deux chocs est de l'ordre d'une dizaine d'angströms. C'est cette faible valeur qui fait de l'AES une technique de surface permettant d'obtenir des renseignements sur les premières couches atomiques. Pour obtenir des informations sur des épaisseurs plus profondes, des coupes transverses de nos échantillons ont été réalisées. Les mesures ont été effectuées grâce à une collaboration avec Jean-François Sylvain (ICMCB de Bordeaux, UPR n° 9048). Les échantillons utilisés pour l'analyse Auger ont été stockés dans un « dessiccateur » sous azote, puis transférés dans un appareil UHV pour une analyse immédiate de la surface. Les données AES ont été obtenues sur un VG-MICROLAB 310-F Microprobe avec une résolution latérale de 20 nm. La profondeur de résolution de l'équipement est de l'ordre de 1-3 nm

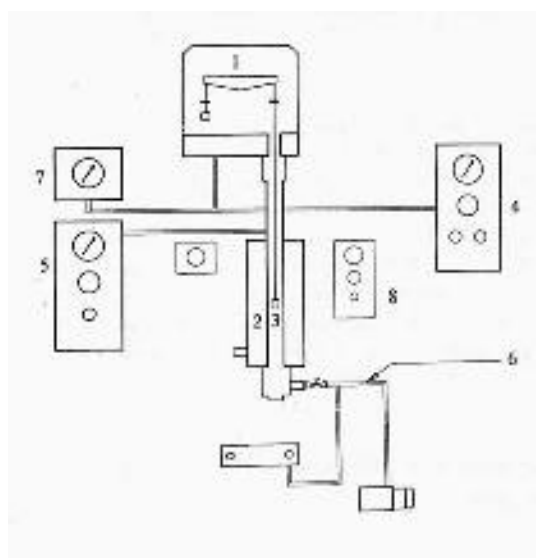
Les conditions d'analyse sur les échantillons de fer sont les suivantes : une tension d'accélération et un courant de faisceau respectivement de 10 KeV et 1 nA. Les régions intéressantes pour l'analyse sont les suivantes : 490-525 eV pour l'oxygène, 100-130 eV pour le phosphate et 630-670 eV pour le fer. Les données ont été enregistrées en mode

conventionnel (EN(E)). L'identification des pics a été effectuée via une base de données de référence pour l'AES. Le chevauchement des pics ou de petites modifications de composition ont rendu l'analyse chimique multicomposante délicate. Aussi une procédure spécifique a été mise en place pour analyser l'ensemble de spectres obtenus par des profils de lignes dans le but de tracer la concentration atomique de chaque élément en fonction de la position d'un point sur cette ligne. Les données acquises en différents endroits du spécimen ont été analysées informatiquement en utilisant une méthode numérique basée sur une approche matricielle. Une régression non – linéaire des moindres carrées a été la technique employée dans ce travail.

### III.5. Oxydation et thermogravimétrie

#### III.5.1. Principe de l'expérience

Les essais de thermogravimétrie ont été menés à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B (Figure III.3). Ce dispositif est constitué d'un four à résistance de graphite permettant de chauffer les échantillons jusqu'à 1600°C. La température est réglée par un thermocouple de type Pt/Pt-Rh. Les échantillons sont suspendus, soit dans une nacelle en alumine pour les poudres libres soit par un crochet dans le cas des échantillons massifs ou comprimés. Ils sont maintenus dans la zone chaude du four par des suspensions en platine reliées à la balance.

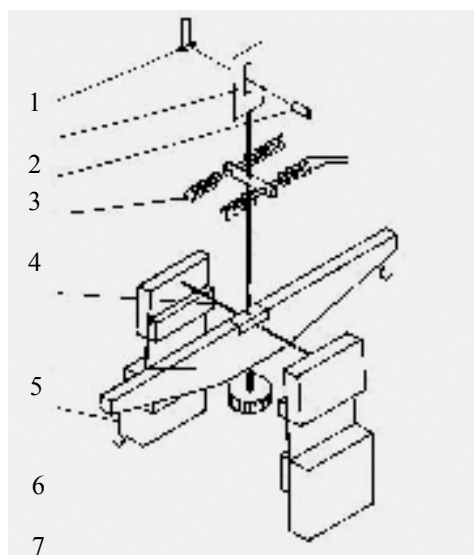


- 1 Microbalance optique
- 2 Four
- 3 Echantillon
- 4 Dispositif de gaz porteur
- 5 Dispositif de gaz auxiliaire (gaz oxydant)
- 6 Dispositif de vide primaire poussé
- 7 Manomètre de la microbalance
- 8 Dispositif de balayage de gaz de protection du four

Figure III.3 : Thermobalance SETARAM TGDTA 92B



La balance est composée d'un fléau porté par un ruban de torsion. L'asservissement de ce système par des bobines magnétiques permet de compenser la prise de masse en maintenant le fléau dans la même position. Le courant circulant dans les bobines est analysé par le contrôleur et transmis au micro-ordinateur qui le convertit alors en prise de masse (Figure III.4).



- 1 Détecteur optique
- 2 Fente de régulation
- 3 Faisceau lumineux
- 4 Solénoïdes d'asservissement
- 5 Ruban de torsion
- 6 Fléau
- 7 Crochet d'attache des suspensions

Figure III.4 : Microbalance B92 (SETARAM)

Cette microbalance permet la mesure en continu de la prise de masse d'échantillons pouvant aller jusqu'à 20 grammes. Sa sensibilité est de  $2\mu\text{g}$ . Pour des balances de ce type, [SAR00] précise que la sensibilité maximale ne peut être atteinte que si l'on s'affranchit des effets de la poussée d'Archimède, des courants de convection et des flux thermomoléculaires. Les prises de masse de nos échantillons sont supérieures à cette sensibilité maximale. Ces problèmes ne sont donc pas limitant lors des mesures.

Les conditions opératoires ont été les mêmes pour tous les échantillons. Ils sont d'abord chauffés jusqu'à la température d'essai à la vitesse de  $50^\circ\text{C}$  par minute sous atmosphère d'argon de type U ( $\text{Ar } 99,995\%$ ,  $\text{N}_2 < 20\text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2 < 10\text{ ppm}$ ,  $\text{CH}_4 < 5\text{ ppm}$ ,  $\text{CO}_2 < 5\text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 5\text{ ppm}$ ). Puis, un palier de stabilisation du four d'une durée de 100s est observé. Ce palier permet de considérer que la température de consigne est constante à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Durant cette première partie de l'expérience, la prise de masse est enregistrée afin de s'assurer que l'échantillon ne s'oxyde pas. Puis l'arrivée d'argon est coupée au profit du gaz réactif. Ce dernier est de l'air artificiel composé de 20% d'oxygène et de 80% d'azote ( $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ ppm}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_n < 0,5\text{ ppm}$ ). Une tare est réalisée à l'entrée du gaz réactif pour signifier le début de l'expérience. Lors de l'oxydation, le flux de gaz est de l'ordre de 1 litre/heure sous pression

atmosphérique. Après le palier d'oxydation, le four est coupé et l'échantillon revient à température ambiante. Cette descente se fait sous atmosphère neutre (argon).

Les données recueillies sur ordinateur sont converties au format ASCII pour être traitées. Afin de ne prendre en considération que la contribution de l'échantillon, des expériences similaires sans échantillons sont réalisées afin de corriger d'éventuels effets dus aux suspensions ou aux nacelles porte – échantillons .

### III.5.2. Correspondance entre théorie et expérience

L'analyse thermogravimétrique fournit une évolution de la prise de masse au cours de l'oxydation. Celle-ci est normalisée pour obtenir une prise de masse par unité de surface, et permettre aussi d'effectuer des comparaisons. On obtient donc une relation du type :

Equation III.1 : 
$$\frac{\Delta m}{S} = f_1(t)$$

L'évolution de l'épaisseur  $z$  (ou de la position d'une interface) au cours du temps est la grandeur intéressante :

Equation III.2 : 
$$z = f_2(t)$$

Entre ces deux grandeurs, il existe une relation, à condition que la couche d'oxyde soit plane et compacte. Les différents régimes sont regroupés dans le tableau III.3, pour les cinétiques les plus classiques (cf. chapitre II):

|                                       | Régime parabolique : $\sqrt{t}$ | Régime linéaire : $t$ |
|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Epaisseur : $z$                       | $\sqrt{k_{CP}} \equiv A_p$      | $k_{CL}$              |
| Prise de masse : $\frac{\Delta m}{S}$ | $\sqrt{k_{MP}}$                 | $k_{ML}$              |

Tableau III.3 : Définition des différentes constantes

Pour un régime parabolique, les deux grandeurs, définies ci-dessus, sont reliées par :

Equation III.3 : 
$$\sqrt{k_{CP}} \equiv A_p = \frac{M_{ox}}{a M_O \rho_{ox}} \sqrt{k_{MP}}$$

$M_{ox}$  = masse molaire de l'oxyde ;  $M_O$  = masse molaire de l'oxygène ;  $\rho_{ox}$  = masse volumique de l'oxyde ;  $a$  = coefficient stœchiométrique propre à l'oxyde formé.

### III.6. Oxydation du Nickel

L'oxydation du nickel a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs [HUN95], [KOF88], [HAU03]. La littérature fournit donc un certain nombre d'informations concernant le comportement de ce métal à haute température. Celui-ci dépend de plusieurs facteurs dont : la température, la pression partielle d'oxygène, la présence d'impuretés... La variable de notre étude sera la température. Celle-ci influe sur les différentes caractéristiques de la couche : cinétique d'oxydation, morphologie en volume et à la surface, croissance des grains, évolution de la structure des grains... [HAU03].

On est amené à distinguer deux cas, suivant que l'oxydation se déroule à des températures inférieures ou supérieures à 1100°C. Au dessus de 1100°C, la cinétique d'oxydation est parabolique. Cette oxydation est limitée par la diffusion en volume qui est prédominante par rapport à celle aux joints de grains. La croissance de la couche est assurée par des lacunes de métal simplement ou doublement chargées. La phase formée est un oxyde de nickel faiblement non – stœchiométrique de formule chimique  $Ni_{1-x}O$  (où  $x$  est l'écart à la stœchiométrie). Cette couche a une morphologie compacte constituée de grains colonnaires. On y observe néanmoins des microporosités à l'interfaces métal/oxyde. La morphologie de la surface est « pilotée » par les orientations (facettes) des grains de NiO [KOF88], [HAU03].

En dessous de 1100°C, l'oxydation est plus complexe. D'une part, la cinétique d'oxydation n'est plus strictement parabolique : elle est dite sous-parabolique :  $z \propto t^{1/n}$  et  $n > 2$ . Néanmoins, entre 900°C et 1100°C, la croissance de la couche reste assurée de façon prépondérante par des lacunes de métal simplement chargées [SAR00]. La diffusion aux joints de grain joue désormais un rôle non négligeable, voire préférentiel comme l'indique Kofstadt [KOF88]. Il a également été montré que la préparation du nickel avant oxydation pouvait s'avérer importante [HAU03]. D'autre part, la couche ainsi constituée a des caractéristiques structurales et morphologiques différentes. Elle a une structure constituée de deux sous couches superposées, dite « duplexe » : l'une en profondeur constituée de grains équiaxes et une en surface constituée de grains colonnaires. La croissance de la couche interne a fait l'objet de nombreux travaux pour tenter d'en expliquer le mécanisme de formation. Il semblerait que cette croissance se fasse par transport anionique d'oxygène, favorisée par la présence de « défauts mécaniques » (fissures, vides...) et de contraintes dans la couche d'oxyde. La surface est recouverte de grains très fins. Des « whiskers » peuvent également s'y former [HAU03].

Les valeurs de  $k_{MP}$  issues de la littérature ainsi que nos résultats expérimentaux sont reportées dans le tableau III.4. Sur nos échantillons, nous avons vérifié la cinétique pour une valeur de la température ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ) ; les résultats sont donnés sur les figures 3.11 a) et b).

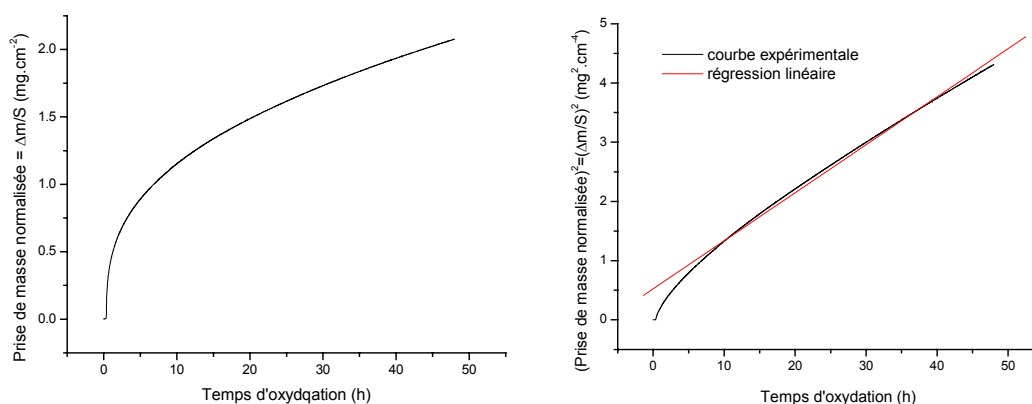


Figure III.5 : Courbes cinétiques lors de l’oxydation du nickel à  $800^{\circ}\text{C}$

Il est nécessaire avant toute analyse quantitative d’effectuer le traitement des résultats. A partir de l’enregistrement informatique, on extrait, via le logiciel ORIGIN 6.0, une courbe qui représente l’évolution de la prise de masse au cours du temps. Cette courbe est normalisée, c.-à-d. rapportée à la surface oxydée. Pour déterminer le type de loi qui relie la prise de masse au temps, on effectue une régression polynomiale sur la courbe transformée  $(\Delta m/S)^2 = f(t)$ . En accord avec les estimations de A.-M. Huntz pour ce système, les cinétiques de croissance se doivent d’être approximées, au mieux, par une loi complète, qui correspond à un polynôme d’ordre 2 [HUN99]. En pratique, le traitement des courbes a montré qu’une régression linéaire était suffisante (coefficient de la régression proche de 1).

| Température ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $k_{MP}$ de la littérature [Haugsrud] ( $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $k_{MP}$ expérimental ( $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $\sqrt{k_{CP}} \equiv A_p$ expérimental ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ) | Epaisseur après 48 heures d’oxydation |
|------------------------------------|---|---|--|---------------------------------------|
| 700                                | $6,5 \cdot 10^{-10}$  | /   | /  | /                                     |
| 800                                | $3,1 \cdot 10^{-09}$  | $2,25 \cdot 10^{-09}$   | $331,96 \cdot 10^{-10}$  | $13,8 \mu\text{m}$                    |
| 900                                | $1,0 \cdot 10^{-08}$  | /   | /  | /                                     |

Tableau III.4 : Récapitulatif des données concernant l’oxydation du nickel

Les résultats issus de nos expériences sur le nickel sont en bon accord numérique avec ceux de la littérature. On observe également que la cinétique est quasiment parabolique.

III.7. Oxydation des systèmes à base de fer

III.7.1. Oxydation du fer non traité

L'oxydation du fer peut conduire a priori à plusieurs types d'oxydes comme le suggère le diagramme d'Ellingham [SAR00] et [KOF88]. Principalement, en corrosion sèche (à 400°C), le fer donne, en combinaison avec de l'oxygène, d'après la Figure III.6 :

- de la magnétite  $Fe_3O_4$  ;
- de l'hématite  $Fe_2O_3$  ;
- de la wüstite  $FeO$  (obtenue pour des températures supérieures à 570°C)

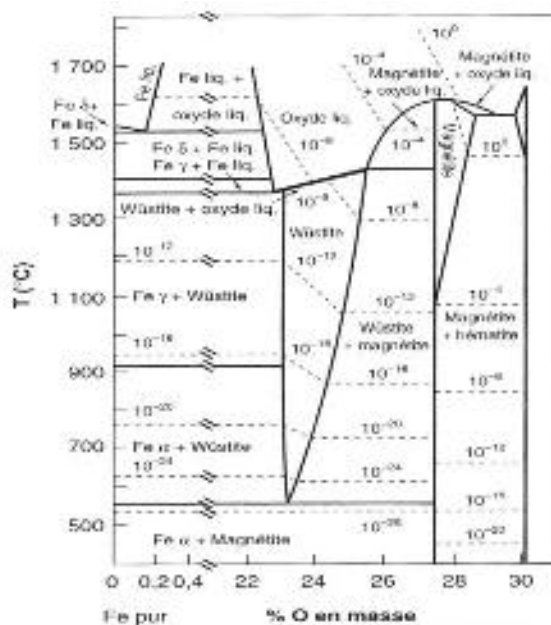


Figure III.6 : Diagramme binaire fer – oxygène [SAR00]

- *La magnétite*

La magnétite de formule  $Fe_3O_4$  est un oxyde de structure spinelle inverse (maille cubique). C'est un oxyde mixte où les cations de fer sont présents aux degrés d'oxydations +II et +III. La formule permettant de le décrire serait  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ . (complément dans l'annexe D)

- *L'oxyde de fer (III)*

Lorsque le fer s'oxyde complètement, il atteint le degré +III. Il se combine alors avec l'oxygène pour former  $Fe_2O_3$  ou « sesquioxyde » de fer. Cet oxyde peut se présenter sous plusieurs structures différentes. Courty a recensé 5 structures pour cet oxyde [COU]. Les formes  $\alpha$  (stable) et  $\gamma$  (métastable) sont les plus courantes. L'hématite ou  $\alpha$ -  $Fe_2O_3$  possède la même structure cristallographique que le corindon. La maille est rhomboédrique.

A la pression partielle où sont réalisées les expériences (0,2 bar), on observe une couche multiple d'oxydes, où se superposent fer, magnétite puis hématite (au contact du gaz), qui correspond au degré d'oxydation du fer le plus élevé. Diverses observations de ce système multicouche ont montré que la magnétite croît dans une plus forte proportion que l'hématite [ATK83], [JUT97]. Lorsque se forme une première couche d'hématite, la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde devient rapidement plus faible qu'à l'interface oxyde/atmosphère. Dans ces conditions et si l'on se trouve au-dessous de la pression nécessaire à la réaction de formation de l'hématite, c'est localement la magnétite qui croît aux dépens du fer.

Les deux oxydes ne suivent pas les mêmes mécanismes de croissance. La magnétite croît par diffusion externe des cations [JUT97] alors que l'hématite voit la diffusion vers l'intérieur des anions  $O^{2-}$  contrôler sa cinétique d'oxydation [SAR00]. Bien que l'on ait un système bicouche dont les mécanismes de croissance sont différents, l'oxydation du fer est principalement contrôlée par la croissance de la magnétite [ATK83]. La proportion de magnétite dans la couche est largement majoritaire, tant que le métal existe, comme le montre l'équation II.6 (Chapitre II, § II.4.2).

La cinétique d'oxydation (prise de masse) suit une loi parabolique [REB02]. Les constantes cinétiques  $k_{MP}$  déterminées par divers auteurs [BEN62], [ATK83], [KOF88], [JUT97], [REB02] donnent une valeur comprise entre 5 et  $6,1 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs correspondent à des échantillons de fer massif oxydés à 400°C.

#### III.7.2. Oxydation du fer phosphaté

La présence de phosphate modifie les propriétés du système. S. Rebeyrat a montré que les courbes de prise de masse présentent une allure à priori différente de celle du fer non traité [REB02], [GRO03]. L'effet du phosphate sur la cinétique d'oxydation se fait alors ressentir sur la cinétique en raison de la modification des proportions des oxydes formés.

Les cinétiques de prise de masse présentent deux stades (appelés stade I et stade II) [REB02], chacun de ces stades étant limité par un processus diffusionnel. La transition entre ces stades est observée sur tous les échantillons autour de 15 heures d'oxydation, à 400°C. Celle-ci s'étale de 300 à 600 minutes (de 5h à 10h) d'oxydation, à 400°C. Nous chercherons à étudier plus en détail les origines possibles de cette transition.

Les deux stades observés sont différents puisqu'il leur correspond des constantes d'oxydation bien distinctes. Ainsi, pour le stade I, S. Rebeyrat obtient des valeurs comprises

entre  $8,40.10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  et  $1,23.10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ . Pour le stade II, il obtient une valeur voisine de  $2,71.10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ .

Jutte et al. [JUT97] ont remarqué que lorsque la préparation d'échantillons de fer- $\alpha$  massif se terminait par un décapage chimique, ceux-ci se recouvraient d'une couche d'hydroxyde superficiel. Lors de l'oxydation ultérieure, à  $400^\circ\text{C}$ , durant 30 heures, la courbe de prise de masse fait apparaître également deux parties paraboliques. La constante cinétique du premier stade vaut  $4,6.10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ , et la valeur du  $k_{\text{MP}}$  extraite de leur second stade est comprise entre  $1,5$  et  $2.10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ . Il semble que la couche superficielle d'hydroxyde puisse jouer un rôle similaire à la couche de phosphate recouvrant nos échantillons.

### III.7.3. Comparaison des cinétiques entre fer phosphaté et fer non traité

La comparaison des cinétiques des échantillons de fer phosphaté et celles du fer non traité, on constate que le traitement de phosphatation produit une diminution de la prise de masse lors de l'oxydation. Celle-ci, pour une durée d'oxydation donnée, est environ divisée par un facteur 5. A  $400^\circ\text{C}$ , l'oxydation du fer peut donc être limitée et réduite par une phosphatation préalable. Ce revêtement offre donc au fer une meilleure résistance à l'oxydation, dans cette gamme de température.

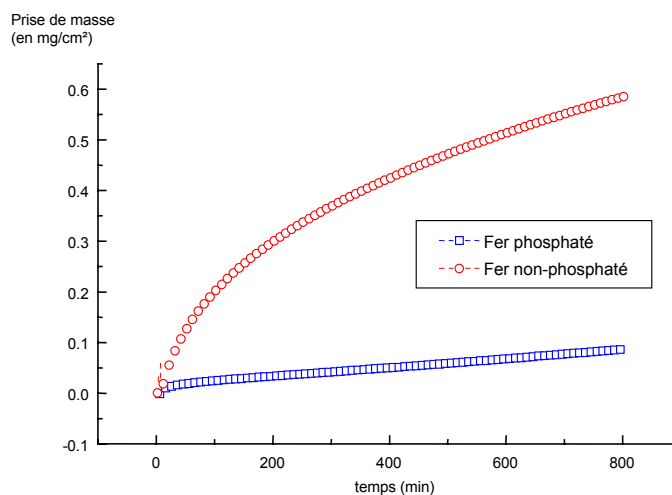


Figure III.7 : Comparaison du gain de masse entre le fer phosphaté et le fer non traité, pour une oxydation à  $400^\circ\text{C}$ , dans un air artificiel, pendant 13,3 heures

La comparaison des constantes cinétiques paraboliques (à 400°C) des deux types d'échantillons montre qu'il est possible de les classer (tableau III.5). La constante du fer non traité est la plus importante. Celle du fer phosphaté (stade I) est plus de 50 fois plus faible. Ce n'est qu'au stade II que le fer retrouve une vitesse d'oxydation plus élevée (plus importante qu'au stade I, mais restant environ 20 fois moins importante que pour le fer non traité).

| Type d'échantillon          | $k_{MP}$ ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) moyen à 400°C |
|-----------------------------|--|
| Fer non traité              | $5,84 \cdot 10^{-12}$  |
| Fer phosphaté<br>(stade I)  | Moyenne $\approx 1,04 \cdot 10^{-13}$  |
| Fer phosphaté<br>(stade II) | $2,71 \cdot 10^{-13}$  |

Tableau III.5 : Comparaison des différents  $k_{MP}$

Il a déjà été établi [REB02], [GRO03] que l'oxydation du fer phosphaté conduit, ainsi que pour le fer non traité, à l'apparition des phases magnétite (M :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et hématite (H :  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), au sein de la couche d'oxyde. La présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur le fer non traité est dominante alors que sur le fer phosphaté,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est la phase principale.

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'évolution de ces phases dans les premiers instants de l'oxydation, en tentant d'établir la chronologie de formation des phases dans la couche d'oxyde, afin de mieux comprendre les mécanismes d'action du phosphate de fer. Pour ce faire, nous avons utilisé le fort flux de photons disponible au Rayonnement Synchrotron sur la ligne H10 du LURE. Nous avons ainsi conduit l'analyse des phases pendant l'oxydation dans la gamme de température 375°C – 450°C, pour différentes épaisseurs du film de phosphate. Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures III.8, III.9 et III.10.



### III.7.4. Identification des phases et évolution aux temps courts

On peut comparer sur la Figure III.8 les phases issues de l'oxydation du fer non traité et du fer phosphaté, dès que les germes d'oxydes donnent lieu à une intensité diffractée suffisante.

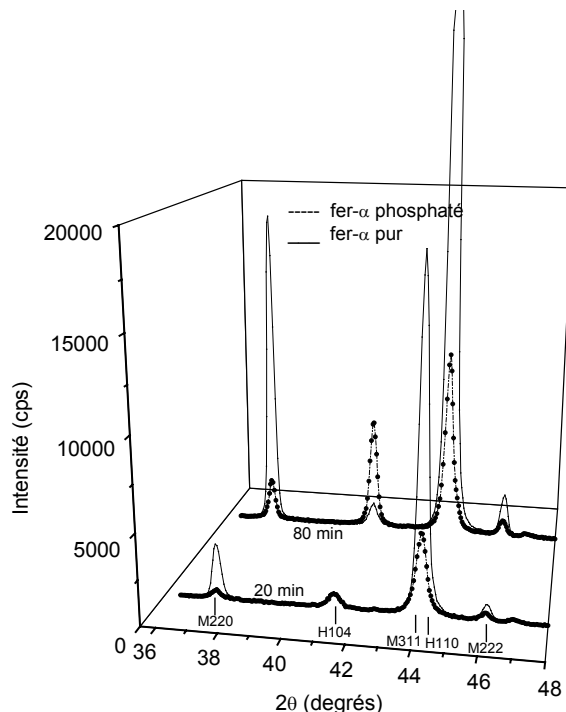


Figure III.8 : Diffractogrammes comparés des différents échantillons à différents instants ( $T = 400^{\circ}\text{C}$  ; atm. naturelle ; ép. phosphate =  $0,4 \mu\text{m}$ )

Pour 80 min d'oxydation, dans le fer non traité, l'intensité du pic (220) de la magnétite est plus importante que celle du pic (104) de l'hématite, alors que la situation inverse se produit quand le fer a été phosphaté. Ce fait avait déjà été mis en évidence, à la même température, pour les durées d'oxydation plus longues [REB02]. Il doit être aussi remarqué que la couche de phosphate n'est pas visible en diffraction des rayons X, y compris sous incidence faible. Ceci confirme son caractère amorphe et / ou sa très faible épaisseur.

Chronologiquement, on peut décrire ainsi le processus d'oxydation : dès les plus courts instants ( $< 20 \text{ min}$ ), les deux phases sont présentes. Mais la croissance de la magnétite contrôle rapidement la cinétique d'oxydation des échantillons non traités. Au contraire, bien qu'initialement présente également dans les échantillons phosphatés, celle-ci est inhibée et seule l'hématite croît, mais à un rythme beaucoup plus faible. La cinétique d'oxydation du stade I est donc à priori reliée à cette croissance préférentielle d'hématite, dès les premiers instants.

III.7.5. Evolution des pourcentages de phases, influence de l'épaisseur de la couche de phosphate et de la température d'oxydation

L'étude des diffractogrammes bruts ne permet pas de donner une information quantitative précise sur les phases identifiées. Une analyse plus détaillée des spectres de diffraction in-situ a donc été réalisée. En prenant en considération l'intensité non normalisée théorique pour  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et en ayant quasiment les mêmes valeurs pour les coefficients d'absorption et les densités pour les deux oxydes (cf. annexe D), le rapport des pourcentages en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut être déduit au moyen de la relation suivante :

$$\text{Equation III.4} \quad \frac{\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_3\text{O}_4} \approx \frac{E_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}}{E_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \frac{I_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{I_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}} \frac{f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{f_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}}$$

où f est défini comme :

$$\text{Equation III.5} \quad f_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\sin(2\theta_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} - \Omega)}{\sin\omega + \sin(2\theta_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} - \Omega)} \quad f_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{\sin(2\theta_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Omega)}{\sin\omega + \sin(2\theta_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Omega)}$$

L'explication des différents termes est donnée dans l'annexe B.

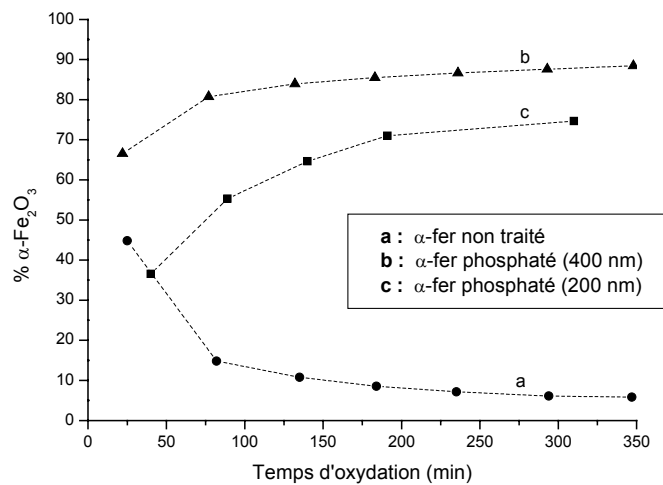


Figure III.9 : % d'hématite dans la couche d'oxyde du fer phosphaté.

Influence de l'épaisseur de la couche de phosphate (T = 400°C ; atm. naturelle).

A partir des raies de diffraction (220) et (222) pour la magnétite et (104) pour l'hématite, et utilisant les relations III.4 et III.5, nous avons déterminé l'évolution du rapport  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$  pendant l'oxydation. Il apparaît que pour le fer non traité (Figure III.9 (a)),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est la phase dominante quel que soit le temps d'oxydation et sa valeur augmente de façon continue avec le temps de l'oxydation, conformément avec ce qui a été dit plus haut. En revanche, pour les échantillons phosphatés (Figure III.9 (b)), l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est

majoritaire, pendant le stade I (temps < 350 min). Ceci confirme que le procédé de phosphatation utilisé sur le fer inverse la phase d'oxyde majoritaire.

Des films de phosphate de fer plus mince ( $\leq 200$  nm) ont également été préparés et oxydés dans les mêmes conditions. Le résultat apparaît sur la Figure III.9 (c) :  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est encore la phase dominante, mais pour un temps d'oxydation donné, sa proportion dans la couche d'oxyde est inférieure à celle obtenue pour un film de phosphate de 400 nm. Le film mince de phosphate présent sur les échantillons de fer est donc responsable (indirectement) de la croissance majoritaire de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la couche d'oxyde thermique, en modifiant fondamentalement le mécanisme d'oxydation du fer.

Nous avons également étudié l'influence de la température d'oxydation sur les proportions respectives de phases présentes dans la couche. La Figure III.10 montre que le pourcentage de magnétite est décroissant lorsque la température d'oxydation du système augmente. L'influence du film de phosphate sur le stade I de l'oxydation, inhibant la croissance de magnétite est donc d'autant plus marquée que la température d'oxydation est élevée.

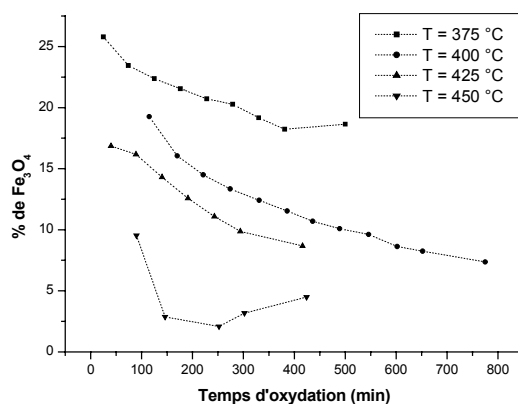


Figure III.10 : % de magnétite dans la couche d'oxyde du fer phosphaté.

Influence de la température d'oxydation (atm. naturelle ; ép. phosphate = 0,4  $\mu$ m).

### III.7.6. Rôle du phosphate (stade I)

Il est désormais possible de proposer différents mécanismes d'action du film de phosphate et de les confronter aux résultats expérimentaux. On rappelle qu'on se limite à l'étude du stade I et on suppose que la couche de phosphate ne subit pas d'évolution notable, pendant l'oxydation. Cette hypothèse sera justifiée dans le paragraphe III.7.7.b.

Les différents modes d'action du phosphate se regroupent en deux grandes catégories (schéma III.11) :

- Une hypothèse thermochimique
- Une hypothèse cinétique (barrière de diffusion)

Dans le premier cas, on peut supposer que la présence d'hématite au détriment de la magnétite est reliée à la seule modification de la pression partielle aux lieux où se déroule naturellement la croissance de la magnétite dans le fer non traité. Ce raisonnement est mené en supposant que le diagramme de phase n'est pas modifié par la présence de phosphate. Cependant, la présence d'oxygène dans les groupements de phosphate ( $\text{PO}_4$ ) peut effectivement être source de cette augmentation de pression partielle interne d'oxygène. Ceci n'est vrai qu'à condition que l'oxygène puisse être disponible pour la formation de l'oxyde. Pour cela, il faut supposer l'existence d'une réaction chimique et dans ces circonstances le diagramme de phase du système a peu de chance de rester inchangé en présence de phosphate.

Une explication à l'origine de cette inversion serait alors la suivante : d'après les résultats XPS issus des travaux de S. Rebeyrat, la couche du phosphate est à la fois constituées de cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . A haute température, une fissuration des chaînes de phosphate se produirait principalement au niveau de l'oxygène non-liant ( $-\text{P}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{X}+}$ ), fournissant un environnement riche en oxygène. Après oxydation, une plus haute pression partielle  $\text{P}_{\text{O}_2}$  se retrouverait à l'interface interne des échantillons de fer phosphaté et donc une plus grande quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  que de  $\text{Fe}^{3+}$  devrait être oxydé, donnant un plus grand rapport de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$  que dans le fer pur. Néanmoins, cette explication suppose encore l'évolution de la couche de phosphate, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse de départ.

Les 2 problèmes soulevés peuvent être expliqués si on envisage un effet catalytique du phosphate de fer, lors de l'oxydation. Dans ce cas, l'allure du diagramme de phase n'est pas modifiée. Seules les valeurs des seuils de pression partielle critique sont modifiées. Mais, les expériences ont montré que l'épaisseur de phosphate avait une influence sur l'évolution de la proportion des phases dans la couche d'oxyde. Or ce phénomène ne semble pas pouvoir être expliqué par la présence ou l'absence d'une réaction chimique, catalytique ou non.

L'hypothèse (thermochimique) précédente repose sur une modification de la demi – réaction d'interface interne. Au contraire, la deuxième hypothèse (cinétique) est équivalente à une modification des conditions sur les flux diffusionnels. La cinétique d'oxydation est alors

modifiée en prenant en compte la présence de la couche de phosphate, qui contrôle indirectement la croissance de la magnétite. Cela se traduit alors par une dépendance explicite de la cinétique en fonction des paramètres de la couche. On peut alors envisager de considérer le film de phosphate comme une barrière de diffusion.

Pour cela, on utilise l'analyse cinétique développée au chapitre II (§ II.4.2) concernant l'influence d'un revêtement sur l'oxydation. Dans le cas du stade I, la magnétite et l'hématite sont supposées se former suivant deux séquences réactionnelles en parallèle, comme dans le cas du fer non traité (en dessous de 550°C). La formation de chacun de ces deux oxydes est alors indépendante de celle de l'autre oxyde, car le type de défauts dans chaque phase est différent. Dans l'hypothèse de la barrière de diffusion, le type de défauts qui assure la croissance des oxydes n'est pas modifié par la présence de la couche phosphatée. En revanche, le transport des défauts métalliques est limité par la diffusion dans la couche de phosphate. La formation de magnétite est donc contrôlée par la présence de phosphate qui « filtre » les cations métalliques, si le coefficient de diffusion du fer dans le phosphate est plus faible que dans la magnétite, mais non nul (au moins pour permettre la formation d'hématite). L'épaisseur de la couche d'oxyde est donnée alors par :

$$\text{Equation III.6} \quad z = z_M + z_H = \left( \frac{K}{e} \sqrt{t} + \sqrt{k_{CPH}} \right) \times \sqrt{t}.$$

On aura une cinétique d'oxydation parabolique dans le stade I, si on néglige l'épaisseur de magnétite formée ( $z \approx z_H = \sqrt{k_{CPH}} \times \sqrt{t}$ ). Dans ce cas, l'épaisseur de  $Fe_3O_4$  doit donc être faible comparée à celle de  $Fe_2O_3$ . C'est effectivement le cas expérimentalement. Notamment, la proportion d'hématite dans la couche totale d'oxyde est donc :

$$\text{Equation III.7} \quad \frac{z_H}{z_M + z_H} = \frac{\sqrt{k_{CPH}}}{\frac{K}{e} \sqrt{t} + \sqrt{k_{CPH}}} = \frac{1}{1 + \frac{K\sqrt{t}}{e\sqrt{k_{CPH}}}} \equiv \frac{1}{1 + B\sqrt{t}}$$

Les hypothèses pour aboutir à ces résultats sont les suivantes :

- $\sqrt{k_{CPM}} \gg \frac{K}{e} \sqrt{t}$  : les défauts métalliques diffusent plus difficilement dans la couche de phosphate que dans la couche de magnétite ;
- $\sqrt{k_{CPH}} \gg \frac{K}{e} \sqrt{t}$  : la couche de magnétite est peu épaisse.

Ces hypothèses semblent cohérentes ; ces deux inégalités supposent cependant qu'il existe un temps où ces conditions ne seront plus vérifiées. Dans ce cas, l'Equation III.7 prévoit qu'au bout d'un temps infini, la proportion d'hématite est nulle. Ceci pourrait être une explication naturelle à la transition stade I – stade II.

L'hypothèse cinétique de barrière de diffusion montre également une dépendance évidente de la proportion de phase avec l'épaisseur de phosphate. L'Equation III.7 peut en effet s'écrire :  $\frac{z_H}{z_M + z_H} \equiv \frac{1}{1 + F/e}$  où F est une grandeur indépendante de l'épaisseur de la couche de phosphate. Plus le temps d'immersion est long, et plus l'épaisseur de phosphate de fer précipité est importante. Cela signifie, d'après la relation précédente, que la proportion d'hématite est alors d'autant plus élevée. Inversement, si l'épaisseur de phosphate est nulle, la proportion d'hématite doit être nulle. C'est le cas limite correspondant aux échantillons de fer non traités : expérimentalement au bout de 3 heures d'oxydation, le pourcentage d'hématite devient inférieur à 10 % et tend à diminuer (figure III.9 (c)).

L'influence de la température sur le modèle est beaucoup moins évidente à prévoir. En effet, K et  $\sqrt{k_{CPH}}$  peuvent dépendre de la température. Mais K suit une loi à priori inconnue. Si on suppose que K varie peu avec T, l'Equation III.7 peut s'écrire :  $\frac{z_H}{z_M + z_H} \equiv \frac{1}{1 + G/\sqrt{k_{CPH}(T)}}$  où G est une grandeur indépendante de T. Or  $\sqrt{k_{CPH}(T)}$  est une fonction croissante de T (loi d'Arrhénius [KOF88], [AMA01]). La proportion d'hématite (respectivement de magnétite) est donc d'autant plus élevée (faible) que la température est importante. Ces prédictions semblent corroborées par l'expérience. Finalement, au cours du stade I, le phosphate, en tant que barrière de diffusion, est susceptible d'inhiber la formation de la magnétite. L'hématite se forme majoritairement, à contrario de ce qui se passe sur les échantillons de fer non traité.

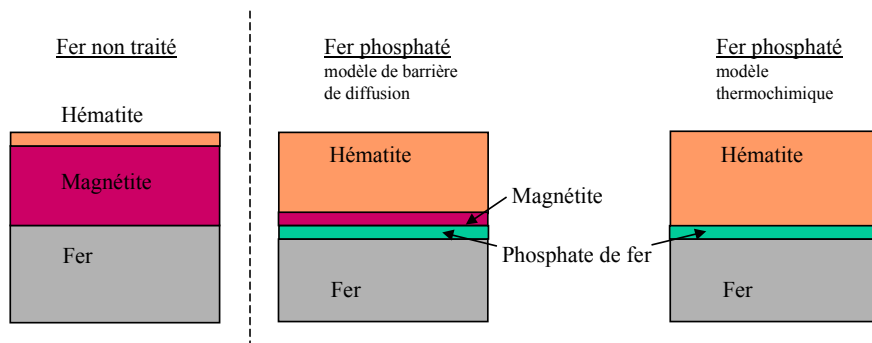


Figure III.11 : Influence du phosphate sur les phases présentes dans la couche d'oxyde.

Représentation schématique des différents mécanismes possibles aux temps courts.

### III.7.7. Accident cinétique

#### III.7.7.a. Transition stade I – stade II

La deuxième étape de cette analyse consiste à expliquer la transition entre le stade I et le stade II. La cinétique transformée pour le fer phosphaté est donnée sur la Figure III.12. On observe une transition continue entre les deux stades caractérisés par des constantes cinétiques distinctes, aux alentours de 7 heures d'oxydation. Ces résultats ont été mis en évidence par S. Rebeyrat sur des échantillons massifs, à 400°C.

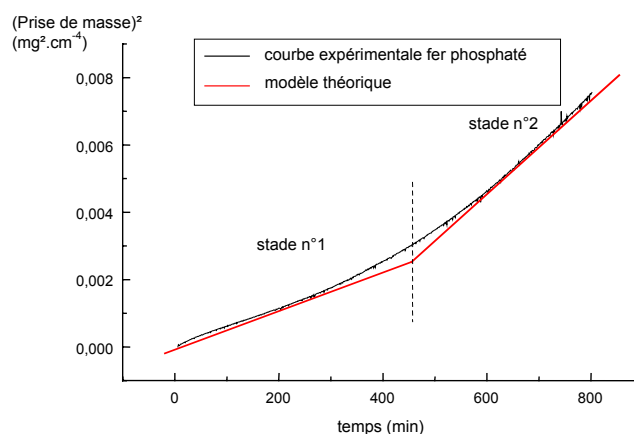


Figure III.12 : Courbe cinétique transformée de l'oxydation du fer phosphaté, à 400°C, dans un air artificiel, pendant 15 heures

S. Rebeyrat a suggéré que cette transition puisse être attribuée à des phénomènes de décohésion (cloquages, écaillages...) de la couche d'oxyde lorsque le seuil de plasticité est atteint. Le fer serait alors remis à nu localement et s'oxyderait de façon habituelle donnant naissance à une couche majoritairement composée de magnétite, recouvrant ensuite la première. C'est le stade II. De nombreux alliages présentent des accidents cinétiques (« breakaway ») [SAR00], [KOF88]. L'origine de ces accidents cinétiques est alors purement mécanique ; elle est reliée à des phénomènes de décohésion (fissuration de l'oxyde, rupture interfaciale et perte d'adhésion, cloquage par flambement, délamination). Ce type de phénomène pourrait contrôler l'oxydation du fer phosphaté.

Nous avons cherché à mieux comprendre cette transition. Pour ce faire, des mesures complémentaires ont été effectuées, avec plusieurs objectifs. Tout d'abord, suivre l'évolution du phosphate (par AED et Auger). Ensuite, nous avons abordé la transition d'un point de vue morphologique et microstructurale (par MEB et Auger). Enfin, nous avons étudié cette transition cinétique in-situ en terme d'évolution des proportions de phases présentes, à

nouveau au moyen du Rayonnement Synchrotron. Jusqu'à présent, l'observation de la transition sur les diffractogrammes était obtenue après retour à la température ambiante. Nous évoquerons plusieurs mécanismes, différents de l'explication mécanique, susceptibles d'expliquer la transition cinétique, en particulier : l'hypothèse d'évolution du phosphate et l'hypothèse cinétique.

### III.7.7.b. Evolution de la couche de phosphate avec le temps

L'analyse des constantes cinétiques (tableau III.5) montre que lors du stade II, le  $k_{CP}$  a évolué par rapport à celui du stade I. On peut penser que cette évolution est due à une modification de la couche de phosphate de fer au cours du temps. Celle-ci se « dégraderait » alors chimiquement, laissant la magnétite croître ensuite sur le métal à nouveau vierge. Deux approches ont été mises en œuvre pour vérifier cette hypothèse. D'une part, un suivi en température sous gaz inerte par AED pour apprécier le comportement de la couche de phosphate avec la température. D'autre part, une analyse par spectroscopie Auger des couches d'oxydes, pour connaître le comportement de cette couche de phosphate au cours de l'oxydation (influence de  $O_2$ ).

Les courbes présentées sur la Figure III.13 ont été obtenues par l'Analyse Enthalpique Différentielle d'échantillons de fer phosphatés, mais non oxydés. Les caractéristiques de l'expérience sont les suivantes : masse de l'échantillon = 21,86 mg ; vitesse de chauffage =  $10^\circ C/min$ . Les résultats montrent une réaction largement endothermique du système caractérisée par une première « bosse » très aplatie au alentours de  $100^\circ C$ , suivie d'un pic relativement étroit centré autour de  $234^\circ C$ . Une deuxième cycle (non représenté ici) a montré que la courbe ne présente plus ces pics.

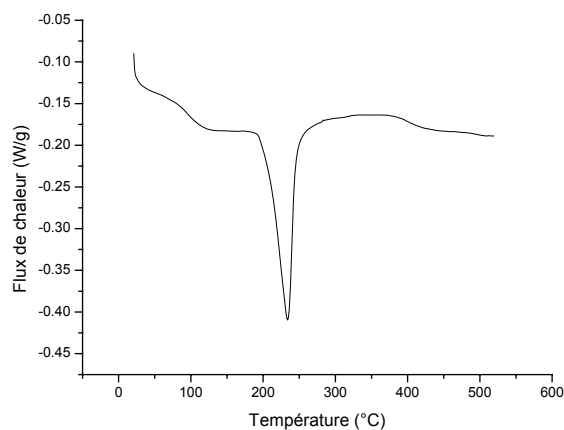


Figure III.13 : Analyse Enthalpique Différentielle du fer phosphaté (ép. =  $0,4\mu m$ )



Les travaux de Frost et al. [FRO02] et de Scaccia et al. [SCA03] ont montré qu'un phosphate de fer (la vivianite) présentait, lors de l'analyse par AED et par différentes analyses thermiques, des pics similaires à ceux observés sur la Figure III.13. Ils expliquent ce phénomène simplement par la déshydratation du phosphate de fer au cours de la montée en température. Notamment, ils ont établi par analyse thermique que cette déshydratation pouvait se dérouler en plusieurs étapes (jusqu'à 5) qui se traduisent sur l'AED par une courbe analogue à celle que nous avons obtenue. Une fois la déshydratation effectuée, la couche de phosphate de fer reste stable, conformément à l'observation faite lors du deuxième cycle en température. En conclusion, on peut dire que hormis la déshydratation (lors de la montée en température), la couche de phosphate ne semble pas évoluer spontanément et reste stable.

Pour confirmer ces résultats et obtenir des informations complémentaires sur la structure en profondeur des couches d'oxydes, nous avons effectué des profils de concentration par microanalyse Auger sur coupes transversales.

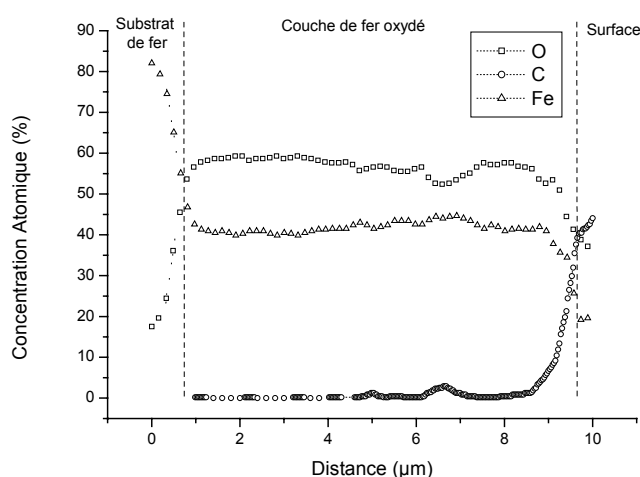


Figure III.14 : Spectroscopie Auger d'un fer non traité au bout de 6 jours d'oxydation

La Figure III.14 montre un profil AES à travers la couche d'oxyde obtenue sur du fer non traité, après 140 heures d'oxydation à 400°C. La distribution de la concentration atomique à travers la couche d'oxyde des trois éléments (le fer, l'oxygène et le carbone) est présentée. Trois zones peuvent être définies à partir de cette analyse :

- (1) la matrice du substrat de fer visible sur le côté gauche de la figure ;
- (2) une couche intermédiaire qui est constituée de fer et oxygène. L'épaisseur de la couche est environ de 8 µm. Elle correspond très certainement à un oxyde de fer ou à un mélange d'oxydes de fer ;

(3) la surface de l'échantillon qui se manifeste par la concentration croissante de carbone, du côté droit de la figure.

L'épaisseur de la couche de l'oxyde peut être comparée à la valeur déduite de l'analyse cinétique de la prise de masse en utilisant la relation III.3. Cela mène à une épaisseur totale d'oxyde comprise entre 8,3 et 9,1  $\mu\text{m}$  après 140 heures d'oxydation à 400 °C, en très bon accord avec les profils AES.

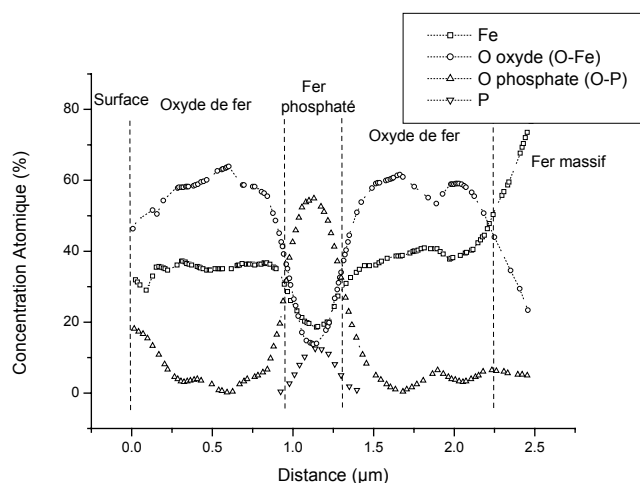


Figure III.15 : Spectroscopie Auger d'un fer phosphaté au bout de 6 jours d'oxydation

La Figure III.15 montre un profil AES à travers la couche d'oxyde obtenue sur le fer phosphaté, après 140 heures d'oxydation à 400 °C. La distribution de la concentration atomique à travers la couche d'oxyde des trois éléments (le fer, l'oxygène et le phosphore) est présentée, en fonction de la distance à travers la couche de l'oxyde. La matrice du substrat de fer est visible du côté droit de la figure.

Deux types de liaison oxygène différentes sont présentes (O – Fe) et (O – P). Ceci corrobore les observations de S. Rebeyrat qui a établi par XPS que les signaux de l'oxygène sont différents dans la couche de phosphate et dans les oxydes de fer métalliques [REB02].

Dans la couche d'oxyde, trois régions peuvent être distinguées : (i) une première zone, d'une épaisseur de 0,8  $\mu\text{m}$  constituée par un oxyde de fer, sur le côté gauche de la figure, (ii) une interrégion riche en phosphore, d'une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$  et (iii) une troisième zone qui ressemble à la première, d'une épaisseur de 0,8  $\mu\text{m}$ , constituée par un oxyde de fer, du côté droit de la figure, à côté de la matrice du fer. Les régions (i) et (iii) contiennent toutes deux du fer et de l'oxygène (O – Fe) avec un rapport oxygène/fer d'approximativement 1,6. La région (ii) est principalement constituée d'oxygène (O – P), de fer et de phosphore. Le rapport

oxygène/fer est plus grand dans cette région (approximativement 2,5), qui pourrait correspondre au film de phosphate de fer.

L'épaisseur totale de la couche d'oxyde peut être estimée à partir des profils AES, soit 1,6  $\mu\text{m}$  (régions (i) et (iii)). Elle est comparable à la valeur déduite de la mesure de prise de masse, comprise entre 1,6 et 1,75  $\mu\text{m}$  en très bon accord avec la valeur précédente.

Ces résultats permettent plus difficilement une analyse du processus de croissance de l'oxyde. Comme la couche de phosphate est observée entre deux couches d'oxydes de fer, celles-ci pourraient correspondre à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entourant le film du phosphate. Mais la distinction entre ces deux phases est ici peu évidente, car les rapports oxygène/fer sont très semblables. Cette expérience permet surtout de confirmer qu'en fin de stade II (après 140 heures d'oxydation), la couche de phosphate ne semble pas avoir évolué. Elle reste donc stable également tout au long du processus d'oxydation.

Les expériences d'AED ainsi que les analyses Auger sur coupes transverses ont permis d'infirmer l'hypothèse de départ, à savoir une éventuelle évolution du film de phosphate. Désormais, nous considérerons donc que la couche de phosphate conserve son intégrité structurale au cours de l'oxydation, quelle que soit la durée d'oxydation.

#### III.7.7.c. Observations morphologiques et microstructurales

Sur les photographies III.1 à III.3 est présentée l'évolution de la morphologie des couches d'oxydes, apparaissant sur les échantillons de fer phosphaté. Celles correspondant au fer non traité ne présentent aucune caractéristique significative [REB02]. Sur la planche III.1, on observe le développement de cloques sur la surface. Ces clichés ont été pris sur des échantillons oxydés 5 heures, à 400°C. Ces cloques ont été observées sur la plus grande partie de la surface des spécimens (généralement en dehors des bords où les conditions mécaniques sont différentes) et sur tous les échantillons phosphatés ayant subi une oxydation entre 375°C et 450°C. Il s'agit donc d'un mécanisme caractéristique du comportement des échantillons phosphatés soumis à une oxydation dans les conditions typiques du stade I. On peut donc conclure que la fin du stade I est associé à une instabilité de la couche d'oxyde en cours de formation [REB02].

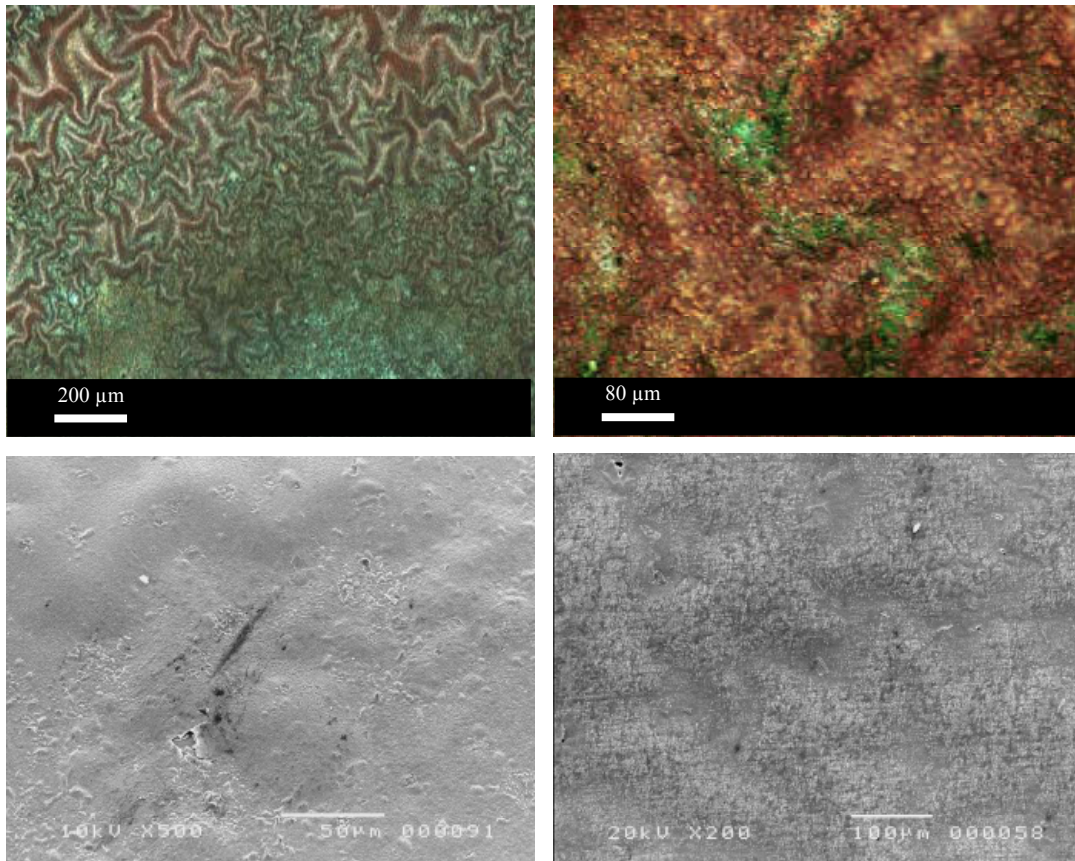


Planche III.1 : Formation de cloques pendant le stade I (5 heures à 400°C)

La planche III.2 représente la surface des échantillons phosphatés et oxydés pendant 15 heures (clichés (c), (d) et (e)). Les clichés III.2 (a) et (b) correspondent à un temps d'oxydation plus court : 12 heures. Sur la photographie (b), on distingue nettement la présence d'un germe en cours de formation. Une vue d'ensemble plus générale (cliché (a)) montre que ce phénomène de croissance est caractéristique, et localisé dans les vallées des zones cloquées. Dans chaque fond de vallée, se trouve un germe similaire à celui III.2 (b).

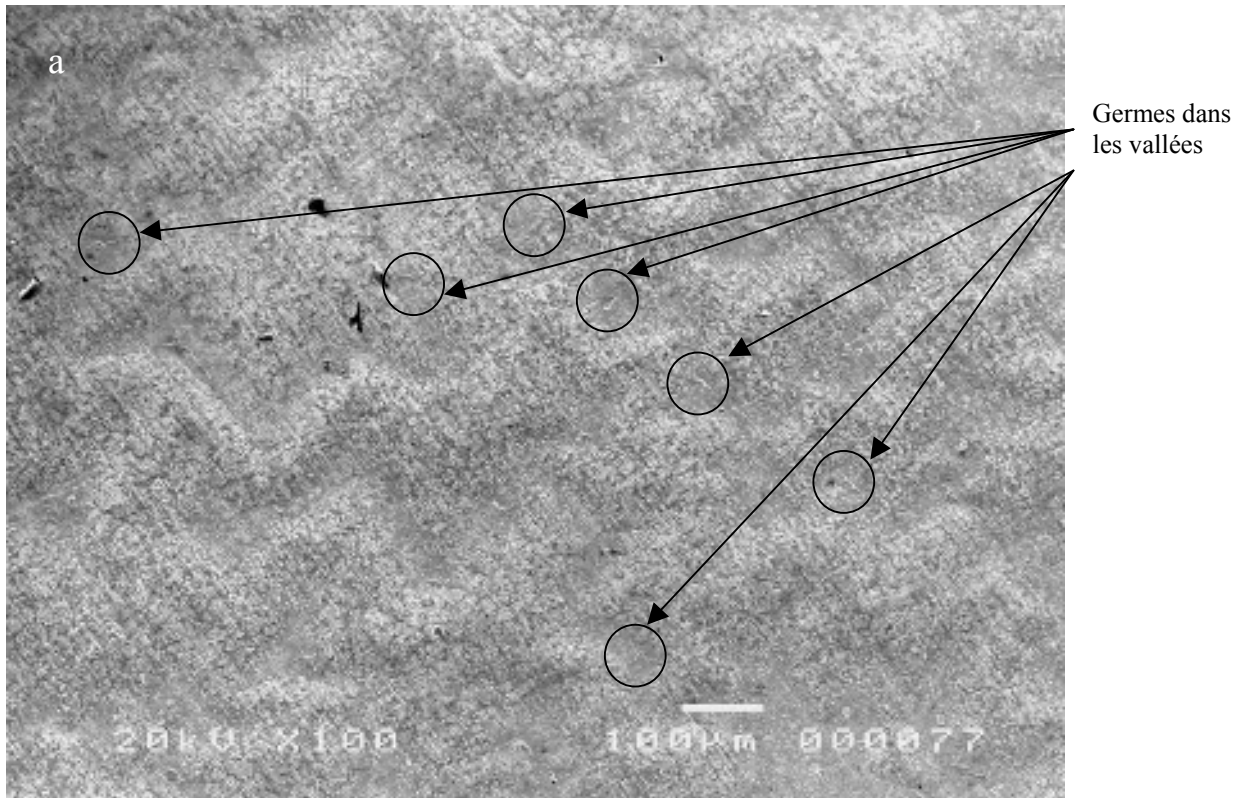


Planche III.2 (a) : Croissance de germes dans les vallées des cloques pendant la transition

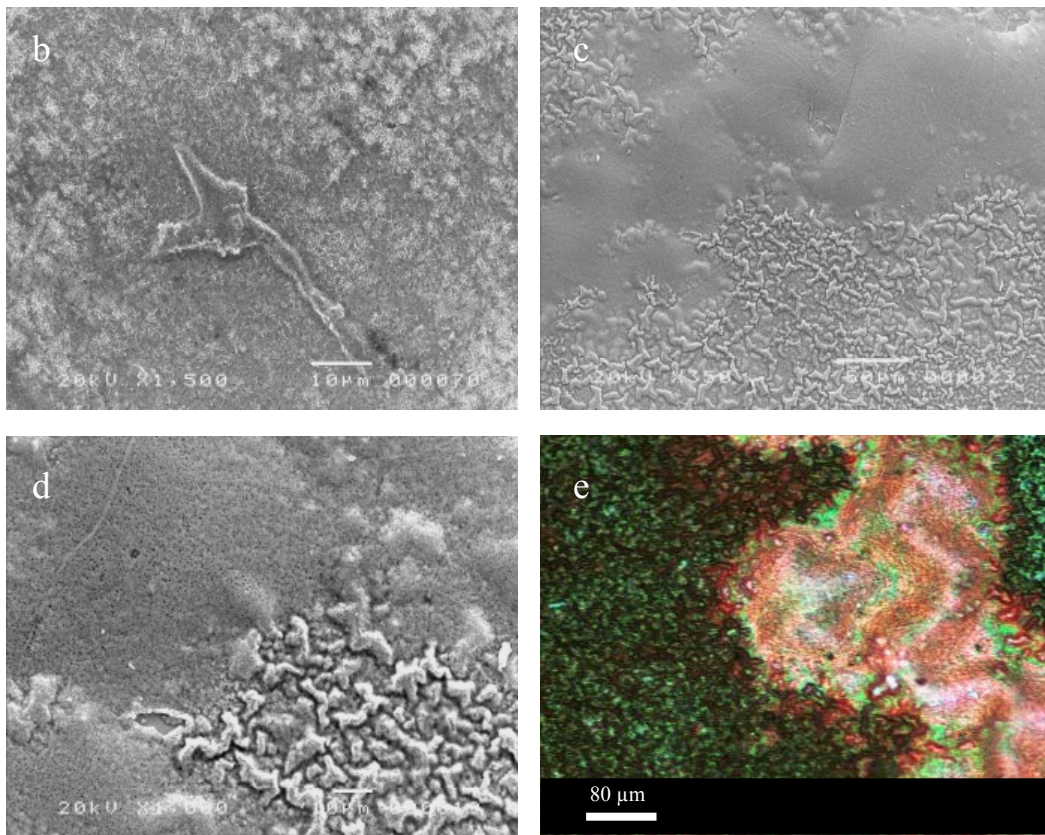


Planche III.2 (suite) : Croissance de germes dans les vallées des cloques pendant la transition

Les photographies de la planche suivante (Planche III.3) montrent que ces structures tendent à recouvrir progressivement la première couche cloquée. Il y a donc un changement de microstructure de la couche en cours de formation. Il semble naturel d'attribuer cette modification de la microstructure de la couche, au changement du mécanisme d'oxydation, qui se traduit par le passage du stade I au stade II, le stade II correspondant à la formation d'une couche constituée exclusivement par la croissance de ces germes qui ont totalement recouvert la surface.

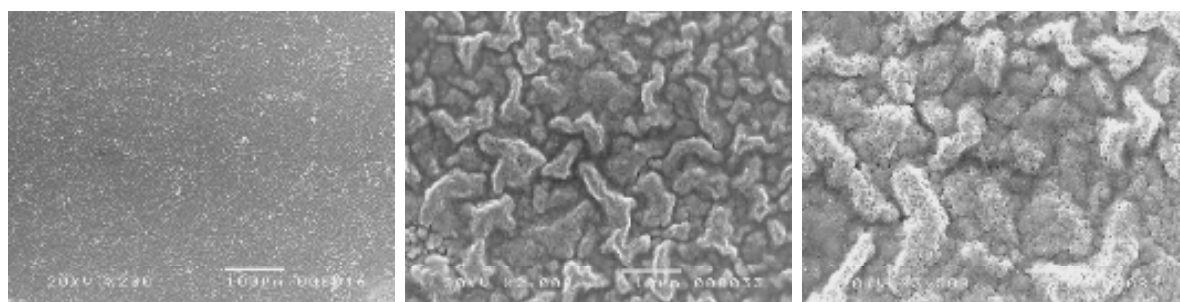


Planche III.3 : Recouvrement total des cloques par les germes  
(qui croissent continûment) pendant le stade II

#### III.7.7.d. Evolution des pourcentages de phases au cours de l'oxydation

L'analyse des pourcentages des différents oxydes présents dans la couche a été menée par DRX, de façon analogue à celle présentée au paragraphe III.7.5. Celle-ci inclut le traitement des intensités aux temps longs, ce qui nous permet d'appréhender l'influence de la transition. Les courbes sont présentées sur la Figure III.16. La courbe III.16 (a) montre que dans un échantillon de fer non traité, oxydé à 400°C, la proportion de magnétite dans la couche est largement majoritaire. Elle augmente aux temps courts, puis se stabilise à une valeur quasi constante ( $\approx 87\%$ ). Ceci est en accord avec les pourcentages donnés par la littérature [SAR00], [KOF88].

Les résultats obtenus sur les échantillons de fer phosphaté, oxydés à 400°C, sont présentés sur la Figure III.16 (b) ; leur comportement est très différent. Au début de l'oxydation (stade I), le système présente une inversion des phases majoritaires. Mais la transition cinétique influe également sur l'évolution de la proportion des phases. L'apparition du stade II est donc discernable (au bout de 700 min) et se traduit par une forte diminution de la phase encore majoritaire (hématite), au profit de la magnétite.

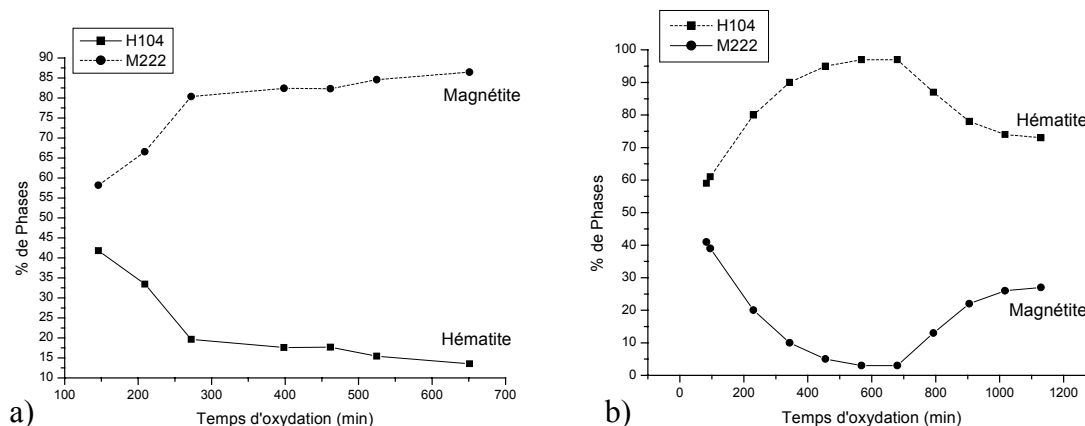


Figure III.16 : % de phases pour les deux types d'échantillons (a) : fer non traité ; (b) : fer phosphaté  
(T = 400°C ; atm. naturelle ; ép. phosphate = 0,4 μm)

Les courbes de la Figure III.16 (b) permettent d'identifier clairement l'instant de la transition ( $t_c \approx 680 \text{ min} = 11 \text{ h}$ ), confirmant les valeurs obtenues par ATG (§ III.7.2). L'apparition de cette transition est sensible à la température. Ainsi, le pourcentage de magnétite à 450°C (Figure III.10) semble avoir « basculé » plus rapidement dans le stade II. Ceci montre que l'instant de la transition cinétique est d'autant plus rapide que la température est élevée.

### III.7.7.e. Analyse de la transition cinétique

L'explication de la transition cinétique décrite précédemment ne peut provenir d'une modification chimique du revêtement de phosphate, lequel a été démontré stable (cf. III.7.7.b).

La seconde hypothèse est d'origine cinétique. Elle a déjà été évoquée au paragraphe III.7.6. On peut supposer qu'outre l'effet d'inversion des proportions de phases (« effet phosphate »), le phosphate induise naturellement la transition cinétique. Ceci signifie que l'équation pilotant la cinétique de la couche d'oxyde doit spontanément évoluer dans le temps en passant du stade I au stade II. Or nous avons montré que l'hypothèse d'une barrière de diffusion créait naturellement ce contexte. Cependant, la cinétique évoluerait d'un régime parabolique (contrôlé par la diffusion dans l'hématite), vers une cinétique linéaire associée au processus limitant de formation de la magnétite (mécanisme de diffusion dans la couche de phosphate de fer). Or la cinétique d'oxydation du stade II est également parabolique, ce qui infirme cette nouvelle hypothèse.

Il semble donc que seule l'hypothèse mécanique soit compatible avec l'ensemble des observations. Nous avons déjà évoqué ce point au paragraphe III.7.7.a à partir des travaux de S. Rebeyrat. De façon générale, une telle hypothèse n'est possible que si la couche d'oxyde présente subit une première décohésion, redonnant au gaz oxydant la possibilité d'accéder au métal vierge. Le processus peut ainsi continuer [SAR00], [KOF88]. Deux cas de figure peuvent se produire. Soit le métal est identique à ce qu'il était au début de l'oxydation. On parle de type 1. Le processus se reproduit périodiquement à l'identique et on observe une loi cinétique constituée d'une succession d'arcs paraboliques similaires, associée à la formation de strates de compositions et microstructures quasi identiques. Ce n'est pas notre cas, car les deux stades I et II ne possèdent pas les mêmes constantes paraboliques. Soit le métal n'a plus les propriétés qu'il avait au début de l'oxydation (modification structurale, saturation en oxygène...). C'est ce qui se passe la plupart du temps et on parle de type 2. Ce cas est beaucoup plus complexe ; la transition ne se produit alors qu'une seule fois, ce qui semble être le cas de notre système.

Cette description semble correspondre à l'ensemble des comportements observés sur le fer phosphaté. On peut donc supposer que ce modèle explique correctement le phénomène de l'accident cinétique et vérifier que l'ensemble des observations va dans ce sens.

Des phénomènes de décohésions (flambement) se produisent dans la couche d'oxyde (cf. Planche III.1). A la suite de ces processus mécaniques, en supposant que le phosphate et l'oxyde sont le siège de microfissurations, le métal est comme remis à nu. Ces microfissures prendraient naissance là où l'état de contrainte est maximum, c.-à-d. dans les vallées des cloques, permettant à l'oxygène d'être à nouveau au contact du substrat de fer. Autrement dit, le système « substrat fer + revêtement de phosphate + oxyde déjà présent » subit en quelque sorte une « transformation structurale » et se comporte alors comme du fer vierge, sous l'effet des contraintes mécaniques. En conséquence, le métal s'oxyde en formant majoritairement de la magnétite.

La poursuite des phénomènes d'oxydation, facilitée par ces microfissuration, est alors localisée là où le fer est disponible, c.-à-d. au niveau des vallées des cloques, conformément aux clichés de la Planche III.2. Au cours du stade II, ce nouvel oxyde (magnétite) recouvre totalement la surface de l'échantillon.

Ce processus est compatible également avec l'analyse des proportions des différentes phases d'oxyde. Pour les échantillons phosphatés oxydés à 400°C, la transition cinétique se traduit par une inversion de la proportion des phases. Or, lorsque le métal est remis à nu, le



phosphate cesse d'être actif et l'oxyde devient alors peu à peu, comme dans le cas des échantillons non traités, constitué majoritairement de magnétite.

L'analyse Auger a montré que le phosphate se trouvait entre deux couches d'oxyde, ces couches étant difficilement identifiables. Etant donnée la morphologie des échantillons, cloques d'oxyde d'hématite recouvertes de magnétite, on peut supposer que les profils AES ont été effectués transversalement comme cela est montré sur le schéma III.17. On retrouve alors, du côté du métal, de la magnétite qui doit venir combler les creux situés sous les cloques. Puis on observe la couche de phosphate, restée adhérente à la couche d'oxyde constituée d'hématite et de magnétite. La distinction entre les deux oxydes n'est alors pas visible en AES. Cette disposition des couches est cohérente avec l'ensemble des autres résultats. La chronologie de la transition est résumée sur la Figure III.17 :

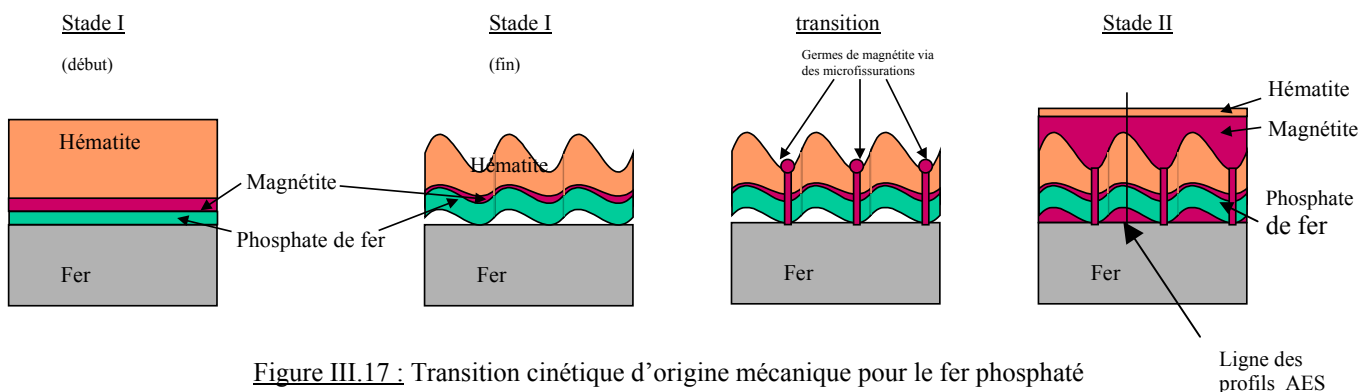


Figure III.17 : Transition cinétique d'origine mécanique pour le fer phosphaté

## Chapitre IV. Détermination expérimentale des contraintes par Diffraction des Rayons X

### IV.1. Introduction

La Diffraction des Rayons X (DRX) est un effet interférentiel entre les ondes diffusées par les atomes du cristal. Ainsi l'éclairement d'un matériau avec une onde électromagnétique nanométrique engendre un diffractogramme : un ensemble de pics de diffraction dont les positions angulaires discrètes sont données par la relation de Bragg :

$$\text{Equation IV.1} \quad \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

$\lambda$  est la longueur d'onde ;  $\theta$  est la position angulaire du signal reçu et  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire de la famille de plans caractérisée par les indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ . Cette équation constitue la base d'un grand nombre d'applications possibles de la diffraction des rayons X. Ce phénomène est très largement utilisé pour la caractérisation des solides cristallins (détermination des phases et leur proportion). La théorie de la diffraction des cristaux, qui a historiquement donné naissance à la cristallographie a été largement étudiée et on pourra consulter les ouvrages de référence [GUI64], [PRO99], [KRA01]. Comme nous allons le voir, la technique de diffraction des rayons X permet également la détermination des contraintes dans les matériaux cristallins.

### IV.2. Principe de la détermination des contraintes

#### IV.2.1. Méthode des $\sin^2\psi$

Cette technique est basée sur la mesure des déformations élastiques aux travers de la variation de la distance interréticulaire [NOY92], [HAU97], [KRA01], [CAS81], [COR98], [VIL02]. La jauge de déformation est donc microscopique et on cherche à déterminer la distance  $d_{hkl}$  du matériau contraint par rapport à cette même distance pour le matériau libre de contrainte  $d_{hkl}^0$ . En effet, la contrainte modifie la distance interréticulaire, comme cela est représenté schématiquement sur la figure IV.1. Une mesure de la déformation est donc possible, mais celle-ci dépend de l'orientation des grains à l'intérieur du polycristal. Ceux-ci doivent se trouver en position de Bragg pour que la mesure soit possible.

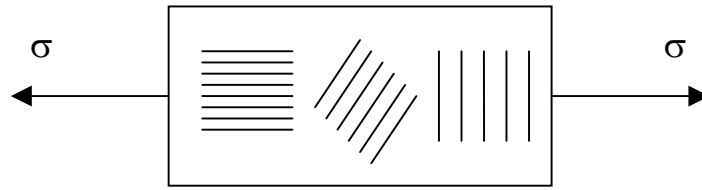


Figure IV.1 : Influence d'une contrainte sur l'évolution de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  en fonction de l'orientation des grains

Tout d'abord, on doit définir deux nouveaux repères qui interviendront par la suite. Le premier, noté ( $C \equiv R_C$ ), est un repère propre associé à un grain monocristallin. Le second, noté ( $M \equiv R_0$ ), inclut la direction de mesure et dépend des angles  $\varphi$  et  $\psi$ , définis par rapport au repère de l'échantillon, noté ( $S$ ). Ces repères sont partiellement représentés sur la figure IV.2.

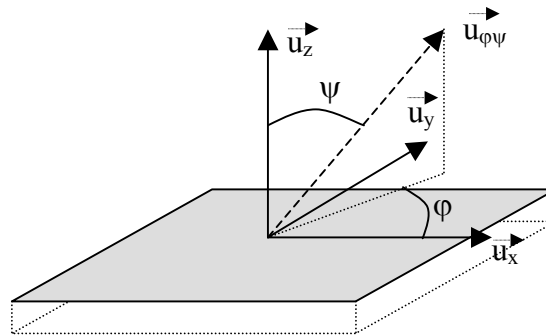


Figure IV.2 : Définition des repères

On a besoin également de la projection du tenseur des déformations sur l'axe  $\vec{u}_{\varphi\psi}$  de mesure (ou allongement unitaire dans cette direction) :

Equation IV.2 
$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \vec{u}_{\varphi\psi} \cdot (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{u}_{\varphi\psi}) = (\varepsilon_{11} \cos^2 \varphi + \varepsilon_{22} \sin^2 \varphi + \varepsilon_{12} \sin 2\varphi - \varepsilon_{33}) \sin^2 \psi + (\varepsilon_{13} \cos \varphi + \varepsilon_{23} \sin \varphi) \sin 2\psi + \varepsilon_{33}$$

Car 
$$\vec{u}_{\varphi\psi} = \sin \psi \cos \varphi \vec{u}_x + \sin \psi \sin \varphi \vec{u}_y + \cos \psi \vec{u}_z$$

Cette équation est celle de l'ellipsoïde des déformations. La détermination du tenseur complet des déformations est donc possible en choisissant de façon adéquate 6 couples d'angles ( $\varphi, \psi$ ).

#### IV.2.2. Déformation conventionnelle

Il est ensuite nécessaire de relier cette déformation élastique à la grandeur réellement mesurée qui est la position  $2\theta$  d'un pic sur un diffractogramme. Pour cela, on différencie la

relation de Bragg.  $\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl 0}} = -\frac{\cotan\theta_0}{2} \times \Delta(2\theta) \approx \varepsilon_{\varphi\psi}$  ;  $2\theta_0$  est la position d'un pic de diffraction

correspondant au matériau libre de déformation, pour la famille de plan (hkl) de normale  $\bar{u}_{\varphi\psi}$ . Cette relation a été largement utilisée pour obtenir différentes méthodes de mesures des contraintes [HAU97], [NOY92]. Cependant, cette relation nécessite la connaissance des paramètres de mailles du cristal sans déformation. Son obtention est souvent délicate voire pratiquement impossible. De plus, on suppose alors que la déformation est infinitésimale. Ce qui n'est pas forcément le cas des films minces sur substrat [CAS81]. Il faut alors considérer la déformation dite « rationnelle ».

#### IV.2.3. Déformation rationnelle

La déformation du matériau est nécessairement finie et il faut donc intégrer sur toutes les déformations infinitésimales pour obtenir la déformation résultante totale. Ce qui donne en définitive :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right)$$

et en utilisant l'Equation IV.2 :

$$\ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = (\varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi + \varepsilon_{12}\sin 2\varphi - \varepsilon_{33})\sin^2\psi + (\varepsilon_{13}\cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \varepsilon_{33}$$

C'est la loi des «  $\sin^2\psi$  » en déformations rationnelles. Cette déformation élastique peut être convertie en contrainte. Pour simplifier la démarche, on considère un matériau élastique linéaire, homogène et isotrope. On obtient, en utilisant la loi de Hooke généralisée rappelée dans l'annexe A :

$$\begin{aligned} \text{Equation IV.3} \quad \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) &= \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi - \sigma_{33})\sin^2\psi \\ &+ \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{13}\cos\varphi + \sigma_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \frac{1}{E}(\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})) \end{aligned}$$

Les coefficients mécaniques E et  $\nu$  sont macroscopiques et peuvent être obtenus soit par transition d'échelle, soit expérimentalement. On doit également tenir compte du fait que seule une portion des grains irradiés se trouve en position de Bragg et contribue à la déformation mesurée [CAS81]. Ces aspects sont présentés dans l'annexe C. On remplace alors les coefficients élastiques mécaniques par les constantes élastiques radiocristallographiques (C.E.R.). Ceci revient à faire la substitution :

$$-\frac{\nu}{E} \longrightarrow S_{12}^{-1}(\text{hkl}) \equiv S_1(\text{hkl})$$

$$\frac{1+\nu}{E} \longrightarrow \frac{1}{2} S_{44}^{-1}(\text{hkl}) \equiv \frac{1}{2} S_2(\text{hkl})$$

Ce qui conduit à l'équation finale :

Equation IV.4

$$\ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = \frac{S_2(\text{hkl})}{2} (\sigma_{11} \cos^2\varphi + \sigma_{22} \sin^2\varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi - \sigma_{33}) \sin^2\psi$$

$$+ \frac{S_2(\text{hkl})}{2} (\sigma_{13} \cos\varphi + \sigma_{23} \sin\varphi) \sin 2\psi + S_1(\text{hkl}) \times (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \left(\frac{S_2(\text{hkl})}{2} + S_1(\text{hkl})\right) \times \sigma_{33}$$

Les coefficients élastiques radiocristallographiques sont obtenus par la méthode de Neerfeld-Hill [VAN99]. Celle-ci consiste à faire la moyenne des C.E.R. obtenus par les transitions de Reuss [REU29] et de Voigt [VOI10]. L'annexe C donne le principe détaillé de ces deux méthodes. Celles-ci constituent des bornes supérieure et inférieure pour les coefficients radiocristallographiques recherchés. L'ensemble des coefficients nécessaires à l'étude des différents matériaux employés dans ce travail a été calculé et est regroupé dans l'annexe D.

A partir de la relation IV.4 précédente, il est désormais possible de déterminer les différentes composantes du tenseur des contraintes.

#### IV.2.4. Cisaillements

Expérimentalement, il est possible de déterminer la quasi totalité du tenseur des contraintes en faisant usage d'une approximation peu contraignante :  $\sigma_{33} \approx 0$ . Sa justification est généralement reliée au fait que l'on étudie des couches minces et que la mesure par diffraction est superficielle. On obtient à partir de l'Equation IV.4 :

$$\ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = \frac{S_2(\text{hkl})}{2} (\sigma_{11} \cos^2\varphi + \sigma_{22} \sin^2\varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi) \sin^2\psi$$

$$+ \frac{S_2(\text{hkl})}{2} (\sigma_{13} \cos\varphi + \sigma_{23} \sin\varphi) \sin 2\psi + S_1(\text{hkl}) \times (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

Le tenseur des contraintes est ainsi du type :  $\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & 0 \end{pmatrix}$

Il existe 2 façons de traiter un tel problème :

- L'ellipsoïde (/ variable  $\psi$ ) dégénère dans le plan en une ellipse. La première méthode consiste à régresser par une ellipse les données et à identifier avec les coefficients obtenus.
- La deuxième méthode proposée par Dölle dans le cadre de la mesure des contraintes consiste à séparer l'équation elliptique en deux équations de droite [CAS81], [HAU97].

Dans les 2 cas, il faut répéter l'opération un nombre minimum de fois (3) pour obtenir la totalité des composantes du tenseur des contraintes. Il suffit de se donner 3 angles  $\varphi$  judicieusement choisis ( $\varphi = 0, 45$  et  $90^\circ$ ).

L'hypothèse d'isotropie dans le plan du tenseur des contraintes entraîne une invariance par rotation suivant  $\varphi$ , autour de l'axe  $\bar{u}_z$ , des composantes de ce tenseur. Cela implique entre autre que  $\sigma_{13} = \sigma_{23}$ . Or l'hypothèse supplémentaire d'un état de contraintes planes entraîne la nullité de ces deux termes. La mesure expérimentale du cisaillement  $\sigma_{13}$  (ou  $\sigma_{23}$ ) permet en définitive de tester l'hypothèse d'un état de contraintes planes. La mesure de  $\sigma_{12}$  permet de tester celle de l'isotropie. Finalement, on supposera que les deux hypothèses sont vérifiées : il n'y a aucun cisaillement. Le tenseur est alors simplement biaxial (cf. paragraphe IV.2.7). Cette hypothèse sera vérifiée à posteriori sur l'allure des courbes expérimentales (écart par rapport à la droite des «  $\sin^2\psi$  »).

#### IV.2.5. Gradient de contrainte

L'hypothèse d'un état de contrainte plane au sens strict ajoutée à la planéité élimine toute dépendance du tenseur en fonction des coordonnées spatiales. Mais, si on suppose que l'état de contrainte est plan au sens général, le tenseur des contraintes est alors dépendant de la coordonnée  $z$ . Au vu de ce qui a été montré au chapitre 1, l'expression retenue pour ce champ est du type  $A z + B$ . On ne préjuge pas des symétries possibles du systèmes qui pourraient annuler naturellement ce gradient de contrainte  $A$ . L'influence sur la mesure de ce gradient de contrainte a été traitée dans différents ouvrages [HAU97], [NOY92], [CAS81].

L'étude de l'influence d'un gradient de contrainte est basée sur la détermination de la position des pics de diffraction associés à des couches successives du matériau, en jouant sur l'angle d'incidence, ou par l'utilisation d'un rayonnement polychromatique. L'épaisseur de l'échantillon est supposée suffisamment grande par rapport à la profondeur de pénétration des rayons X pour pouvoir être considérée infinie. Le volume sondé dépend de l'absorption dans la couche. Nos résultats expérimentaux confirmeront à posteriori l'absence d'un gradient de contrainte, caractéristique d'une contrainte uniforme par rapport à  $z$ .

#### IV.2.6. Anisotropie macroscopique du matériau (texture)

La première hypothèse que nous avons faite est l'isotropie du matériau. Or la présence d'orientations préférentielles dans le matériau polycristallin nécessiterait un traitement différent car l'équation des «  $\sin^2\psi$  » est modifiée [CAS81], [BAC03-1]. Il est ainsi nécessaire de faire apparaître la notion de fonction de distribution des orientations (FDO). Celle-ci peut se déterminer expérimentalement par des figures de pôle [VAL95] ou bien par EBSD (Diffraction d'Electrons Rétros Diffusés [COR98]).

Pour vérifier cette hypothèse, nous effectuerons une recherche de texture par rayons X, dont l'explication est donnée au paragraphe IV.4.8.

#### IV.2.7. Relation simplifiée

Finalement, après toutes ces simplifications, le tenseur des contraintes (dans le repère du laboratoire) a alors l'expression suivante (la matrice est diagonale) :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les hypothèses utilisées sont les suivantes :

- état de contraintes planes (biaxialité) ;
- isotropie des contraintes dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon ;
- absence d'un gradient de contraintes (par rapport à x, y et surtout z) ;

Le tenseur des contraintes n'a alors que deux composantes non nulles, égales et uniformes. De plus, on suppose que le matériau est isotrope macroscopiquement (absence de texture).

L'équation des «  $\sin^2\psi$  » se réduit alors à :

$$\text{Equation IV.5} \quad \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = \left\{ \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \sigma \right\} \times \sin^2\psi + 2S_1(\text{hkl}) \sigma$$

Cette relation est simple à utiliser et permet de déterminer la contrainte, à partir des mesures de  $2\theta$ . Nous verrons ultérieurement qu'il est possible de la traiter différemment, suivant le montage mis en œuvre.

### IV.3. Le diffractomètre à rayons X et ses réglages

#### IV.3.1. Caractéristiques des appareillages

Au cours de cette étude, nous avons travaillé sur 2 principaux diffractomètres : le goniomètre Inel G3000 présent au laboratoire, et un goniomètre du Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) sur la ligne H10. Ces deux montages sont équipés d'un four permettant d'atteindre des températures élevées (jusqu'à 1200°C pour celui du laboratoire). D'un point de vue de la motorisation, ces 2 appareils possèdent 4 degrés de liberté de rotation et sont dits « 4 cercles ». Toutefois, pour la diffraction « in – situ » en température, seul un montage de type  $\Omega$  est utilisé. Les notations correspondantes sont présentées sur la figure suivante :

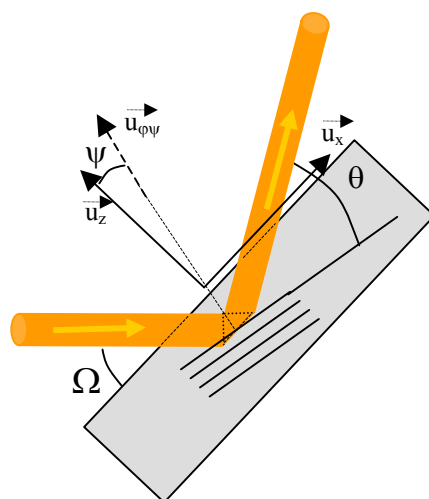


Figure IV.3 : Schéma en coupe des angles associés à la diffraction

Dans les 2 diffractomètres, la source de rayons X est fixe. De fait, la base cartésienne n'est plus liée au laboratoire et à l'échantillon, mais seulement à l'échantillon.  $\Omega$  est donc relié à la source et définit l'angle d'incidence du faisceau par rapport à l'échantillon.  $2\theta$  est l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau transmis. L'angle  $\varphi$ , non représenté sur le schéma mais représenté sur la Figure IV.2, correspond à la rotation autour de l'axe  $u_z$ . L'angle  $\chi$ , non représenté, est relié au berceau d'Euler. Sur les différents montages utilisés, la présence du four empêche techniquement ces deux derniers déplacements. Nous ne nous y intéresserons donc plus. L'angle  $\psi$ , visible sur la Figure IV.3, représente en définitive l'angle entre la normale à l'échantillon et celle des plans diffractants. On a donc :



Equation IV.6  $\psi = \theta - \Omega$

Le montage de type  $\Omega$  est ainsi défini.

Une différence majeure entre les deux diffractomètres provient du détecteur utilisé. Au LURE, le détecteur est un scintillateur de type ponctuel. Le goniomètre correspondant est présenté sur la photo IV.1. Au laboratoire, le diffractomètre Inel utilise un détecteur courbe CPS 90, présenté sur la photo IV.2. Ce détecteur permet de mesurer un domaine angulaire de  $90^\circ$ . C'est un avantage en terme de temps de détection, puisqu'il n'est plus nécessaire d'effectuer un balayage en  $2\theta$ .

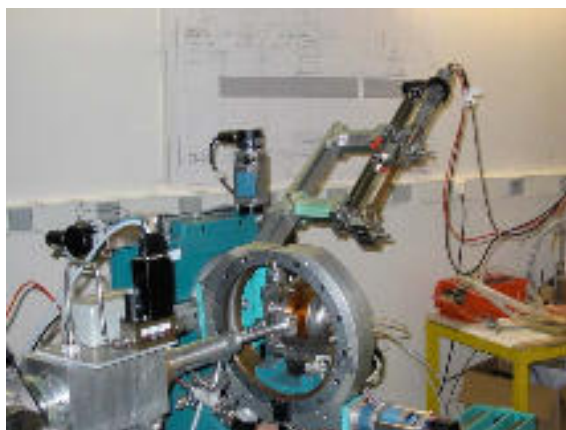


Photo IV.1 : Goniomètre de la ligne H10 au LURE



Photo IV.2 : Goniomètre Inel au LEMMA

#### IV.3.2. Calibration du détecteur courbe

En raison de son électronique et de la structure de la « ligne retard », le détecteur CPS 90 ne fournit pas une réponse linéaire entre canaux et position angulaire. Typiquement, les erreurs de linéarité peuvent être supérieures à  $0,1^\circ$  et dépendent de chaque détecteur. Par conséquent, l'acquisition exige une correction à posteriori, appelée linéarisation, avant toute autre analyse. Cette calibration peut se faire de différentes façons. On peut choisir de le faire en enregistrant le faisceau direct atténué pour chaque position du détecteur en  $2\theta$ , ou bien à partir des positions d'un échantillon standard international. Les erreurs de non – linéarité intrinsèques au détecteur sont interpolées par des courbes de type « cubic – spline » [MAS98].

### IV.3.3. Planéité des échantillons

Dans notre cas, il est très important d'obtenir la position absolue et donc exacte des pics de diffraction. La précision doit être de l'ordre de  $0,01^\circ$  en  $2\theta$  pour obtenir la contrainte effective du matériau, avec une incertitude relative acceptable. Dans le cas contraire, la mesure conduirait à une contrainte artificielle. Nous reviendrons plus loin sur les incertitudes relatives aux différentes techniques de mesure utilisées. Pour cela, on doit prendre un certain nombre de précautions et effectuer certaines corrections :

Le premier réglage consiste à amener la surface de l'échantillon parallèle au faisceau des rayons X. Ceci permet en fait de déterminer l'orientation exacte de la direction par rapport à laquelle sont définis les angles  $\Omega$ ,  $\psi$  et donc  $2\theta$ . La Figure IV.4 schématise la façon dont on détermine  $\Omega_0$  (incidence nulle). Tous les angles  $\Omega$  sont par la suite définis par rapport à cette référence.

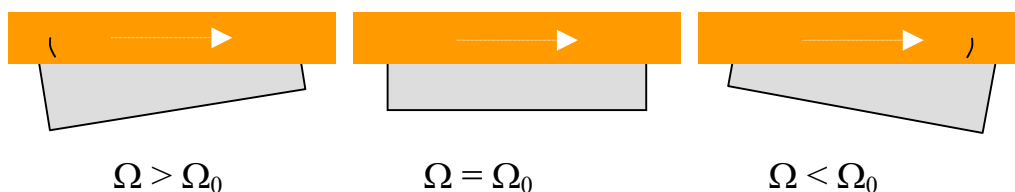


Figure IV.4 : Réglage de la planéité

Pour  $\Omega = \Omega_0$ , l'intensité intégrée du faisceau direct passe par un maximum comme le montre la Figure IV.5.

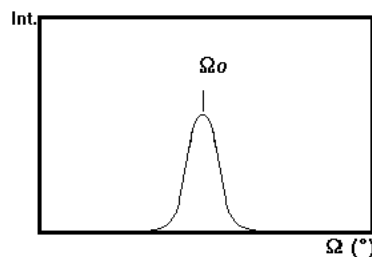


Figure IV.5 : Intensité intégrée en fonction de l'angle d'incidence

### IV.3.4. Décentrement des échantillons et « $I_0/2$ »

Une fois le réglage précédent effectué, il est nécessaire de placer le centre moyen du faisceau (coïncidant en principe avec le centre du goniomètre) sur le centre de l'échantillon. Cela se fait au moyen d'un ajustement de la coordonnée  $z$  (hauteur). Un mauvais positionnement en hauteur se traduit par un décalage des pics sur le diffractogramme. On parle parfois d'« excentricité ». Ceci est sans rapport avec l'alignement ou avec

l'excentrement du faisceau, lesquels réglages sont réalisés sans échantillon, une fois pour toute.

Pour effectuer le réglage en «  $I_0/2$  », il suffit de « couper » le faisceau à sa moitié. Ceci est atteint lorsqu'on obtient la moitié de l'intensité du faisceau direct. De façon générale, le décentrement se traduit par un déplacement des pics donné par l'expression (en degré) :

$$\text{Equation IV.7} \quad (\delta 2\theta) = -\frac{180}{\pi} \frac{h \sin 2\theta}{R \sin \Omega}$$

Cette formule est obtenue par de simples considérations géométriques. R est la distance entre l'échantillon et le détecteur ; h représente le déplacement dont l'origine est variée :

$$\text{Equation IV.8} \quad h = h_0(T_0) + h_T \pm \Delta h_0$$

- $h_0$  est lié au positionnement initial à la température  $T_0$ , énoncé au – dessus ; via le réglage en «  $I_0/2$  » à température ambiante  $T_0$ , cette grandeur est rendue nulle :  $h_0 = 0$  ;
- $\Delta h_0$  est l'incertitude associée à ce positionnement (cf. paragraphe IV.4.2) ;
- $h_T$  est lié à la dilatation thermique (cf. paragraphe IV.3.5.a).

#### IV.3.5. Influence de la température

Les expériences que nous avons réalisées sont de deux types : analyse des contraintes après retour à la température ambiante, et analyse in-situ pour accéder directement aux contraintes dites de croissance. A température ambiante, il n'y a pas lieu de corriger les positions des pics, hormis d'une correction instrumentale obtenue au moyen d'un échantillon de référence, sur laquelle nous reviendrons.

Par contre, lors des mesures en température, l'échantillon (métal + oxyde) et son support se dilatent. La dilatation du support, d'origine thermique, décale la hauteur de l'échantillon et crée une « excentricité » supplémentaire  $h_T$ . Il y a deux façons de s'en affranchir, soit en faisant le réglage en hauteur immédiatement après l'arrivée à la température de travail, soit en effectuant une correction analytique sur la position des pics. Ces 2 méthodes ont été expérimentées. De plus, la phase en cours de croissance, en l'occurrence l'oxyde, apparaît également sous sa forme dilatée, ce qui induit un déplacement supplémentaire de la position des raies, par rapport à ce qu'elle serait à température ambiante. Nous détaillons maintenant chacune de ces corrections que nous avons mises en œuvre dans ce travail.

##### IV.3.5.a. Dilatation du support et du substrat

La température entraîne donc une dilatation du substrat et de son support. Le déplacement  $h_T$  de la surface de référence (montré sur la figure IV.6), induit alors une

modification ( $\delta 2\theta$ ) de la position des pics de diffraction et donc de la déformation mesurée pour la phase d'oxyde. On effectuera une correction obtenue à partir de la relation IV.7 du décentrement :

Equation IV.9 
$$(\delta 2\theta)_{cor1} = -\frac{180}{\pi} \frac{h_T}{R} \frac{\sin 2\theta}{\sin \Omega}$$

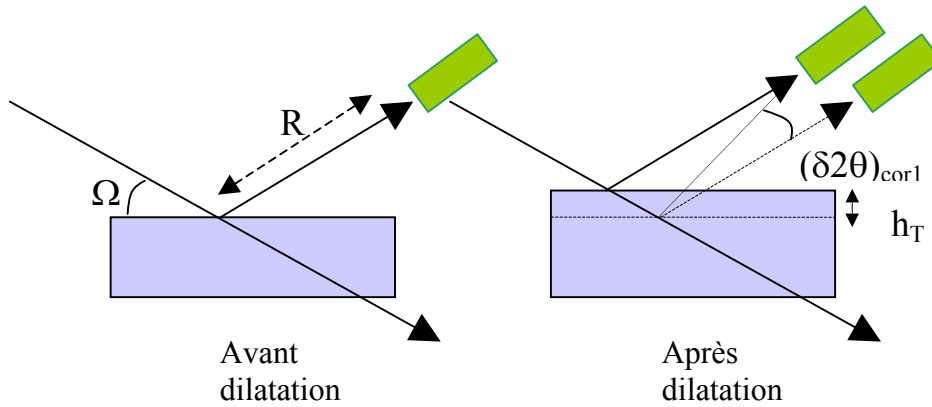


Figure IV.6 : Effet de la température sur la dilatation du support et du substrat (configuration symétrique)

Pour une dilatation  $h_T$  comptée positivement (figure IV.6), la correction d'angle est négative.  $h_T$  est obtenue soit par une courbe préétablie d'évolution de la hauteur du support et du substrat en fonction de la température, soit elle est calculée par une relation analogue à celle du paragraphe suivant. Dans notre cas, lorsque cette correction s'est avérée nécessaire, c'est systématiquement la 1<sup>ère</sup> façon de faire qui a été retenue.

En réalité, la dilatation du support est prépondérante par rapport à celle du substrat. En effet, ce dernier d'une épaisseur de l'ordre du millimètre est négligeable devant les quelques centimètres d'épaisseur du porte échantillon d'alumine (indépendamment du goniomètre employé). Typiquement, on obtient une dilatation de 2.5  $\mu\text{m}$  pour le substrat, (fer de 1 mm d'épaisseur) contre 50  $\mu\text{m}$  pour le support (alumine de 35 mm d'épaisseur) entre 25°C et 400°C.

#### IV.3.5.b. Dilatation de l'oxyde

A l'instant initial, l'oxyde n'est pas présent et n'influe donc pas sur le décentrement de l'échantillon. Par contre, au cours du temps, la couche d'oxyde croît et l'interface oxyde / atmosphère induit un décentrement progressif dont l'évolution suit la cinétique d'oxydation. Néanmoins, ce déplacement est du même ordre que celui du substrat et peut donc être négligé devant la dilatation du support. L'erreur commise est portée dans l'incertitude de positionnement.

Cependant, la dilatation de l'oxyde affecte directement le déplacement des pics d'oxydes mesurés, au travers de la variation du réseau cristallin sous l'effet d'une variation de la température. Cette dilatation de l'oxyde est donnée par la relation I.4 (Chapitre I) :

$$\bar{\varepsilon}_{\text{ox}}^{\text{thermique}} = \frac{d_T - d_{T_0}}{d_{T_0}} \bar{I} = \alpha_{\text{ox}} (T - T_0) \bar{I} = \alpha_{\text{ox}} \Delta T \bar{I}$$

Ensuite, la différenciation de la loi de Bragg (Equation IV.1) permet de relier cette dilatation thermique de l'oxyde, au déplacement des pics de diffraction correspondant. On obtient :

$$\text{Equation IV.10} \quad (\delta 2\theta)_{\text{cor2}} = +2\alpha_{\text{ox}} \Delta T \tan \theta(T_0)$$

Où  $\theta(T_0)$  désigne la position de Bragg à température ambiante. Cette correction est positive. En effet, d'après la relation de Bragg, une augmentation de  $d_{\text{hkl}}$  s'accompagne d'une diminution de  $\theta$ . Le diffractogramme est donc décalé vers les petits angles, par rapport à sa position à la température ambiante. Pour obtenir la valeur de  $2\theta$  du matériau non dilatée, il faut corriger la valeur mesurée d'une quantité positive.

Dans ce cas, le déplacement est donc directement relié à la jauge microscopique de déformation. Ceci amène un résultat particulièrement intéressant : la dilatation thermique étant supposée isotrope, la déformation associée est la même quelle que soit l'orientation des grains, donc quel que soit  $\psi$ . Par conséquent, bien qu'elle soit directement reliée à la déformation des plans interréticulaires, la dilatation de l'oxyde n'induit pas de contrainte supplémentaire. Elle ne fait que dilater le paramètre de maille.

En considérant la relation IV.5, à la température de travail  $T$ , sous une forme du type :

$$\ln\left(\frac{\sin \theta(T, \sigma_0)}{\sin \theta(T, \sigma)}\right) = \text{Cste1}(T, \sigma) \times \sin^2 \psi + \text{Cste2}(T, \sigma)$$

avec  $\theta(T, \sigma_0) \equiv \theta(T, \sigma = 0) \equiv \theta_0(T)$  ;

Or la correction de dilatation de l'oxyde nous donne :

$$\theta_{\text{corrigée}} = \theta_{\text{exp}}(T, \sigma) + (\delta 2\theta)_{\text{cor2}} \equiv \theta(T_0, \sigma) ;$$

Si  $(\delta 2\theta)_{\text{cor2}} \ll 1$  radian, et pourvu que le coefficient de dilatation soit isotrope ( $(\delta 2\theta)_{\text{cor2}}$  est

indépendant de  $\psi$ ), alors on montre que  $\frac{\sin \theta(T, \sigma_0)}{\sin[\theta(T_0, \sigma) - (\delta 2\theta)_{\text{cor2}}]} \approx \frac{\sin \theta(T_0, \sigma_0)}{\sin \theta(T_0, \sigma)}$

Insérée dans la loi des «  $\sin^2 \psi$  », cela donne :

$$\ln\left(\frac{\sin \theta(T_0, \sigma_0)}{\sin \theta(T_0, \sigma)}\right) = \text{Cste1}(T, \sigma) \times \sin^2 \psi + \text{Cste2}(T, \sigma)$$

Ainsi, la différence de température n'a pas induit de contrainte artificielle supplémentaire. Elle correspond simplement à une redéfinition du « zéro de température » lors de la mesure. On effectuera néanmoins cette correction de façon à pouvoir comparer directement le paramètre de maille libre de contrainte déduit de nos expériences à ceux issus de la littérature donnés à température ambiante.

Par contre, ainsi qu'on le reverra par la suite, le retour à température ambiante après l'oxydation thermique s'accompagne également d'une « dilatation » thermique (contraction). Mais celle-ci induit une contrainte supplémentaire effective liée à l'incompatibilité de déformation des deux matériaux métal et oxyde.

#### IV.3.6. Erreur instrumentale

En principe, les goniomètres utilisés sont correctement réglés. Cependant, il subsiste des erreurs de focalisation des cercles du goniomètre (dimension non nulle de la sphère de confusion), et au niveau des réglages optiques pas forcément parfaits (alignement du goniomètre...). Ces différentes erreurs peuvent provoquer un décalage de la position exacte des pics. Pour y remédier, il suffit avant ou après chaque expérience de tester un échantillon de référence, dans des conditions identiques aux mesures expérimentales (même valeur de  $\Omega$ , même position du détecteur). Ce témoin peut être une poudre telle que l'hexaborure de Lanthane ( $\text{LaB}_6$ ), le dioxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) ou le silicium (Si). Il faut connaître avec exactitude le paramètre de maille de ces échantillons. C'est pourquoi nous avons utilisé des standards certifiés. Ils doivent également disposer d'un nombre important de pics de diffraction. Nous noterons cette correction  $(\delta 2\theta)_{\text{cor3}}$ , et suivant le cas, nous indiquerons avec quel standard elle a été réalisée. Celle-ci est donnée par  $(\delta 2\theta)_{\text{cor3}} = -(2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp}} - 2\tilde{\theta}_{\text{poudre théo}})$ ; où la grandeur « tildée » désigne la position la plus proche d'un pic considéré, associée au matériau étudié.

#### Bilan :

En utilisant l'Equation IV.9 et l'Equation IV.10, la position  $2\theta$  exacte d'un pic prise en considération sera alors :

Equation IV.11

$$2\theta_{\text{corrigé}}(T_0, \sigma) = 2\theta_{\text{exp}}(T, \sigma) + (\delta 2\theta)_{\text{cor1}} + (\delta 2\theta)_{\text{cor2}} + (\delta 2\theta)_{\text{cor3}}$$

$$\approx 2\theta_{\text{exp}} - \frac{180}{\pi} \frac{h_T}{R} \frac{\sin 2\theta_{\text{exp}}}{\sin \Omega} + 2\alpha_{\text{ox}} \Delta T \tan \theta(T_0, \sigma) - (2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp}} - 2\tilde{\theta}_{\text{poudre théo}})$$

Comme  $\tan \theta(T_0, \sigma)$  est inconnu à priori, on peut tout aussi bien le remplacer par  $\tan \theta(T_0, \sigma_0)$  ou bien même par  $\tan \theta(T, \sigma_0)$ . Cela n'affecte pas significativement le résultat final.

#### IV.4. Les différentes techniques d'analyse mises en œuvre

Nous avons utilisé deux variantes du montage  $\Omega$  au cours de nos expériences, en configuration asymétrique comme indiqué sur la Figure IV.7 :

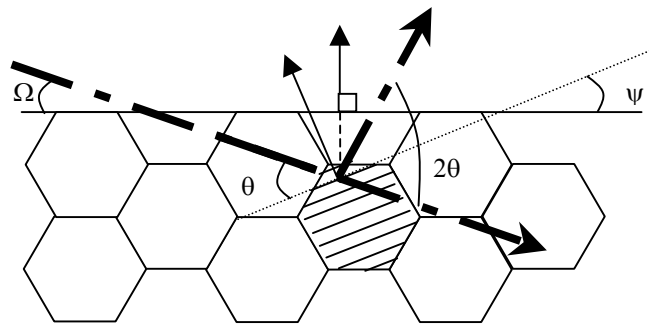


Figure IV.7 : Configuration asymétrique

##### IV.4.1. Montage $\Omega$ à incidence variable

Dans ce cas, on ne considère qu'un seul angle de Bragg  $2\theta$ , et on fait varier l'angle d'incidence  $\Omega$ . Le pic de Bragg choisi se trouve généralement aux grands angles pour minimiser l'incertitude sur la déformation associée. Nous y reviendrons dans le paragraphe suivant. L'angle d'incidence varie typiquement de  $0^\circ$  à  $\theta$ , par pas constant. En effet, la mesure des seuls  $\psi$  positifs (lié à l'absence supposée du cisaillement, mais vérifié par un comportement linéaire de la courbe expérimentale des «  $\sin^2 \psi$  ») impose une limite maximale à  $\Omega$ . L'analyse des résultats et l'obtention de la contrainte se fait en considérant l'Equation IV.5 des «  $\sin^2 \psi$  » sous la forme suivante :

Equation IV.12

$$\ln\left(\frac{1}{\sin \theta_{\text{corrigé}}}\right) = \left\{ \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \sigma \right\} \sin^2 \psi + \left\{ 2S_1(\text{hkl}) \sigma + \ln\left(\frac{1}{\sin \theta(T_0, \sigma = 0)}\right) \right\}$$

et  $\psi = \theta_{\text{corrigé}} - \Omega$

Cette relation est du type  $y = P x + O$ , avec  $y = \ln(1/\sin \theta)$ ,  $x = \sin^2 \psi$  et où  $P$  (la pente) ainsi que  $O$  (l'ordonnée à l'origine) sont des constantes. En effet, en se donnant un seul pic (hkl),

les coefficients élastiques radiocristallographiques ainsi que  $\theta_0(T_0) \equiv \theta(T_0, \sigma = 0)$  sont indépendants de  $\psi$ .

On voit que dans cette méthode, l'utilisation de la déformation rationnelle permet d'éviter d'avoir à connaître  $a_0$  (paramètre de maille libre de contrainte pour les réseaux cristallins à symétrie cubique), puisque  $\theta_0$  ne dépend pas de  $\psi$ . On est même en mesure de déterminer expérimentalement cette grandeur en même temps que la contrainte, à partir de l'ordonnée à l'origine.  $\theta_0$ , donc  $a_0$ , sont alors obtenus à la température ambiante lorsque la correction de dilatation de l'oxyde  $(\delta 2\theta)_{\text{cor2}}$  a été effectuée.

#### IV.4.2. Incertitude associée à la détermination de la contrainte

Il existe plusieurs méthodes pour aboutir aux calculs des incertitudes, suivant la façon dont on utilise la relation dite de propagation [TAY00], et suivant la façon dont on calcule l'incertitude sur la position des pics [FRA03]. François et al. [FRA03] ont calculé leurs incertitudes dans une approche essentiellement statistique. Nous avons choisi une approche plus simple, mais qui majore au final (par excès) l'incertitude obtenue. C'est l'approche classique du calcul d'incertitude (applicable quel que soit l'origine de l'erreur : aléatoire ou systématique). Pour obtenir des valeurs numériques, il faut se donner 2 points de mesure (notés M et m). Ceux-ci doivent être situés aux extrémités de la droite « théorique » des «  $\sin^2\psi$  » pour minimiser l'erreur calculée.

En différenciant l'expression des «  $\sin^2\psi$  » (Equation IV.12), on obtient :

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

On va supposer qu'il n'y pas d'incertitude sur la connaissance des coefficients mécaniques. D'autre part, le troisième terme n'apporte pas une contribution significative. De plus, en majorant l'expression du numérateur du seul terme restant, ceci simplifie l'expression, soit :

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

« Sup » désigne la valeur maximum de la fonction entre parenthèses et variant avec  $\psi$ . En choisissant les conditions expérimentales (choix de M et m), la différence au dénominateur



peut être rendue suffisamment grande pour minimiser l'incertitude sur la contrainte. Pour cela, «  $\sin^2\psi$  » doit varier de 0 à 1 ( $\psi$  varie en sens inverse de  $\Omega$ , de  $0^\circ$  à  $\theta$ ). En pratique, cela revient à faire varier l'angle d'incidence de sa valeur minimale proche de 0 à sa valeur maximale  $\theta$  ( $\leq 90^\circ$ ). De plus, les variations de «  $\cotan \theta$  » sont négligeables au premier ordre devant celle de  $\Delta\theta$ , on obtient alors :

$$\text{Equation IV.13} \quad (\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4 \cotan \theta}{S_2 \sin^2\theta} |\text{Sup}(\Delta\theta)|$$

Cette relation confirme donc que l'incertitude absolue est d'autant plus faible que  $\theta$  est grand. En effet, à  $\Delta\theta$  constant, le rapport «  $\cotan \theta / \sin^2\theta$  » décroît avec  $\theta$ .

Maintenant, pour estimer l'incertitude sur la position d'un pic  $\Delta(2\theta)$ , on différencie l'expression de  $2\theta$  (Equation IV.11). En supposant que le calcul des dilatations n'amène que peu d'incertitude, on aboutit à :  $\Delta(2\theta_{\text{corrigé}}) \approx \Delta(2\theta_{\text{exp}}) + \Delta(2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp}})$ . On a considéré également aucune incertitude sur la position des raies des standards. Ces incertitudes « résiduelles » sont obtenues à partir de la régression statistique faite sur les pics. Nous verrons à nouveau ce point ultérieurement. Toutefois, on peut déjà dire que la simulation des pics se fera au moyen d'une Lorentzienne (courbe de Cauchy, désigné par la lettre L), et d'une Gaussienne (désigné par la lettre G). L'incertitude associée est alors donnée par l'équation :

$$\Delta(2\theta)_{\text{simulation}} = \frac{|(2\theta^G) - (2\theta^L)|}{2}$$

Enfin, il faut ajouter l'incertitude initiale due au positionnement en hauteur des échantillons. Celle-ci est d'autant plus forte que la largeur des fentes optiques avant est grande. Des expériences préliminaires nous ont permis d'évaluer cette erreur  $\Delta h_0$  à une dizaine de micromètres maximum. L'incertitude associée est donnée par une relation identique au calcul précédent de l'« excentricité » (Equation IV.7) :

$$\Delta(2\theta)_{\text{réglage}} = \frac{180}{\pi} \frac{|\Delta h_0| \sin 2\theta}{R \sin \Omega}$$

Finalement, l'expression de l'incertitude sur la position d'un pic est donnée par l'expression (en degrés) :

$$\begin{aligned} \Delta(2\theta)_{\text{total}} &\approx \Delta(2\theta_{\text{exp}})_{\text{simulation}} + \Delta(2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp}})_{\text{simulation}} + 2 \times \Delta(2\theta)_{\text{réglage}} \\ \text{Equation IV.14} \quad &= \frac{|2\theta_{\text{exp}}^{\text{G}} - 2\theta_{\text{exp}}^{\text{L}}|}{2} + \frac{|2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp}}^{\text{G}} - 2\tilde{\theta}_{\text{poudre exp}}^{\text{L}}|}{2} + 2 \times \frac{180}{\pi} \frac{|\Delta h_0|}{R} \frac{\sin 2\theta}{\sin \Omega} \end{aligned}$$

Le facteur 2 est lié au fait que l'incertitude de positionnement existe également lors de la mesure de la position des échantillons standards de référence. Désormais, on posera  $\Delta h \equiv 2 \times \Delta h_0$ .

Les deux premiers termes sont souvent négligeables devant le troisième ; dans ce cas, l'incertitude sur la contrainte se simplifie. Ceci est vrai lorsque les pics de diffraction sont correctement définis. La simulation de Gauss doit donner le même résultat que celle de Lorentz, et la largeur des pics doit être petite. A nouveau, on néglige les variations de «  $\sin 2\theta$  » lorsqu'on fait évoluer  $\psi$ . Ce qui donne, après avoir exprimé l'incertitude sur  $2\theta$  en radians :

$$(\Delta\sigma)^{\text{max}} \leq \frac{4}{S_2} \frac{|\Delta h|}{R} \cotan^2\theta \times \text{Sup}\left(\frac{1}{\sin\Omega}\right)$$

Typiquement, la majoration de la fonction de  $\Omega$  (qui dépend de  $\psi$ ) est obtenue pour un angle d'incidence (réaliste expérimentalement, dans ce type de montage) de  $5^\circ$ . Ce qui conduit à l'expression :

$$\text{Equation IV.15} \quad (\Delta\sigma)^{\text{max}} \approx \frac{45,89}{S_2} \frac{|\Delta h|}{R} \cotan^2\theta$$

Mais, l'angle  $2\theta$  n'est pas défini de 0 à  $180^\circ$ , quelque soit le temps, lorsqu'on suit in-situ la croissance d'une couche d'oxyde thermique. En effet, cette formule suggère de prendre l'angle de Bragg maximum. Ainsi, les clichés de diffraction des oxydes thermiques en cours de croissance montrent, qu'au delà d'un certain angle, les pics ne sont pas présents ou bien ne sont pas suffisamment définis ou encore sont soumis à un bruit de fond trop important. On voit donc que le choix des pics de travail n'est pas seulement commandé par une minimisation de l'incertitude absolue, mais résulte d'un compromis avec l'existence même de ces pics, pour des raisons purement cinétiques. La position de cette « frontière » n'est pas vraiment nette et on devra juger au cas par cas, en tentant toujours de prendre des pics aux angles les plus grands.

#### IV.4.3. Montage $\Omega$ à incidence fixe « restreint »

Cette variante du montage  $\Omega$  consiste à fixer l'angle d'incidence  $\Omega$  et à déterminer la position absolue de différents pics de Bragg. Dans ce cas,  $\psi$  varie à travers les différentes familles de plans (hkl) choisies, donc par l'intermédiaire de  $2\theta$ . Cette technique a été appliquée relativement récemment à la détermination des contraintes dans les oxydes thermiques [SARI00-1], [SARI00-2], [SARI], [SCH00], [BLA03]. Ces auteurs ont choisi d'utiliser cette méthode dans un cadre particulier : en effet, le choix des angles de Bragg n'est pas quelconque si on veut utiliser l'équation de départ (Equation IV.5) sous une forme quasi identique à celle du montage  $\Omega$  à incidence variable, c'est à dire :

$$\text{Equation IV.16} \quad \ln\left(\frac{\sin\theta_{(hkl)}(T_0, \sigma = 0)}{\sin\theta_{(hkl) \text{ corrigé}}}\right) = \left\{ \frac{S_2(hkl)}{2} \sigma \right\} \sin^2\psi + \{2S_1(hkl) \sigma\}$$

et  $\psi = \theta_{\text{corrigé}} - \Omega$

Ainsi, puisqu'on considère des (hkl) différents, d'une part il est nécessaire de connaître  $\theta_0(T_0)$ , et d'autre part les coefficients radiocristallographiques doivent être indépendants du choix des pics (c.-à-d. de (hkl)). L'étude de ces coefficients élastiques (modèle de Neerfeld-Hill (cf. annexe C)) montre que cela est possible si les conditions suivantes sont remplies :

- pour un cubique :
  - soit  $h = k = l$
  - soit  $h = k$  et  $l = 0$
  - soit  $k = l = 0, \forall k$
- pour un hexagonal, un rhomboédrique ou un tétragonal :  $h = k$  et  $l = 0$  [MES00]

On voit que dans ce cas le nombre de pics de Bragg utilisables sur les diffractogrammes est restreint. Ceci est gênant pour l'analyse des contraintes dans les couches d'oxydes en cours de croissance, où justement le nombre de raies correctement définies présentes sur les spectres est déjà limité. C'est pourquoi nous avons choisi de formuler l'équation des «  $\sin^2\psi$  » de façon un peu différente pour essayer d'exploiter au maximum les informations issues des diffractogrammes.

#### IV.4.4. Montage $\Omega$ à incidence fixe « étendu »

Cette approche a été également mise en œuvre dans des circonstances comparables par Baczmansky et al. [BAC03-1], [BAC03-2], [BAC03-3], [SKR01]. L'analyse des résultats se fait différemment. En effet, on cherche à prendre en compte l'ensemble des pics, quel que soit

(hkl). Or, les CER dépendent à priori de ces (hkl). Donc, l'équation des «  $\sin^2\psi$  » doit être utilisée sous la forme suivante :

$$\text{Equation IV.17} \quad \ln\left(\frac{\sin\theta_{0(hkl)}}{\sin\theta_{(hkl) \text{ corrigé}}}\right) = \sigma \times \left\{ \frac{S_2(hkl)}{2} \sin^2\psi + 2S_1(hkl) \right\}$$

qui est du type  $y = P x$ , avec  $y = \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right)$  et  $x = \frac{S_2}{2} \sin^2\psi + 2S_1$  et où P (la pente) est une constante, qui donne accès directement à la contrainte. Il est toujours nécessaire de connaître  $a_0$  car  $\theta_0$  est dépendant de (hkl), variable en fonction du pic choisi. Par contre, on peut désormais utiliser n'importe quel pic de Bragg.

#### IV.4.5. Incertitude associée à la détermination de la contrainte

On procède de la même manière qu'au paragraphe IV.4.2. Ainsi, en différenciant cette nouvelle expression des «  $\sin^2\psi$  » (Equation IV.17), on obtient :

$$\Delta\sigma \leq (\Delta\sigma)^{\max} = \frac{\left| \left( \cotan\theta \Delta\theta + \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta d_{0(hkl)}}{d_{0(hkl)}} \right)_M \right| + \left| \left( \cotan\theta \Delta\theta + \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta d_{0(hkl)}}{d_{0(hkl)}} \right)_m \right|}{\left| \left( \frac{S_2}{2} \sin^2\psi + 2S_1 \right)_M - \left( \frac{S_2}{2} \sin^2\psi + 2S_1 \right)_m \right|} + \frac{\left| \ln(\sin\theta_0/\sin\theta)_M - \ln(\sin\theta_0/\sin\theta)_m \right|}{\left| \left( \frac{S_2}{2} \sin^2\psi + 2S_1 \right)_M - \left( \frac{S_2}{2} \sin^2\psi + 2S_1 \right)_m \right|^2} \times \left\{ \left| \left( \frac{S_2}{2} \sin^2\psi \Delta\psi + \frac{\Delta S_2}{2} \sin^2\psi + 2 \Delta S_1 \right)_M \right| + \left| \left( \frac{S_2}{2} \sin^2\psi \Delta\psi + \frac{\Delta S_2}{2} \sin^2\psi + 2 \Delta S_1 \right)_m \right| \right\}$$

On va à nouveau supposer qu'il n'y a pas d'incertitude sur la connaissance des coefficients mécaniques. D'autre part, des calculs effectués montrent que le dernier terme n'apporte pas une contribution significative. En majorant l'expression du numérateur du seul terme restant, et en négligeant l'erreur sur la longueur d'onde, on obtient :

$$(\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4}{\text{Inf}(S_2)} \left| \frac{\text{Sup}\left(\cotan\theta \Delta\theta + \frac{\Delta d_{0(hkl)}}{d_{0(hkl)}}\right)}{\left(\sin^2\psi + \frac{4S_1}{S_2}\right)_M - \left(\sin^2\psi + \frac{4S_1}{S_2}\right)_m} \right|$$

« Inf » désigne la valeur minimale de la fonction entre parenthèses et variant avec (hkl). On choisira les conditions de l'expérience de façon à ce que le dénominateur soit maximum, pour minimiser l'incertitude sur la contrainte. Comme  $\Omega$  est proche de 0 (en

pratique, on prendra un angle d'incidence compris entre 1° et 30°) ; si les pics sont choisis sur tout l'intervalle en  $2\theta$ , on peut alors simplifier comme dans le paragraphe précédent. En outre, la variation des rapports des coefficients élastiques radiocristallographiques avec (hkl) n'est pas importante (cf. annexe D), ce qui donne :

$$\text{Equation IV.18} \quad (\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4}{\text{Inf}(S_2)} \frac{\left| \text{Sup}(\cotan\theta \Delta\theta + \frac{\Delta d_{0(hkl)}}{d_{0(hkl)}}) \right|}{(\sin^2\theta_{\max})}$$

On utilisera la même expression qu'au paragraphe précédent pour l'incertitude angulaire  $\Delta(2\theta)$  sur la position des pics de Bragg. En se plaçant dans le cas particulier où l'incertitude sur la distance interréticulaire libre de contrainte est nulle et où la position des pics est correctement définie, alors on a la relation :

$$\text{Equation IV.19} \quad (\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4}{\text{Inf}(S_2) \times \sin\Omega} \frac{|\Delta h|}{R} \frac{|\text{Sup}(\cos^2\theta)|}{(\sin^2\theta_{\max})}$$

Sur l'intervalle de variation  $\theta$  (de 0 à  $\pi/2$ ),  $\cos^2\theta$  est maximum lorsque  $\theta$  est minimum. Ce qui

$$\text{se simplifie en } (\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4}{\text{Inf}(S_2) \times \sin\Omega} \frac{|\Delta h|}{R} \left( \frac{\cos^2\theta_{\min}}{\sin^2\theta_{\max}} \right).$$

Cette relation est du même type que celle du paragraphe IV.4.2. Le choix de l'angle d'incidence n'est pas seulement dicté par la minimisation de l'incertitude. Certes, cette erreur est minimale si l'angle d'incidence choisi est le plus grand possible. Mais comme on le sait, le choix d'un angle d'incidence faible permet à contrario d'exalter l'intensité diffractée par l'extrême surface. Ainsi, les pics de diffraction de l'oxyde sont mieux définis. Il y a donc à nouveau un compromis à effectuer sur le choix d'un des paramètres du montage.

Remarque :

En fait, la connaissance exacte des  $d_0$  (hkl) et donc des paramètres de maille n'est pas chose facile, ou autrement dit leur incertitude est grande. Il est possible de reformuler l'équation associée à la méthode à incidence fixe étendue. Pour cela, on utilise la loi de Bragg,

$$\text{et on a pour les systèmes cubiques : } \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta} = \frac{d}{d_0} = \frac{a}{a_0} ;$$

Dans ce cas, on peut réécrire l'équation des «  $\sin^2\psi$  » sous la forme :

$$\text{Equation IV.20} \quad \ln a = \sigma \times \left\{ \frac{S_2(hkl)}{2} \sin^2\psi + 2S_1(hkl) \right\} + \ln a_0$$

où  $a$  désigne le paramètre de maille de la structure cristalline cubique et indépendant des  $(hkl)$ . La connaissance, à priori, de  $a_0$  n'est plus nécessaire et on peut même la déterminer expérimentalement.

#### IV.4.6. Avantages et inconvénients des différents montages

On va ici essayer de faire un comparatif des différents montages  $\Omega$ . Si on considère la méthode à incidence fixe « restreinte », on conçoit évidemment que les restrictions sur les raies  $(hkl)$  ainsi que la connaissance de  $d_0$  soient limitants. Ces inconvénients peuvent être levés en étendant la méthode et en reformulant l'équation de base. Ceci étant, la technique ne semble plus présenter d'inconvénients majeurs. En fait, on verra que l'incertitude absolue sur la mesure pour cette méthode reste bien supérieure à celle obtenue pour la méthode  $\Omega$  à incidence variable (dans le cas où les erreurs sur la simulation des pics sont négligeables).

Par contre, couplée à un détecteur courbe, l'utilisation de la méthode à incidence fixe permet de gagner du temps par rapport au déplacement des moteurs du goniomètre. Ceci permet d'effectuer des points de mesure à des temps plus rapprochés. En effet, un « point » de mesure de la contrainte à un « instant  $t$  » constitue en réalité une moyenne sur un intervalle de mesure  $\langle t_{\text{exp}} \rangle = \frac{t_{\text{initial}}(\Omega_{\text{min}}) + t_{\text{final}}(\Omega_{\text{max}})}{2}$ . Plus cet intervalle est petit, plus la cinétique d'évolution des contraintes du système est fidèlement reproduite. L'utilisation d'un détecteur ponctuel avec cette méthode fait également gagner du temps, mais pas de façon aussi appréciable. La méthode  $\Omega$  à incidence variable, quant à elle, n'offre donc pas quel que soit le détecteur, une durée de mesure aussi faible. Si l'évolution de la contrainte au cours du temps n'est pas trop importante, cette technique reste néanmoins tout à fait utilisable.

On peut résumer cela dans un tableau :

|   | Avantages  | Inconvénients   |
|---|--|---|
| Montage $\Omega$ à incidence variable<br>+ détecteur ponctuel ou courbe | - Incertitude absolue faible   | - Temps de mesure inadapté à une évolution rapide des contraintes dans la couche      |
| Montage $\Omega$ à incidence fixe « restreinte »<br>+ détecteur courbe  | - Compromis satisfaisant sur le temps de mesure                                | - Incertitude absolue élevée<br>- Nécessité de $d_0$<br>- Raies $(hkl)$ particulières |
| Montage $\Omega$ à incidence fixe « étendue »<br>+ détecteur courbe     | - Compromis satisfaisant sur le temps de mesure<br>- Raies $(hkl)$ quelconques | - Incertitude absolue élevée<br>- Nécessité de $d_0$<br>(sauf pour les cubiques)      |

#### IV.4.7. Méthode de dépouillement expérimental

Nous allons présenter rapidement l'analyse type conduite sur l'ensemble des diffractogrammes expérimentaux obtenus. Il est d'usage de simuler les pics de diffraction par des fonctions statistiques plus ou moins complexe [MAR00], [MAS98]. Généralement, on admet à partir de critères théoriques que cette fonction est soit une Gaussienne, soit une Lorentzienne [GUI64], [CAS81]. Il est également possible d'utiliser des fonctions du type Voigt, Pseudo – Voigt ou Pearson VII. Ces dernières correspondent en fait à des pondérations des deux précédentes. Dans ce travail, on considérera que les grandeurs associées à un pic de diffraction (intensité intégrée, largeur à mi – hauteur ou position du pic) sont bornées raisonnablement par une Gaussienne et une Lorentzienne. La grandeur en question sera donc obtenue en faisant simplement la moyenne arithmétique des données extraites de ces deux simulations. L'erreur sur la simulation sera d'autant plus faible que les pics sont bien définis, car alors l'écart entre les deux simulations tend vers 0, en accord avec l'équation sur l'incertitude donnée au paragraphe IV.4.2.

Une fois les simulations de chacun des pics de diffraction effectuées, on obtient une représentation possible de la droite des «  $\sin^2\psi$  », fonction du type de montage et de la technique d'analyse mise en œuvre. Comme on l'a vu, ces équations doivent, sous certaines conditions, mener à des droites. Pour obtenir la contrainte, on effectue alors une régression linéaire, dont le coefficient de régression  $R^2$  permet de juger de la pertinence d'un modèle linéaire. Une régression est jugée satisfaisante si  $R^2 \geq 0,9$ . Si ce n'est pas le cas, un autre type de régression doit être utilisé. La dispersion (variance) des résultats expérimentaux autour de la droite la plus probable, constitue une mesure de l'erreur sur cette régression. Cette erreur est contenue dans l'incertitude sur la contrainte, définie au paragraphe IV.4.2.

#### IV.4.8. Analyse de la texture

Nous avons évoqué, dans la première partie de ce chapitre (paragraphe IV.2.6), la possibilité d'avoir à faire avec des matériaux texturés qui rend alors caduque l'utilisation de la loi des «  $\sin^2\psi$  » sous la forme de l'Equation IV.5. L'une des principales modifications se trouve alors au niveau des coefficients élastiques radiocristallographiques (CER). En effet, bien que dépendant des raies (hkl), ceux-ci sont obtenus par transition d'échelle en partant de grains monocristallins pour aboutir à un matériau polycristallin supposé macroscopiquement isotrope. Or ceci est incompatible avec l'existence d'orientations préférentielles dans le matériau. Dans ce cas, la réponse du matériau sous contrainte va être modifiée [CAS81].

C'est pourquoi dans cette étude, nous nous assurerons, au moins à posteriori, que tous nos échantillons ne présentent pas ou peu de texture. A cet effet, on fixe un angle de Bragg, puis on fait évoluer l'angle d'incidence de façon continue. Si l'intensité varie notablement en fonction de  $\Omega$ , on peut en déduire qu'il y a présence de texture. Au contraire, si l'intensité est constante (à l'effet de volume irradié près), cela signifie que les grains (supposés petits par rapport à la taille de sonde) sont orientés aléatoirement et contribuent de manière égale à l'intensité diffractée ; on conclura alors à l'absence de texture.



## Chapitre V. Contraintes résiduelles expérimentales

Ce chapitre a pour objectif :

- d'évaluer expérimentalement l'évolution des contraintes résiduelles dans le temps in-situ pendant l'oxydation, ainsi qu'après retour à température ambiante ;
- de comparer entre elles, dans certains cas, les valeurs obtenues à partir des deux montages  $\Omega$  mis en œuvre (incidences fixe et variable) ;
- de confronter ces résultats avec ceux issus de la littérature sur des systèmes similaires.

### V.1. Mesures in – situ pendant l'oxydation

Nous allons présenter les différents systèmes expérimentaux utilisés :

- Le nickel oxydé à 800°C et 900°C, contrainte dans l'oxyde de nickel ;
- Le fer non – traité oxydé à  $T = 350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , contrainte dans la magnétite ;
- Le fer phosphaté oxydé à  $T = 400^\circ\text{C}$ , contrainte dans l'hématite et dans la magnétite.

Les échantillons de nickel ont été étudiés sur le goniomètre du LEMMA équipé d'un four sous air naturel et d'un détecteur courbe. Les échantillons ont été placés dans un four à résistance thermique (transfert de chaleur par rayonnement) et chauffés jusqu'à la température de consigne par des rampes régulières ( $10^\circ/\text{min}$ ), ce qui donne une température uniforme obtenue au bout de 2 heures environ. La montée en température n'induit pas de déformation d'origine thermique comme cela est le cas lors du refroidissement, car l'oxyde n'existe encore quasiment pas. Par contre la contrainte peut déjà être significative. Malheureusement, on n'effectue pas de mesure pendant ce temps de chauffage à cause de la dilatation variable dans cet intervalle : la mesure de la contrainte aux temps très courts est donc impossible.

Les deux derniers types d'échantillons (fer non traité et fer phosphaté) ont été analysés sur le goniomètre du LURE dans le cadre d'une collaboration. Le protocole de chauffage est identique, mais le temps de chauffage est légèrement moins long ( $\approx 1$  heure), car la température à atteindre est deux fois moins importante.

Concernant les conditions d'utilisation des différentes méthodes (incidence fixe et incidence variable), on observera à posteriori que les courbes obtenues se rapprochent le plus souvent d'une droite. Cela se constate sur le coefficient de la régression supérieur ou égal à 0,9. Ceci est typique de matériaux sans cisaillement, ni gradient de contrainte. De plus, les différentes méthodes d'analyse décrites au chapitre IV nécessitent l'absence de texture dans

les oxydes étudiés (cf. § IV.2.6 et IV.2.7). Ces analyses de texture (§ IV.4.8) ont été systématiquement effectuées après retour à température ambiante sur chacun de nos échantillons. Les résultats montrent que le plus souvent l'intensité du signal diffracté est répartie uniformément dans toutes les directions du plan de mesure (isotropie  $\forall \psi$  pour  $\varphi = 0$ ). Les domaines cohérents de diffraction sont donc orientés de manière aléatoire, ce qui justifie l'absence d'une texture marquée sur les oxydes de nickel et de fer.

## V.2. Système Nickel – Oxyde de nickel

### V.2.1. Conditions expérimentales

Plusieurs échantillons de nickel ont été utilisés pour les températures d'oxydation de 800°C et 900°C. Dans ce cas, c'est l'oxyde NiO qui se développe. Pour ce système, nous avons principalement utilisé le montage à incidence fixe. En effet, ce dernier permet de déterminer plus rapidement la valeur de la contrainte. Ceci peut être intéressant pour les systèmes à cinétique d'oxydation élevée, dans lesquelles les niveaux de contraintes risquent aussi d'évoluer rapidement. Dans le cas présent, le système étudié Ni/NiO est effectivement à croissance rapide ( $k_{MP} = 2,25 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), et dès les premiers instants de l'oxydation à 800°C, les raies caractéristiques de NiO sont nettement visibles.

Rappelons que ce montage consiste à fixer l'angle d'incidence  $\Omega$  et à déterminer la position absolue de différents pics de Bragg (cf. chapitre IV). L'angle d'incidence est choisi de façon à ce que toute l'épaisseur de la couche d'oxyde en formation soit sondée. Plusieurs angles d'incidence (5°, 10°, 30°) ont été retenus pour nous permettre d'évaluer cette influence sur les mesures. Les pics de Bragg retenus pour la phase NiO sont (cf. annexe D pour  $\lambda_{Co} = 0,178897 \text{ nm}$ ) :

$$2\theta_{\psi}(220) = 74.435^{\circ} \quad 2\theta_{\psi}(311) = 90.448^{\circ} \quad 2\theta_{\psi}(222) = 95.697^{\circ}$$

$$2\theta_{\psi}(400) = 117.908^{\circ} \quad 2\theta_{\psi}(331) = 137.990^{\circ} \quad 2\theta_{\psi}(420) = 146.755^{\circ}$$

V.2.2. Résultats

Les mesures réalisées in-situ, pour des températures d'oxydation égales à 800°C et 900°C, ont permis de tracer l'évolution des contraintes en fonction du temps. Ces évolutions sont représentées sur les figures V.1 et V.2. Sur ces figures ont également été reportées les contraintes résiduelles mesurées après retour à température ambiante (environ deux heures de refroidissement après la dernière mesure à la température d'oxydation). Leur analyse sera effectuée ultérieurement au paragraphe V.5.2.

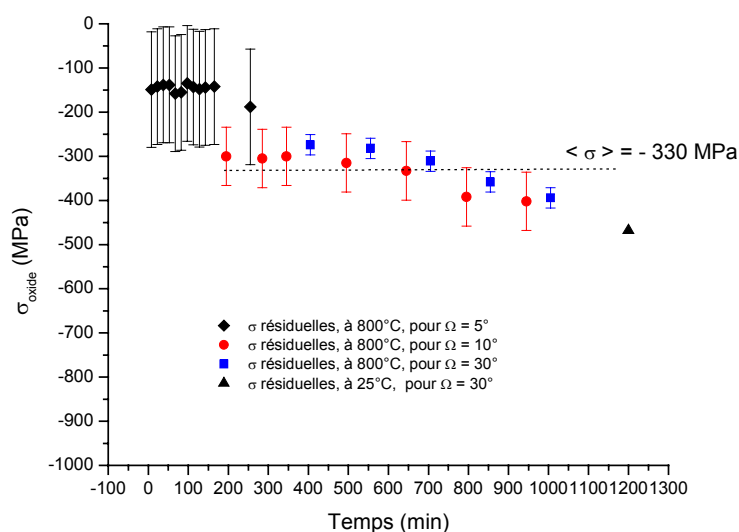


Figure V.1 : Evolution des contraintes à 800°C dans NiO

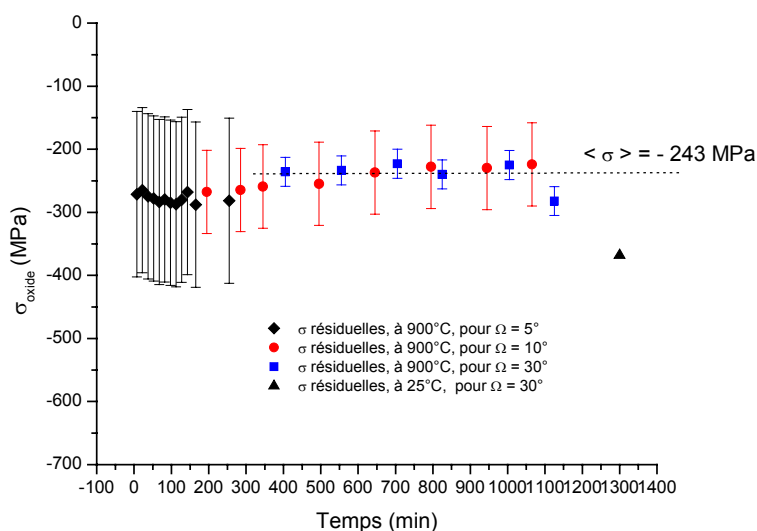


Figure V.2 : Evolution des contraintes à 900°C dans NiO

On peut noter tout d'abord que les contraintes résiduelles sont de compression, quelle que soit la température. Elles augmentent en valeur absolue de 150 MPa jusqu'à environ 400 MPa au terme de l'oxydation (indépendamment des angles d'incidence), à 800°C. On observe un comportement identique à 900°C, avec une valeur de contrainte légèrement plus faible qu'à 800°C, centrée autour de - 243 MPa.

Comme les pics des différentes raies sont suffisamment bien définis, pour calculer l'imprécision des mesures, on peut utiliser la relation IV.19 :

$$(\Delta\sigma)^{\text{MAX}} \leq \frac{4}{\text{Inf}(S_2) \times \sin\Omega} \frac{|\Delta h| (\cos^2\theta_{\text{min}})}{R (\sin^2\theta_{\text{max}})}$$

Avec  $\Delta h = 20 \mu\text{m}$  et  $R = 475 \text{ mm}$  ;  $\text{Inf}(\frac{1}{2} S_2) = \frac{1}{2} S_2 (222) = 5,098 \text{ TPa}^{-1}$  ;  $2\theta_{\text{max}} = 2\theta_{\psi} (420) = 146,755^\circ$  et  $2\theta_{\text{min}} = 2\theta_{\psi} (220) = 74,435^\circ$ .

| $\Omega$             | $5^\circ$ | $10^\circ$ | $30^\circ$ |
|----------------------|-----------|------------|------------|
| $\Delta\sigma$ (MPa) | 131       | 66         | 23         |

Tableau V.1 : Calcul des incertitudes pour différents angles d'incidence  
(cas du montage à incidence fixe)

L'incertitude associée aux mesures est donc d'autant plus faible que l'angle d'incidence est élevé. Or sur les figures V.1 et surtout V.2, on peut s'apercevoir que la dispersion réelle des points expérimentaux semble inférieure à celle que fournit le calcul précédent. On pourra donc considérer que la contrainte reste sensiblement constante dans le temps, notamment à 800°C, où la contrainte moyenne obtenue est finalement voisine de - 330 Mpa. Pour cette température, l'incertitude relative sur la mesure est dans le cas le plus défavorable ( $5^\circ$  d'incidence) de 40 %.

### V.2.3. Analyses et comparaison des résultats avec la littérature

Un certain nombre de travaux ont été menés pour déterminer les contraintes sur des substrats conduisant à la formation de NiO [SAR00], [HUN03]. Nous présentons (Tableau V.2) une synthèse partielle de ces résultats en précisant les méthodes de mesure utilisées.

On peut relever parmi les premiers travaux ceux de Liu et al. [LIU93] : les contraintes « de croissance » mesurées par diffraction des rayons X (DRX) sont nulles, voire légèrement positives, et sensiblement constantes au cours de l'oxydation. Toutefois, ces auteurs ont également établi que le niveau de contrainte atteint était sensible à la nature et à la

composition du substrat. De plus, ces auteurs ont obtenu des valeurs de contraintes thermiques en bon accord avec les valeurs calculées par un simple modèle élastique.

A peu près à la même époque, Goedjen et al. ont conduit des expériences assez similaires [GOE94]. Les contraintes mesurées en cours de croissance étaient la plupart du temps de tension ( $\sigma > 0$ ), et constantes pendant la durée de l'oxydation. Leurs valeurs calculées de contraintes thermiques restent par contre très éloignées de celles déduites de la mesure.

Récemment, de tels systèmes ont été à nouveau étudiés au moyen de nouvelles techniques de mesure. Ainsi, Huntz et al. [HUN02] ont mis en œuvre des mesures de déflexion in-situ pendant l'oxydation du  $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$ . Ils ont ainsi eu accès aux tous premiers instants de l'oxydation, ce que ne permet pas forcément la DRX. Ils ont mis en évidence une évolution dynamique des contraintes « de croissance », très tôt pendant la croissance du NiO. Ces contraintes de croissance sont de compression ( $< 0$ ). Elles augmentent très rapidement en valeur absolue jusqu'à 500 MPa, puis décroissent pour tendre vers un niveau constant, sensiblement égal avec les premières études conduites par DRX [LIU93], où les niveaux de contraintes mesurés étaient constants.

Przybilla et al ont également mis en œuvre des mesures de déflexion in-situ (DTMO), couplées à de l'Emission Acoustique (EA), pendant l'oxydation de Ni polycristallin [PRZ02]. Qualitativement, ils obtiennent les mêmes allures des courbes d'évolution de la contrainte en fonction du temps que Huntz et al. [HUN02]. Par contre, la cinétique d'évolution de ces contraintes est bien plus lente que pour Huntz et al.. Enfin, lorsqu'ils comparent leurs résultats obtenus par déflexion, avec des mesures réalisées par DRX sur les mêmes échantillons dans des conditions identiques d'oxydation, il apparaît une forte divergence dans les niveaux de contraintes obtenus. Les écarts peuvent avoir selon les auteurs plusieurs origines : notamment, les mesures conduites par déflexion sont réalisées à partir d'une analyse purement élastique associée à la mesure de la déformation totale. Les phénomènes de déformations irréversibles ne sont alors pas pris en compte ce qui entraîne une surestimation des valeurs de contraintes.

Il ressort de ces différents travaux une certaine disparité dans les résultats. Les valeurs des contraintes mesurées apparaissent sensibles à la nature et à la composition du substrat (degré de pureté), aux conditions d'oxydation, et également à la méthode de mesure. De plus, ce n'est que récemment [HUN02] qu'une évolution significative du niveau de contrainte lors de la croissance d'une couche de NiO a été mise en évidence.

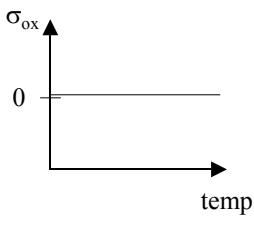
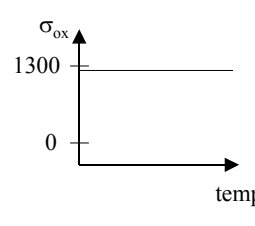
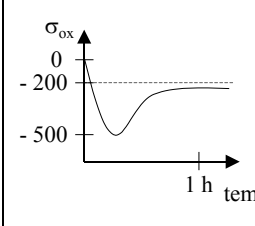
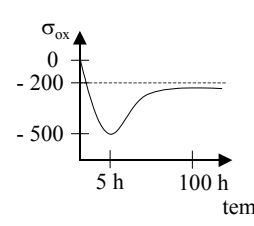
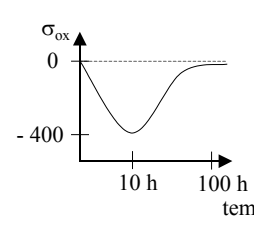
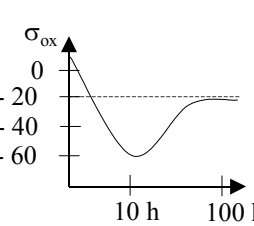
| Auteurs  | Liu et al.<br>[LIU93]   | Goedjen et al.<br>[GOE94]   | Huntz et al.<br>[HUN02]  | Przybilla et al.<br>[PRZ02]  |
|--|---|---|--|--|
| Techniques de mesure                                       | Diffraction des Rayons X (DRX)<br>in – situ et ex – situ                            | Diffraction des Rayons X (DRX)<br>in – situ et ex – situ                            | Mesure in – situ par déflexion (DTMO)  | Déflexion (DTMO)<br>in – situ couplée à de l’Emission Acoustique + DRX (fig. V.2.c)  |
| Nature du substrat   | Polycristal Ni<br>99.97 % de pureté   | Polycristal Ni<br>99.99 % de pureté   | Ni <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> de pureté moyenne                                  | Polycristaux de Ni<br>99.99 % (fig. V.2.a) et<br>99.9 % (fig. V.2.b) de pureté   |
| Conditions d’oxydation                                     | 900°C pendant 24 heures   | 940°C pendant 18 heures   | 900°C pendant 1 heure  | 900°C pendant 100 heures   |
| Contraintes résiduelles à T = 25°C (en MPa)                | - 550   | Contraintes de compression, mais forte dispersion des valeurs                       | Pas de mesure  | Pas de mesure  |
| Evolution de la contrainte en cours de croissance (en MPa) |  |  |  | <p><u>fig. a</u></p>  <p><u>fig. b</u></p>  <p><u>fig. c</u></p>  |

Tableau V.2 : Contraintes mesurées dans les couches de NiO (Synthèse bibliographique)

Les valeurs des contraintes mesurées dans ce travail aux temps longs sont en bon accord qualitatifs avec les travaux de Liu et al. [LIU93], Huntz et al. [HUN02] et Przybilla et al. [PRZ02]. On obtient des contraintes « de croissance » de compression, de quelques centaines de MPa. Mais ces contraintes semblent atteindre rapidement au cours de l'oxydation un niveau quasi constant. Ce comportement est tout à fait comparable aux résultats de Liu et al. [LIU93] et Goedjen et al. [GOE94], ainsi qu'à la fin de l'évolution dynamique des contraintes obtenues par Huntz et al. [HUN02] et Przybilla et al. [PRZ02]. Dans notre cas, s'il se produit une évolution significative du niveau des contraintes de croissance aux premiers instants de l'oxydation, nous ne sommes pas en mesure de les appréhender à ce jour. En effet, dans nos essais, la montée vers la température de travail est réalisée sous atmosphère oxydante. C'est pourquoi, la première valeur de contrainte est mesurée après pratiquement deux heures d'oxydation (le zéro du temps sur les courbes d'évolution de la contrainte est pris à cet instant). Or il a été établi que le temps critique, pour lequel un maximum de la contrainte de croissance était observé, pouvait varier à nouveau avec les systèmes d'études, de moins de une heure [HUN02], jusqu'à une dizaine d'heures [PRZ02].

Dans notre cas, il serait souhaitable de réaliser la montée en température sous gaz neutre. De plus, la durée de la mesure de chaque point de contrainte dans le temps se doit d'être minimisée autant que possible. L'observation d'une contrainte sensiblement constante dans le temps, peut signifier que le système est déjà en phase avancée de relaxation. De plus, la contrainte « de croissance » observée diminue (en valeur absolue) quand la température augmente, ce qui pourrait traduire l'activation des processus de relaxation.

### V.3. Système Fer non – traité

#### V.3.1. Conditions expérimentales

Pour le système fer non traité, la phase majoritaire constitutive de la couche d'oxyde est la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (chapitre III). C'est donc dans cette phase que sera mesurée l'évolution des contraintes. Nous avons tenté d'utiliser simultanément les deux montages  $\Omega$  décrits au chapitre IV : le montage à incidence variable et celui à incidence fixe. En effet, la cinétique d'oxydation de ces systèmes est suffisamment lente ( $k_{\text{MP}} = 5,84 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Le choix des températures s'est fait de la façon suivante : pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ , la quantité d'oxyde n'est pas suffisante pour que l'intensité diffractée puisse être analysée correctement (cinétique d'oxydation trop lente) ; pour des températures supérieures ou égales à  $450^\circ\text{C}$ , la cinétique est trop rapide et les contraintes mesurées sont

quasiment nulles. Ainsi à 450°C, des mesures préliminaires ont montré que l'état de contrainte était nul après 40 min d'oxydation.

La première méthode mise en œuvre (montage à incidence variable) concerne un pic de Bragg choisi aux grands angles pour minimiser l'incertitude sur la déformation associée. On a considéré le pic :  $2\theta_\psi$  (751) = 129,1° de la phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pour des angles d'incidence  $\Omega$  variant de 5° à 50° par pas de 5°. L'analyse des résultats et l'obtention de la contrainte se fait en considérant l'équation des «  $\sin^2\psi$  » donnée par la relation IV.12. La longueur d'onde retenue du Rayonnement Synchrotron est de 0,17536 nm, située en dessus du seuil d'absorption du fer.

Dans la seconde méthode (montage à incidence fixe), l'angle d'incidence est choisi de façon à ce que toute l'épaisseur de la couche d'oxyde en formation soit sondée. Un angle d'incidence de 5° a été retenu et les pics de Bragg de la phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilisés sont :

$$\begin{aligned} 2\theta_\psi (220) &= 34,30^\circ & 2\theta_\psi (222) &= 42,34^\circ & 2\theta_\psi (422) &= 61,43^\circ \\ 2\theta_\psi (533) &= 86,26^\circ & 2\theta_\psi (642) &= 102,56^\circ & 2\theta_\psi (751) &= 129,10^\circ \end{aligned}$$

### V.3.2. Résultats

Plusieurs exemples de droites des «  $\sin^2\psi$  » sont regroupés sur les figures V.3, V.4.

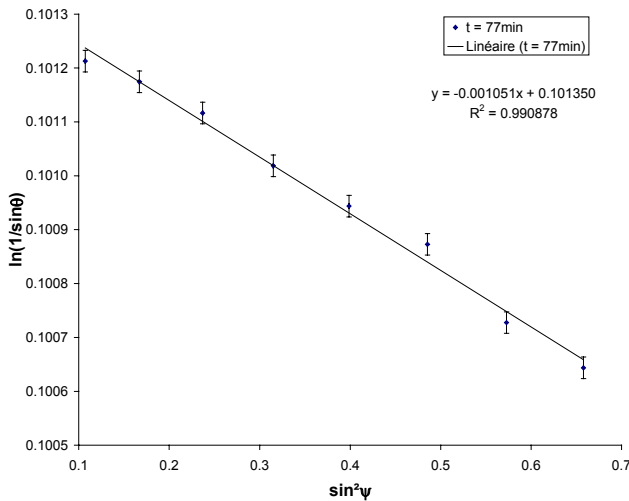


Figure V.3 : Exemple de mesure de la contrainte dans la magnétite (montage à incidence variable, pic (751))

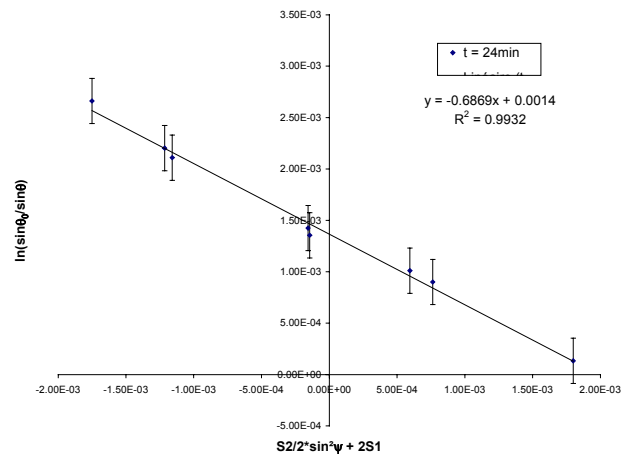


Figure V.4 : Exemple de mesure de la contrainte dans la magnétite (montage à incidence fixe,  $\Omega = 5^\circ$ )

L'alignement des points expérimentaux confirme à posteriori que la couche de magnétite vérifie les hypothèses initiales : absence de texture, de cisaillement et de gradient de contrainte. L'évolution des contraintes dans la magnétite pendant l'oxydation et à différentes températures est présentée sur la Figure V.5.



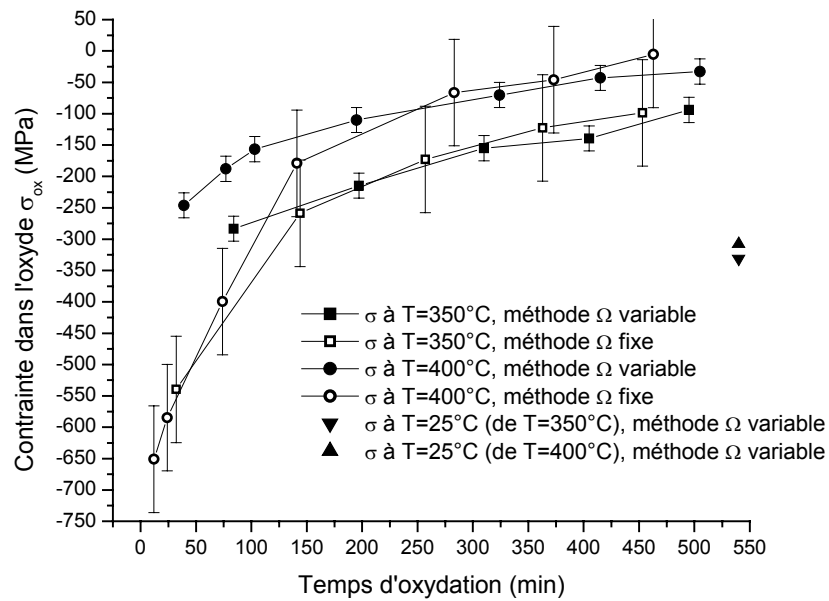


Figure V.5 : Evolution des contraintes de croissance dans  $Fe_3O_4$

Les courbes d'évolution de la contrainte présentent une allure caractéristique : l'état de contrainte est compressif et on observe une décroissance en valeur absolue avec la durée d'oxydation. De plus, la contrainte dans le film d'oxyde étant initialement nulle, il est vraisemblable qu'aux temps les plus courts de l'oxydation, les contraintes augmentent rapidement en valeur absolue. Cette évolution ne peut toutefois pas être mise en évidence ici. En effet, le temps moyen associé à un point de contrainte, obtenu à partir de la relation :

$$\langle t_{\text{exp}} \rangle = \frac{t_{\text{initial}}(\Omega_{\text{min}}) + t_{\text{final}}(\Omega_{\text{max}})}{2},$$

reste relativement élevé quel que soit le montage utilisé, dans la mesure où on utilise un détecteur ponctuel (~ 1 heure).

Il apparaît également que l'amplitude maximum de contrainte atteinte est sensible à la température : plus la température est élevée, plus la contrainte maximum est faible. Ceci est confirmé à 450°C. Par conséquent, la relaxation s'effectue pour des temps plus courts, lorsque la température augmente.

En utilisant les équations IV.13 et IV.18, on obtient l'incertitude associée à chacune des deux techniques.

- Méthode  $\Omega$  à incidence variable :

Les pics correspondant à la raie (751) de la magnétite sont suffisamment bien définis, quel que soit  $\psi$ , pour négliger l'erreur sur la simulation de la position des pics ; en effet,  $\Delta(2\theta_{\text{exp}}) \ll 0,001^\circ$  et  $\Delta(2\theta)_{\text{réglage}} \approx 0,01^\circ$ . C'est pourquoi, on peut utiliser directement la relation IV.15 :

$$(\Delta\sigma)^{\text{MAX}} \leq \frac{45.89}{S_2} \frac{|\Delta h|}{R} \cotan^2\theta$$

Avec  $\Delta h = 10 \mu\text{m}$  et  $R = 530 \text{ mm}$  ;  $2\theta_\psi(751) = 129,37^\circ$  ;  $\frac{1}{2} S_2(751)$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 5,431 \text{ TPa}^{-1}$ . Ainsi, on obtient  $\Delta\sigma \leq 18 \text{ MPa}$ . Pour la contrainte maximale obtenue à  $400^\circ\text{C}$  ( $\sigma \approx -250 \text{ MPa}$ ), l'incertitude relative sur la mesure est seulement de 8 %.

- Méthode  $\Omega$  à incidence fixe :

On considère directement la relation IV.19 :  $(\Delta\sigma)^{\text{MAX}} \leq \frac{4}{\text{Inf}(S_2) \times \sin\Omega} \frac{|\Delta h|}{R} \frac{(\cos^2\theta_{\text{min}})}{(\sin^2\theta_{\text{max}})}$

Avec à nouveau  $\Delta h = 10 \mu\text{m}$  et  $R = 530 \text{ mm}$  ;  $\Omega = 5^\circ$  ;  $\text{Inf}(\frac{1}{2} S_2) = \frac{1}{2} S_2(222)$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 5,302 \text{ TPa}^{-1}$  ;  $2\theta_{\text{max}} = 2\theta_\psi(751) = 129,10^\circ$  et  $2\theta_{\text{min}} = 2\theta_\psi(220) = 34,29^\circ$ . Ainsi, on obtient  $\Delta\sigma \leq 91 \text{ MPa}$ . Pour la contrainte maximale obtenue à  $350^\circ\text{C}$  ( $\sigma \approx -550 \text{ MPa}$ ), l'incertitude relative sur la mesure vaut 16 %.

Ces calculs d'incertitudes montrent que les mesures obtenues par le montage à incidence fixe sont moins fiables qu'à incidence variable. Ainsi, les écarts observés aux temps courts sur la Figure V.5, quelle que soit la température, s'expliquent certainement en grande partie par cette plus grande imprécision de la technique à incidence fixe.

### V.3.3. Analyse et comparaison des résultats avec la littérature

L'analyse des mesures expérimentales (Figure V.5) montre que la détermination des contraintes, par les deux types de techniques, conduit à des résultats comparables, aux erreurs expérimentales près, lorsque les temps d'oxydation sont suffisamment longs. Toutefois, l'incertitude est majorée pour le montage à incidence fixe.

La mesure des contraintes in-situ dans les couches d'oxydes de fer par diffraction des rayons X est relativement peu courante dans la littérature. Les travaux de Corkovic et al. [COR04] ont été réalisés dans des conditions d'oxydation a priori comparables aux nôtres : détermination in-situ, par DRX, à  $400^\circ\text{C}$  et à  $600^\circ\text{C}$ , des contraintes « de croissance » dans la

magnétite et l'hématite sur un fer (3,4% de C) et sur un acier. A 400°C, dans la magnétite (raie 2θ (731)) sur le substrat en acier, en montage à incidence variable, les auteurs obtiennent une contrainte de tension quasi constante de + 280 Mpa. A 600°C, sur le même substrat, ils obtiennent + 200 Mpa, pour la magnétite. A 600°C, dans la magnétite (raie 2θ (731)) obtenu sur le substrat de fer, les contraintes mesurées sont de – 250 MPa. Quelles que soient les conditions, on voit donc que ce niveau de contraintes ne correspond pas du tout (en allure ou en valeur) à ceux que nous avons obtenus. Encore une fois, les résultats semblent très sensibles en particulier à la nature du substrat. Néanmoins, l'évolution cinétique de la contrainte observée dans notre cas semble qualitativement en accord avec les travaux de Frost [COR04] qui a clairement mis en évidence l'apparition d'une relaxation dans la magnétite au cours de l'oxydation.

La valeur du paramètre de maille libre de contrainte à température ambiante a également été extraite, dans le cas du montage à incidence variable. Pour comparaison, on donne également dans le Tableau V.3 une valeur issue de la littérature. On constate que l'ensemble des résultats est compatible avec la valeur communément utilisée par la littérature (0,03% d'erreur par rapport à la littérature, à 350°C).

| Littérature<br>(Annexe D) | Montage Ω<br>à incidence variable |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 0,8400 nm                 | 0,8402 nm (350°C)                 |
|                           | 0,8399 nm (400°C)                 |
|                           | 0,8401 nm (450°C)                 |

Tableau V.3 : Paramètre de maille  $a_0$  ( $\sigma = 0$ ,  $T_0$ ) pour  $Fe_3O_4$  cubique

#### V.4. Système Fer phosphaté

Le fer phosphaté est le second système à base de fer de notre étude. Rappelons qu'il présente un accident cinétique (cf. chapitre III). Nous nous intéresserons ici plus particulièrement au stade I, au cours duquel se forme majoritairement de l'hématite. Sur ces échantillons, nous avons remarqué l'influence de l'état mécanique du film d'oxyde qui conduit au phénomène de cloquage (cf. chapitre III). En suivant les remarques de Gong et al. [GON98], on doit noter que la mesure par DRX des contraintes dans les systèmes cloqués (fortement déformés) n'est licite que si la déformée reste faible devant la dilatation du métal.

#### V.4.1. Conditions expérimentales

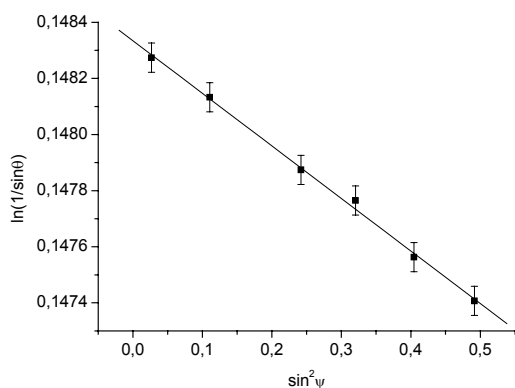
Dans ce cas, les mesures ont été effectuées uniquement par la technique  $\Omega$  à incidence variable, pour obtenir des incertitudes faibles. Ceci est possible puisque le phosphate ralentit la cinétique d'oxydation ( $k_{MP}^{(stade\ 1)} = 1,04 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ainsi, quand la cinétique le permet (sans que les couches ne soient toutefois trop minces), on peut privilégier ce montage. Les mesures ont été faites sur l'hématite majoritaire et sur la magnétite, à partir du moment où elle apparaît de façon exploitable. Les pics choisis sont :

$2\theta_{\psi}$  (731) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 120,68$  et  $2\theta_{\psi}$  (226) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 119,47$ . La longueur d'onde sélectionnée au Rayonnement Synchrotron vaut  $0,190335 \text{ nm}$ .

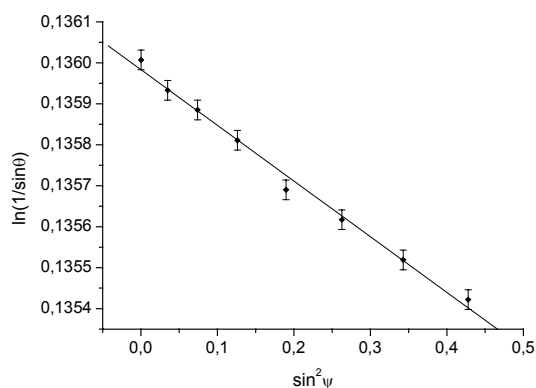
*Remarque :* Dans ce cas, les valeurs pour  $S_1$  et  $\frac{1}{2} S_2$  des couches d'oxyde (magnétite et hématite) ont été calculées à partir des constantes élastiques du cristal correspondant, en utilisant uniquement l'approximation de Reuss [REU29] (cf. annexe C).

#### V.4.2. Résultats

La Figure V.6 montre la courbe «  $\ln(1/\sin\theta)$  » en fonction de «  $\sin^2\psi$  » pour l'hématite dans le cas du fer phosphaté, oxydé pendant 1200 min. La Figure V.7 concerne la magnétite. Un comportement linéaire est bien observé. Les points expérimentaux s'alignent donnant une pente caractéristique d'un état de déformation/contrainte en compression.



**Figure V.6 :** Exemple de mesure de la contrainte dans l'hématite (montage à incidence variable, pic (226))



**Figure V.7 :** Exemple de mesure de la contrainte dans la magnétite (montage à incidence variable, pic (731))

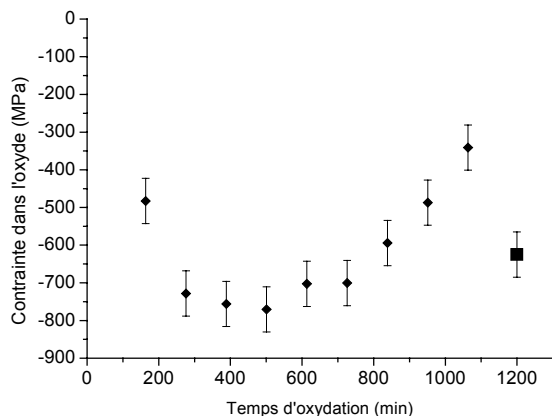


Figure V.8 : Evolution des contraintes de croissance dans l'hématite, à 400°C ; (■) représente la contrainte après retour à température ambiante

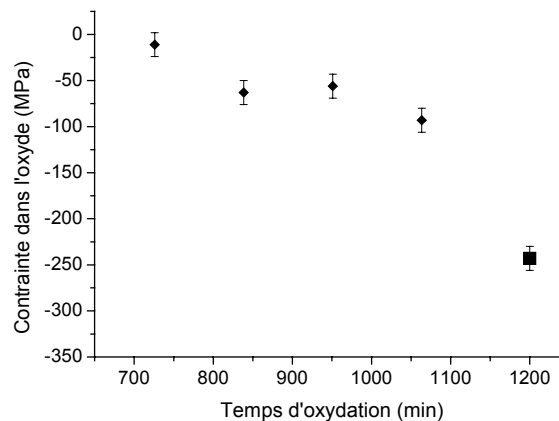


Figure V.9 : Evolution des contraintes de croissance dans la magnétite, à 400°C ; (■) représente la contrainte après retour à température ambiante

L'évolution des contraintes résiduelles a été déterminée pendant l'oxydation isotherme à 400°C, dans la magnétite et l'hématite. Les résultats obtenus sont rassemblés sur les figures V.8 et V.9. Les corrections de dilatation thermique des oxydes ont été effectuées pour vérifier directement que  $d_0$  (distance interréticulaire du réseau libre de contrainte, à température ambiante) est en bon accord avec les données JCPDS (donnée également à la température ambiante) pour  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  [JCPDS]. Pour les temps d'oxydation inférieurs à 700 min, il n'a pas été possible de déterminer correctement les contraintes résiduelles dans  $Fe_3O_4$  en raison d'une trop faible intensité des pics. Ceci est en accord avec les résultats du chapitre III, où il a été montré que la magnétite est largement minoritaire pendant les faibles temps d'oxydation (stade I).

Les conclusions suivantes peuvent être tirées des figures V.8 et V.9 :

- Une importante contrainte de compression se produit dans l'hématite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). Son augmentation en valeur absolue va de 480 MPa à 750 MPa au cours de l'oxydation (entre 160 et 400 min). Elle reste ensuite voisine de 760 MPa jusqu'à approximativement 700 min, et finalement diminue (toujours en valeur absolue) de 700 à 335 MPa après 1100 min d'oxydation. L'allure de la relaxation est différente de celle observée sur le fer non traité (rayon de courbure opposé). Le refroidissement induit une contrainte de compression supplémentaire d'approximativement 300 Mpa, que nous analyserons ultérieurement.
- Une faible contrainte de compression se produit dans  $Fe_3O_4$  pour le système fer phosphaté ; après 700 min d'oxydation, reste presque constante jusqu'à la fin du processus de l'oxydation, aux alentours de - 90 MPa. Dans cette phase, les niveaux de contrainte

atteint restent faibles comparés à ceux observés sur la Figure V.5 (fer non traité). Une contrainte thermique de compression d'environ  $- 250$  MPa est obtenue après refroidissement.

Les incertitudes concernant les séries de mesure (Figure V.8 et Figure V.9) peuvent être estimées. Mais les pics associés aux raies (731) de la magnétite et (226) de l'hématite ne sont pas parfaitement définis, notamment aux temps courts ( $< 700$  min) où la couche d'oxyde est encore mince. On ne peut donc plus négliger l'incertitude sur la simulation de la position des pics. En effet, avec les conditions expérimentales  $\Delta h = 5 \mu\text{m}$ ,  $R = 250$  mm et  $2\theta_{\nu} = 120^{\circ}$ , le calcul donne  $\Delta(2\theta)_{\text{réglage}} \approx 0,01^{\circ}$ , alors que  $\Delta(2\theta_{\text{exp}}) \approx 0,015^{\circ}$ . C'est pourquoi, on doit

utiliser la relation IV.13 :

$$(\Delta\sigma)^{\text{MAX}} \leq \frac{4}{S_2} \frac{\cotan \theta}{\sin^2 \theta} |\text{Sup}(\Delta\theta)|$$

Nous avons par exemple pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (cf. annexe D) :  $S_1(731) = - 1,188 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$  et  $\frac{1}{2} S_2(731) = 5,627 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ . Ainsi, on obtient  $\Delta\sigma \leq 120$  MPa. Pour la contrainte maximale obtenue à  $400^{\circ}\text{C}$  ( $\sigma \approx - 760$  MPa), l'incertitude relative sur la mesure est de 15 %. Ceci est vrai aussi bien pour l'hématite que pour la magnétite dans la mesure où la position des pics est sensiblement la même et où les coefficients élastiques sont également voisins. Pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , on a :  $S_1(226) = - 0,765 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$  et  $\frac{1}{2} S_2(226) = 5,643 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ .

#### V.4.3. Analyse et comparaison des résultats avec la littérature

La valeur décroissante de la contrainte de compression dans l'hématite, pendant les 300 premières minutes d'oxydation, et sa stabilisation aux alentours de  $- 750$  MPa, pendant 400 min, est à rapprocher de l'évolution de la cinétique d'oxydation (figure III.12 du chapitre III, et reportée ci-dessous) et des pourcentages de phases d'oxyde à  $400^{\circ}\text{C}$ . L'hématite étant la phase dominante au commencement de l'oxydation, sa croissance pendant l'oxydation semble associée avec la contrainte de compression décroissante.

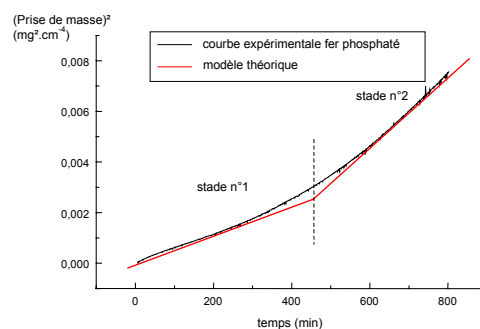


Figure III.12

La région de la transition entre les stades I et II, de 600 à 700 min, correspond à la période pendant laquelle les contraintes se stabilisent, ainsi qu'au début du régime de relaxation de ces contraintes. De plus, la proportion croissante de magnétite (figure III.16 (b)) dans le second stade d'oxydation coïncide avec la décroissance des contraintes dans l'hématite. L'augmentation de la quantité de magnétite dans la couche d'oxyde à partir de 700 min d'oxydation serait alors corrélée à la relaxation des contraintes dans la couche d'hématite initiale. En fait, l'ensemble de ces phénomènes semble lié à la présence de cloques dans la couche d'oxyde (décohésions mécaniques) conformément aux hypothèses du chapitre III : le flambement serait la cause principale de la transition cinétique entre le stade I et le stade II ; mais il peut également influencer sur la relaxation des contraintes du système.

L'observation de contraintes de compression dans les oxyde de fer est en accord avec les travaux de Jutte et al. [JUT97] et Kooi et al. [KOO97] sur un fer revêtu d'une couche d'hydroxyde après immersion dans un bain, pour lequel l'hématite était aussi la phase dominante au commencement de l'oxydation. Leurs valeurs, obtenues par DRX mais après refroidissement, sur des échantillons de fer oxydés préalablement à 400°C, sont regroupés dans le tableau V.4 :

| Temps (min) | Substrat dense                   |                                    | Substrat poreux                  |                                    |
|-------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
|             | Contrainte (MPa) dans l'hématite | Contrainte (MPa) dans la magnétite | Contrainte (MPa) dans l'hématite | Contrainte (MPa) dans la magnétite |
| 100         | - 344                            | 12                                 | - 368                            | 5                                  |
| 250         | - 281                            | - 42                               | - 195                            | 48                                 |

Tableau V.4 : Contraintes dans les oxydes de fer obtenus sur un substrat hydroxydé

Leur système à base de fer a également subi un traitement chimique et semble donc se comporter de façon similaire au nôtre ; en particulier, ces auteurs observent des cloques sur leurs échantillons [KOO97]. Certains traitements chimiques peuvent donc favoriser cinétiquement la croissance d'hématite, dont la conséquence est d'induire des contraintes de compression plus importantes que dans le fer non traité. Par exemple dans notre cas, la contrainte dans l'oxyde majoritaire (magnétite) sur le substrat de fer non traité varie de – 250 à – 50 MPa (à 400°C, montage à incidence variable), alors que celle de l'oxyde majoritaire (hématite) sur le substrat de fer phosphaté est de – 760 MPa (à 400°C, montage à incidence variable). Le revêtement a donc pour effet d'augmenter (en valeur absolue) la contrainte dans la couche d'oxyde formé, favorisant le flambement du film.

### V.5. Contraintes thermiques

#### V.5.1. Principe du calcul théorique des contraintes thermiques

Après retour à température ambiante, la mesure expérimentale des contraintes dans les différents oxydes étudiés montre un fort état de compression, (cf. figures V.1, V.2, V.5, V.8 et V.9) dépendant de la température d'essai. Le refroidissement induit en effet des contraintes supplémentaires d'origine thermique, causées par la différence des coefficients de dilatation du métal et de l'oxyde. Les contraintes totales représentent la somme des contraintes thermiques et des contraintes résiduelles que l'on peut mesurer juste avant refroidissement. Ces dernières n'évoluent quasiment plus lors du refroidissement, car les processus de diffusion à l'origine des déformation de croissance et viscoplastique sont « gelés ». En calculant théoriquement les contraintes thermiques, on peut ainsi les comparer à celles obtenues expérimentalement, pour chercher à valider le modèle utilisé. On a donc :

$$\text{Equation V.1 } \sigma_{\text{résiduelle après}}(T_0 = 25^\circ\text{C}, t_{\text{final}}) \approx \sigma_{\text{résiduelle avant}}(T, t_{\text{fin oxydation}}) + \sigma_{\text{thermique}}$$

La contrainte thermique de refroidissement est calculée de la façon suivante :

- on suppose que la déformation de croissance est devenue négligeable devant la déformation thermique ;
- on néglige les phénomènes de plasticité, de viscoplasticité et d'anélasticité ;

On utilise alors la relation I.3 où il ne reste plus que la déformation élastique et la déformation thermique. On est alors en présence d'un problème de thermoélasticité pour un système composé d'une couche mince supposée adhérente sur un substrat. La solution de ce problème complexe est donnée dans [TIM61], [SCH91].

Pour cela, on se place dans un état de contraintes planes au sens large, c.-à-d. qu'on considère un système faiblement fléchi. La déformée doit rester petite devant l'épaisseur du système ; ce que nous supposons vérifié dans nos systèmes. On pose

$$\xi \equiv \frac{h_{\text{ox}}}{h_{\text{met}}} \text{ et } \Xi \equiv \frac{E_{\text{ox}}}{E_{\text{met}}} \frac{1 - \nu_{\text{met}}}{1 - \nu_{\text{ox}}}, \text{ et on obtient au premier ordre en } \xi, \text{ donc pour une couche}$$

mince telle que  $h_{\text{ox}} \ll h_{\text{met}}$  [TIM61] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{thermique}}^{\text{oxyde}(1)}(z) = \pm \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \left( 1 + \left( z - \frac{h_{\text{met}}}{2} \right) \left( \frac{6 \xi \Xi}{h_{\text{met}}} \right) \right) |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| \\ \sigma_{\text{thermique}}^{\text{métal}(1)}(z) = \pm \frac{E_{\text{met}}}{1 - \nu_{\text{met}}} \left( z - \frac{h_{\text{met}}}{2} \right) \left( \frac{6 \xi \Xi}{h_{\text{met}}} \right) |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| \end{array} \right.$$



$$\text{avec pour courbure : } \begin{cases} K^{(1)} = \frac{1}{R} = \pm \frac{1}{h_{\text{ox}}} \frac{(6\xi^2 \Xi)(1+\xi)}{1+4(\xi \Xi)} |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| \\ \approx \pm \frac{6\xi^2 \Xi}{h_{\text{ox}}} (1+\xi(1-4\Xi)) |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| \end{cases}$$

Dans le cas des couches très minces devant l'épaisseur du substrat (obtenu en prenant le développement limité à l'ordre le plus bas), on a :

$$\text{Equation V.2 } \begin{cases} \sigma_{\text{thermique}}^{\text{oxyde}(0)} = \pm \frac{E_{\text{ox}}}{1-\nu_{\text{ox}}} |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| \\ \sigma_{\text{thermique}}^{\text{métal}(0)} \approx 0 \end{cases}$$

avec pour courbure

$$K^{(0)} = \frac{1}{R} = \pm \frac{6\xi^2 \Xi}{h_{\text{ox}}} |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| = \frac{6 h_{\text{ox}}}{h_{\text{met}}^2} \frac{1-\nu_{\text{met}}}{E_{\text{met}}} \sigma_{\text{thermique}}^{\text{oxyde}(0)}$$

On retrouve ici la relation classique de Stoney, pour une contrainte d'origine thermique.

Etant donné le type de solution à l'ordre le plus bas (tenseur constant sans dépendance en z), on peut chercher à obtenir son expression en considérant un état de contraintes planes au sens strict (dans lequel on n'a pas de dépendance avec x et y). Cet état de contrainte est nécessairement associé à une déformation sans flexion (cf. chapitre I). Partant de la continuité de la déformation à l'interface métal/oxyde et de l'équilibre global des forces, on obtient :

$$\text{Equation V.3 } \begin{cases} \sigma_{\text{thermique}}^{\text{oxyde}} = \pm \frac{1}{1+(\xi \Xi)} \frac{E_{\text{ox}}}{1-\nu_{\text{ox}}} |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| \\ \sigma_{\text{thermique}}^{\text{métal}} = -\xi \sigma_{\text{thermique}}^{\text{oxyde}} = \mp \frac{1}{1+(\xi \Xi)^{-1}} \frac{E_{\text{met}}}{1-\nu_{\text{met}}} |(\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})(T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})| \end{cases}$$

Si on considère des couches minces devant l'épaisseur du substrat ( $\xi \ll 1$ ), on retrouve le système V.2. Le signe  $\pm$  devant les expressions dépend du signe du produit ( $\Delta\alpha \times \Delta T$ ). On regroupe les différents cas dans le tableau V.5 :

| $\Delta\alpha \equiv (\alpha_{\text{met}} - \alpha_{\text{ox}})$<br>$\Delta T \equiv (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})$ | $\Delta\alpha > 0$ | $\Delta\alpha < 0$ |
|---|--------------------|--------------------|
| $\Delta T > 0$<br>chauffage   | +                  | -                  |
| $\Delta T < 0$<br>refroidissement   | -                  | +                  |

Tableau V.5 : Signe de la contrainte thermique

Dans les cas que nous avons étudiés, la contrainte thermique induite est largement négative ( $\Delta\alpha > 0$  et  $\Delta T < 0$ ) : on aura donc des contraintes supplémentaires de compression.

Si les coefficients thermoélastiques variaient fortement avec la température au cours du refroidissement, alors on devrait utiliser la relation :

$$\text{Equation V.4} \quad \sigma_{\text{thermique}}^{\text{oxyde}} = \pm \int_{T_{\text{initiale}}}^{T_{\text{finale}}} \frac{E_{\text{ox}}(T)}{1 - \nu_{\text{ox}}(T)} |\alpha_{\text{met}}(T) - \alpha_{\text{ox}}(T)| dT$$

Pour un système multicouche, on utilisera le modèle de Metcalfe et Manning [SCH91] : on prend l'exemple d'un système à 3 couches (le métal et deux oxydes). Pour une couche  $i$ , la contrainte thermique dans cette couche est donnée par (état de contraintes planes au sens strict) :

$$\text{Equation V.5} \quad \sigma_{\text{thermique}}^i = \pm \frac{E_i}{1 - \nu_i} \left| \frac{\langle \alpha \rangle - \alpha_i}{1 - \alpha_i \Delta T} \Delta T \right|$$

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

( $\langle \alpha \rangle$  = coefficient de dilatation thermique moyen)

Tous les calculs développés ci-dessus sont menés dans le cadre d'une oxydation asymétrique. Or nous nous plaçons toujours dans des configurations naturellement symétriques (échantillons oxydables et oxydés des deux cotés dans les fours). La symétrie du problème impose donc à la contrainte dans le métal d'être une fonction paire (par rapport à la coordonnée  $z$ ). On retrouve ce résultat via l'équilibre des moments.

Dans un état de contraintes planes au sens large, ceci implique que la variation de la contrainte avec  $z$  soit nulle dans le métal et dans les 2 couches d'oxyde (cf. chapitre I). Le calcul montre que ce problème mène à l'Equation V.3, associée à un état de contraintes planes au sens strict, pourvu qu'on fasse la substitution :  $h_{\text{met}} \rightarrow \frac{h_{\text{met}}}{2}$ . C'est ce qu'on devait attendre d'un tel calcul puisqu'alors les 2 types d'état de contraintes planes (indépendants de  $z$ ) doivent nécessairement se confondre. Enfin, le calcul détaillé montre qu'un tel problème dans le cas symétrique (3 couches) est équivalent à un problème asymétrique (2 couches) en prenant pour le substrat la moitié de son épaisseur. C'est simplement un effet miroir. A l'ordre

le plus bas, ces équations évoluent vers le système V.2, l'influence de cette substitution n'est donc pas explicite quand l'oxyde est suffisamment mince. Par contre, en utilisant le modèle de Metcalfe et Manning, le calcul du coefficient de dilatation thermique moyen fait intervenir explicitement  $h_{met}$ . Mais la variation introduite reste faible.

Nous allons donc considérer les différents systèmes précédemment étudiés, et nous ferons, à la fin du chapitre, une brève synthèse en comparant nos résultats avec ceux de la littérature.

### V.5.2. Système Nickel – Oxyde de nickel

Pour cette étude, les mesures sont réalisées après retour des échantillons à la température ambiante. Le montage  $\Omega$  à incidence fixe a été utilisé. Seules les valeurs à  $\Omega = 30^\circ$  ont été retenues, car l'incertitude associée dans ce cas est la plus faible. Les résultats issus des figures V.1 et V.2 (§ V.3.2) sont regroupés dans le Tableau V.7. On notera également qu'une augmentation de la température d'oxydation entraîne une légère diminution des contraintes mesurées après refroidissement, comme c'était déjà le cas pour les contraintes mesurées pendant l'oxydation.

Les contraintes thermiques sont déduites à partir des contraintes résiduelles à T et à  $25^\circ\text{C}$  et comparées à celles obtenues théoriquement. Pour cela, on utilise relation la V.2. A cette fin, nous devons connaître les coefficients de dilatations thermiques. Ceux de la littérature, ne sont pas d'utilisation aisée en raison des fortes dispersions que l'on peut trouver (cf. Tableau V.6). Nous avons donc estimé ces coefficients en utilisant la technique de DRX [DAG96]. En considérant que le déplacement d'un pic de diffraction est dû principalement à la dilatation, on obtient le coefficient de dilatation de la phase souhaitée en inversant la relation IV.10, soit

$$\alpha_{ox} \approx \cotan \theta(T_0) \left| \frac{(\delta 2\theta)}{2 \Delta T} \right| \text{ pour } (\delta 2\theta) \ll 1$$

L'erreur effectuée, en considérant des positions angulaires associées à une phase sous contrainte mécanique, est minimisée en faisant une moyenne sur plusieurs pics (hkl) liées à des  $(\delta 2\theta)$  grands, et en traitant plusieurs temps d'oxydation. Avec les grandes valeurs de  $(\delta 2\theta)$  considérées, il peut être judicieux d'utiliser la formule exacte :

$$\alpha_{ox} = \left[ \frac{\sin \theta(T)}{\sin \theta(T_0)} - 1 \right] \times \frac{1}{\Delta T}$$

Le bilan des valeurs obtenues est présenté dans le tableau V.5 :

| En K <sup>-1</sup>                    | $\alpha_{Ni} \times 10^{+6}$ | $\alpha_{NiO} \times 10^{+6}$ | $\Delta\alpha \times 10^{+6}$ | $\alpha_{Ni} / \alpha_{NiO}$ |
|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| [HUN03]                               | 17,6                         | 14,5                          | 3,10                          | 1,214                        |
| [SCH91], [LIU93],<br>[HANDBOOK]       | 17,6                         | 17,1                          | 0,50                          | 1,029                        |
| Valeurs moyennes<br>sur notre système | 13,5                         | 13,05                         | 0,45                          | 1,034                        |

Tableau V.6 : Synthèse des valeurs de  $\alpha$  obtenues pour Ni et NiO  
Comparaison avec la littérature

Les autres coefficients utilisés dans la relation V.2 sont ceux de l'Annexe D :

$$E_{ox} = 234510 \text{ MPa} ; \quad \nu_{ox} = 0,275 \quad (\text{Modèle de Voigt})$$

$$\alpha_{ox} = 13,05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} ; \quad \alpha_m = 13,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$T_{initiale} = 800^\circ\text{C} \text{ et } 900^\circ\text{C} ; \quad T_{finale} = 25^\circ\text{C}$$

Ces paramètres sont supposés indépendant de la température.

| (en MPa)                        | $\sigma$ résiduelle<br>à 25°C | $\sigma$ résiduelle<br>expérimentale<br>à T | $\sigma$<br>thermique<br>déduite | $\sigma$<br>thermique<br>calculée | Erreur<br>relative<br>(en %) |
|---------------------------------|-------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| NiO à 800°C<br>( $\Omega$ fixe) | -468                          | -330  | -138                             | -112                              | 24                           |
| NiO à 900°C<br>( $\Omega$ fixe) | -368                          | -243  | -125                             | -126                              | 1                            |

Tableau V.7 : Comparaison des contraintes thermiques obtenues et calculées dans NiO

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau V.7. Concernant les contraintes thermiques, les valeurs issues de la mesure par différence entre contraintes à température ambiante et contraintes à température de travail (dite « de croissance »), se comparent bien à celles déterminées par le calcul.

Toutefois, elles (de l'ordre de  $-130$  MP à  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ ) restent plus faibles en valeur absolue que celles de Liu et al. [LIU93] (de l'ordre de  $-550$  MPa à  $900^\circ\text{C}$ ) et Goedjen et al. [GOE94] (de l'ordre de  $-600$  MPa à  $940^\circ\text{C}$ ). Cet écart pourrait trouver son origine dans les coefficients de dilatations thermiques du métal et de l'oxyde fortement différents dans notre cas ; il en résulte un  $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_{ox} = 0,5$  bien inférieur à celui de Lui ( $\Delta\alpha > 3$ ). Ceci démontre l'importance de la détermination de ces coefficients qui sont une caractéristique

intrinsèque du système métal/oxyde. Il est donc nécessaire de les estimer, si on ne possède pas de données fiables.

### V.5.3. Système Fer non – traité (oxyde majoritaire : magnétite)

Les contraintes ont été mesurées en utilisant les deux montages  $\Omega$  (montage à incidence fixe et à incidence variable) et les contraintes thermiques évaluées à partir de la relation V.2.

Les coefficients utilisés sont ceux de l'annexe D et correspondent dans ce cas à des données extraites de la littérature. En effet, à la différence du système Ni / NiO, on observe beaucoup moins de dispersion pour les valeurs des coefficients thermoélastiques en particulier. On a :

$$E_{\text{ox}} = 230740 \text{ MPa} ; \quad \nu_{\text{ox}} = 0,262 \text{ (Modèle de Neerfeld – Hill)}$$

$$\alpha_{\text{ox}} = 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} ; \quad \alpha_{\text{m}} = 17,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$T_{\text{initiale}} = 350^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C} ; \quad T_{\text{finale}} = 25^\circ\text{C}$$

Ces paramètres sont supposés indépendants de la température. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.8 :

| (en MPa)                      | $\sigma$ résiduelle à 25°C | $\sigma$ résiduelle expérimentale à T | $\sigma$ thermique déduite | $\sigma$ thermique calculée | Erreur relative (en %) |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 350°C<br>( $\Omega$ variable) | -330,8                     | -93,9                                 | -236,9                     | -233,7                      | 1,5                    |
| 400°C<br>( $\Omega$ variable) | -307,8                     | -32,8                                 | -274,9                     | -269,6                      | 2                      |
| 450°C<br>( $\Omega$ variable) | -242,2                     | 61,0                                  | -303,2                     | -305,6                      | 1                      |
| 450°C<br>( $\Omega$ fixe)     | -222,2                     | 36,5                                  | -258,8                     | -305,6                      | 15                     |

Tableau V.8 : Comparaison des contraintes thermiques obtenues et calculées dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La comparaison des deux montages n'a été faite qu'à 450°C (points non représentées sur la figure V.5). L'analyse des résultats montre que les deux techniques expérimentales, montage à incidence fixe et à incidence variable, fournissent des mesures équivalentes au niveau de la contrainte totale. L'incertitude relative associée à la mesure est petite car la contrainte est relativement élevée.

Le Tableau V.8 montre également, dans le cas du fer non traité, que la contrainte thermique peut être estimée avec un degré de confiance suffisant en utilisant le modèle le plus simple (Equation V.2). On ne commet quasiment pas d'erreur en négligeant la présence de l'hématite et en considérant les coefficients thermoélastiques constants.

#### V.5.4. Système Fer phosphaté

Comme cela a été montré au chapitre III et en début de ce chapitre, le système fer phosphaté est plus complexe. Il se forme d'abord majoritairement de l'hématite dans le stade I puis on trouve les deux phases ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dans le stade II. Le refroidissement dans cette étude s'est fait bien après le début du stade II, pendant la période de relaxation des contraintes. A ce moment là, le système est composé des deux oxydes et on considère alors le modèle de Metcalfe et Manning donné par l'Equation V.5, pour calculer la contrainte thermique. Les points de mesure correspondant au niveau des contraintes après refroidissement ont été reportés sur les figures V.8, V.9. Les grandeurs nécessaires au calcul proviennent de l'annexe D :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  :  $E_{\text{ox1}} = 212560 \text{ MPa}$  ;  $\nu_{\text{ox1}} = 0,137$  ;  $\alpha_{\text{ox1}} = 12,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;  $h_{\text{ox1}} = 0,418 \text{ }\mu\text{m}$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  :  $E_{\text{ox2}} = 230740 \text{ MPa}$  ;  $\nu_{\text{ox2}} = 0,262$  ;  $\alpha_{\text{ox2}} = 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;  $h_{\text{ox2}} = 0,154 \text{ }\mu\text{m}$

Fe :  $E_{\text{met}} = 202320 \text{ MPa}$  ;  $\nu_{\text{met}} = 0,300$  ;  $\alpha_{\text{m}} = 17,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;  $h_{\text{met}} = 850 / 2 \text{ }\mu\text{m}$

Les épaisseurs des couches sont évaluées à l'instant du refroidissement à partir des données cinétiques du chapitre III. Ce qui donne  $\langle \alpha \rangle = 17,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Si on considère les données obtenues sur les figures V.8 et V.9 à  $400^\circ\text{C}$ , dans la magnétite et l'hématite, on aboutit aux résultats suivants :

| (en MPa)                       | $\sigma$ résiduelle à $25^\circ\text{C}$ | $\sigma$ résiduelle expérimentale à $T = 400^\circ\text{C}$ | $\sigma$ thermique déduite | $\sigma$ thermique calculée | Erreur relative (en %) |
|--------------------------------|--|---|----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| Hématite ( $\Omega$ variable)  | -615,2                                   | -335,8  | -279,4                     | - 463,5                     | 40                     |
| Magnétite ( $\Omega$ variable) | -243,4                                   | -92,9   | -150,4                     | - 270,6                     | 44                     |

Tableau V.9 : Comparaison des contraintes thermiques obtenues et calculées dans les oxyde de fer

Les résultats du Tableau V.9 montrent que pour l'hématite, qui est encore largement majoritaire, l'imprécision sur la connaissance de la contrainte thermique obtenue par le

modèle est assez importante. Celle sur la magnétite est du même ordre de grandeur. Ceci confirme que la validation des modèles nécessite la connaissance précise des paramètres.

Deux points essentiels ont été mis en évidence dans ce chapitre :

- Les contraintes résiduelles mesurées dans une couche d'oxyde thermique, après retour à la température ambiante, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées in-situ au cours de l'oxydation (au moins pour les trois systèmes étudiés). Ces contraintes « de croissance » doivent donc être prise en considération dans l'histoire du chargement mécanique du matériau.
- Les systèmes à base de fer (phosphatés ou non) sont caractérisés par une évolution dynamique importante de la contrainte en cours d'oxydation. Ce n'est pas le cas lors de l'oxydation du nickel. La raison est peut-être cinétique la croissance de NiO étant rapide, il est possible que les mesures de contraintes aient été effectuées trop « tardivement ». Néanmoins, certains auteurs retrouvent une allure dynamique dans ces systèmes à base de nickel [HUN02].

On doit maintenant se demander si cette évolution dynamique des contraintes dans un oxyde peut être prédite au travers des différents éléments évoqués dans les chapitres I, II et III. C'est ce à quoi nous allons tenter de répondre dans le chapitre VI.

## Chapitre VI. Modélisation de l'évolution des contraintes lors de l'oxydation à hautes températures

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il se développait dans les couches d'oxyde une contrainte évoluant au cours du temps. La seconde étape a consisté à voir s'il était possible de prévoir ces contraintes. Cependant, l'expérience conduit à une grande disparité de cas : présence de différentes couches, cloquage et/ou fissuration de ces couches, cinétiques d'oxydation dépendant du substrat et de la température... Il semble donc nécessaire de distinguer plusieurs cas. En fait, à partir des différents éléments développés au chapitre I et à la fin du chapitre II, il est possible de donner une expression générale de la cinétique d'évolution des contraintes.

### VI.1. Les hypothèses du problème

Les hypothèses suivantes sont considérées:

- La contrainte moyenne est calculée en prenant en compte l'existence d'un possible gradient. L'état de contrainte est donc supposé plan au sens large (cf. chap. I) ;
- Il se développe P couches d'oxydes sur le substrat. On suppose qu'il y a stratification de ces couches, aux propriétés mécaniques différentes ;
- L'équation d'équilibre des forces donne alors : 
$$\int \sigma_m dz = - \sum_{N=1}^P \int \sigma_{ox,N} dz$$
. Les indices « ox » et « m » font référence respectivement aux oxydes et au métal ;
- Le système a un comportement mécanique isotrope ;
- Il y a continuité de la déformation à l'interface oxyde/métal, donc  $\varepsilon_{ox} = \varepsilon_m, \forall t$  ;
- On ne prend pas en compte les phénomènes de décohésions mécaniques (cloquage, fissuration, perte d'adhérence...) ;
- La cinétique d'oxydation des couches est à priori quelconque (parabolique, linéaire...) ;

Pour fixer les idées, on étudiera seulement en détail le cas où  $P = 1$ . Les positions «  $H_i$  » des interfaces sont définies sur la Figure VI.1. Celle-ci représente le cas d'une oxydation symétrique. En effet, il faut en toute rigueur distinguer 2 cas : celui où les oxydes ne se forment que d'un côté (oxydation asymétrique) et celui où les deux côtés métalliques sont oxydés (oxydation symétrique). C'est ce dernier cas qui nous intéressera. Chacun des cas



se distingue ensuite suivant la cinétique d'oxydation. Le modèle doit permettre de rendre compte ainsi d'un maximum de situations pratiques.

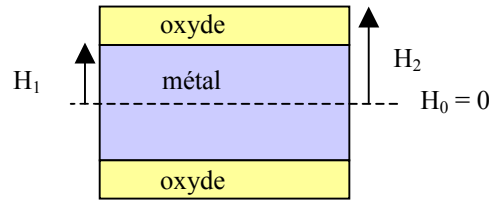


Figure VI.1 : Schéma représentatif du système (cas d'une oxydation symétrique ;  $P = 1$ )

Le modèle est donc basé sur l'équation suivante :  $\dot{\epsilon}_{ox} = \dot{\epsilon}_m$ ,

(la déformation totale est la même dans le métal et l'oxyde) laquelle peut être décomposée durant une oxydation isotherme de la façon suivante (cf. équation I.3, paragraphe I.9) :

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

où  $\epsilon^{\text{crois}}$  représente la déformation latérale liée à la croissance de l'oxyde qui se produirait si aucune contrainte n'était imposée. Puisque l'oxyde n'est pas libre de se déformer latéralement, le substrat « induit » une contrainte dans le plan de la couche d'oxyde, et une déformation

élastique  $\epsilon^{\text{élastique}} = \frac{1-\nu}{E} \sigma$  correspondante dans cette même couche. Simultanément, cette

sollicitation entraîne une « relaxation » dans l'oxyde. Par conséquent, une déformation supplémentaire de type viscoplastique de l'oxyde doit aussi être prise en compte.

L'allongement total peut également être représenté comme une somme de déformations élastique et viscoplastique dans le métal. Une loi en puissance est utilisée pour simuler la

déformation viscoplastique à la fois dans le métal et l'oxyde :  $\dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} = J \sigma^N$ , où J est le

1<sup>er</sup> coefficient de fluage et N l'exposant de Norton [DAG96]. Pour simplifier le problème et en accord avec [DAG96], on choisit  $N = 1$ . On en déduit que la contrainte résiduelle dans la

couche est déterminée par une compétition entre la génération de la contrainte dans la couche par  $(\epsilon^{\text{crois}})_{ox}$  et la relaxation de cette contrainte dans l'oxyde  $(\epsilon^{\text{viscoplastique}})_{ox}$ , et le métal sous-

jaçant  $(\epsilon^{\text{viscoplastique}})_m$ .

VI.2. Mise en équations du problème dans le cas de l'oxydation symétrique d'un seul oxyde (P = 1)

On suppose qu'il se forme symétriquement un seul oxyde sur les 2 cotés du métal. C'est notamment le cas pour les expériences décrites au chapitre III, pour le fer non traité à T = 400°C. En effet, seule est majoritairement présente la couche de magnétite.

VI.2.1. Croissance de l'interface externe

Ce cas intervient lorsque l'oxyde se forme à l'interface atmosphère/oxyde en régime diffusionnel (parabolique) cationique ou en régime chimique (linéaire) de demi-réaction externe. On utilise la relation introduite au chapitre I (Equation I.2) et rappelée ici :

Equation VI.1 :

$$\dot{\varepsilon}_{ox}(z = z_I, t) = \dot{\varepsilon}_m(z = z_I, t)$$

$$\Leftrightarrow \dot{A}^*_{ox} \times z_I + A^*_{ox} \times \dot{z}_I + \dot{B}^*_{ox} = \dot{A}^*_m \times z_I + A^*_m \times \dot{z}_I + \dot{B}^*_m$$

Cette relation de continuité est valide seulement à l'interface interne métal/oxyde. De plus, le plan  $z_I$  (interface interne) est supposé fixe ( $\dot{z}_I \equiv \dot{H}_I = 0$ ), comme d'autres auteurs l'ont fait [HUN03]. Nous rappelons également l'égalité :

Equation VI.2 :

$$A^*_{ox} = A^*_m \equiv A^* ;$$

Ce qui donne l'expression :

Equation VI.3 :

$$\dot{A}^* \times z_I + \dot{B}^*_{ox} = \dot{A}^* \times z_I + \dot{B}^*_m ;$$

Le problème consiste à déterminer 3 fonctions du temps ; cela nécessite donc deux équations supplémentaires. Pour cela, on utilisera l'équation des forces à l'équilibre statique citée plus haut, mais également l'équation des moments. On montre par le calcul que cela implique que  $A^* = 0, \forall z$ . On peut cependant obtenir ce résultat directement en utilisant les remarques du chapitre I concernant le vecteur déplacement. Pour que la déformée reste plane après déformation, il faut que le gradient de déformation soit nul. Ce qui impose  $A^* = 0$ . La symétrie du problème impose donc la nullité du gradient de déformation, quel que soit  $z$ , dans l'hypothèse d'un état de contraintes planes au sens large. Les tenseurs sont alors uniformes et ne dépendent plus que du temps.

A partir des résultats ci-dessus, on aboutit au système d'équations :

Equation VI.4 :  $\dot{\varepsilon}_{\text{ox}} = \dot{\varepsilon}_{\text{m}}$

Equation VI.5 :  $\dot{\varepsilon}_{\text{m}} = \frac{1-\nu_{\text{m}}}{E_{\text{m}}} \dot{\sigma}_{\text{m}} + J_{\text{m}} \sigma_{\text{m}}$

Equation VI.6 :  $\dot{\varepsilon}_{\text{ox}} = \frac{1-\nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \dot{\sigma}_{\text{ox}} + J_{\text{ox}} \sigma_{\text{ox}} + D_{\text{ox}} \dot{h}(t)$  avec  $D_{\text{ox}} = \Omega^{-1}\gamma$  (cf. § II.5.7)

Equation VI.7 :  $\sigma_{\text{m}} H_1 + \sigma_{\text{ox}} [H_2(t) - H_1] = 0$

avec  $H_2(t) - H_1 = h(t)$ , épaisseur de la couche d'oxyde

Incorporant l'équation VI.7 dans l'équation VI.5 et dans l'équation VI.6, et comme celles-ci sont égales via l'équation VI.4, nous obtenons finalement une équation différentielle d'évolution de la contrainte (Equation VI.8) :

$$\dot{\sigma}_{\text{m}} \left[ \frac{1-\nu_{\text{m}}}{E_{\text{m}}} + \frac{1-\nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \theta(t) \right] + \sigma_{\text{m}} \left[ J_{\text{m}} + \frac{1-\nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \dot{\theta}(t) + J_{\text{ox}} \theta(t) \right] = D_{\text{ox}} \dot{h}(t)$$

avec  $\theta(t) = \frac{H_1}{H_2(t) - H_1} = \frac{H_1}{h(t)}$  ; la contrainte dans l'oxyde est alors donnée par l'équation VI.7

qui peut se réécrire :  $\sigma_{\text{ox}} = -\sigma_{\text{m}} \times \theta(t)$  . On peut également obtenir l'équation différentielle liée à l'évolution de la contrainte dans la couche d'oxyde, soit :

Equation VI.9 :

$$\dot{\sigma}_{\text{ox}} \left[ \frac{1-\nu_{\text{m}}}{E_{\text{m}}} + \frac{1-\nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \theta(t) \right] + \sigma_{\text{ox}} \left[ J_{\text{m}} - \frac{1-\nu_{\text{m}}}{E_{\text{m}}} \frac{\dot{\theta}(t)}{\theta(t)} + J_{\text{ox}} \theta(t) \right] = -D_{\text{ox}} \dot{h}(t) \theta(t)$$

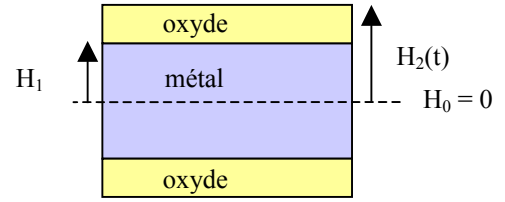


Figure VI.2

### VI.2.2. Croissance de l'interface interne

Ce cas intervient lorsque l'oxyde se forme à l'interface métal/oxyde en régime diffusionnel (parabolique) anionique ou en régime chimique (linéaire) de demi-réaction interne. Dans ce cas, comme l'oxydation est symétrique, les gradients de contrainte sont encore nuls ( $A^* = 0$ ). Le terme en  $\dot{z}_1$  (non nul) n'intervient alors pas explicitement dans ce cas (par contre,  $H_2$  est fixe par hypothèse, pourvu que soient remplies les conditions du paragraphe précédent). Ainsi, les 3 premières équations du système précédent (VI.4, VI.5, VI.6) restent valides. Seule l'équation VI.7, doit être remplacée par :

$$\text{Equation VI.10 : } \sigma_m H_1(t) + \sigma_{ox} [H_2 - H_1(t)] = 0$$

et donc avec  $H_2 - H_1(t) = h(t)$ , épaisseur de la couche d'oxyde, comme cela est montré sur la figure VI.3.

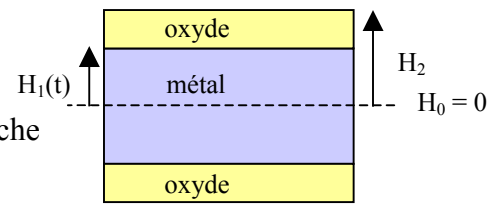


Figure VI.3

En effectuant la même démarche que précédemment, on obtient strictement les mêmes équations (VI.8 et VI.9), pour le métal et pour l'oxyde, l'évolution de l'épaisseur de la couche étant contenue dans le terme  $\theta(t)$ .

### VI.2.3. Croissance des deux interfaces

Ce cas intervient lorsque l'oxyde se forme à l'interface métal/oxyde et à l'interface atmosphère/oxyde, en régime d'oxydation mixte. Les positions des deux interfaces dépendent donc du temps. Ce cas résulte donc d'une combinaison des deux précédents. Nous ne l'étudierons pas et nous nous concentrerons seulement sur les deux cas précédents.

### VI.2.4. Solutions analytique et asymptotique

Muni des équations différentielles de l'évolution de la contrainte, notre but est désormais d'en trouver les solutions. Il devient alors nécessaire de préciser la cinétique.

VI.2.4.a. Influence de la cinétique

On peut considérer, comme cela a été montré au chapitre II, que l'oxydation des métaux se décompose principalement en loi parabolique et/ou en loi linéaire. Dans le premier cas (d'origine diffusionnelle), on a :

Equation VI.11 :  $h(t) = \sqrt{k_{CP} t} \equiv A_p \sqrt{t}$

Et pour un régime linéaire (d'origine chimique), il vient :

Equation VI.12 :  $h(t) = k_{CL} t$

Pour les deux types de croissance (interne et externe), et pour les deux types de régimes (paraboliques et linéaires), le tableau suivant résume l'expression obtenue pour différentes grandeurs  $\theta(t)$ ,  $\dot{\theta}(t)$  et  $\dot{h}(t)$ .

|                    | Croissance externe  | Croissance interne  |
|--------------------|---|---|
| Régime linéaire    | $\theta(t) = \frac{H_1}{k_{CL} t}$ $\dot{\theta}(t) = -\frac{H_1}{k_{CL} t^2} = -\frac{\theta(t)}{t}$ $\dot{h}(t) = k_{CL}$   | $\theta(t) = \frac{H_2}{k_{CL} t} - 1$ $\dot{\theta}(t) = -\frac{H_2}{k_{CL} t^2} = -\frac{1 + \theta(t)}{t}$ $\dot{h}(t) = k_{CL}$   |
| Régime parabolique | $\theta(t) = \frac{H_1}{A_p \sqrt{t}}$ $\dot{\theta}(t) = -\frac{H_1}{2A_p \sqrt{t^3}} = -\frac{\theta(t)}{2t}$ $\dot{h}(t) = \frac{A_p}{2\sqrt{t}} = \frac{A_p^2 \theta(t)}{2H_1}$ | $\theta(t) = \frac{H_2}{A_p \sqrt{t}} - 1$ $\dot{\theta}(t) = -\frac{H_2}{2A_p \sqrt{t^3}} = -\frac{1 + \theta(t)}{2t}$ $\dot{h}(t) = \frac{A_p}{2\sqrt{t}} = \frac{A_p^2 (1 + \theta(t))}{2H_2}$ |

Tableau VI.1 : Influence de la cinétique

Dans la suite de ce travail, nous supposons que le système est soumis seulement à un régime d'oxydation parabolique. Ceci est vrai en pratique pour de nombreux métaux, où l'influence de la cinétique chimique ne se fait sentir qu'aux temps très courts (inaccessibles lors de nos expériences). Comme il a été montré au chapitre III, l'influence d'un revêtement peut également modifier la cinétique. En définitive, seule l'expérience peut permettre de choisir le type de cinétique. Les résultats obtenus au chapitre III montrent sans ambiguïté que nos matériaux d'étude possèdent une cinétique parabolique.

## VI.2.4.b. Solution asymptotique dans le cas d'une croissance externe

Les équations VI.8 et VI.9 se réécrivent dans ce cas :

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_m \left[ \frac{1-v_m}{E_m} + \frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) \right] + \sigma_m \left[ J_m + \frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \dot{\theta}(t) + J_{ox} \theta(t) \right] &= D_{ox} \dot{h}(t) \\ \Leftrightarrow \dot{\sigma}_m \left[ \frac{1-v_m}{E_m} + \frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) \right] + \sigma_m \left[ J_m - \frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \frac{\theta(t)}{2t} + J_{ox} \theta(t) \right] &= \frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \theta(t) \\ \text{et } \theta(t) &= \frac{H_1}{A_P \sqrt{t}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{ox} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} + \frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) \right] + \sigma_{ox} \left[ J_m + \frac{1-v_m}{E_m} \frac{1}{2t} + J_{ox} \theta(t) \right] &= -\frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \theta^2(t) \\ \text{et } \theta(t) &= \frac{H_1}{A_P \sqrt{t}} \end{aligned}$$

Ces équations différentielles sont non-linéaires et à priori non solubles analytiquement (au moins de façon simple). On se propose donc d'effectuer une résolution asymptotique de ce système pour les temps courts et pour les temps longs.

L'Equation VI.13 s'écrit aux temps courts ( $t \rightarrow 0$ ) :

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_m \left[ \frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) \right] + \sigma_m \left[ -\frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \frac{\theta(t)}{2t} + J_{ox} \theta(t) \right] &\approx \frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \theta(t) \\ \Leftrightarrow \dot{\sigma}_m + \sigma_m \left[ -\frac{1}{2t} + \frac{E_{ox} J_{ox}}{1-v_{ox}} \right] &= \frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \frac{E_{ox}}{1-v_{ox}} \\ \Rightarrow \dot{\sigma}_m - \frac{\sigma_m}{2t} &\approx \frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \frac{E_{ox}}{1-v_{ox}} \end{aligned}$$

Par la méthode de variation de la constante, on obtient pour la contrainte aux temps courts :

$$\text{quand } t \rightarrow 0, \sigma_m = \frac{D_{ox} A_P^2}{H_1} \frac{E_{ox}}{1-v_{ox}} t \quad \text{pour } \sigma_m(t=0) = 0$$

L'Equation VI.14 s'écrit aux temps courts ( $t \rightarrow 0$ ) :

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{ox} \left[ \frac{1-v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) \right] + \sigma_{ox} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} \frac{1}{2t} + J_{ox} \theta(t) \right] &\approx -\frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \theta^2(t) \\ \Leftrightarrow \dot{\sigma}_{ox} + \sigma_{ox} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} \frac{E_{ox}}{1-v_{ox}} \frac{\theta(t)^{-1}}{2t} + \frac{E_{ox} J_{ox}}{1-v_{ox}} \right] &= -\frac{D_{ox} A_P^2}{2H_1} \frac{E_{ox}}{1-v_{ox}} \theta(t) \\ \Rightarrow \dot{\sigma}_{ox} + \sigma_{ox} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} \frac{E_{ox}}{1-v_{ox}} \frac{A_P}{2H_1 \sqrt{t}} \right] &\approx -\frac{D_{ox} A_P}{2\sqrt{t}} \frac{E_{ox}}{1-v_{ox}} \end{aligned}$$

La solution de l'équation VI.16 est obtenue directement, soit :

$$\text{quand } t \rightarrow 0, \sigma_{\text{ox}} = -\frac{D_{\text{ox}} H_1 E_m}{1 - \nu_m} \left( 1 - e^{-\frac{E_{\text{ox}} (1 - \nu_m) A_p}{1 - \nu_{\text{ox}} E_m H_1} \sqrt{t}} \right) \text{ pour } \sigma_{\text{ox}}(t=0) = 0$$

Si on développe au premier ordre, on obtient :  $\sigma_{\text{ox}}(\text{ordre 1}) \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_p E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \sqrt{t}$ . En effectuant le

rapport de cette solution à celle obtenue pour la contrainte dans le métal, on obtient :

$$\frac{\sigma_{\text{ox}}(\text{ordre 1})}{\sigma_m} = -\frac{H_1}{A_p \sqrt{t}} = -\theta(t), \text{ qui n'est autre que l'équation VI.7. Les deux solutions (pour le}$$

métal et pour l'oxyde) constituent un couple de solutions au même ordre d'approximation. Pour cette raison, nous utiliserons par la suite la solution asymptotique à l'ordre 1, pour la contrainte dans l'oxyde.

On peut déjà effectuer quelques comparaisons pour les deux solutions (métal et oxyde), aux temps courts. Les deux contraintes ne dépendent que des coefficients mécaniques élastiques de la couche d'oxyde et sont de signe opposé. Le signe effectif de la contrainte (tension ou compression) est en définitive donné par le signe du paramètre  $D_{\text{ox}}$ , tous les autres coefficients étant positifs. Dans le métal, la contrainte croît linéairement avec le temps d'oxydation, tandis que dans la couche d'oxyde, la contrainte croît (en valeur absolue) seulement comme la racine du temps d'oxydation.

Le calcul asymptotique va maintenant être effectué en analysant le comportement aux temps longs. Pour des temps infiniment longs, le calcul montre que l'approximation  $1 \gg \theta$  semble justifiée. Or ceci signifie que l'épaisseur de la couche d'oxyde est devenue largement plus grande que celle du métal. Ce cas correspond à la limite thermodynamique globale où tout le métal a quasiment été consommé dans la réaction. Ce cas ne correspond pas avec nos observations où le temps d'expérimentation est long mais reste fini (typiquement,  $\theta \approx H_1/h = 10^{-3}/10^{-6} = 10^3$ ). Ainsi, le calcul asymptotique aux temps longs doit, pour rester réaliste, conserver l'approximation  $\theta \gg 1$ , valide dès les temps courts.

L'Equation VI.13 s'écrit aux temps longs ( $t \rightarrow \text{grand}$ ) :

$$\begin{aligned} \text{Equation VI.17 : } \quad \dot{\sigma}_m + \sigma_m \left[ \frac{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \right] &\approx \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_1} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \quad \text{avec } \tau_{\text{ox}} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}} \\ \Leftrightarrow \dot{\sigma}_m + \frac{\sigma_m}{\tau_{\text{ox}}} &= \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_1} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \end{aligned}$$

La solution est alors simplement :  $\sigma_m = \text{Cste}_1 \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}} + \frac{D_{\text{ox}} A_P^2}{2H_1} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \tau_{\text{ox}}$

L'Equation VI.14 s'écrit aux temps longs ( $t \rightarrow \text{grand}$ ) :

Equation VI.18 :

$$\dot{\sigma}_{\text{ox}} + \sigma_{\text{ox}} \left[ \frac{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \right] \approx - \frac{D_{\text{ox}} A_P^2}{2H_1} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \theta(t)$$

$$\Leftrightarrow \dot{\sigma}_{\text{ox}} + \frac{\sigma_{\text{ox}}}{\tau_{\text{ox}}} = - \frac{D_{\text{ox}} A_P}{2\sqrt{t}} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}}$$

Cette équation n'est pas simple à résoudre analytiquement. En effet, la solution particulière est une fonction complexe d'une variable imaginaire pure, dans laquelle on ne

doit s'intéresser qu'à la partie réelle :  $y_p = \pm \frac{D_{\text{ox}} A_P}{2} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \sqrt{\tau_{\text{ox}}} \sqrt{\pi} \times \text{Re} \left( i \text{Erf} \left( i \sqrt{\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}} \right) \right)$ .

Les calculs montrent que cette fonction tend rapidement vers zéro, lorsque  $t$  augmente. Ceci revient donc à négliger le terme du second membre. Mathématiquement, cette opération n'est pas très rigoureuse, et la comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales

confirmera ou non à posteriori cette approximation. La solution est alors :  $\sigma_{\text{ox}} = \text{Cste}_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}}$ .

On observe que la relaxation de la contrainte dans l'oxyde et dans le métal ne dépendent que du temps caractéristique de l'oxyde  $\tau_{\text{ox}}$ . D'autre part, on remarque que si on

effectue le rapport des contraintes  $\frac{\sigma_{\text{ox}}}{\sigma_m} = \frac{\text{Cste}_2}{\text{Cste}_1 + \text{Cste} \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}}} \neq - \frac{H_1}{A_P \sqrt{t}} = -\theta(t)$ , on ne retrouve

pas l'équation VI.7. Ce problème est relié aux simplifications que nous avons effectuées.

#### VI.2.4.c. Solution asymptotique dans le cas d'une croissance interne

On pose  $\tilde{\theta} \equiv 1 + \theta = \frac{H_2}{A_P \sqrt{t}}$ . Les équations VI.8 et VI.9 se réécrivent dans ce cas :

Equation VI.19 :

$$\dot{\sigma}_m \left[ \frac{1 - \nu_m}{E_m} + \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} (\tilde{\theta}(t) - 1) \right] + \sigma_m \left[ J_m - \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \frac{\tilde{\theta}(t)}{2t} + J_{\text{ox}} (\tilde{\theta}(t) - 1) \right]$$

$$= \frac{D_{\text{ox}} A_P^2}{2H_2} \tilde{\theta}(t)$$



$$\begin{aligned}
 \text{Equation VI.20 : } \quad & \dot{\sigma}_{\text{ox}} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} + \frac{1-v_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} (\tilde{\theta}(t) - 1) \right] + \sigma_{\text{ox}} \left[ J_m + \frac{1-v_m}{E_m} \frac{1}{2t} \frac{\tilde{\theta}(t)}{\tilde{\theta}(t)-1} + J_{\text{ox}} (\tilde{\theta}(t) - 1) \right] \\
 & = -\frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \tilde{\theta}(t) (\tilde{\theta}(t) - 1)
 \end{aligned}$$

Ces équations différentielles sont non-linéaires et à priori non solubles analytiquement (au moins de façon simple). On se propose à nouveau d'en effectuer une résolution asymptotique pour les temps courts et pour les temps longs.

L'Equation VI.19 s'écrit aux temps courts ( $t \rightarrow 0$ ) :

$$\begin{aligned}
 \text{Equation VI.21 : } \quad & \dot{\sigma}_m \left[ \frac{1-v_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \tilde{\theta}(t) \right] + \sigma_m \left[ -\frac{1-v_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \frac{\tilde{\theta}(t)}{2t} + J_{\text{ox}} \tilde{\theta}(t) \right] \approx \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \tilde{\theta}(t) \\
 & \Leftrightarrow \dot{\sigma}_m + \sigma_m \left[ -\frac{1}{2t} + \frac{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}} \right] = \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}} \\
 & \Rightarrow \dot{\sigma}_m - \frac{\sigma_m}{2t} \approx \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}}
 \end{aligned}$$

La solution de l'équation VI.21 est obtenue par la méthode de variation de la constante, soit :

$$\text{quand } t \rightarrow 0, \quad \sigma_m = \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}} t \quad \text{pour } \sigma_m(t=0) = 0$$

On remarque que l'équation au temps courts (Equation VI.21) reste analogue quel que soit le type de croissance (externe ou interne). La solution est donc aussi identique. Mais ce qui est vrai aux instants courts, ne l'est pas forcément à n'importe quel instant. La seule différence apparente réside dans la substitution de  $H_1$  par  $H_2$ . En fait, ces deux quantités sont équivalentes, puisqu'elles ne varient pas et correspondent à l'instant initial à la demi épaisseur du substrat de métal.

L'Equation VI.20 s'écrit aux temps courts ( $t \rightarrow 0$ ) :

$$\begin{aligned}
 \text{Equation VI.22 : } \quad & \dot{\sigma}_{\text{ox}} \left[ \frac{1-v_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \tilde{\theta}(t) \right] + \sigma_{\text{ox}} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} \frac{1}{2t} + J_{\text{ox}} \tilde{\theta}(t) \right] \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \tilde{\theta}^2(t) \\
 & \Leftrightarrow \dot{\sigma}_{\text{ox}} + \sigma_{\text{ox}} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} \frac{E_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}} \frac{\tilde{\theta}(t)^{-1}}{2t} + \frac{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}} \right] = -\frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}} \tilde{\theta}(t) \\
 & \Rightarrow \dot{\sigma}_{\text{ox}} + \sigma_{\text{ox}} \left[ \frac{1-v_m}{E_m} \frac{E_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}} \frac{A_p}{2H_2 \sqrt{t}} \right] \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_p}{2\sqrt{t}} \frac{E_{\text{ox}}}{1-v_{\text{ox}}}
 \end{aligned}$$

La solution de l'équation VI.22 est :

$$\text{quand } t \rightarrow 0, \sigma_{\text{ox}} = -\frac{D_{\text{ox}} H_2 E_m}{1 - \nu_m} \left( 1 - e^{-\frac{E_{\text{ox}} (1 - \nu_m) A_p \sqrt{t}}{1 - \nu_{\text{ox}} E_m H_2}} \right) \text{ avec } \sigma_{\text{ox}}(t = 0) = 0$$

Si on développe au premier ordre, on obtient :  $\sigma_{\text{ox}}(\text{ordre 1}) \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_p E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \sqrt{t}$ . En effectuant le

rapport de cette solution à celle obtenue pour la contrainte dans le métal, on obtient :

$$\frac{\sigma_{\text{ox}}(\text{ordre 1})}{\sigma_m} = -\frac{H_2}{A_p \sqrt{t}} = -\tilde{\theta}(t), \text{ qui n'est autre que l'équation VI.7 quand } t \rightarrow 0, \text{ car}$$

alors  $\tilde{\theta} \approx \theta$ . Les deux solutions (pour le métal et pour l'oxyde) constituent encore une fois un couple de solutions au même ordre d'approximation. Nous utiliserons donc par la suite la solution asymptotique à l'ordre 1, pour la contrainte dans l'oxyde.

La solution aux temps courts pour la contrainte dans l'oxyde est identique à celle obtenue pour la croissance externe. Lors de la croissance interne, on peut transposer les remarques globales déjà effectuées pour la croissance externe : dans le métal, la contrainte croît linéairement avec le temps d'oxydation ; dans la couche d'oxyde, la contrainte croît (en valeur absolue) seulement comme la racine du temps d'oxydation. Les deux contraintes ne dépendent que des coefficients mécaniques élastiques de la couche d'oxyde et sont de signe opposé. Le signe effectif de la contrainte est donnée par le signe du paramètre  $D_{\text{ox}}$ .

A nouveau, le calcul asymptotique aux temps longs devra pour traduire l'expérience respecter la condition  $\tilde{\theta} \gg 1$ . L'équation VI.19 s'écrit alors aux temps longs ( $t \rightarrow \text{grand}$ ) :

Equation VI.23 :

$$\dot{\sigma}_m + \sigma_m \left[ \frac{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \right] \approx \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}}$$

$$\Leftrightarrow \dot{\sigma}_m + \frac{\sigma_m}{\tau_{\text{ox}}} = \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}}$$

La solution est alors simplement :  $\sigma_m = \text{Cste}_1 \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}} + \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \tau_{\text{ox}}$

L'Equation VI.20 s'écrit aux temps longs ( $t \rightarrow \text{grand}$ ) :

Equation VI.24 :

$$\dot{\sigma}_{\text{ox}} + \sigma_{\text{ox}} \left[ \frac{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \right] \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \tilde{\theta}(t)$$

$$\Leftrightarrow \dot{\sigma}_{\text{ox}} + \frac{\sigma_{\text{ox}}}{\tau_{\text{ox}}} = -\frac{D_{\text{ox}} A_p}{2\sqrt{t}} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}}$$

En utilisant une approximation analogue au cas de l'oxydation externe, on obtient la solution :  $\sigma_{ox} = Cste_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_{ox}}}$ . On observe que la relaxation de la contrainte dans l'oxyde dépend toujours du temps caractéristique de l'oxyde.

On peut effectuer un bilan des fonctions asymptotiques obtenues en nous plaçant dans l'hypothèse d'un oxyde se développant avec une cinétique parabolique (régime diffusionnel). Dans ce cas, les différents résultats obtenus précédemment sont portés dans le Tableau VI.2 ci-dessous.

|                                  | Temps courts ( $t \rightarrow 0$ )<br>$\sigma_{ox}(t=0) = \sigma_m(t=0) = 0$   | Temps longs ( $t \rightarrow \text{grand}$ )  |
|----------------------------------|--|---|
| Croissance à l'interface externe | Limite de validité : $\frac{\tau_{ox}}{2t} \theta \gg \theta \gg 1$<br><br>$\sigma_m = \frac{D_{ox} A_p^2}{H_1} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} t$   | Limite de validité : $\theta \gg 1 \gg \frac{\tau_{ox}}{2t}$<br><br>$\sigma_m = Cste_1 \times e^{-\frac{t}{\tau_{ox}}} + \frac{D_{ox} A_p^2}{2H_1} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \tau_{ox}$         |
|                                  | Limite de validité : $\frac{\tilde{\tau}}{2t} \gg \theta \gg 1$<br><br>$\sigma_{ox} = -\frac{D_{ox} H_1 E_m}{1 - \nu_m} \left( 1 - e^{-\frac{E_{ox} (1 - \nu_m) A_p}{1 - \nu_{ox} E_m H_1} \sqrt{t}} \right)$<br><br>$\sigma_{ox} (\text{ordre 1}) \approx -\frac{D_{ox} A_p E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \sqrt{t}$         | Limite de validité : $\theta \gg 1 \gg \frac{\tilde{\tau}}{2t \theta}$<br><br>$\sigma_{ox} = Cste_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_{ox}}}$  |
| Croissance à l'interface interne | Limite de validité : $\frac{\tau_{ox}}{2t} \tilde{\theta} \gg \tilde{\theta} \gg 1$<br><br>$\sigma_m = \frac{D_{ox} A_p^2}{H_2} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} t$   | Limite de validité : $\tilde{\theta} \gg 1 \gg \frac{\tau_{ox}}{2t}$<br><br>$\sigma_m = Cste_1 \times e^{-\frac{t}{\tau_{ox}}} + \frac{D_{ox} A_p^2}{2H_2} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \tau_{ox}$ |
|                                  | Limite de validité : $\frac{\tilde{\tau}}{2t} \gg \tilde{\theta} \gg 1$<br><br>$\sigma_{ox} = -\frac{D_{ox} H_2 E_m}{1 - \nu_m} \left( 1 - e^{-\frac{E_{ox} (1 - \nu_m) A_p}{1 - \nu_{ox} E_m H_2} \sqrt{t}} \right)$<br><br>$\sigma_{ox} (\text{ordre 1}) \approx -\frac{D_{ox} A_p E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \sqrt{t}$ | Limite de validité : $\tilde{\theta} \gg 1 \gg \frac{\tilde{\tau}}{2t \tilde{\theta}}$<br><br>$\sigma_{ox} = Cste_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_{ox}}}$  |

Tableau VI.2 : Synthèse des différentes solutions asymptotiques  $\left( \tilde{\tau} = \frac{1 - \nu_m}{E_m J_{ox}} = \tau_m \frac{J_m}{J_{ox}} \right)$

VI.2.4.d. Temps d'inflexion et contrainte maximale associée

Le modèle développé conduit à un régime de variations de la contrainte pour les temps courts différent de celui obtenu pour les temps longs. La distinction entre les deux régimes, augmentation de la contrainte dans le métal lors des premiers instants de l'oxydation et relaxation de celle-ci (exponentiellement décroissante) aux temps les plus longs, impose à la contrainte de passer par un maximum pour un temps d'oxydation caractéristique.

Afin de déterminer ce temps d'inflexion, on peut remarquer que la contrainte dans le métal (pour une oxydation externe) est soumise à une équation du type :  $\dot{\sigma}_m + \sigma_m f(t) = g(t)$  (Equation VI.13).

Entre les deux régimes, la fonction  $g(t)$  n'a pas changé (cf. équation VI.15 et équation VI.17). Ce n'est donc pas ce terme qui contrôle la transition. Pour obtenir une estimation de ce temps caractéristique, on se propose dans un premier temps de négliger ce second terme. Cette approximation sera discutée ultérieurement quand le système d'équation sera résolu numériquement. L'extremum est caractérisé par  $\dot{\sigma}_m = 0$  et  $\sigma_m \neq 0$ , de sorte que finalement,

il reste :  $f(t_{\text{inflexion}}) = 0$ . Comme  $\theta \gg 1$ , on a :  $f(t_{\text{inflexion}}) \cong \frac{\frac{1}{\tau_{\text{ox}}}\theta + \dot{\theta}}{\theta} = \frac{1}{\tau_{\text{ox}}} - \frac{1}{2t_{\text{inflexion}}} = 0$ .

Ce qui donne, en définitive :  $t_{\text{inflexion}} = \frac{\tau_{\text{ox}}}{2} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{2 E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}$ .

On peut également raisonner à partir des formes asymptotiques, afin d'obtenir un ordre de grandeur. Pour cela, on cherche le temps d'intersection entre les solutions asymptotiques aux temps courts et aux temps longs. Il n'est pas possible d'utiliser les résultats de l'oxyde car le terme pré-exponentiel (Cste2) est une constante indéterminée. Les solutions obtenues pour le métal (pour une oxydation externe), permettent d'obtenir :

$$\begin{aligned} \sigma_m(t \rightarrow \text{grand}) &= \sigma_m(t \rightarrow 0) \\ \Rightarrow \text{Cste}_1 \times e^{-\frac{t_{\text{inflexion}}}{\tau_{\text{ox}}}} + \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{2H_1} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \tau_{\text{ox}} &= \frac{D_{\text{ox}} A_p^2}{H_1} \frac{E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} t_{\text{inflexion}} \end{aligned}$$

En première approximation, on choisit de négliger le terme exponentiel (Cste<sub>1</sub> indéterminée). Pourvu que le temps caractéristique soit identique dans le métal et l'oxyde, ceci donne à nouveau :

Equation VI.25  $t_{\text{inflexion}} = \frac{\tau_{\text{ox}}}{2} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{2 E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}$ .

Les deux temps obtenus sont identiques. Il ressort de cette analyse que le temps de transition ne dépend que des caractéristiques mécaniques de l'oxyde et est indépendant du paramètre de croissance  $D_{ox}$ .

L'analyse de  $\sigma_m$  a permis d'obtenir le temps pour lequel se produit le maximum dans l'oxyde. Avec ce temps caractéristique, on va pouvoir obtenir la contrainte maximale dans l'oxyde. Pour cela, on utilise la solution asymptotique aux temps courts (sans approximation, cf. solution de l'Equation VI.16), ce qui donne :

Equation VI.26

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

Le calcul dans le cas de l'oxydation interne est similaire.

Le temps caractéristique  $\tau_{ox}$  caractérise désormais deux phénomènes. D'une part, il représente classiquement le temps au bout duquel la contrainte maximale s'est relaxée de 63%. D'autre part, il traduit également le temps à partir duquel le régime de croissance s'équilibre avec le régime de relaxation. Ce modèle prédit que rapidement (au bout de quelques  $\tau$ ), la contrainte résiduelle dans l'oxyde doit tendre vers une valeur quasiment nulle.

Cependant, il faut rappeler que l'ensemble de l'analyse faite ci – dessus est basée sur un modèle reposant sur un certain nombre d'hypothèses :

- une seule phase d'oxyde présente ( $P = 1$ ) ;
- symétrie de l'oxydation ( $A^* = 0$ ) ;
- cinétique parabolique ;
- viscoplasticité modélisée par une loi de Norton, avec  $N = 1$  ;
- déformation de « croissance », proportionnelle à l'épaisseur ;
- couche d'oxyde plane, mince, mécaniquement adhérente et sans fissuration.

Ces hypothèses pourraient cependant être étendues au cas de plusieurs couches d'oxydes stratifiées ( $P > 1$ ). On obtiendrait alors un système matriciel d'équations. De la même manière, un modèle asymétrique de croissance d'oxyde(s) pourrait être établi sur la base des mêmes principes. Les équations intégro-différentielles obtenues seraient alors plus délicates à exploiter.

VI.3. Influence théorique de la température sur les paramètres du modèle

L'évolution du modèle avec la température nécessite d'étudier la dépendance des paramètres avec la température d'oxydation ; celle-ci n'apparaît pas explicitement dans le modèle. Les paramètres qui dépendent de la température sont les suivants :

| Paramètres | Référence           | Dépendance avec la température   |
|------------|---------------------|--|
| E          | [SCH91],<br>[DAG96] | $E = a + bT + cT^2$  |
| $D_{ox}$   | [CLA03]             | $D_{ox} = D_{0ox} e^{-\frac{Q_1}{RT}}$ (forme simple)                    |
| $A_p$      | [SAR00]             | $A_p = A_{p0} e^{-\frac{Q_2}{RT}}$ via le coefficient de diffusion       |
| J          | [FRA95-2]           | $J = \frac{J_0}{RT} e^{-\frac{Q_3}{RT}}$ via le coefficient de diffusion |

Tableau VI.3 : Dépendance des paramètres avec T

Si on néglige la dépendance en température du module d'Young (quadratique) devant les autres (de type exponentiel), alors les coefficients suivent presque tous une loi d'Arrhénius. Par exemple, aux temps courts, en prenant en compte la dépendance en température, la contrainte dans l'oxyde devient ( $P = 1$  et oxydation symétrique) :

$$\sigma_{ox} = -\frac{D_{0ox} A_{p0} E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \sqrt{t} \times e^{-\frac{Q}{RT}} \text{ et } Q = Q_1 + Q_2, \text{ soit une équation que l'on peut écrire (à un}$$

$$\text{instant } t \text{ donné) sous la forme : } \ln |\sigma_{ox}| = Cste - \frac{Q}{RT} ;$$

Dans cette approche, la contrainte (en valeur absolue) dans la couche d'oxyde, à un instant t (pour les temps courts) est une fonction croissante de la température. Ceci peut également être démontré aux temps longs. En d'autres termes, le modèle prédit que plus la température est élevée et plus la contrainte est grande (en valeur absolue), ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales du chapitre V. Il est possible que la forme proposée pour traduire la dépendance de  $D_{ox}$  avec la température ne soit pas exacte [CLA03].

## VI.4. Simulation numérique des contraintes dans les oxydes

### VI.4.1. Introduction au calcul numérique

Le système d'équations régissant l'évolution de la contrainte dans l'oxyde est, comme on l'a vu dans les paragraphes précédents compliqué à résoudre analytiquement, même dans sa version la plus simple ( $P = 1$  et oxydation symétrique). Dans ce cas, on a néanmoins été en mesure de déterminer des solutions asymptotiques simples. Mais de façon générale, il n'est pas possible de donner une solution analytique au problème. La seule manière d'aboutir à un résultat est l'outil numérique. La méthode employée ici pour résoudre les équations différentielles est une méthode par différences finies [RAP98], [SAA98].

### VI.4.2. Discrétisation des équations

Nous allons étudier le cas le plus simple, pour lequel nous disposons du maximum de données expérimentales. Il s'agit de l'oxydation symétrique (croissance externe ou interne), avec croissance d'un seul oxyde, dans l'hypothèse d'une cinétique parabolique et sans instabilité mécanique.

On discrétise à l'ordre 1 les équations VI.8 et VI.9 en utilisant pour la dérivée un schéma du type Euler, soit  $\sigma(t) \approx \sigma(t - \Delta t) + \left. \frac{d\sigma}{dt} \right|_{(t)} \times \Delta t$ . Ce qui donne :

Equation VI.27

$$\sigma_m(t) \left[ \frac{1 - v_m}{E_m} + \frac{1 - v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) + J_m \Delta t + \frac{1 - v_{ox}}{E_{ox}} \dot{\theta}(t) \Delta t + J_{ox} \theta(t) \Delta t \right] = D_{ox} \dot{h}(t) \Delta t + \sigma_m(t - \Delta t) \left[ \frac{1 - v_m}{E_m} + \frac{1 - v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) \right]$$

et également

Equation VI.28

$$\sigma_{ox}(t) \left[ \frac{1 - v_m}{E_m} + \frac{1 - v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) + J_m \Delta t - \frac{1 - v_m}{E_m} \frac{\dot{\theta}(t)}{\theta(t)} \Delta t + J_{ox} \theta(t) \Delta t \right] = -D_{ox} \dot{h}(t) \theta(t) \Delta t + \sigma_{ox}(t - \Delta t) \left[ \frac{1 - v_m}{E_m} + \frac{1 - v_{ox}}{E_{ox}} \theta(t) \right]$$

$$\theta(t) = \frac{H_1(t) - H_0}{H_2(t) - H_1(t)}$$

avec et  $\dot{\theta}(t) = \frac{\dot{H}_1(t)}{H_2(t) - H_1(t)} - \frac{H_1(t) - H_0}{(H_2(t) - H_1(t))^2} \times (\dot{H}_2(t) - \dot{H}_1(t))$

et  $\dot{h}(t) = \dot{H}_2(t) - \dot{H}_1(t)$

$H_0$  est la position de référence (= 0, dans notre cas)

Parmi les techniques permettant de résoudre ce système d'un point de vue numérique, les deux retenues consistent soit à effectuer une résolution directe, soit à utiliser une technique matricielle.

#### VI.4.3. Résolution d'une seule équation différentielle

La première possibilité est de considérer les équations (VI.27 ou VI.28) telles qu'elles nous sont données précédemment. On résout l'une ou l'autre de ces deux équations et on obtient la solution de l'autre via l'équation VI.7 (ou VI.10). Si on choisit l'équation d'évolution de la contrainte dans le métal, on aboutit à :

Equation VI.29

$$\sigma_m(t) = \frac{D_{ox} (\dot{H}_2(t) - \dot{H}_1(t)) \Delta t + \sigma_m(t - \Delta t) \left[ \frac{1 - \nu_m}{E_m} + \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox}} \frac{H_1(t) - H_0}{H_2(t) - H_1(t)} \right]}{\left[ \frac{1 - \nu_m}{E_m} + \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox}} \frac{H_1(t) - H_0}{H_2(t) - H_1(t)} + J_m \Delta t + \frac{1 - \nu_{ox}}{E_{ox}} \dot{\theta}(t) \Delta t + J_{ox} \frac{H_1(t) - H_0}{H_2(t) - H_1(t)} \Delta t \right]} ;$$

$$\text{et } \dot{\theta}(t) = \frac{\dot{H}_1(t)}{H_2(t) - H_1(t)} - \frac{H_1(t) - H_0}{(H_2(t) - H_1(t))^2} \times (\dot{H}_2(t) - \dot{H}_1(t))$$

la contrainte dans l'oxyde étant donnée par  $\sigma_{ox} = -\sigma_m(t) \times \frac{H_1(t) - H_0}{H_2(t) - H_1(t)}$ .

Il faut également se donner l'équation d'évolution des interfaces, soit (mêmes hypothèses que précédemment) :

- Croissance à l'interface externe et régime parabolique :

$$H_0(t) = H_0(0) = 0$$

$$H_1(t) = H_1(0) = H$$

$$H_2(t) = H_2(0) + \dot{H}_2(t) \times \Delta t = H + \frac{A_p}{2\sqrt{t}} \times \Delta t$$



- Croissance à l'interface interne et régime parabolique :

$$H_0(t) = H_0(0) = 0$$

$$H_1(t) = H_1(0) + \dot{H}_1(t) \times \Delta t = H - \frac{A_p}{2\sqrt{t}} \times \Delta t$$

$$H_2(t) = H_2(0) = H$$

Pour éviter une possible divergence de ces positions à l'instant initial dans le code, on appliquera les équations précédentes seulement pour un temps strictement non nul, c.-à-d. en dehors de l'instant initial. Par ailleurs, le système nécessite une condition initiale sur la contrainte. Ainsi, on prendra  $\sigma_m(t = 0) = 0$ . La condition initiale sur l'oxyde n'est pas nécessaire, puisqu'on privilégie une des deux équations.

#### VI.4.4. Résolution matricielle par la méthode de Gauss – Jordan

Il est également possible de résoudre ces équations simultanément. Pour cela, on utilisera le formalisme matriciel. A partir du système original d'équations (VI.4 à VI.7 (ou VI.10)), on forme le système matriciel suivant :

Equation VI.30

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

D'une part, on reprend les mêmes équations d'évolution des interfaces. D'autre part, ce système nécessite désormais la connaissance de la condition initiale pour chacune des deux contraintes  $\sigma_{ox}$  et  $\sigma_m$ . On prendra ainsi :

$$\sigma_{ox}(t = 0) = \sigma_m(t = 0) = 0$$

Ce système matriciel peut être résolu par différentes techniques. Nous avons choisi la méthode par substitution de Gauss-Jordan. Elle possède l'avantage sur les méthodes itératives de n'imposer aucun critère de convergence restrictif. Ceci se fait en général au détriment du temps de calcul. Dans notre cas, la simplicité relative du problème n'entraîne pas un temps total de calcul excessif. Ce formalisme possède en revanche un avantage : celui d'être généralisable facilement à un nombre de phases supérieur à 2.

VI.5. Résultats théoriques pour un système développant symétriquement 1 couche d'oxyde

VI.5.1. Oxydation externe

On utilise les équations VI.27 ou VI.28 définies dans le paragraphe précédent et un logiciel de programmation (Borland Pascal 7.0). Ainsi, ces lignes sont insérées dans une procédure de calcul. A chaque pas de temps, le résultat du calcul est sauvegardé dans un fichier. Le calcul se poursuit par incrémentation du pas de temps jusqu'à un temps final prédéfini. Comme précédemment, les données sont initialisées au début du calcul, mais également à chaque pas de temps pour prendre en compte l'évolution de l'interface via la relation cinétique, suivant la procédure définie plus haut.

Pour l'oxydation externe, les résultats sous forme quantitative seront donnés en fixant à priori des valeurs des coefficients de façon quelconque, pour obtenir l'allure de l'évolution de la contrainte en fonction de ces différents paramètres ( $\Delta t$ ,  $D$ ,  $J...$ ). Ce n'est que dans le paragraphe VI.5.2 concernant l'oxydation interne que nous utiliserons des valeurs de coefficients réalistes pour obtenir des ordres de grandeurs de la contrainte.

VI.5.1.a. Comparaison entre les solutions asymptotiques et les différentes techniques de résolution numérique

Les calculs sont présentés sous forme graphique à la fois dans l'oxyde et dans le métal. Les courbes théoriques asymptotiques ainsi que les courbes issues des deux méthodes numériques y sont également superposées (pour seulement une valeur des paramètres). La valeur des coefficients, ayant servi à la modélisation, est donnée en dessous.

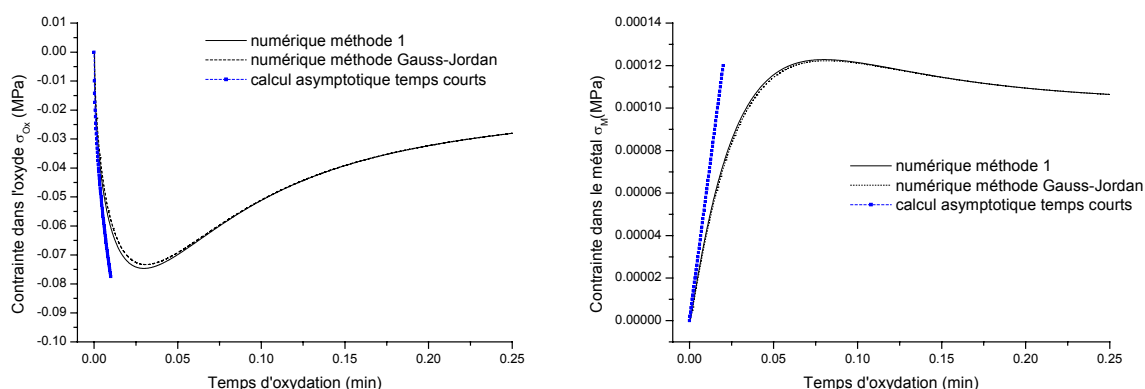


Figure VI.4 : Comparaison des techniques numériques et du calcul asymptotique

Paramètres du modèle :

$$E_m = E_{ox} = 1000 \text{ Pa} ; \quad v_m = v_{ox} = 0$$

$$J_m = J_{ox} = 1/2000 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_p = 0,001 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1/2} ; \quad \Delta t = 0,01 \text{ s}$$

$$D_{ox} = 1 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$$

Avec comme conditions initiales :  $\sigma_{ox}(t=0) = \sigma_m(t=0) = 0$

On peut faire plusieurs remarques :

- Malgré un état de contrainte initial nul, le système est capable d'induire naturellement des contraintes résiduelles, au cours du temps d'oxydation. Il n'est donc pas nécessaire d'introduire un état de contrainte initial arbitraire. Ce fait est lié à la présence du terme de croissance. En effet, l'Equation VI.29 montre bien que l'absence d'un tel terme correspond à un état de contrainte résiduelle nul. Ce terme de croissance est donc à juste titre la source de ces contraintes.
- Seule la solution asymptotique aux temps courts a été représentée. En effet, il est impossible de représenter la solution aux temps longs, car il n'est pas possible de déterminer la constante d'intégration. Concernant le calcul aux temps courts, on voit que la solution asymptotique reproduit correctement l'évolution de la contrainte. Néanmoins, l'utilisation de ces solutions asymptotiques ne peut se faire que si l'on se place dans des conditions strictes (limite de validité du tableau VI.2).
- Enfin, on voit qu'il n'y a quasiment pas de différence entre la méthode de résolution numérique 1 (définie au paragraphe VI.4.3) et la technique de résolution numérique matricielle par l'algorithme de Gauss – Jordan (définie au paragraphe VI.4.4). La légère différence se situe au niveau de l'inflexion de la courbe et est certainement liée à des imprécisions numériques (« erreurs » de troncature). La différence théorique entre les deux techniques réside a priori dans une absence de la condition initiale de l'oxyde quand on emploie la technique 1. Ceci prouve donc qu'une seule condition initiale est nécessaire, dès que l'on suppose que l'état de contraintes dans l'oxyde est nul à  $t = 0$ .

A l'instant initial, nous avons supposé que l'oxyde n'était pas encore formé, pour justifier une contrainte initiale nulle. Si on résout, via la méthode 1, avec la contrainte dans le métal comme inconnue, il est logique que seule la condition initiale du métal (à priori quelconque) intervienne. Si on résout, via la méthode 1, avec la contrainte dans l'oxyde comme inconnue, on doit donc également tenir compte (uniquement) de cette contrainte

initiale dans le métal (à priori quelconque), via la contrainte initiale de l'oxyde. Dans ce cas, celle-ci n'est pas nécessairement nulle, puisque l'Equation VI.7 n'est en réalité valide qu'à  $t = 0 + \Delta t$ . Ce n'est qu'à partir de ce moment, qu'on peut relier contrainte dans le métal et contrainte dans l'oxyde via l'Equation VI.7. Dans le cadre du formalisme matriciel (méthode 2), à l'instant initial ( $t = 0$ ), la contrainte dans l'oxyde est nulle et celle dans le métal est à priori quelconque, puisque ces 2 grandeurs ne sont pas encore reliées par l'Equation VI.7. Le fait d'avoir choisi une contrainte résiduelle initiale nulle dans le métal est simplement un cas particulier.

#### VI.5.1.b. Variation de la contrainte avec le pas de temps

Il est prudent de vérifier le niveau des incertitudes introduites par le calcul numérique. Notamment, on peut se demander si la discrétisation du temps n'influe pas sur le résultat. Il est connu que plus le maillage temporel est fin et plus la précision du calcul numérique est bonne, bien sûr en augmentant le temps total de calcul. Ainsi, on va s'intéresser à l'influence du pas de temps sur le schéma numérique.

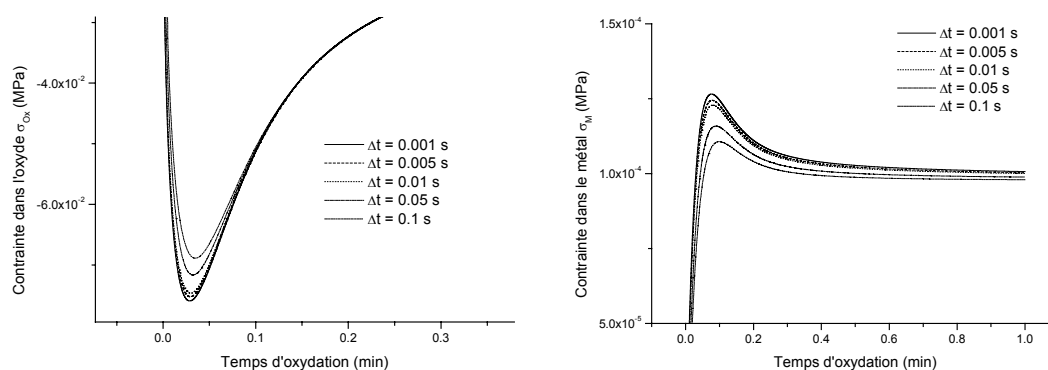


Figure VI.5 : Influence du pas de temps dans une croissance externe

#### Paramètres du modèle :

$$E_m = E_{ox} = 1000 \text{ Pa} ; \quad v_m = v_{ox} = 0$$

$$J_m = J_{ox} = 1/2000 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_p = 0,001 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1/2} ; \quad \Delta t \text{ variable}$$

$$D_{ox} = 1 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$$

Les résultats portés sur la figure VI.5 étaient prévisibles. Le schéma d'Euler utilisé découle d'un développement limité (à l'ordre 1). En conséquence, sa précision sera d'autant meilleure que le taux de variation de la contrainte est faible. Les résultats indiquent que la

variation est significative seulement au niveau de l'inflexion, cependant la différence n'est pas très marquée. Comme d'autre part la précision augmente avec la diminution du pas de temps, le choix de ce dernier pour obtenir une précision n'est pas très sévère. Ce qui permet d'avoir un bon compromis avec le temps de calcul total. Dorénavant, on supposera donc que l'influence du pas de temps est négligeable pourvu qu'il soit choisi relativement petit.

La méconnaissance des valeurs numériques des coefficients  $D_{ox}$  et  $J$  (littérature peu abondante sur ce sujet) conduit à s'intéresser à leur influence sur l'évolution du système. On sait que la dépendance avec la température est prise en considération par l'intermédiaire de ces coefficients ( $A_p$  mis à part).  $E$  et  $\nu$  sont supposés ici suffisamment connus et indépendants de la température, pour ne pas avoir besoin d'étudier leur influence sur le système.

### VI.5.1.c. Variation de la contrainte avec $D_{ox}$

Les résultats sont présentés sur la figure VI.6 :

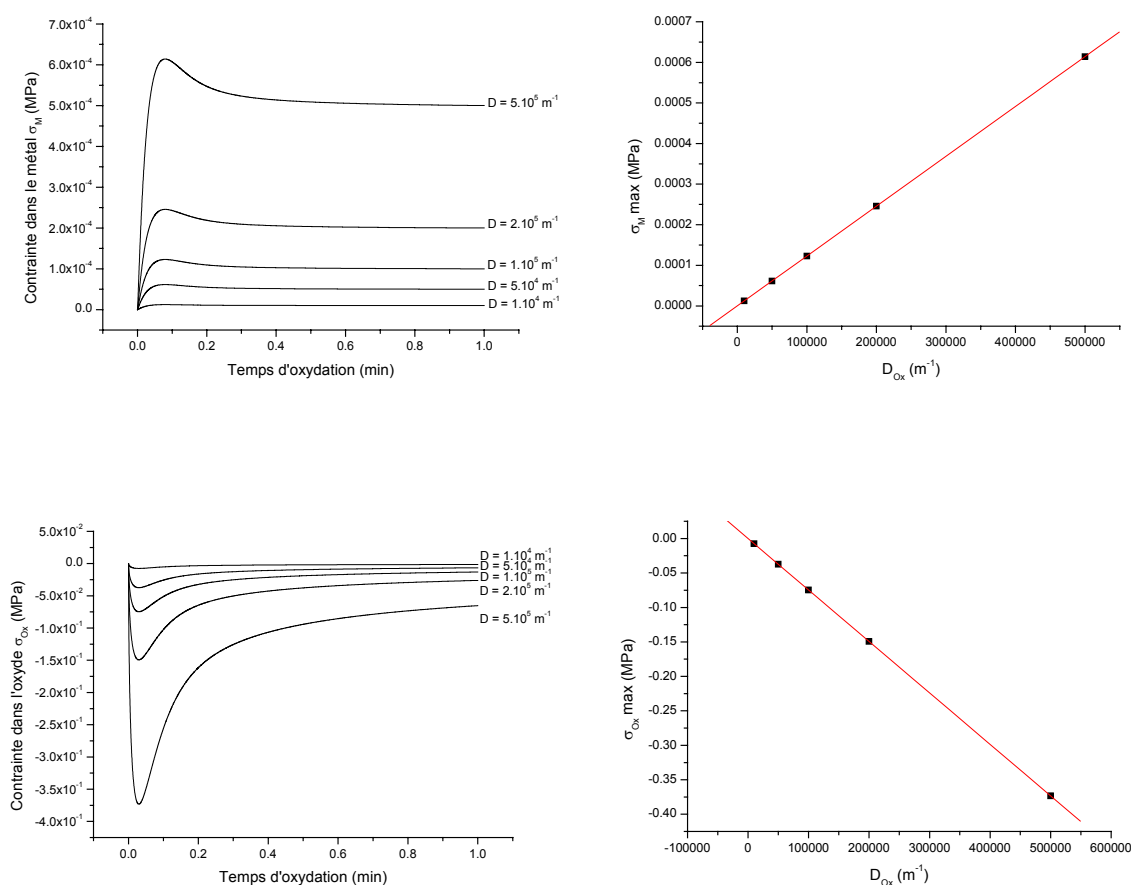


Figure VI.6 : Influence de  $D$  dans une croissance externe

Paramètres du modèle :

$$E_m = E_{ox} = 1000 \text{ Pa} ; \quad v_m = v_{ox} = 0$$

$$J_m = J_{ox} = 1/2000 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_p = 0,001 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1/2} ; \quad \Delta t = 0,01 \text{ s}$$

$D_{ox}$  variable

Dans cet exemple, la contrainte dans le métal est maximale pour un temps critique, ici  $t_{inflexion} = 0,08 \text{ min}$ , constant quel que soit  $D_{ox}$ . Dans l'oxyde, la contrainte est minimale pour un temps légèrement différent  $t_{inflexion} = 0,03 \text{ min}$ , quel que soit  $D_{ox}$ . La différence est d'origine numérique car les temps d'inflexion sont assez petits dans cet exemple. Ce temps d'inflexion est donc indépendant de  $D_{ox}$  en accord avec la relation VI.25 du paragraphe VI.2.4.d, avec laquelle on trouve un temps  $t_{inflexion} = 0,017 \text{ min}$ . En outre, la contrainte maximale varie linéairement avec  $D_{ox}$ , en accord avec la relation VI.26. Cette dernière nous donne une contrainte maximale de  $-0,5 \text{ MPa}$ , comparée à celle issue de la simulation qui vaut  $-0,375 \text{ MPa}$ . Ceci valide les formes asymptotiques.

VI.5.1.d. Variation de la contrainte avec J

Les résultats sont présentés sur la figure VI.7 :

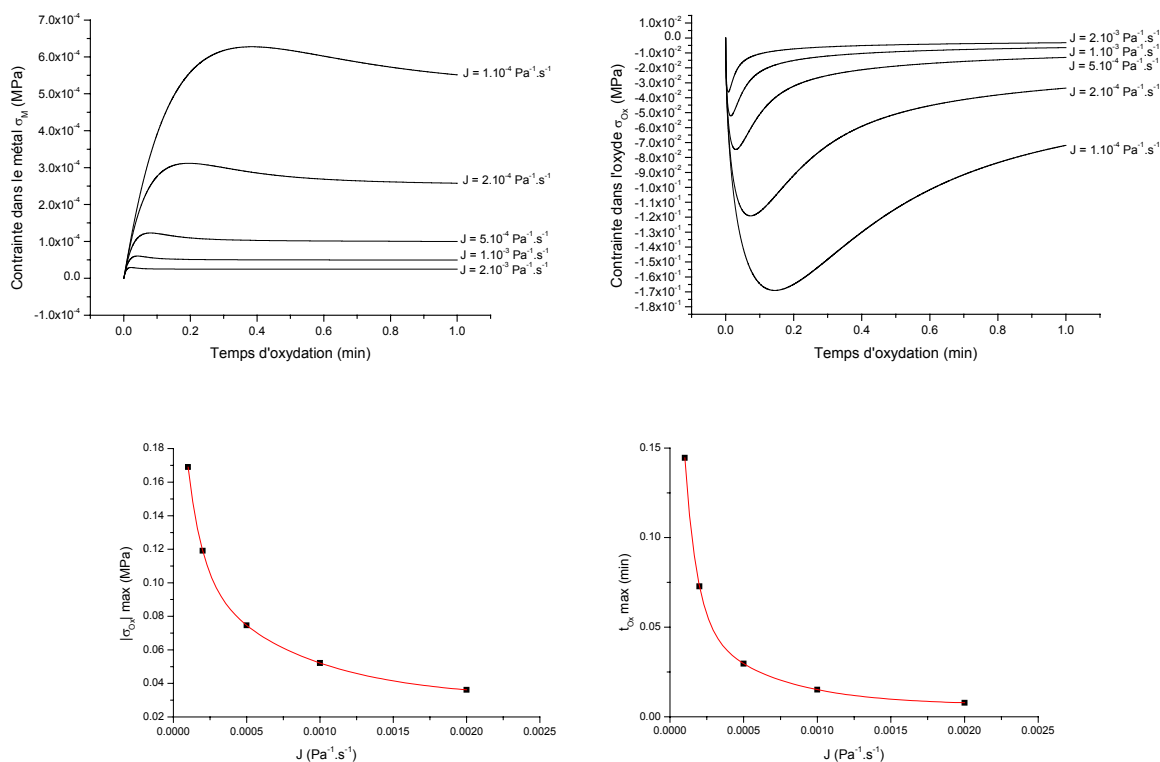


Figure VI.7 : Influence de J dans une croissance externe

Paramètres du modèle :

$$E_m = E_{ox} = 1000 \text{ Pa} ; \quad v_m = v_{ox} = 0$$

$$J_m = J_{ox} \text{ variable}$$

$$A_p = 0,001 \text{ m.s}^{-1/2} ; \quad \Delta t = 0,01 \text{ s}$$

$$D_{ox} = 1.10^5 \text{ m}^{-1}$$

On remarque que dans l'oxyde, la contrainte maximale et le temps d'inflexion associé dépendent de  $J$  suivant une loi non-linéaire et décroissante. Pour le temps d'inflexion, on montre que la loi qui simule le mieux les valeurs numériques est une hyperbole, en accord

avec la relation VI.25 :  $t_{\text{inflexion}} = \frac{\tau_{ox}}{2} \propto \frac{1}{J_{ox}}$ . Pour la contrainte maximale dans l'oxyde, la loi

est plus complexe. La théorie (Equation VI.26) prédit, en effectuant un développement limité de l'exponentielle à l'ordre 1, une dépendance en  $J^{-1/2}$ .

### VI.5.2. Oxydation interne

En utilisant maintenant des coefficients plus réalistes pour les matériaux étudiés, nous présentons de nouveau l'influence du choix des paramètres les plus importants  $D_{ox}$  et  $J$  sur la contrainte dans l'oxyde. Dans les deux cas présentés, on aura en commun les paramètres suivants :

Paramètres communs du modèle :

$$E_m = E_{ox} = 200000 \text{ MPa} ; \quad v_m = v_{ox} = 0,25$$

$$A_p = 250.10^{-11} \text{ m.s}^{-1/2} ; \quad \Delta t = 0,5 \text{ s}$$

$$\text{Durée d'oxydation} = 20 \text{ h} = 1200 \text{ min}$$

$$H = 0,5 \text{ mm}$$

$$\text{Conditions initiales : } \sigma_{ox}(t=0) = \sigma_m(t=0) = 0$$

#### VI.5.2.a. Variation de la contrainte avec $D_{ox}$

La variation de  $D_{ox}$  conduit aux valeurs de la contrainte en fonction du temps représentées sur la figure VI.8 :

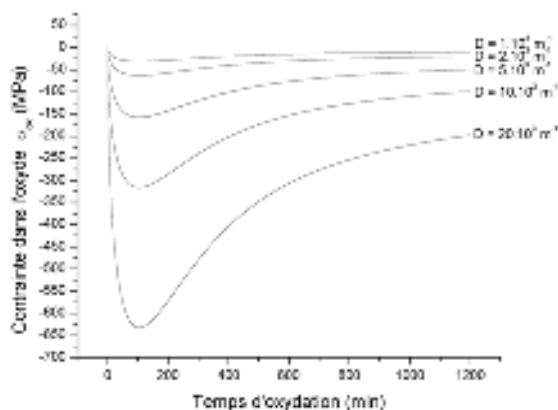


Figure VI.8 : Influence de D dans une croissance interne

Paramètres particuliers du modèle :

$$J_m = J_{ox} = 5.10^{-16} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad D_{ox} \text{ variable entre } 1000 \text{ et } 20000 \text{ m}^{-1}$$

L'allure des courbes (figure VI.8) est identique à celle de la figure VI.6. On constate donc que qualitativement un système en oxydation interne se comporte de la même façon qu'un système qui subit une oxydation externe. Cette tendance avait déjà été notée pour les solutions asymptotiques qui présentent dans les deux cas des solutions similaires aux temps courts et aux temps longs. Le comportement au niveau des temps intermédiaires semble donc lui aussi identique. Cette analogie n'est pas fortuite, puisque les équations présentent dans les deux cas une forte similitude. Ce comportement est confirmé par la forme des contraintes dans le métal non présentées ici.

D'autre part, les ordres de grandeur obtenus pour la contrainte dans ces systèmes sont cohérents avec les données de la littérature (qq. centaines de MPa). Bien évidemment cette remarque est conditionnée par le domaine de variation choisi pour  $D_{ox}$ , ainsi que par la valeur du paramètre de fluage  $J$ .  $D_{ox}$  est homogène à l'inverse d'une longueur. Par la suite, on appellera  $l_D$  cette longueur caractéristique. Celle-ci doit à priori avoir le même ordre de grandeur que les dimensions typiques du système. On a le choix entre :

- l'épaisseur du substrat :  $H = 0.5 \text{ mm} \Rightarrow D \approx 2000 \text{ m}^{-1}$
- l'épaisseur de la couche d'oxyde :  $h(t) \sim 1 \text{ à } 10 \text{ } \mu\text{m} \Rightarrow D \sim 10^5 \text{ à } 10^6 \text{ m}^{-1}$
- l'épaisseur des joints de grains  $\delta \sim 1 \text{ à } 10 \text{ nm} \Rightarrow D \sim 10^8 \text{ à } 10^9 \text{ m}^{-1}$
- la taille de grains  $\delta < \Phi < h(t)$

Malgré les modèles structuraux proposés au chapitre II, il est difficile d'affirmer rigoureusement que  $D_{ox}$  est relié à telle ou telle grandeur caractéristique.  $D_{ox}$  est certainement



une combinaison de tous ces paramètres. Pour étudier l'influence de ce paramètre, on a choisit de faire varier  $D_{ox}$  (de 1000 à 20000, dans notre cas).

### VI.5.2.b. Variation de la contrainte avec J

L'influence de J sur les variations de  $\sigma_{ox}(t)$  sont données sur la figure VI.9 :

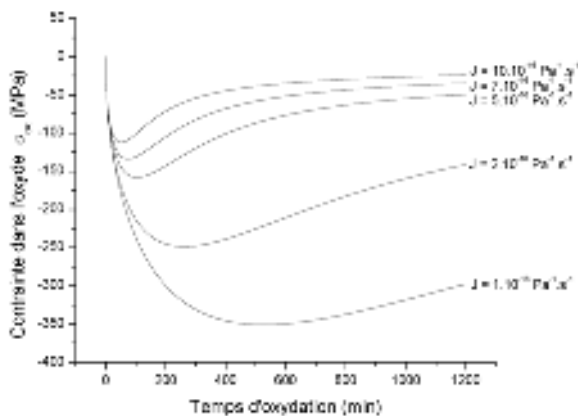


Figure VI.9 : Influence de J dans une croissance interne

#### Paramètres particuliers du modèle :

$$J_m = J_{ox} \text{ variable entre } 1.10^{-16} \text{ et } 1.10^{-17} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad D_{ox} = 5.10^3 \text{ m}^{-1}$$

On a choisi de faire varier J car bien qu'il existe certaines données dans la littérature, il a semblé intéressant de voir l'influence de ce paramètre de relaxation. A nouveau, les variations obtenues (figure VI.9) sont semblables à celles enregistrées dans le cas de la croissance externe (figure VI.7). En faisant varier J sur une faible plage de valeur, on s'aperçoit que la contrainte conserve toujours un ordre de grandeur réaliste, son influence pouvant se traduire par des valeurs de  $\sigma_{ox}$  comprise entre  $-100$  MPa et  $-350$  MPa. Les variations restent néanmoins assez significatives : en diminuant J d'un facteur 10, on augmente la contrainte maximum d'un facteur 3,5. L'incertitude sur J se traduit par une incertitude sur la contrainte. C'est pourquoi, dans la suite du travail, les résultats expérimentaux seront également utilisés pour identifier numériquement les paramètres intervenants dans le modèle ( $D_{ox}$  et J), ce qui autoriserait une comparaison à posteriori avec les diagrammes d'Ashby pour le paramètre de fluage J [DAG96].

## VI.6. Confrontation avec les résultats expérimentaux

Dans cette partie, le modèle développé précédemment va être confronté à nos résultats expérimentaux (chapitre V) obtenus dans les conditions suivantes :

- fer non – traité oxydé à  $T = 350^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , contrainte dans la magnétite (cf. § V.3.2. du chapitre V, figure V.5) ;
- fer phosphaté oxydé à  $T = 400^{\circ}\text{C}$ , contrainte dans l'hématite (cf. § V.4.2. du chapitre V, figure V.8). Les contraintes dans la magnétite dans ces échantillons de fer phosphatés, ne seront pas étudiées. En effet, la magnétite n'existe qu'à partir du stade II. D'autre part, celle-ci reste pendant un certain temps très minoritaire. Le modèle à une couche d'hématite reste alors justifié.

Enfin, on a vu que les contraintes mesurées dans le nickel oxydé à  $800^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$ , sont quasiment constantes. L'absence d'une allure dynamique marquée ne nous permet pas de comparer ces résultats au modèle.

## VI.7. Identification des paramètres du système

Pour pouvoir conduire la modélisation, on doit disposer d'un certain nombre de paramètres, en particulier  $J$  et  $D_{\text{ox}}$ . Or il n'existe à ce jour aucune donnée sur  $D_{\text{ox}}$ . De plus, le paramètre de fluage étant également une caractéristique propre de la couche d'oxyde, il peut être délicat d'utiliser directement les valeurs issues des diagrammes d'Ashby qui se rapportent en général aux matériaux massifs. C'est pourquoi dans ce travail, on cherche à extraire les valeurs des paramètres  $J$  et  $D_{\text{ox}}$  à partir des relations asymptotiques, ainsi qu'en ajustant les courbes simulées aux mesures expérimentales (méthode « inverse » [RAP98]).

### VI.7.1. Utilisation des courbes asymptotiques

Tout d'abord, on exploite les solutions asymptotiques pour déterminer les paramètres caractéristiques. Puis, ceux-ci seront injectés dans le schéma numérique pour vérifier qu'à tout instant, le système fournit une évolution satisfaisante des contraintes, que l'on comparera à l'expérience.

Le calcul asymptotique aux temps courts permet d'identifier directement  $D_{\text{ox}}$ . Celui aux temps longs nous donne accès à  $\tau_{\text{ox}}$ . En supposant connus les coefficients mécaniques macroscopiques d'élasticité, on peut obtenir la valeur des coefficients de fluage  $J$ . On

supposera pour simplifier qu'ils sont peu différents dans l'oxyde et le métal, soit  $J_{ox} \approx J_m$ . Le coefficient  $A_P$  est obtenu à partir des courbes de prise de masse, données dans la littérature ou au chapitre III par le  $k_{MP}$  [KOF88], [HUN03], [REB02], la conversion se faisant au moyen de la relation III.3.

VI.7.1.a. Fer non – traité oxydé à  $T = 350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ ,

Contrainte dans la magnétite (cf. § V.3.2. du chapitre V, figure V.5)

Paramètres du modèle :

Pas de temps  $\Delta t = 1$  s (ce choix n'influe que très peu sur les résultats) ;

Durée d'oxydation = 8,5 h = 510 min ;

Demi-hauteur de l'échantillon  $H = 0,5$  mm ;

Conditions initiales :  $\sigma_{ox}(t = 0) = \sigma_m(t = 0) = 0$  ;

Autres coefficients :

|                       | E<br>(GPa) | $\nu$    | $k_{MP}$<br>( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $A_P = \sqrt{k_{CP}}$<br>( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ) |
|-----------------------|------------|----------|---|---|
| Modalités d'obtention | Annexe D   | Annexe D | Réf. [REB02]  | Calculé   |
| Métal                 | 202,3      | 0,300    | /   | /   |
| Oxyde                 | 230,7      | 0,262    | $1,60 \cdot 10^{-13}$   | $2,794 \cdot 10^{-9}$   |

Tableau VI.4 : Données du modèle pour  $T = 350^\circ\text{C}$

|                       | E<br>(GPa) | $\nu$    | $k_{MP}$<br>( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $A_P = \sqrt{k_{CP}}$<br>( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ) |
|-----------------------|------------|----------|---|---|
| Modalités d'obtention | Annexe D   | Annexe D | Réf. [REB02]  | Calculé   |
| Métal                 | 202,3      | 0,300    | /   | /   |
| Oxyde                 | 230,7      | 0,262    | $5,84 \cdot 10^{-12}$   | $1,691 \cdot 10^{-8}$   |

Tableau VI.5 : Données du modèle pour  $T = 400^\circ\text{C}$

Comme nous l'avons signalé au chapitre III, la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est l'oxyde majoritaire. Nous supposons que la présence de faible quantité d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est sans influence. La magnétite croît par diffusion cationique du métal. On est donc en présence d'un mécanisme de croissance externe. Les solutions asymptotiques utilisables sont alors, pour l'oxyde :

$$\text{Temps courts : } \sigma_{ox}(\text{ordre 1}) \approx -\frac{D_{ox} A_P E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \sqrt{t} ;$$

$$\text{et temps longs : } \sigma_{\text{ox}} = Cste_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}} \text{ avec } \tau_{\text{ox}} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}$$

Ce qui conduit aux valeurs de  $D_{\text{ox}}$  et  $J_{\text{ox}}$  (Tableau VI.6 et Tableau VI.7).

|                       | J<br>(Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | τ<br>(min)             | D <sub>ox</sub><br>(m <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|--|------------------------|---------------------------------------|
| Modalités d'obtention | Calculé                                  | Déduit des temps longs | Déduit des temps courts               |
| Métal                 | 1,41 10 <sup>-16</sup>                   | 408                    | /                                     |
| Oxyde                 | 1,41 10 <sup>-16</sup>                   | 377                    | 4561                                  |

Tableau VI.6 : Résultats issus des formes asymptotiques pour T = 350°C

|                       | J<br>(Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | τ<br>(min)             | D <sub>ox</sub><br>(m <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|--|------------------------|---------------------------------------|
| Modalités d'obtention | Calculé                                  | Déduit des temps longs | Déduit des temps courts               |
| Métal                 | 3,51 10 <sup>-16</sup>                   | 164                    | /                                     |
| Oxyde                 | 3,51 10 <sup>-16</sup>                   | 152                    | 963                                   |

Tableau VI.7 : Résultats issus des formes asymptotiques pour T = 400°C

Ensuite, en utilisant ces valeurs dans le modèle numérique, on obtient les courbes présentées sur la Figure VI.10 où figurent également aux courbes expérimentales :

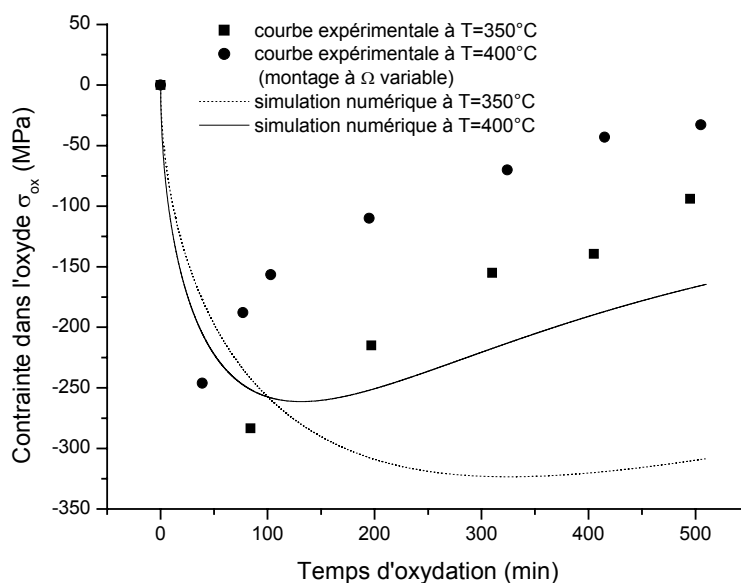


Figure VI.10 : Courbes expérimentales et simulées

La comparaison entre les résultats numériques et l'expérience montre une très large différence. Ceci montre que l'analyse asymptotique ne suffit pas à reconstruire correctement la courbe expérimentale, dans cette configuration. Ce problème peut s'expliquer de plusieurs façons. On peut bien évidemment mettre en cause le modèle lui-même (forme du terme de source, nombre de phases, cinétique de prise de masse...). Mais avant cela, il faut remarquer que la détermination expérimentale des coefficients est délicate ; notamment aux temps courts, le nombre de points disponibles pour effectuer le calcul asymptotique est trop réduit pour obtenir  $D_{ox}$  avec précision. Enfin aux temps longs, la forme asymptotique choisie est issue d'une simplification peu rigoureuse mathématiquement : cela expliquerait la mauvaise identification de  $\tau_{ox}$  et le décalage de la relaxation. Cette dernière hypothèse est à rejeter car la régression linéaire des données expérimentales ( $\ln(\sigma) = At + B$ ) donne un coefficient de régression  $R^2$  proche de 0,985, quelle que soit la température. Par contre, il manque certainement des points expérimentaux entre l'inflexion de la courbe et la première mesure dont on dispose pour obtenir  $J$  de façon fiable.

#### VI.7.1.b. Fer phosphaté oxydé à $T = 400^\circ\text{C}$

Contrainte dans l'hématite (cf. § V.4.2. du chapitre V, figure V.8)

Paramètres du modèle :

Pas de temps  $\Delta t = 0,5$  s ;

Durée d'oxydation = 20 h = 1200 min ;

Demi-hauteur de l'échantillon  $H = 0,5$  mm ;

Conditions initiales :  $\sigma_{ox}(t = 0) = \sigma_m(t = 0) = 0$  ;

Autres coefficients :

|                       | E<br>(GPa) | $\nu$    | $k_{MP}$<br>( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $A_P = \sqrt{k_{CP}}$<br>( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ) |
|-----------------------|------------|----------|---|---|
| Modalités d'obtention | Annexe D   | Annexe D | Réf. [REB02]  | Calculé   |
| Métal                 | 202,3      | 0,300    | /   | /   |
| Oxyde                 | 212,6      | 0,137    | $1,04 \cdot 10^{-13}$   | $2,044 \cdot 10^{-9}$   |

Tableau VI.8 : Données du modèle pour  $T = 400^\circ\text{C}$

Dans ces conditions expérimentales (chapitre III), l'hématite croît à l'interface interne par diffusion anionique de l'oxygène. On est donc dans le cas du modèle à croissance interne.

Les solutions asymptotiques utilisables dans ce cas sont identiques au modèle de croissance externe :

$$\text{Temps courts : } \sigma_{\text{ox}} (\text{ordre1}) \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_p E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \sqrt{t} ;$$

$$\text{et temps longs : } \sigma_{\text{ox}} = \text{Cste}_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}} \text{ avec } \tau_{\text{ox}} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}} J_{\text{ox}}}$$

Avec la même méthode que précédemment, ces relations permettent d'obtenir  $D_{\text{ox}}$  et  $J_{\text{ox}}$  (Tableau VI.9).

|                       | J<br>(Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | τ<br>(min)             | D <sub>ox</sub><br>(m <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|--|------------------------|---------------------------------------|
| Modalités d'obtention | Calculé                                  | Déduit des temps longs | Déduit des temps courts               |
| Métal                 | 1,20 10 <sup>-16</sup>                   | 479                    | /                                     |
| Oxyde                 | 1,20 10 <sup>-16</sup>                   | 562                    | 13300                                 |

Tableau VI.9 : Résultats issus des formes asymptotiques T = 400°C

En utilisant ces valeurs dans le modèle numérique, on obtient les courbes présentées sur la Figure VI.11 avec les courbes expérimentales :

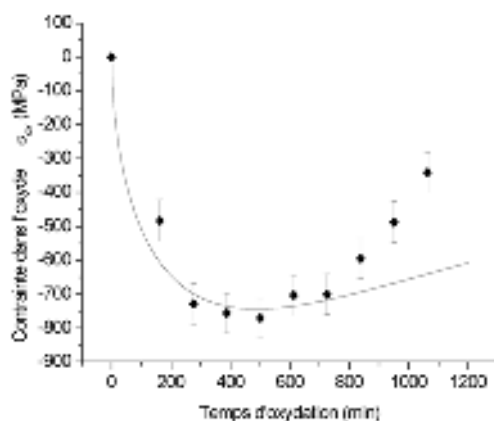


Figure VI.11 : Courbes expérimentales et simulées (T=400°C)

Les valeurs des contraintes déduites du modèle sont en bon accord avec l'expérience au temps courts. Au temps longs, on voit apparaître un décalage dont l'origine peut être la suivante : il faudrait prendre en compte l'évolution possible au cours du temps de certains des paramètres du modèle. En effet, en raison de la présence d'une transition cinétique au niveau

des échantillons phosphatés qui se produit vers 700 min, la cinétique d'oxydation en est affectée et la constante parabolique évolue, comme on l'a vu au chapitre III. De plus, l'observation de cloques, d'autant plus nombreuses que l'on atteint la contrainte maximale, montre que la validité du modèle est alors certainement dépassée. L'identification par la méthode asymptotique reste néanmoins bien meilleure que dans le cas des échantillons de fer non traités. Cet aspect est certainement dû à un nombre suffisant de points expérimentaux pour décrire correctement l'inflexion de la courbe, qui se répercute sur la précision du couple de valeurs ( $D_{ox}$ ,  $J$ ) déterminé par l'intermédiaire des formes asymptotiques.

### VI.7.2. Utilisation d'une méthode « inverse »

La démarche d'obtention des coefficients  $D_{ox}$  et  $J$  est ici différente ; on va chercher à les extraire à partir de la totalité de l'information expérimentale disponible sur toute la durée de l'oxydation, en ne se limitant plus seulement aux temps courts et aux temps longs. Dans ce cas, un calcul numérique en retour est inutile puisque les coefficients utilisés sont par définition ceux qui simulent le mieux la courbe expérimentale. Ceci n'implique pas que cette courbe simulée passe exactement par tous les points expérimentaux. En définitive, la méthode « inverse » a seulement pour but d'identifier les paramètres caractéristiques du matériau [RAP98]. Cette approche permet d'éviter l'inconvénient de l'identification de  $D_{ox}$  et  $J$  par le calcul asymptotique, à savoir le manque de données expérimentales.

On cherche donc à obtenir  $(J, D_{ox})_{théorique} = f(\sigma_{exp}, \text{modèle})$ . Le couple  $(D_{ox}, J)$  est qualifié de théorique dans la mesure où il est obtenu à partir d'un modèle supposé valide, par analogie avec la démarche classique :  $\sigma_{théorique} = f(J_{exp}, D_{ox\ exp}, \text{modèle})$ . La technique choisie ici consiste à balayer un intervalle de valeurs de  $D$  et de  $J$  et à trouver le couple de valeurs qui minimise la somme des écarts quadratiques entre l'expérience et la simulation numérique ;

cela se traduit par :  $(J, D_{ox})_{théorique}$  défini par  $\text{Inf}_k \left( \sum_j (\sigma_{exp}(t_j) - \sigma_{théorique}(t_j, J_k, D_{ox\ k}))^2 \right)$

En appliquant cette méthode aux différents échantillons, on obtient les valeurs suivantes :

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

Tableau VI.10 : Valeurs des paramètres obtenus par la méthode « inverse »

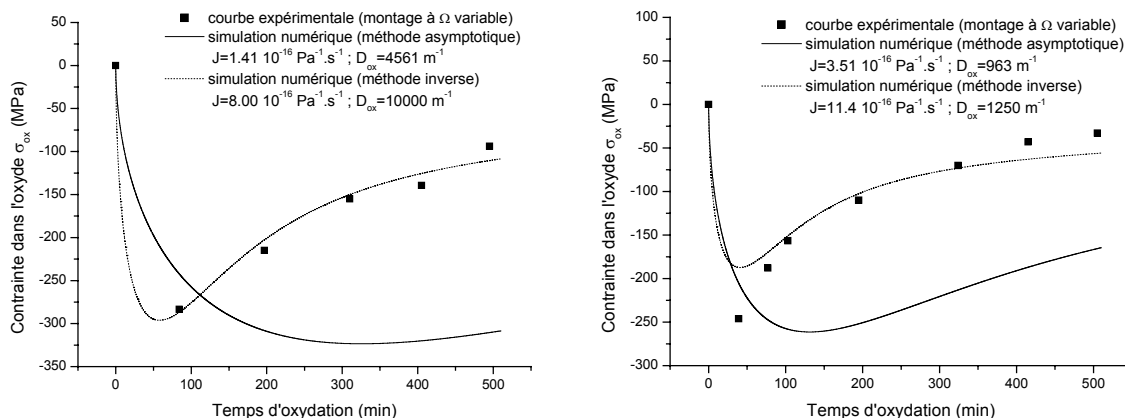


Figure VI.12 : Fer non traité, oxydé à 350°C

Fer non traité, oxydé à 400°C

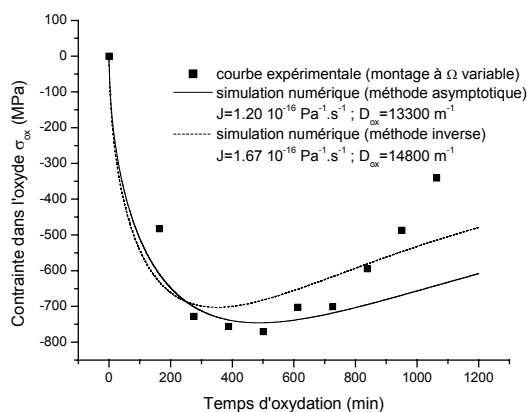


Figure VI.13 : Fer phosphaté, oxydé à 400°C

Tout d'abord, on peut noter que les courbes simulées (figures VI.12 et VI.13) obtenues à partir des valeurs de  $D_{ox}$  et  $J$  extrait par la méthode « inverse », sont cette fois en accord avec les points expérimentaux pour le fer non traité et pour le fer phosphaté. On s'aperçoit que pour les échantillons non traités la différence avec la démarche asymptotique présente un écart relatif important à contrario du fer phosphaté. Celui-ci, disposant d'un nombre suffisant de points au temps courts, est aussi bien simulé par la méthode inverse que par la méthode asymptotique. Dans ce cas, aux temps longs, les courbes obtenues par démarche inverse présentent globalement le même écart par rapport aux courbes expérimentales que les courbes simulées issues de la méthode asymptotique. L'origine de cet écart ne provient donc pas d'une mauvaise identification des paramètres mais certainement d'une mauvaise modélisation du comportement mécanique dans le stade II. D'une façon générale une incertitude sur le couple ( $J$ ,  $D_{ox}$ ) influe notablement sur la possibilité de prédire avec précision le comportement mécanique des oxydes de métaux.



## VI.8. Rôle du coefficient de fluage J

On a regroupé sur le Tableau VI.11 les valeurs des coefficients J obtenus par les deux méthodes : inverse et asymptotique.

| $J_{ox} = J_m (N = 1)$<br>$\times 10^{+10}$ (en $\text{MPa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) | Méthode asymptotique | Méthode inverse | Ecart relatif /<br>méthode inverse |
|--|----------------------|-----------------|------------------------------------|
| Fer non – traité,<br>oxydé à 350°C<br>Magnétite                                  | 1,41                 | 8,00            | 82 %                               |
| Fer non – traité,<br>oxydé à 400°C<br>Magnétite                                  | 3,51                 | 11,40           | 69 %                               |
| Fer phosphaté,<br>oxydé à 400°C<br>Hématite (stade I)                            | 1,20                 | 1,67            | 28 %                               |

Tableau VI.11 : Synthèse des valeurs de J pour les différentes méthodes

Les écarts sur les valeurs de J obtenues entre les deux approches d'identification sont appréciables et confirment l'analyse des courbes du paragraphe précédent. On a vu notamment que la méthode asymptotique n'était pas toujours très adéquate.

On peut chercher à comparer les valeurs de J extraites par la méthode « inverse » aux coefficients issus de la littérature, en utilisant les diagrammes d'Ashby [DAG96]. Ainsi, pour l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec une taille de grains de 10  $\mu\text{m}$ ), on obtient pour les coefficients de fluage de la loi de Norton :  $N \approx 6,84$  et  $J \approx 2,519 \cdot 10^{-27} \text{MPa}^{-N}\text{s}^{-1}$ . On peut faire alors deux remarques rendant cette comparaison délicate. D'une part, les diagrammes d'Ashby dépendent fortement de la taille de grain. D'autre part, nous avons choisi dans ce travail une loi de Norton avec  $N = 1$  (approche théorique du fluage) ; dans ce cas, on ne peut pas comparer les valeurs de J qui ne sont pas exprimés dans les mêmes unités. De plus, dès que la contrainte dépasse un certain seuil, les mécanismes à l'origine du fluage changent et l'exposant de Norton évolue en conséquence. Mais comme l'a montré Daghigh, l'identification avec les modèles reste très délicate. Finalement, il semble que le coefficient J doive rester purement expérimental.

VI.9. Rôle du coefficient  $D_{ox}$

On a regroupé sur le Tableau VI.12 les valeurs des coefficients  $D_{ox}$  obtenues par les deux méthodes inverse et asymptotique.

| $l_D = D_{ox}^{-1}$                                | Méthode asymptotique |               | Méthode « inverse » |               | Ecart relatif (%)     |
|--|----------------------|---------------|---------------------|---------------|-----------------------|
|  | $D_{ox} (m^{-1})$    | $l_D (\mu m)$ | $D_{ox} (m^{-1})$   | $l_D (\mu m)$ | / $D_{ox}$ en inverse |
| Fer non – traité, oxydé à 350°C<br>Magnétite       | 4561                 | 219           | 10000               | 100           | 54 %                  |
| Fer non – traité, oxydé à 400°C<br>Magnétite       | 963                  | 1038          | 1250                | 800           | 23 %                  |
| Fer phosphaté, oxydé à 400°C<br>Hématite (stade I) | 13300                | 75            | 14800               | 68            | 11 %                  |

Tableau VI.12.: Synthèse des valeurs de  $D_{ox}$  pour les différentes méthodes

Les conclusions auxquelles on arrive sont différentes. En premier lieu, on observe que l'écart entre les deux méthodes d'identification, pour un matériau donné, est moins important que pour le paramètre  $J$ . Le coefficient  $D_{ox}$  semble donc plus facile à extraire expérimentalement, malgré un nombre faible de points expérimentaux sur certaines de nos courbes. Deuxièmement, l'absence de données dans la littérature ne fournit aucun moyen de comparaison. Il faut donc être prudent en ce qui concerne l'utilisation de ces coefficients macroscopiques, qui doivent donc avant tout être considérés comme des paramètres phénoménologiques dont la valeur doit être déterminée expérimentalement. On remarque que l'inverse de ces coefficients détermine une longueur caractéristique. Celle-ci augmente avec la température, dans le cas pour le fer non traité.

Cette longueur caractéristique du système évolue typiquement entre 50  $\mu m$  et 1 mm, c.-à-d. depuis les dimensions caractéristiques de la microstructure jusqu'aux dimensions macroscopiques de la couche d'oxyde. Bien qu'il existe un large champ de possibilité entre ces deux bornes, cet intervalle caractérise bien des dimensions typiques du système étudié.

VI.10. Prédicibilité des coordonnées de l'extremum de la courbe

Nous pouvons comparer les coordonnées associées à l'extremum de la courbe d'évolution des contraintes obtenues soit expérimentalement, soit à partir de la simulation numérique ou bien également à partir d'une relation analytique. En effet au paragraphe VI.2.4.d, nous avons donné une telle expression approchée des coordonnées de ce point. Le tableau VI.13 regroupe ces valeurs :

| Temps (min)                     | $\sigma$ (MPa) | $t_{\text{inflexion}}$ expérimental ( $\Omega$ variable) | $\sigma_{\text{MAX}}$ associé | $t_{\text{inflexion}}$ simulé par meth. « inverse » | $\sigma_{\text{MAX}}$ associé | $t_{\text{inflexion}} = \tau_{\text{ox}} / 2$ (coeff. via meth. « inverse ») | $\sigma_{\text{MAX}}$ 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                          |

Tableau VI.13 : Comparaison des coordonnées de l'extremum obtenues par différentes méthodes (expérience, simulation, relation analytique)

On observe un accord relativement raisonnable entre les méthodes expérimentale, analytique et numérique. Entre ces différents résultats, on peut établir les rapports regroupés dans le tableau VI.14 qui nous renseignent quantitativement sur la qualité du modèle :

| $\frac{t_{\text{inflexion}}^{\text{simulé}}}{t_{\text{inflexion}}^{\text{analytique}}}$ | $\frac{t_{\text{inflexion}}^{\text{analytique}}}{t_{\text{inflexion}}^{\text{expérimental}}}$ | $\frac{\sigma_{\text{M}}^{\text{simulé}}}{\sigma_{\text{M}}^{\text{analytique}}}$ | $\frac{\sigma_{\text{M}}^{\text{analytique}}}{\sigma_{\text{M}}^{\text{expérimental}}}$ |
|---|---|---|---|
| 1,76  | 0,4 ~ 0,6   | 0,75  | 1 ~ 1,4   |

Tableau VI.14 : Rapport entre les différentes quantités

Les données précédentes laissent penser qu'il est possible, moyennant la connaissance de certains paramètres via une expérience ou une autre, de connaître le comportement pour les temps extrêmes (courts et longs) de manière analytique. Les coordonnées de l'extremum (temps et contrainte) peuvent également être estimées avec une précision relativement bonne, à partir de ces relations analytiques en les pondérant d'un facteur proche de l'unité : compris entre 0,5 et 1 pour le temps d'inflexion et compris entre 0,75 et 1,5 pour la contrainte maximale associée, pourvu que l'on connaisse  $D_{\text{ox}}$  et  $J$ . Ces observations contribuent à valider le modèle développé.

# Conclusion

---

L'oxydation d'un métal induit une déformation de croissance spécifique du film d'oxyde, qui est elle-même la source de contraintes résiduelles par interaction mécanique avec le substrat. Après une brève synthèse bibliographique des travaux rendant compte de cette déformation, nous avons observé que certains modèles possédaient une dépendance explicite en puissance du temps d'oxydation et des paramètres microstructuraux tels que : les coefficients de diffusion dans les grains et aux joints de grains, la taille de grains, la largeur des joints de grains... Par analogie avec le fluage, nous proposons ensuite une écriture de la déformation de croissance basée sur une approche « thermodynamique », qui nous permet d'établir une relation simple rejoignant un modèle récent de la littérature basé lui aussi sur des considérations microstructurales. La déformation de croissance est supposée proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le tenseur de proportionnalité (noté  $\overline{\overline{D}}_{ox}$ ) correspond à une caractéristique intrinsèque du système. A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour des valeurs numériques relatives à cette grandeur.

Les résultats expérimentaux et les applications du modèle proposé pour les expliquer ont porté sur le nickel, le fer et sur le fer soumis au préalable à un traitement de phosphatation. Les cinétiques d'oxydation de ces trois systèmes ont d'abord été analysées. Conformément aux résultats de la littérature, les cinétiques d'oxydation du nickel entre 800°C et 900°C ainsi que celles du fer entre 300 et 400°C suivent des lois paraboliques. Les coefficients caractéristiques de ce comportement ont été trouvés identiques à ceux trouvés antérieurement par la communauté. La prise de masse du fer phosphaté, est nettement inférieure à celle que peut présenter le fer non traité dans la même gamme de température. De plus, les courbes de prise de masse présentent un « accident cinétique » divisant la courbe en deux parties traduisant deux comportements paraboliques bien différents.

L'évolution dynamique du pourcentage des différentes phases d'oxydes (hématite et magnétite) par DRX et des analyses microstructurales ont montré que la couche de phosphate joue le rôle d'une barrière de diffusion, qui apparaît stable au cours du temps. La transition cinétique est une conséquence du comportement mécanique de l'ensemble métal/oxyde : la présence de contraintes entraîne l'apparition de cloques puis très certainement de microfissures expliquant ainsi le passage d'un processus d'oxydation avec formation d'hématite à un mécanisme où la magnétite est l'oxyde majoritaire.

L'importance des contraintes nous a conduit à mener une étude expérimentale par DRX en utilisant la méthode des «  $\sin^2\psi$  ». Deux montages (montage  $\Omega$  à incidence fixe et à incidence variable) ont été utilisés pour bénéficier des avantages de chacun d'eux. Aussi, l'emploi d'un détecteur courbe et du montage à incidence fixe permet de diminuer le temps de mesure et de connaître l'évolution des contraintes dans l'oxyde et dans le métal très tôt au cours de la cinétique, tandis que le second montage conduit, sous réserve de disposer des pics de Bragg aux grands angles, à une plus faible incertitude sur les mesures. Enfin, l'apport du Rayonnement Synchrotron a permis d'accéder à la valeur des contraintes et à l'analyse des différentes phases dès les premiers instants de l'oxydation. Les expériences réalisées « in-situ » conduisent aux résultats majeurs suivants :

- L'oxyde de nickel NiO possède une contrainte de compression quasi constante dans la gamme de température étudiée (800°C – 900°C).
- Pour le fer, il a été établi que la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  présente entre 300°C et 400°C une phase de relaxation vraisemblablement précédée d'une augmentation (en valeur absolue) de la contrainte également de compression.
- Comme pour le nickel, l'oxydation du fer s'accompagne d'une diminution du niveau de contrainte quand la température augmente, conséquence d'une activation thermique des processus de relaxation.
- Dans le fer préalablement phosphaté, on note une augmentation (en valeur absolue) de la contrainte, également de compression, suivie d'une relaxation. Le film de phosphate entraîne un changement de la nature de l'oxyde en formation et le niveau de contrainte dans l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est trois fois supérieur à celui mesuré dans l'oxyde qui se développe sur le fer non traité.
- La mesure des contraintes résiduelles après retour à la température ambiante permet de séparer les contraintes thermiques calculées, des contraintes résiduelles « de croissance » juste avant refroidissement.
- Le calcul des contraintes thermiques est fortement dépendant des valeurs des coefficients de dilatation thermique qu'il a été nécessaire de déterminer expérimentalement. La confrontation entre les expériences et la théorie montre que l'emploi des modèles thermoélastiques classiques, sans prendre en compte la relaxation, semble suffisant dans notre cas au moins pour obtenir le bon ordre de grandeur.

Le dernier point développé dans ce travail concerne la modélisation des contraintes dans les systèmes d'oxydes thermiques. A partir de certaines hypothèses (oxydation symétrique avec une cinétique parabolique, formation d'une seule phase majoritaire, couche d'oxyde mince et plane sans décohésion mécanique, loi de fluage du type Norton avec un exposant unité), nous sommes arrivés à un système d'équations différentielles, capable de traduire le comportement mécanique de systèmes oxyde sur métal, dans le cas d'une oxydation à croissance aussi bien externe, qu'interne. Les formes analytiques asymptotiques des équations non linéaires ont également été données. La résolution de ces équations a ensuite été faite numériquement. Les courbes théoriques obtenues reproduisent le comportement expérimental (contraintes négatives dans l'oxyde, relaxation aux temps longs...). Notamment, elles montrent qu'il est possible d'obtenir une contrainte non nulle à partir d'un état de contrainte initialement nul dans l'oxyde et dans le métal. La comparaison quantitative avec les mesures nécessite une connaissance des valeurs des différents paramètres (notamment  $D_{ox}$  et  $J$ ). Cependant, à ce jour, cette étape se révèle difficile, voire impossible. Nous avons donc développé une méthode d'identification avec les observations expérimentales, via les relations asymptotiques d'une part, et par une méthode « inverse » d'autre part. Après comparaison entre les courbes simulées et les résultats expérimentaux, il apparaît que les paramètres issus de la méthode « inverse » (identification simultanée de  $D_{ox}$  et  $J$ , à partir de la totalité de l'information expérimentale) sont les seuls à permettre de bien reproduire quantitativement la réalité, quel que soit le matériau oxydé. L'identification par l'approche asymptotique semble souffrir d'un manque de points expérimentaux aux temps courts, en particulier au niveau du point d'inflexion notamment pour les échantillons de fer non traité. L'approche purement analytique permet d'estimer avec une précision suffisante dans les applications la valeur numérique de l'extremum de la courbe : temps d'inflexion et contrainte extrême associée.

Cette étude offre un certain nombre de perspectives particulièrement intéressantes. Tout d'abord, il est nécessaire de confronter la modélisation proposée à l'étude d'autres systèmes oxydes thermiques sur métal. Ceci doit amener à considérer de façon explicite l'influence de la température sur les coefficients du modèle. En particulier même si  $D_{ox}$  et  $J$  doivent rester à notre avis des paramètres phénoménologiques, il faudrait chercher à les mettre en relation avec des mécanismes particuliers, contrôlant l'état microstructural du système. De même, on doit faire varier l'exposant de Norton dans la loi de fluage pour en

déterminer l'incidence sur les solutions numériques. Ceci devrait faciliter la confrontation des résultats avec les diagrammes d'Ashby. Le nombre total de couches constitutives du film d'oxyde thermique ainsi que la mobilité des différentes interfaces sont des paramètres que la modélisation peut prendre en compte.

Concernant l'hypothèse de planéité de la surface, la levée de cette restriction permettrait notamment de mieux expliquer aux temps longs l'allure des échantillons de fer phosphatés, car le développement de cloques relaxe le système. Ainsi dans ce cas, il serait alors souhaitable de se placer dans l'approximation des couches soumises à de la flexion forte et d'utiliser les équations de Föppl – Von Karman. En fait, leur utilisation pour la recherche de solutions analytiques dans le cas réaliste de systèmes complexes est ardue, mais reste accessible avec l'outil numérique.

En ce qui concerne la mesure de l'état mécanique des systèmes, on a vu que l'étude des temps les plus courts de l'oxydation est souvent à privilégier si on veut pouvoir saisir l'inflexion dans le régime d'évolution des contraintes. Les mesures de contraintes in-situ par thermodiffraction sur Rayonnement Synchrotron peuvent indéniablement contribuer à cet objectif. On a vu toutefois qu'en fonction des systèmes étudiés, le meilleur compromis se doit d'être trouvé pour minimiser la durée de la mesure. Une autre voie potentielle est la mise en œuvre des mesures des déformations in-situ par d'autres méthodes. Il nous semble en effet qu'étant donné les incertitudes « résiduelles » sur la détermination des contraintes par diffraction, il serait utile de comparer des mesures issues de méthodes expérimentales différentes. De plus, l'exploration des temps les plus courts devrait être facilitée par l'emploi des techniques comme la déflexion ou la spectroscopie Raman.

### Annexe A : Rappel d'élasticité

La théorie de l'élasticité est un cas particulier d'une théorie plus générale : la Mécanique des Milieux Continus (MMC). Le but de cette annexe est de faire quelques rappels sur cette théorie, à partir des références suivantes [TIM61], [LAN90], [FRA95-1], [HEN82], [DUV98], [COI02].

La Mécanique des Milieux Continus s'intéresse au comportement de la matière (échelle macroscopique) en faisant abstraction de sa structure moléculaire (échelle microscopique). Les équations de base de la MMC peuvent être soit érigées en principes fondamentaux, soit obtenues en moyennant sur un Volume Élémentaire Représentatif (VER). Ces aspects de transitions d'échelle sont expliqués dans les références [VID94], [FRA95-1], ainsi que dans l'annexe C.

Pour un petit élément de ce milieu continu, l'équilibre des forces en régime dynamique est donné par la relation (sous forme locale) :

$$\rho \left( \frac{\partial V_i}{\partial t} + \frac{\partial V_i}{\partial x_j} V_j \right) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho \times f_i$$

$\rho$  = masse volumique

$V_i$  = vecteur vitesse de l'élément

$\sigma_{ij}$  = tenseur des contraintes de Cauchy

$\rho \times f_i$  = force volumique

La configuration adoptée est celle d'Euler (valeur à différents instants, d'une grandeur en un point M de coordonnées  $x_i$  fixe dans l'espace). On adopte ici la convention de sommation d'Einstein. Pour un solide (écoulement négligeable), en régime stationnaire ( $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ ) et sans force volumique (pas de champ gravitationnel ou électromagnétique), on

a la relation, en régime statique :  $\frac{\partial \sigma_{ij}(x_k, t)}{\partial x_j} = 0$ .

En faisant l'équilibre des moments, on démontre que le tenseur des contraintes est symétrique ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ).



Le système à résoudre est donc composé de 3 équations à 6 inconnues indépendantes. Il faut donc se donner 3 équations supplémentaires. Pour cela, on utilise les équations de comportement. Ces lois de comportement sont obtenues par des considérations énergétiques, en postulant l'équilibre thermodynamique local (ETL) dans le VER. La détermination de la loi de comportement nécessite de connaître l'énergie libre massique du milieu. Le comportement le plus simple est celui du type « ressort », pour lequel la contrainte est reliée à la déformation. On parle alors d'élasticité. La réversibilité de la transformation assure le retour à l'état initial dans un cycle de type charge – décharge. L'élasticité est dite linéaire si contrainte et déformation sont proportionnelles. On doit également prendre en compte l'influence des variations de température sur la déformation totale.

On considère donc un **matériau anisotrope, en thermoélasticité linéaire parfaite**. De plus, on suppose une faible variation de la température par rapport à une température de référence  $T_0$ , et un état initial sans contrainte.

On fait ensuite l'**hypothèse des petites transformations**, dans laquelle la description Lagrangienne et Eulérienne se confondent. Le tenseur des déformations totales prend alors la forme suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right)$$

$\varepsilon_{ij}$  = partie symétrique du tenseur gradient du déplacement  
 = tenseur des déformations en petites transformations

$U_i$  = vecteur déplacement

On obtient la loi de comportement, qui relie la contrainte à la déformation élastique :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl} - \alpha_{kl} (T - T_0))$$

avec  $C_{ijkl}$  = tenseur des rigidités (raideurs)  
 $\alpha_{kl}$  = tenseur des coefficients de dilatation linéaire thermique

Si  $T = T_0$ , on obtient l'équation de l'élasticité linéaire parfaite isotherme : la déformation totale s'identifie alors avec la déformation élastique. Ce qui permet de séparer les différentes contributions de la déformation dans le cas général (hypothèse du découplage des problèmes thermiques et mécaniques [HEN82]) :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl}^{\text{totale}} - \varepsilon_{kl}^{\text{thermique}}) = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{\text{élastique}}$$

Les tenseurs des rigidités et des dilatations possèdent à priori respectivement 81 et 9 composantes. Pour  $C_{ijkl}$ , la symétrie des tenseurs contraintes et déformations, d'une part, et des raisons énergétiques, d'autre part, réduisent le nombre des composantes indépendantes non nulles à 21 [LAN90], [DUV98]. Le tenseur  $\alpha_{kl}$  est symétrique, ce qui réduit le nombre de ces composantes indépendantes à 6 ; en effet, le tenseur des déformations associé doit être symétrique. Ensuite, la symétrie cristalline du matériau considéré diminue encore ce nombre. Le tableau ci – dessous résume les différents cas :

| Système cristallin          | $C_{ijkl}$ | $\alpha_{kl}$ |
|-----------------------------|------------|---------------|
| Triclinique                 | 21         | 3             |
| Monoclinique                | 13         | 3             |
| Orthorhombique              | 9          | 3             |
| Tétragonal                  | 6 ou 7     | 2             |
| Rhomboédrique<br>(Trigonal) | 6 ou 7     | 2             |
| Hexagonal                   | 5          | 2             |
| Cubique                     | 3          | 1             |
| Isotrope                    | 2          | 1             |

Pour **un matériau isotrope**, la loi de comportement donne :

$$\sigma_{ij} = (2\mu)\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon_{||}\delta_{ij} - 3K\alpha(T - T_0)\delta_{ij}$$

$\lambda, \mu$  = coefficients de Lamé

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$$

$\varepsilon_{||} = \text{trace}(\bar{\bar{\varepsilon}})$  (convention de sommation d'Einstein)

Si on considère une **transformation (déformation) isotherme**, l'équation conduit à :

$$\begin{aligned}
 - \text{ milieu anisotrope : } & \begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \Leftrightarrow \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \\ S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1} = \text{tenseur des souplesses ou des complaisances} \end{cases} \\
 - \text{ milieu isotrope : } & \begin{cases} \sigma_{ij} = (2\mu)\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon_{ll}\delta_{ij} \Leftrightarrow \varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \frac{\nu}{E}\sigma_{ll}\delta_{ij} \\ E = \text{module d'Young} \\ \nu = \text{coefficient de Poisson} \end{cases}
 \end{aligned}$$

On reconnaît l'équation de Hooke généralisée de l'élasticité linéaire parfaite.

Les relations entre les coefficients d'élasticité, sont données dans le tableau suivant :

|  | $(\lambda, \mu)$                           | $(E, \nu)$                     |
|--|--|--------------------------------|
| $\lambda$                                  | $\lambda$                                  | $\frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$ |
| $\mu = G$<br>Module de cisaillement        | $\mu$                                      | $\frac{E}{2(1+\nu)}$           |
| $E$<br>Module d'Young                      | $\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{(\lambda+\mu)}$ | $E$                            |
| $\nu$<br>Coefficient de Poisson            | $\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$           | $\nu$                          |
| $K$<br>Module de rigidité à la compression | $\lambda + \frac{2}{3}\mu$                 | $\frac{E}{3(1-2\nu)}$          |

La loi de comportement (élasticité linéaire parfaite isotherme) utilisée dans l'équation de la statique du milieu continu, avec la définition du tenseur des déformations, et en considérant le milieu homogène (coefficients élastiques constants), permet d'obtenir :

$$- \text{ milieu anisotrope : } \quad C_{ijkl} \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_j} = 0 \Leftrightarrow C_{ijkl} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + \frac{\partial U_l}{\partial x_k} \right) = 0$$

- milieu isotrope : 
$$2\mu \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial \varepsilon_{ll}}{\partial x_i} = 0 \Leftrightarrow \mu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j^2} + (\mu + \lambda) \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial U_1}{\partial x_i} = 0$$

La dernière équation est celle de Lamé – Clapeyron – Navier .

Le vecteur déplacement n'est pas défini de manière univoque à partir de la déformation. Pour ce faire, il faut se donner des équations supplémentaires : ce sont des conditions de compatibilité dont la relation est :  $\varepsilon_{ik,jl} - \varepsilon_{kj,il} = \varepsilon_{il,jk} - \varepsilon_{ij,ik}$ , avec  $i \neq j$  et  $k \neq l$  ; La virgule indique une dérivation par rapport à une coordonnée d'espace  $x_i$ . Elles correspondent à 6 équations indépendantes. Prenant en compte la loi de comportement isotherme, sans force volumique, cette relation aboutit aux équations de compatibilité de Beltrami :

$$\frac{\partial^2 \sigma_{ij}}{\partial x_i \partial x_j} + \left( \frac{1}{1 + \nu} \right) \frac{\partial^2 \sigma_{ll}}{\partial x_i \partial x_j} = 0$$

Le champ de contraintes, solution d'un problème d'élasticité, doit être statiquement admissible pour les forces extérieures appliquées et satisfaire les 6 équations de Beltrami.

Finalement, pour résoudre un problème d'élasticité, 2 possibilités s'offrent à nous.

- Soit on résout le système de 3 équations à 3 inconnues défini par :

$$\Delta \vec{U} + \left( 1 + \frac{\lambda}{\mu} \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{U}) = \vec{0} \Leftrightarrow \left( 2 + \frac{\lambda}{\mu} \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{U}) - \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{U}) = \vec{0}$$

On obtient la définition de la déformation en fonction de  $\vec{U}$  et la contrainte à partir de la loi de Hooke.

- Soit on résout le système de départ 3 équations à 6 inconnues (composantes  $\sigma_{ij}$ ) en lui adjoignant les conditions de compatibilité de Beltrami (6 équations indépendantes supplémentaires). La déformation et le déplacement sont obtenus en prenant le « chemin » inverse du précédent.

## Annexe B : Influence de l'absorption lors de la Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X est un outil puissant d'analyse de la matière. Dans cette annexe, nous faisons quelques rappels, à partir des références [GUI02], [PRO99], [KRA01], [CAS81] et [GOS01]. Cette annexe a été réalisée en collaboration avec Jean – Michel BROSSARD, doctorant au LEMMA.

Dans le cas où il n'y aurait pas d'absorption dans le matériau, l'intensité intégrée théorique diffractée (énergie par unité de volume et par unité de temps) par un cristal polycristallin monophasé, dans le cas d'un montage sans monochromateur avant, est donnée par la relation suivante [PRO99] :

$$I_{\text{thd}}(\theta_{\text{hkl}}) = I_0 \times \|F(\theta_{\text{hkl}})\|^2 \times m_{\text{hkl}} \times \frac{(1 + \cos^2 2\theta_{\text{hkl}})}{2} \times \frac{1}{\cos\theta_{\text{hkl}} \sin^2\theta_{\text{hkl}}} \times e^{-2B \times \left(\frac{\sin\theta_{\text{hkl}}}{\lambda}\right)^2} \times \left(\frac{\lambda^3 r_e^2}{(16\pi Rv^2)}\right)$$

$I_{\text{thd}}$  est l'intensité diffractée par un volume unitaire

$\theta_{\text{hkl}}$  est l'angle de Bragg

$\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident

$r_e$  est le rayon classique de l'électron =  $2,8179 \times 10^{-15}$  m

R est la distance moyenne entre l'échantillon et le détecteur

v est le volume d'une maille du réseau direct

Dans ce cas, la taille du volume diffractant doit être suffisamment petit pour pouvoir négliger l'absorption, mais assez grand pour que la distribution de l'orientation des grains soit uniforme, c.-à-d. absence de texture.

Les différents termes représentent les grandeurs suivantes :

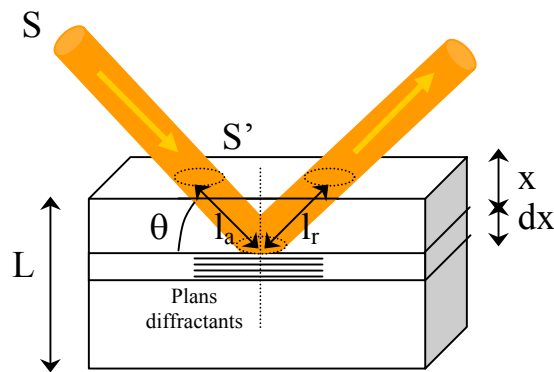
- $I_0$  correspond à l'**intensité incidente**.
- F est le **facteur de structure**.
- m est la **multiplicité**.
- Le terme suivant correspond au **facteur de polarisation**.
- Le terme en 4<sup>ème</sup> position correspond au **facteur de Lorentz**.
- Les deux précédents termes sont souvent regroupés sous la dénomination de facteur Lorentz-Polarisation et notés LP. Ils dépendent du montage optique utilisé.

- Le terme suivant permet de tenir compte de l'**agitation thermique** (Debye-Wähler), c'est à dire de la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.

Finalement, pour un volume diffractant  $V$ , l'intensité totale du pic est  $E_{TOT} = I_{thd}(\theta) \times V$ .

Mais en réalité, l'intensité diffractée dépend de la profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau étudié. Celle-ci est directement liée au coefficient d'absorption linéaire du matériau. Ce calcul dépend du type de montage réalisé. On examinera successivement deux cas : montage symétrique et montage asymétrique.

### 1. Montage symétrique



En configuration symétrique :

$\theta \equiv$  angle d'incidence du faisceau entrant = angle d'incidence du faisceau sortant

= angle de Bragg, associé à une direction de diffraction ;

$S \equiv$  section du faisceau incident ;  $S' \equiv$  intersection du faisceau incident et de la surface de

l'échantillon =  $\frac{S}{\sin\theta}$  ;

$x \equiv$  position d'une couche élémentaire par rapport à la surface de l'échantillon ;

$dx \equiv$  épaisseur de la couche élémentaire ;

$L \equiv$  épaisseur totale de la couche =  $\int_0^L dx$  ;

$l_a(x) \equiv$  longueur du trajet optique « aller », de la surface jusqu'à l'altitude  $x$  ;  $l_a(x) = \frac{x}{\sin\theta}$  ;

$l_r(x) \equiv$  longueur du trajet optique « retour », de l'altitude  $x$  jusqu'à la surface ;  $l_r(x) = \frac{x}{\sin\theta}$ .

### 1.1. Couche d'épaisseur fini monphasée

Le calcul de l'intensité diffractée fait donc intervenir l'absorption dans le matériau. Ainsi, l'intensité élémentaire diffractée (émergente en surface) suit la loi de Beer-Lambert, du type :

$$dI = I_{\text{thd}}(\theta) \frac{S}{\sin\theta} \exp\left(-2(\mu\rho) \times \frac{x}{\sin\theta}\right) dx$$

$\mu$  = coefficient d'absorption massique

$\rho$  = masse volumique

Le produit  $\mu\rho$  est appelé coefficient d'absorption linéaire (ou d'extinction). On intègre cette expression sur l'épaisseur  $L$  de la couche. On obtient la formule :

$$I = I_{\text{thd}}(\theta) \frac{S}{2(\mu\rho)} \left(1 - \exp\left(-\frac{2(\mu\rho)}{\sin\theta} \times L\right)\right)$$

On définit la **profondeur caractéristique**  $\xi \equiv \frac{\sin\theta}{2(\mu\rho)}$ . Ce qui permet de réécrire la relation

sous la forme :

$$I = I_{\infty}(\theta, \xi) \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{\xi}\right)\right) \text{ avec } I_{\infty}(\theta, \xi) = I_{\text{thd}}(\theta) \times \frac{\xi}{\sin\theta} \times S$$

$I_{\infty}$  représente l'intensité maximum diffractée par un échantillon infini.

A partir de cette relation, on peut définir la **profondeur réellement irradiée** par le faisceau de rayons X. **En théorie, cette épaisseur est infinie.** Mais en pratique, on suppose arbitrairement que contribue significativement à l'intensité diffractée, une épaisseur finie  $p$  telle que  $I/I_{\infty} = 9/10$ , par exemple (sous-estimation possible). Ceci nous donne, pour la profondeur réellement irradiée  $p$  :

$$\frac{I}{I_{\infty}(\theta, \xi)} = \left(1 - \exp\left(-\frac{p}{\xi}\right)\right) \Rightarrow p = -\xi \times \ln\left(1 - \frac{I}{I_{\infty}}\right) = 2.3 \times \xi = 1.15 \frac{\sin\theta}{(\mu\rho)}$$

Cette grandeur peut ensuite être comparée avec l'épaisseur d'une couche ou d'un échantillon pour savoir si les rayons X les traversent. Le calcul de ce paragraphe s'applique aussi bien à l'étude d'un substrat seul d'épaisseur  $L$  fini, qu'à l'étude d'une couche mince monphasée d'épaisseur  $L$  sur un substrat d'épaisseur quelconque.

## 1.2. Couche d'épaisseur fini biphasée

La couche est supposée constituée de deux phases (mélange A et B) réparties de façon homogène et isotrope (sans texture, ni stratification). L'intensité élémentaire diffractée, associée à un pic de Bragg d'une des 2 phases, prend la même forme que dans le cas monophasé, à ceci près qu'on doit prendre en compte le fait que seule une certaine proportion du mélange contribue au pic de diffraction concerné. De plus, le coefficient d'absorption doit être celui du mélange.

Ainsi, on a pour la phase A :

$$dI_A = \%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A) \frac{S}{\sin\theta_A} \exp\left(-2 \times (\mu\rho)_{\text{mélange}} \times \frac{x}{\sin\theta_A}\right) dx$$

avec  $(\mu\rho)_{\text{mélange}} = \%A \times \mu_A \rho_A + \%B \times \mu_B \rho_B$

Ce qui s'intègre sur l'épaisseur L en :

$$I_A = \%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A) \frac{S}{2 \times (\mu\rho)_{\text{mélange}}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2 \times (\mu\rho)_{\text{mélange}}}{\sin\theta_A} \times L\right)\right)$$

On a les mêmes relations pour les pics associés à la phase B et on obtient pour le rapport des intensités :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A) \frac{S}{2 \times (\mu\rho)_{\text{mélange}}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2 \times (\mu\rho)_{\text{mélange}}}{\sin\theta_A} \times L\right)\right)}{\%B \times I_{\text{thd}}(\theta_B, B) \frac{S}{2 \times (\mu\rho)_{\text{mélange}}} \left(1 - \exp\left(-\frac{2 \times (\mu\rho)_{\text{mélange}}}{\sin\theta_B} \times L\right)\right)}$$

Si l'épaisseur L est suffisamment grande et / ou si les deux pics  $\theta_A$  et  $\theta_B$  sont proches, alors l'équation peut se simplifier en :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A)}{\%B \times I_{\text{thd}}(\theta_B, B)} \text{ soit } \frac{\%A}{\%B} = \frac{I_A}{I_B} \times \frac{I_{\text{thd}}(\theta_B, B)}{I_{\text{thd}}(\theta_A, A)} \equiv Z$$

or  $\%A + \%B = 1$

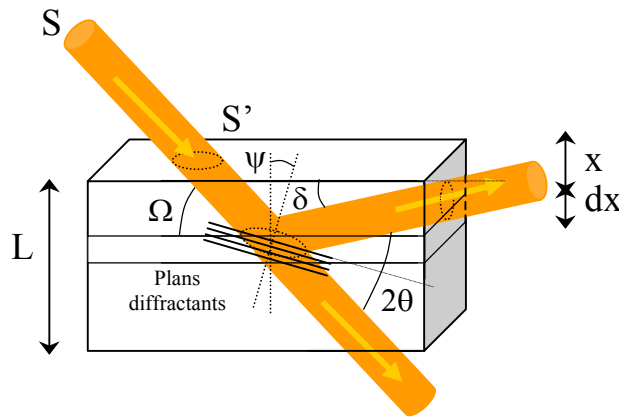
Ce qui permet de résoudre le système, dont la solution est :

$$\begin{cases} \%A = \frac{1}{(1+1/Z)} = \frac{Z}{Z+1} \\ \%B = 1 - \%A = \frac{1}{Z+1} \end{cases}$$



Le rapport des intensités permet donc de déterminer le rapport des proportions de phase dans la couche. Le calcul précédent suppose la répartition des 2 phases en tant qu'un mélange homogène et isotrope.

## 2. Montage asymétrique



En configuration asymétrique :

$\Omega \equiv$  angle d'incidence du faisceau entrant ;

$\theta \equiv$  angle de Bragg, associé à une direction de diffraction ;

$\delta \equiv$  angle d'incidence du faisceau sortant =  $2\theta - \Omega$  ;

$\psi \equiv$  angle entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale aux plans diffractants  
=  $\theta - \Omega$  ;

$S \equiv$  section du faisceau incident ;  $S' \equiv$  section du faisceau incident projeté sur la surface de

l'échantillon =  $\frac{S}{\sin\Omega}$  ;

$x \equiv$  position d'une couche élémentaire par rapport à la surface de l'échantillon ;

$dx \equiv$  épaisseur de la couche élémentaire ;

$L \equiv$  épaisseur totale de la couche =  $\int_0^L dx$  ;

$l_a(x) \equiv$  longueur du trajet optique « aller », de la surface jusqu'à l'altitude  $x$  ;  $l_a(x) = \frac{x}{\sin\Omega}$  ;

$l_r(x) \equiv$  longueur du trajet optique « retour », de l'altitude  $x$  jusqu'à la surface ;

$l_r(x) = \frac{x}{\sin\delta} = \frac{x}{\sin(2\theta - \Omega)}$ .

On retrouve la configuration symétrique, en faisant  $\Omega = \theta$ , ce qui donne  $\delta = \theta$  et  $\psi = 0$ .

### 2.1. Couche d'épaisseur fini monophasée

Le calcul de l'intensité diffractée fait donc intervenir l'absorption dans le matériau. Ainsi, l'intensité élémentaire diffractée suit la loi de Beer-Lambert, mais cette fois le chemin optique est différent entre l'aller et le retour :

$$dI = I_{\text{thd}}(\theta) \frac{S}{\sin\Omega} \exp\left(-(\mu\rho) \times \left(\frac{1}{\sin\Omega} + \frac{1}{\sin(2\theta - \Omega)}\right) \times x\right) dx$$

On intègre cette expression sur l'épaisseur L de la couche. On obtient la relation :

$$I = I_{\text{thd}}(\theta) \frac{S}{(\mu\rho)} \left(1 - \exp\left(-(\mu\rho) \times \left(\frac{1}{\sin\Omega} + \frac{1}{\sin(2\theta - \Omega)}\right) \times L\right)\right) \times \left(\frac{\sin(2\theta - \Omega)}{\sin\Omega + \sin(2\theta - \Omega)}\right)$$

On définit la profondeur caractéristique  $\xi = \frac{1}{(\mu\rho)} \times \left(\frac{\sin\Omega \times \sin(2\theta - \Omega)}{\sin\Omega + \sin(2\theta - \Omega)}\right)$ .

Si  $\Omega$  est petit, on peut effectuer un développement limité de la formule précédente, ce qui

donne :  $\xi = \frac{1}{(\mu\rho)} \times \left(\Omega - \frac{\Omega^2}{\sin 2\theta}\right)$  (attention,  $\Omega$  s'exprime en radians)

On peut ainsi écrire :  $I = I_{\infty}(\theta, \Omega, \xi) \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{\xi}\right)\right)$  avec  $I_{\infty}(\theta, \Omega, \xi) = I_{\text{thd}}(\theta) \times \frac{\xi}{\sin\Omega} \times S$

Ceci permet à nouveau de définir la **profondeur réellement irradiée** par le faisceau de rayons X. En pratique, on suppose arbitrairement que contribue significativement à l'intensité diffractée, une épaisseur finie p telle que  $I/I_{\infty} = 9/10$ , où  $I_{\infty}$  représente l'intensité diffractée par une couche d'épaisseur infinie. Ceci nous donne, pour la profondeur réellement irradiée p :

$$p = -\xi \times \ln\left(1 - \frac{I}{I_{\infty}}\right) = 2.3 \times \xi = \frac{2.3}{(\mu\rho)} \times \left(\frac{\sin\Omega \times \sin(2\theta - \Omega)}{\sin\Omega + \sin(2\theta - \Omega)}\right)$$

## 2.2. Couche d'épaisseur fini biphasée

La couche est supposée constituée de deux phases (mélange A et B) réparties de façon homogène et isotrope (sans texture, ni stratification). L'intensité élémentaire diffractée, associée à un pic de Bragg d'une des 2 phases, prend la même forme que dans le cas monophasée, à ceci près qu'on doit prendre en compte le fait que seul une certaine proportion du mélange contribue au pic de diffraction concerné. De plus, le coefficient d'absorption doit être celui du mélange. Le chemin optique reste différent entre l'aller et le retour (montage asymétrique).

Ainsi, on a pour la phase A :

$$dI_A = \%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A) \frac{S}{\sin\Omega} \exp\left(-(\mu\rho)_{\text{mélange}} \times \left(\frac{1}{\sin\Omega} + \frac{1}{\sin(2\theta_A - \Omega)}\right) \times x\right) dx$$

avec  $(\mu\rho)_{\text{mélange}} = \%A \times \mu_A \rho_A + \%B \times \mu_B \rho_B$

Ce qui s'intègre sur l'épaisseur L en :

$$I_A = \%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A) \frac{S}{(\mu\rho)_{\text{mélange}}} \left(1 - \exp\left(-(\mu\rho)_{\text{mélange}} \times \left(\frac{1}{\sin\Omega} + \frac{1}{\sin(2\theta_A - \Omega)}\right) \times L\right)\right) \times \left(\frac{\sin(2\theta_A - \Omega)}{\sin\Omega + \sin(2\theta_A - \Omega)}\right)$$

On a les mêmes relations pour les pics associés à la phase B et on obtient pour le rapport des intensités :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A) \frac{S}{(\mu\rho)_{\text{mélange}}} \left(1 - \exp\left(-(\mu\rho)_{\text{mélange}} \times \left(\frac{1}{\sin\Omega} + \frac{1}{\sin(2\theta_A - \Omega)}\right) \times L\right)\right) \times \left(\frac{\sin(2\theta_A - \Omega)}{\sin\Omega + \sin(2\theta_A - \Omega)}\right)}{\%B \times I_{\text{thd}}(\theta_B, B) \frac{S}{(\mu\rho)_{\text{mélange}}} \left(1 - \exp\left(-(\mu\rho)_{\text{mélange}} \times \left(\frac{1}{\sin\Omega} + \frac{1}{\sin(2\theta_B - \Omega)}\right) \times L\right)\right) \times \left(\frac{\sin(2\theta_B - \Omega)}{\sin\Omega + \sin(2\theta_B - \Omega)}\right)}$$

On pose :  $f \equiv \frac{\sin(2\theta - \Omega)}{\sin\Omega + \sin(2\theta - \Omega)}$

Si l'épaisseur L est suffisamment grande et / ou si les deux pics  $\theta_A$  et  $\theta_B$  sont proches et / ou si  $2\theta_A \gg \Omega$  et  $2\theta_B \gg \Omega$ , alors l'équation peut se simplifier en :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\%A \times I_{\text{thd}}(\theta_A, A) \times f_A}{\%B \times I_{\text{thd}}(\theta_B, B) \times f_B} \quad \text{soit} \quad \frac{\%A}{\%B} = \frac{I_A}{I_B} \times \frac{I_{\text{thd}}(\theta_B, B)}{I_{\text{thd}}(\theta_A, A)} \times \frac{f_B}{f_A} \equiv Z$$

or  $\%A + \%B = 1$

Ce qui permet de résoudre le système, dont la solution est :

$$\begin{cases} \%A = \frac{1}{(1+1/Z)} = \frac{Z}{Z+1} \\ \%B = 1 - \%A = \frac{1}{Z+1} \end{cases}$$

Le calcul précédent suppose la répartition des 2 phases en tant qu'un mélange homogène et isotrope.

### Annexe C : Calcul des constantes élastiques par transition d'échelles

Les méthodes de transition d'échelles consistent à remplacer le matériau réel hétérogène par un matériau fictif homogène équivalent [FRA95-1], [CAS81], [KRA01] et [VAN99] ; on parle d'homogénéisation.

Entre l'échelle microscopique des molécules et l'échelle macroscopique du milieu continu, on peut trouver une échelle intermédiaire (« mésoscopique ») d'hétérogénéité structurale (grains de polycristaux, particules de renforcement, fibres de composites, granulats de bétons, pores, fissurations...). L'existence de cette échelle est caractéristique des milieux solides.

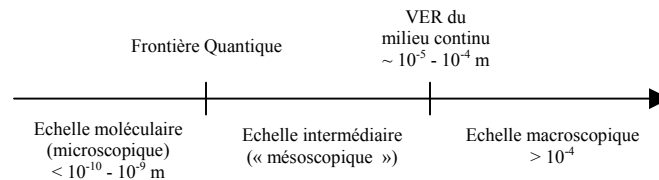


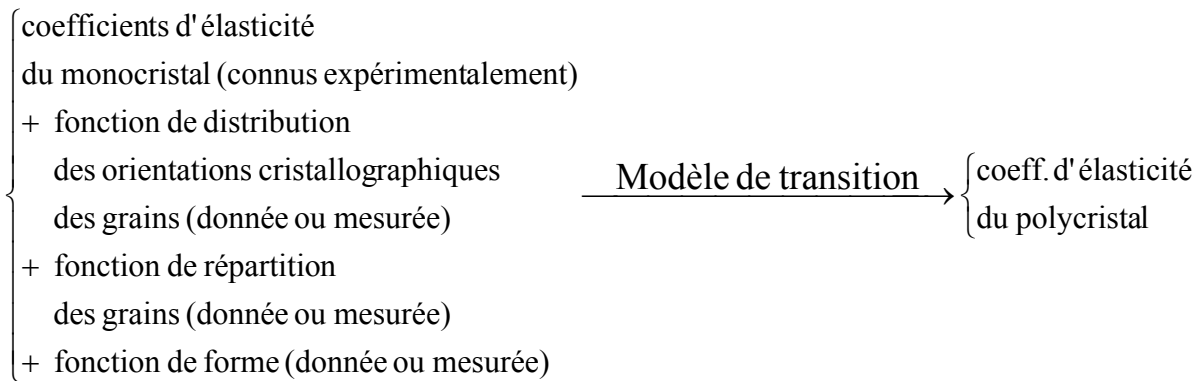
Figure A.1 : Echelles dans un solide

Les ordres de grandeur indiqués sur la Figure A.1 ne sont pas figés. En effet, l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif est en définitive (inférieure ou) égale à la taille de la sonde d'observation ( $l_s$ ), et doit rester très supérieure à l'échelle moléculaire (longueur Compton  $\lambda_C$ ). Si ce n'est pas le cas (dès que  $\lambda_C \sim l_s$ ), la représentation du milieu continu n'est plus adaptée. Le VER définit en quelque sorte la borne inférieure de l'échelle macroscopique des phénomènes étudiés. Suivant les domaines, ces phénomènes peuvent avoir lieu sur des structures plus ou moins grandes (charpentes métalliques, sphères géologiques, etc.). Le VER aura alors une valeur différente, adaptée à chaque description.

Le passage du niveau intermédiaire à celui du milieu continu se fait bien plus facilement qu'à partir du niveau atomique. La raison en est simple : le nombre de paramètres à prendre en compte à partir du niveau microscopique est au moins égal au nombre d'atomes en présence. A partir d'une description intermédiaire, seul un petit nombre de paramètres doit être pris en compte, réduisant la complexité du problème.

Cette démarche nécessite néanmoins la connaissance de certaines données que seule une expérience préalable peut fournir. D'autre part, de l'information est nécessairement perdue à cause du choix de l'échelle de représentation de base et du modèle de transition.

Prenons un exemple qui nous intéresse dans cette étude : on cherche à déterminer le comportement élastique global d'un polycristal. La solution est de le déterminer à partir des coefficients du monocristal.



Cette méthode permet ainsi de calculer le comportement élastique effectif d'un matériau fictif homogène équivalent à partir d'un matériau réel hétérogène.

Trois niveaux de description sont ainsi à prendre en compte : le niveau moléculaire (échelle microscopique), le niveau local (échelle intermédiaire) et le niveau global (échelle macroscopique). Pour comprendre le passage entre les différents niveaux, on peut donner l'exemple suivant :

A l'échelle microscopique [FRA95-1], le milieu est caractérisé par une contrainte  $\sigma^{\text{III}}$  (Figure A.2). L'existence d'un tenseur de contrainte doit être vue à cette échelle comme un prolongement de l'échelle supérieure.

A l'échelle « mésoscopique » (moyenne dans un grain), le milieu est caractérisé par une contrainte  $\sigma^{\text{II}}$  (Figure A.2).

Enfin, à l'échelle macroscopique (moyenne dans un ensemble de grains), le milieu est caractérisé par une contrainte  $\sigma^{\text{I}}$  (Figure A.2).

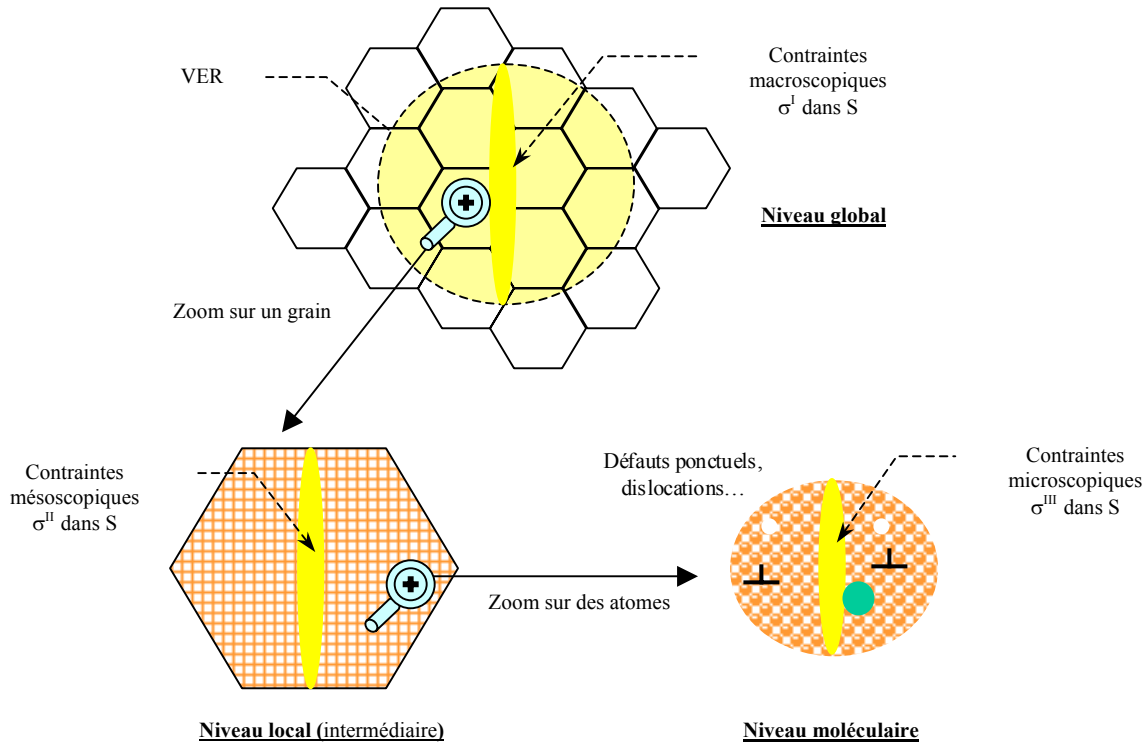


Figure A.2 : Schéma des différents ordres de contrainte dans un solide S

Les processus de moyenne spatiale seront par la suite désignés par  $\langle \rangle$ . On a donc entre les différentes contraintes :

$$\sigma^I = \langle \sigma^{II} \rangle ; \sigma^{II} = \langle \sigma^{III} \rangle$$

$$\langle \sigma^I \rangle = 0 \text{ (si l'équilibre global des forces est assuré)}$$

La méthode générale de transition d'échelle consiste en 3 étapes [FRA95-1] :

- Etape de la représentation : définition des phases, description de leur répartition spatiale et de leur comportement mécanique
- Etape de la localisation : modélisation mécanique et détermination des relations entre champs locaux et grandeurs macroscopiques
- Etape d'homogénéisation : opération de moyenne et détermination du comportement effectif du matériau

Il existe 2 approches différentes pour l'étape de localisation : l'approche en champ moyen « énergétique » (Reuss, Voigt, Neerfeld – Hill...) et l'approche auto – cohérente (Kröner – Eshelby...). Nous n'aborderons pas cette dernière approche.

Deux propriétés fondamentales caractérisent les matériaux : leur hétérogénéité et leur anisotropie.

L'hétérogénéité caractérise une dépendance des propriétés par rapport aux variables d'espace. Un matériau homogène est donc invariant par translation. Le processus d'homogénéisation sur le VER lisse, à priori, les hétérogénéités. Le matériau fictif équivalent est donc globalement homogène, comme nous l'avons dit, pourvu qu'il n'existe pas de structure à une échelle supérieure au VER. En effet, si la taille de sonde est trop petite, le milieu continu doit alors être considéré comme hétérogène, ou continu par morceaux. Ce cas ne se présentera dans cette étude. Le milieu continu que nous considérerons est donc homogène en tout point du VER.

L'anisotropie des propriétés d'un matériau caractérise une dépendance de la réponse du matériau à une sollicitation par rapport à l'orientation de l'observateur. Un matériau isotrope engendre donc une réponse invariante par rotation. Aux échelles intermédiaire et globale, le matériau est soit isotrope, soit anisotrope. On distingue 2 origines physiques à l'anisotropie globale (résultante) :

- *l'anisotropie élémentaire (local)* des éléments homogènes de la microstructure. Elle est donc liée à la structure interne de ces éléments, vis à vis d'un physique. Si on considère la déformation élastique, elle se traduit localement par un tenseur des raideurs ( $C_{ijkl}$ ).
- *l'anisotropie d'organisation*, ayant elle-même 3 origines :
  - L'anisotropie de forme (morphologique) : influence de la forme des grains...
  - L'anisotropie d'orientation : distribution non isotrope des orientations cristallographiques dans le VER (texture)...
  - L'anisotropie de répartition : liée à la distribution spatiale, à priori hétérogène, des éléments de la microstructure...

Soit un matériau monophasé polycristallin dont les cristallites (grains) sont supposées avoir un comportement thermoélastique linéaire parfait (dans l'hypothèse des petites déformations).



On définit 2 repères : un repère associé au grain (cristallite), noté  $R_C$  ; et un repère lié à l'échantillon (axes de mesure liés au laboratoire), noté  $R_0$ . On passe d'une représentation à une autre via une matrice de passage.

Remarque sur les notations : Pour simplifier l'écriture des relations, on omettra (parfois) les indices des tenseurs. On pourra également utiliser la notation à 2 indices de Voigt [FRA95-1]. Les exposants I et II correspondent respectivement aux grandeurs du VER et de la cristallite. On notera  $\langle \rangle$  la moyenne sur le VER (transition d'échelle de II vers I). « : » correspond au produit doublement contracté de 2 tenseurs tridimensionnels d'ordre supérieur ou égal à 2.

### 1. Modèle de transition de Reuss [REU29]

L'approximation de Reuss suppose que la contrainte est la même à toutes les échelles. Ce qui permet d'écrire  $\sigma_{ij}^I = \sigma_{ij}^{II}$ , quel que soit le repère. L'énergie élastique de déformation s'écrit  $\frac{1}{2} \langle \sigma : \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} \langle \sigma : S : \sigma \rangle$  (S est le tenseur de souplesse).

Si on considère un champ de contrainte statiquement admissible  $\sigma^{*II}$ , le théorème de l'énergie complémentaire nous dit que la solution exacte minimise l'énergie élastique associée à  $\sigma^{*II}$ . Ce qui se traduit par :

$$\begin{aligned} \langle \sigma^{II} : S^{II} : \sigma^{II} \rangle &\leq \langle \sigma^{*II} : S^{II} : \sigma^{*II} \rangle \\ \text{or } \sigma^{*II} &= \sigma^I \text{ (Reuss) et } \langle \sigma^{II} : S^{II} : \sigma^{II} \rangle \equiv \sigma^I : S^I : \sigma^I \\ \text{ce qui donne } \sigma^I : S^I : \sigma^I &\leq \sigma^I : \langle S^{II} \rangle : \sigma^I \\ \text{soit } S^I &\leq \langle S^{II} \rangle \equiv S^{\text{Reuss}} \end{aligned}$$

L'approximation de Reuss est donc une borne supérieure aux coefficients élastiques effectifs associés au VER (polycristal). C'est une solution justifiée d'un point de vue énergétique. On peut retrouver la même relation à partir de la loi de Hooke.

A partir de cette hypothèse, on peut calculer 2 types de coefficients : les coefficients mécaniques, qui correspondent à une moyenne sur tous les grains du VER, et les coefficients radiocristallographiques utilisés en Diffraction des Rayons X, qui correspondent à la proportion de grains en position de Bragg par rapport à une incidence donnée.

### 1.1. Coefficients mécaniques

Le calcul des coefficients mécaniques se fait de la façon suivante :

$$\text{On a } S^{\text{Reuss}} \equiv \langle S^{\text{II}} \rangle = \frac{1}{V_{\text{VER}}} \int S^{\text{II}} dV$$

En outre, dans le cas d'un agrégat cohérent et **isotrope (non texturé)** de cristallites, le tenseur de souplesse macroscopique doit avoir la **même forme**, quelque soit le repère :

$$\begin{aligned} S_{ijkl}^{\text{Reuss}} &= S_{12}^{\text{R}} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + \frac{S_{44}^{\text{R}}}{4} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \\ &= -\frac{\nu^{\text{R}}}{E^{\text{R}}} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + \frac{1 + \nu^{\text{R}}}{2E^{\text{R}}} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \end{aligned}$$

Par conséquent, les coefficients  $S_{12}^{\text{R}}$  et  $S_{44}^{\text{R}}$  sont des invariants. Dans ces expressions,  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kröneckner (tenseur invariant).

#### 1.1.1. Cristallites cubiques

Si les cristallites sont cubiques,  $S^{\text{II}}$  a la forme, dans le repère  $R_C$  du cristal [CAS81] :

$$\begin{aligned} S_{ijkl}^{\text{II}, R_C} &= S_{12}^{\text{II}} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + \frac{S_{44}^{\text{II}}}{4} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + S_0^{\text{II}} \delta_{ijkl}^{\text{Rc}} \\ S_0^{\text{II}} &= S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - \frac{S_{44}^{\text{II}}}{2} = \text{écart à l'isotropie} \\ \delta_{ijkl} &= 1 \text{ si les 4 indices sont égaux ; } = 0 \text{ sinon} \end{aligned}$$

Les coefficients  $S_{11}^{\text{II}}$ ,  $S_{12}^{\text{II}}$  et  $S_{44}^{\text{II}}$  des monocristaux sont les données du problème exprimées dans la littérature dans le repère cristallographique ( $R_C$ ). Lorsqu'on passe dans le repère de l'échantillon  $R_0$  (celui dans lequel on effectue naturellement la moyenne), on obtient :

$$\begin{aligned} S_{ijkl}^{\text{II}, R_0} &= S_{12}^{\text{II}} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + \frac{S_{44}^{\text{II}}}{4} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + S_0^{\text{II}} O_{ijkl}^{\text{R}_0} \\ O_{ijkl} &= \text{tenseur d'orientation traduisant le passage } R_C \rightarrow R_0 \end{aligned}$$

Par intégration (moyenne sur le VER) et identification on obtient les coefficients macroscopiques, soit :

$$\begin{cases} S_{12}^R = -\frac{\nu^R}{E^R} = S_{12}^{\text{II}} + \frac{S_0^{\text{II}}}{5} = \frac{2S_{11}^{\text{II}} + 8S_{12}^{\text{II}} - S_{44}^{\text{II}}}{10} \\ \frac{S_{44}^R}{2} = \frac{1 + \nu^R}{E^R} = S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - \frac{3}{5}S_0^{\text{II}} = \frac{4S_{11}^{\text{II}} - 4S_{12}^{\text{II}} + 3S_{44}^{\text{II}}}{10} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \frac{1}{E^R} = S_{11}^{\text{II}} - \frac{2}{5}S_0^{\text{II}} = \frac{3S_{11}^{\text{II}} + 2S_{12}^{\text{II}} + S_{44}^{\text{II}}}{5} \\ \nu^R = -\frac{S_{12}^{\text{II}} + \frac{S_0^{\text{II}}}{5}}{S_{11}^{\text{II}} - \frac{2}{5}S_0^{\text{II}}} = -\frac{S_{11}^{\text{II}} + 4S_{12}^{\text{II}} - 1/2S_{44}^{\text{II}}}{3S_{11}^{\text{II}} + 2S_{12}^{\text{II}} + S_{44}^{\text{II}}} \end{cases}$$

### 1.1.2. Cristallites hexagonales

La méthode précédente peut encore être appliquée dans le cas des cristaux à symétries hexagonales. Mais, on peut également employer une méthode plus rapide. On utilise la propriété d'invariance des coefficients  $S_{ijj}$  et  $S_{iij}$ . Ce qui mène à :  $S_{ijj}^R \equiv \langle S_{ijj}^{\text{II}} \rangle = S_{ijj}^{\text{II}}$ . De même,  $S_{iij}^R \equiv \langle S_{iij}^{\text{II}} \rangle = S_{iij}^{\text{II}}$ . On obtient donc [CAS81] :

$$\begin{cases} 3(S_{44}^R + S_{12}^R) = 2S_{11}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} + S_{44}^{\text{II}} + \frac{S_{66}^{\text{II}}}{2} \\ 3\left(\frac{S_{44}^R}{2} + 3S_{12}^R\right) = 2S_{11}^{\text{II}} + 2S_{12}^{\text{II}} + 4S_{13}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} \end{cases}$$

Les coefficients  $S_{11}^{\text{II}}$ ,  $S_{12}^{\text{II}}$ ,  $S_{13}^{\text{II}}$ ,  $S_{33}^{\text{II}}$ ,  $S_{44}^{\text{II}}$  et  $S_{66}^{\text{II}} = 2(S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}})$  des monocristaux sont les données du problème exprimées dans la littérature dans le repère cristallographique (Rc). On aboutit alors aux coefficients macroscopiques :

$$\begin{cases} S_{12}^R = -\frac{\nu^R}{E^R} = \frac{2S_{11}^{\text{II}} + 4S_{12}^{\text{II}} + 8S_{13}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} - S_{44}^{\text{II}} - 1/2S_{66}^{\text{II}}}{15} \\ \frac{S_{44}^R}{2} = \frac{1 + \nu^R}{E^R} = \frac{8S_{11}^{\text{II}} - 4S_{12}^{\text{II}} - 8S_{13}^{\text{II}} + 4S_{33}^{\text{II}} + 6S_{44}^{\text{II}} + 3S_{66}^{\text{II}}}{30} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \frac{1}{E^R} = \frac{6S_{11}^{\text{II}} + 2S_{12}^{\text{II}} + 4S_{13}^{\text{II}} + 3S_{33}^{\text{II}} + 2S_{44}^{\text{II}} + S_{66}^{\text{II}}}{15} \\ \nu^R = -\frac{2S_{11}^{\text{II}} + 4S_{12}^{\text{II}} + 8S_{13}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} - S_{44}^{\text{II}} - 1/2S_{66}^{\text{II}}}{6S_{11}^{\text{II}} + 2S_{12}^{\text{II}} + 4S_{13}^{\text{II}} + 3S_{33}^{\text{II}} + 2S_{44}^{\text{II}} + S_{66}^{\text{II}}} \end{cases}$$

### 1.1.3. Cristallites rhomboédriques (« trigonal »)

Le tenseur de souplesse microscopique d'un cristal rhomboédrique ne se distingue de celui d'un hexagonal que par l'existence de termes égaux à  $S_{14}^{II}$ . Mais l'utilisation de la méthode précédente montre que ces termes n'apparaissent pas explicitement lors du calcul. Le calcul des coefficients mécaniques est donc identique au précédent.  $S_{66}^{II}$  s'exprime toujours en fonction de  $S_{11}^{II}$  et  $S_{12}^{II}$ .

Remarque : Ceci est vrai également pour des cristaux appartenant à des systèmes tétragonaux.

## 1.2. Coefficients radiocristallographiques

A l'échelle de la méthode radiocristallographique de mesure des contraintes, on n'intègre que la faible proportion des cristallites en position de diffraction, c'est à dire les grains pour lesquels la normale  $[hkl]$  au plan de diffraction coïncide avec la direction de mesure  $\bar{u}_{\phi\psi}$ . La moyenne se fait donc sur une portion du VER.

La déformation  $\varepsilon_{\phi\psi} (\psi = 0)$  mesurée s'exprime en fonction des composantes des contraintes dans le repère du laboratoire ( $R_0$ ), d'après [NOY92], [HAU97] :

$$\varepsilon_{\phi\psi} (\psi = 0) = \frac{1}{2} S_2^R (hkl) \times \sigma_{33}^{I,R_0} + S_1^R (hkl) \times (\sigma_{11}^{I,R_0} + \sigma_{22}^{I,R_0} + \sigma_{33}^{I,R_0})$$

$S_2^R (hkl)$  et  $S_1^R (hkl)$  sont les constantes élastiques radiocristallographiques.

Or, cette déformation radiocristallographique  $\varepsilon_{\phi\psi} (\psi = 0)$  est la moyenne sur l'ensemble du volume diffractant  $V_d$ , des déformations des cristallites dans la direction de mesure.

$$\varepsilon_{\phi\psi} (\psi = 0) \equiv \varepsilon_{33}^{I,R_0} = \frac{1}{V_d} \int_{V_d} \varepsilon_{33}^{II,R_0} dV = \frac{1}{V_d} \int_{V_d} S_{33ij}^{II,R_0} \sigma_{ij}^{II,R_0} dV = \left( \frac{1}{V_d} \int_{V_d} S_{33ij}^{II,R_0} dV \right) \sigma_{ij}^{I,R_0}$$

### 1.2.1. Cristallites cubiques

Si les cristallites sont cubiques,  $S^{\text{II}}$  a la forme, dans le repère du cristal [CAS81] :

$$S_{33kl}^{\text{II,Rc}} = S_{12}^{\text{II}} \times \delta_{kl} + \frac{S_{44}^{\text{II}}}{2} \times \delta_{3k} \delta_{3l} + S_0^{\text{II}} \delta_{33kl}^{\text{Rc}}$$

$$S_0^{\text{II}} = S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - \frac{S_{44}^{\text{II}}}{2} = \text{écart à l'isotropie}$$

$$\delta_{33kl} = 1 \text{ si } k = l = 3; = 0 \text{ sinon}$$

Les coefficients  $S_{11}^{\text{II}}$ ,  $S_{12}^{\text{II}}$  et  $S_{44}^{\text{II}}$  des monocristaux sont les données du problème exprimées dans la littérature dans le repère cristallographique ( $R_C$ ). Lorsqu'on repasse dans le repère de l'échantillon (celui dans lequel on effectue naturellement la moyenne),

on obtient :

$$S_{33kl}^{\text{II,Ro}} = S_{12}^{\text{II}} \times \delta_{kl} + \frac{S_{44}^{\text{II}}}{2} \times \delta_{3k} \delta_{3l} + S_0^{\text{II}} \delta_{33kl}^{\text{Ro}}$$

Par intégration et identification on obtient les coefficients élastiques radiocristallographiques, soit :

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

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \frac{1}{E^{\text{R}}(\text{hkl})} = S_{11}^{\text{II}} - 2\Gamma(\text{hkl})S_0^{\text{II}} \\ v^{\text{R}}(\text{hkl}) = -\frac{S_{12}^{\text{II}} + \Gamma(\text{hkl})S_0^{\text{II}}}{S_{11}^{\text{II}} - 2\Gamma(\text{hkl})S_0^{\text{II}}} \end{cases}$$

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

### 1.2.2. Cristallites hexagonales

La méthode précédente peut encore être appliquée dans le cas des cristaux à symétries hexagonales [CAS81]. On obtient les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1^R(\text{hkl}) = -\frac{\nu^R(\text{hkl})}{E^R(\text{hkl})} = \frac{1}{2}(S_{12}^{\text{II}} + S_{13}^{\text{II}}) \\ + \frac{1}{2}(S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - S_{13}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} - S_{44}^{\text{II}}) \times a_{33}^2 - \frac{1}{2}(S_{11}^{\text{II}} - 2S_{13}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} - S_{44}^{\text{II}}) \times a_{33}^4 \\ \frac{1}{2}S_2^R(\text{hkl}) = \frac{1 + \nu^R(\text{hkl})}{E^R(\text{hkl})} = \frac{1}{2}(2S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - S_{13}^{\text{II}}) \\ - \frac{1}{2}(5S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}} - 5S_{13}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} - 3S_{44}^{\text{II}}) \times a_{33}^2 + \frac{3}{2}(S_{11}^{\text{II}} - 2S_{13}^{\text{II}} + S_{33}^{\text{II}} - S_{44}^{\text{II}}) \times a_{33}^4 \end{array} \right.$$

$$a_{33}^2(\text{hkl}) = \frac{l^2}{\frac{4c^2}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + l^2}$$

Les coefficients  $S_{11}^{\text{II}}$ ,  $S_{12}^{\text{II}}$ ,  $S_{13}^{\text{II}}$ ,  $S_{33}^{\text{II}}$ ,  $S_{44}^{\text{II}}$  et  $S_{66}^{\text{II}} = 2(S_{11}^{\text{II}} - S_{12}^{\text{II}})$  des monocristaux sont les données du problème exprimées dans la littérature dans le repère cristallographique ( $R_C$ ).

### 1.2.3. Cristallites rhomboédriques

Le tenseur de souplesse microscopique d'un cristal rhomboédrique ne se distingue de celui d'un hexagonal que par l'existence de termes égaux à  $S_{14}^{\text{II}}$ . Mais l'utilisation de la méthode précédente montre que ces termes n'apparaissent pas explicitement lors du calcul. Le calcul des coefficients radiocristallographiques est donc identique au précédent.  $S_{66}^{\text{II}}$  s'exprime toujours en fonction de  $S_{11}^{\text{II}}$  et  $S_{12}^{\text{II}}$ .

## 2. Modèle de transition de Voigt [VOI10]

L'approximation de Voigt suppose que la déformation est la même à toute les échelles. Ce qui permet d'écrire  $\varepsilon_{ij}^{\text{I}} = \varepsilon_{ij}^{\text{II}}$ , quelque soit le repère. L'énergie élastique de déformation s'écrit  $\frac{1}{2} \langle \varepsilon : \sigma \rangle = \frac{1}{2} \langle \varepsilon : C : \varepsilon \rangle$  ( $C$  est le tenseur des raideurs).

Si on considère un champ de déformation cinématiquement admissible  $\varepsilon^{*\text{II}}$ , le théorème de l'énergie nous dit que la solution exacte minimise l'énergie élastique associée à  $\varepsilon^{*\text{II}}$ . Ce qui se traduit par :

$$\begin{aligned} & \langle \varepsilon^{\text{II}} : C^{\text{II}} : \varepsilon^{\text{II}} \rangle \leq \langle \varepsilon^{*\text{II}} : C^{\text{II}} : \varepsilon^{*\text{II}} \rangle \\ \text{or } \varepsilon^{*\text{II}} &= \varepsilon^{\text{I}} \text{ (Voigt) et } \langle \varepsilon^{\text{II}} : C^{\text{II}} : \varepsilon^{\text{II}} \rangle \equiv \varepsilon^{\text{I}} : C^{\text{I}} : \varepsilon^{\text{I}} \\ & \text{ce qui donne } \varepsilon^{\text{I}} : C^{\text{I}} : \varepsilon^{\text{I}} \leq \varepsilon^{\text{I}} : \langle C^{\text{II}} \rangle : \varepsilon^{\text{I}} \\ & \text{soit } C^{\text{I}} \leq \langle C^{\text{II}} \rangle \equiv C^{\text{Voigt}} \end{aligned}$$

L'approximation de Voigt est donc une borne supérieure aux coefficients élastiques effectifs associés au VER (polycristal). C'est une solution justifiée d'un point de vue énergétique. On peut retrouver la même relation à partir de la loi de Hooke.

A partir de cette hypothèse, on peut calculer 2 types de coefficients : les coefficients mécaniques, qui correspondent à une moyenne sur tous les grains du VER, et les coefficients radiocristallographiques utilisées en Diffraction des Rayons X, qui correspondent à la proportion de grains en position de Bragg par rapport à une incidence donnée.

### 2.1. Coefficients mécaniques

Le calcul des coefficients mécaniques se fait de la façon suivante :

$$\text{On a } C^{\text{Voigt}} \equiv \langle C^{\text{II}} \rangle = \frac{1}{V_{\text{VER}}} \int C^{\text{II}} dV$$

En outre, dans le cas d'un agrégat cohérent et **isotrope** de cristallites, le tenseur de rigidité macroscopique doit avoir la **même forme**, quelque soit le repère :

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^{\text{Voigt}} &= C_{12}^{\text{V}} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + C_{44}^{\text{V}} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \\ &= \lambda^{\text{V}} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + \mu^{\text{V}} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \end{aligned}$$

Par conséquent, les coefficients  $C_{11}^{\text{V}}$  et  $C_{44}^{\text{V}}$  sont des invariants. Dans ces expressions,  $\delta_{ij}$  est le symbole de Krönecker (tenseur invariant).

#### 2.1.1. Cristallites cubiques

Si les cristallites sont cubiques,  $C^{\text{II}}$  a la forme, dans le repère du cristal [CAS81] :

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^{\text{II,Rc}} &= C_{12}^{\text{II}} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + C_{44}^{\text{II}} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + C_0^{\text{II}} \delta_{ijkl}^{\text{Rc}} \\ C_0^{\text{II}} &= C_{11}^{\text{II}} - C_{12}^{\text{II}} - 2C_{44}^{\text{II}} = \text{écart à l'isotropie} \end{aligned}$$

Les coefficients  $C_{11}^{\text{II}}$ ,  $C_{12}^{\text{II}}$  et  $C_{44}^{\text{II}}$  des monocristaux sont les données du problème exprimées dans la littérature dans le repère cristallographique ( $R_C$ ). Lorsqu'on

repassé dans le repère de l'échantillon  $R_0$  (celui dans lequel on effectue naturellement la moyenne), on obtient :

$$C_{ijkl}^{II, Ro} = C_{12}^{II} \times (\delta_{ij} \delta_{kl}) + C_{44}^{II} \times (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + C_0^{II} \tilde{O}_{ijkl}^{Ro}$$

Par intégration et identification on obtient les coefficients macroscopiques, soit :

$$\begin{cases} C_{12}^V \equiv \lambda^V = \frac{C_{11}^{II} + 4C_{12}^{II} - 2C_{44}^{II}}{5} = C_{12}^{II} + \frac{1}{5}C_0^{II} \\ C_{44}^V \equiv \mu^V = \frac{C_{11}^{II} - C_{12}^{II} + 3C_{44}^{II}}{5} = C_{44}^{II} + \frac{1}{5}C_0^{II} \end{cases}$$

En inversant la matrice  $C_{ij}$ , on obtient la matrice  $S_{ij}$ , ce qui donne :

$$\begin{cases} S_{12}^V = -\frac{\nu^V}{E^V} = \frac{2S_0^{II}(S_{11}^{II} + 2S_{12}^{II}) + 5S_{12}^{II}S_{44}^{II}}{6S_0^{II} + 5S_{44}^{II}} \\ \frac{S_{44}^V}{2} = \frac{1 + \nu^V}{E^V} = \frac{5S_{44}^{II}(S_{11}^{II} - S_{12}^{II})}{6S_0^{II} + 5S_{44}^{II}} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{1}{E^V} = \frac{2S_0^{II}(S_{11}^{II} + 2S_{12}^{II}) + 5S_{11}^{II}S_{44}^{II}}{6S_0^{II} + 5S_{44}^{II}} \\ \nu^V = -\frac{2S_0^{II}(S_{11}^{II} + 2S_{12}^{II}) + 5S_{12}^{II}S_{44}^{II}}{2S_0^{II}(S_{11}^{II} + 2S_{12}^{II}) + 5S_{11}^{II}S_{44}^{II}} \end{cases}$$

### 2.1.2. Cristallites hexagonales

La méthode précédente peut encore être appliquée dans le cas des cristaux à symétries hexagonales. Mais, on peut également employer une méthode plus rapide. On utilise la propriété d'invariance des coefficients  $C_{ijij}$  et  $C_{iijj}$ . Ce qui mène à :  $C_{ijij}^V \equiv \langle C_{ijij}^{II} \rangle = C_{ijij}^{II}$ . De même,  $C_{iijj}^V \equiv \langle C_{iijj}^{II} \rangle = C_{iijj}^{II}$ . On obtient donc [CAS81] :

$$\begin{cases} C_{12}^V \equiv \lambda^V = \frac{2C_{11}^{II} + 4C_{12}^{II} + 8C_{13}^{II} + C_{33}^{II} - 4C_{44}^{II} - 2C_{66}^{II}}{15} \\ C_{44}^V \equiv \mu^V = \frac{2C_{11}^{II} - C_{12}^{II} - 2C_{13}^{II} + C_{33}^{II} + 6C_{44}^{II} + 3C_{66}^{II}}{15} \end{cases}$$

Les coefficients  $C_{11}^{II}$ ,  $C_{12}^{II}$ ,  $C_{13}^{II}$ ,  $C_{33}^{II}$ ,  $C_{44}^{II}$  et  $C_{66}^{II} = \frac{1}{2}(C_{11}^{II} - C_{12}^{II})$  des monocristaux sont des données du problème exprimées dans la littérature dans le repère cristallographique ( $R_C$ ). En inversant la matrice  $C_{ij}$ , on obtiendrait la matrice  $S_{ij}$ . On peut également utiliser les relations entre  $(\lambda, \mu)$  et  $(E, \nu)$  de l'annexe A.



### 2.1.3. Cristallites rhomboédriques (« trigonal »)

Le tenseur de raideur microscopique d'un cristal rhomboédrique ne se distingue de celui d'un hexagonal que par l'existence de termes égaux à  $C_{14}^{II}$ . Mais l'utilisation de la méthode précédente montre que ces termes n'apparaissent pas explicitement lors du calcul de  $\lambda$  et  $\mu$ , ni – même lors de l'inversion de la matrice de raideur macroscopique. Le calcul des coefficients mécaniques est donc identique au précédent.  $C_{66}^{II}$  s'exprime toujours en fonction de  $C_{11}^{II}$  et  $C_{12}^{II}$ .

*Remarque :* Ceci est vrai également pour des cristaux appartenant à des systèmes tétragonaux.

## 2.2. Coefficients radiocristallographiques

Les calculs montrent que la moyenne sur les grains en position de diffraction ne dépend pas des plans (hkl) considérés. Ces coefficients sont donc égaux aux coefficients mécaniques, quelque soit (hkl), pour un système cristallographique donné.

## 3. Modèle de Neerfeld – Hill

Les bornes de Reuss et Voigt encadrent les modules effectifs. Neerfeld – Hill ont simplement proposé d'utiliser la moyenne arithmétique [VAN99]. C'est ce que nous ferons également.

L'annexe D présentera l'application numérique de ces calculs à différents matériaux.

**Annexe D : Synthèse des données pour les différents oxydes et substrats****1. Fer (Fe)****Données cristallographiques [HANDBOOK]***Système* : Cubique*Sous groupe spatial* :  $Fd\bar{3}m$  n°227*Classe* :  $m\bar{3}m$  (Hermann – Mauguin) ou Oh (Schoenflies)*Paramètres du réseau* :  $a = b = c = 2,861 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 

| Masse molaire<br>(g/mol) | Volume ( $\text{\AA}^3$ ) | Densité<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 55,85                    | 23,42                     | 7,8672                          |

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \text{ et } 2\theta = 2 \times \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$$

| Plans (hkl) | $d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ ) | Angle de Bragg<br>$2\theta$ ( $^\circ$ ) au Cobalt | Angle de Bragg<br>$2\theta$ ( $^\circ$ ) au Cuivre |
|-------------|----------------------------|--|--|
| 100         | 2,861                      | 36,44  | 31,24  |
| 110         | 2,023                      | 52,48  | 44,77  |
| 111         | 1,652                      | 65,58  | 55,61  |
| 200         | 1,431                      | 77,41  | 65,18  |
| 211         | 1,168                      | 99,96  | 82,54  |
| 220         | 1,012                      | 124,33   | 99,22  |

**Coefficients thermo – mécaniques**

| Références   | [SCH91]                    | [HUN03]              |
|--|----------------------------|----------------------|
| Coefficient de dilatation<br>$\alpha$ ( $\times 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) | 17,3<br>(entre 0 et 900°C) | 16,4<br>(à 627°C)    |
| Module d'Young<br>E (GPa)  | /                          | 200<br>(Inox à 25°C) |

**Coefficients élastiques microscopiques à 25°C, [HANDBOOK]**

La matrice  $C_{ij}^{II}$  (en GPa) est :

En inversant, on a la matrice  $S_{ij}^{II}$  (en  $Gpa^{-1}$ ) :

|     |     |     |     |     |     |          |          |          |         |         |         |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| 226 | 140 | 140 | 0   | 0   | 0   | 8.4E-03  | -3.2E-03 | -3.2E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 140 | 226 | 140 | 0   | 0   | 0   | -3.2E-03 | 8.4E-03  | -3.2E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 140 | 140 | 226 | 0   | 0   | 0   | -3.2E-03 | -3.2E-03 | 8.4E-03  | 0       | 0       | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 116 | 0   | 0   | 0        | 0        | 0        | 8.6E-03 | 0       | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 116 | 0   | 0        | 0        | 0        | 0       | 8.6E-03 | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 116 | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 8.6E-03 |

**Coefficients élastiques mécaniques macroscopiques**

On suppose que le polycristal est macroscopiquement isotrope (pas de texture). Ce qui nous permet d'utiliser les relations de l'annexe C, soit :

| Fer                                | Unités            | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|------------------------------------|-------------------|--------|--------|---------------------------|
| $\lambda = C_{12}^I$               | GPa               | 122.61 | 110.80 | 116.70                    |
| $\mu = C_{44}^I$                   | GPa               | 69.09  | 86.80  | 77.94                     |
| $\lambda+2\mu = C_{11}^I$          | GPa               | 260.78 | 284.40 | 272.59                    |
| E                                  | GPa               | 182.36 | 222.27 | 202.32                    |
| $\nu$                              |                   | 0.320  | 0.280  | 0.300                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$                | TPa <sup>-1</sup> | -1.754 | -1.261 | -1.508                    |
| $S_{44}^I/2 = (1+\nu)/E$           | TPa <sup>-1</sup> | 7.237  | 5.760  | 6.499                     |
| $S_{11}^I = S_{12}^I + S_{44}^I/2$ | TPa <sup>-1</sup> | 5.484  | 4.499  | 4.991                     |

**Coefficients élastiques radiocristallographiques macroscopiques**

De la même façon, en utilisant les relations de l'annexe C, on a :

| Fer                 | Unités            | Plans (hkl) | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|---------------------|-------------------|-------------|--------|--------|---------------------------|
| E                   | GPa               | 100         | 118.90 | 222.27 | 170.58                    |
|                     |                   | 110         | 210.44 |        | 216.36                    |
|                     |                   | 111         | 283.10 |        | 252.69                    |
|                     |                   | 200         | 118.90 |        | 170.58                    |
|                     |                   | 211         | 210.44 |        | 216.36                    |
|                     |                   | 220         | 210.44 |        | 216.36                    |
| $\nu$               |                   | 100         | 0.383  | 0.280  | 0.331                     |
|                     |                   | 110         | 0.292  |        | 0.286                     |
|                     |                   | 111         | 0.220  |        | 0.250                     |
|                     |                   | 200         | 0.383  |        | 0.331                     |
|                     |                   | 211         | 0.292  |        | 0.286                     |
|                     |                   | 220         | 0.292  |        | 0.286                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 100         | -3.217 | -1.261 | -2.239                    |
|                     |                   | 110         | -1.388 |        | -1.325                    |
|                     |                   | 111         | -0.778 |        | -1.020                    |
|                     |                   | 200         | -3.217 |        | -2.239                    |
|                     |                   | 211         | -1.388 |        | -1.325                    |
|                     |                   | 220         | -1.388 |        | -1.325                    |

|                              |                   |     |        |       |       |
|------------------------------|-------------------|-----|--------|-------|-------|
| $S_{44}^{1/2} = (1 + \nu)/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 100 | 11.628 | 5.760 | 8.694 |
|                              |                   | 110 | 6.140  |       | 5.950 |
|                              |                   | 111 | 4.310  |       | 5.035 |
|                              |                   | 200 | 11.628 |       | 8.694 |
|                              |                   | 211 | 6.140  |       | 5.950 |
|                              |                   | 220 | 6.140  |       | 5.950 |

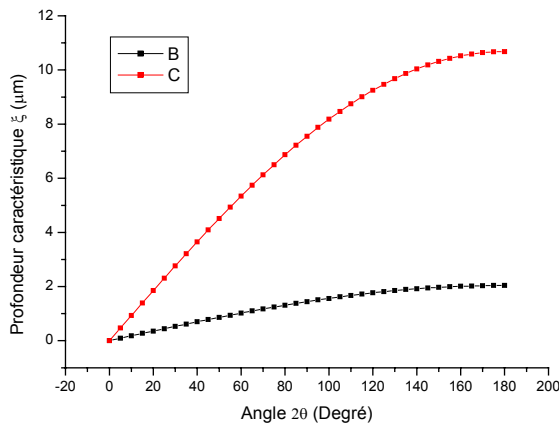
### Courbes d'absorption des rayons X

Les coefficients caractéristiques de l'absorption sont : [ABSX]

|                           | Unités                           | Au Cuivre | Au Cobalt |
|---------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| Masse volumique $\rho$    | g.cm <sup>-3</sup>               | 7,8672    | 7,8672    |
| Coeff. d'absorption $\mu$ | cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | 311,230   | 59,500    |
| $\mu\rho$                 | cm <sup>-1</sup>                 | 2448,509  | 468,098   |

A partir de ces données, on peut tracer l'évolution de la profondeur caractéristique  $\xi$  en fonction des paramètres suivants : angle d'incidence  $\Omega$  et angle de Bragg  $\theta$ . Ces courbes sont données pour différents montages (symétrique et asymétrique) et différentes anticathodes (Cobalt  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,7890 \text{ \AA}$ , Cuivre  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5409 \text{ \AA}$ ). Les relations entre ces différents paramètres sont données dans l'annexe B. Dans le cas symétrique, les 2 variables  $\Omega$  et  $\theta$  se confondent. **Attention**, pour obtenir la profondeur de pénétration réellement irradiée, on doit multiplier  $\xi$  par 2,3.

- Absorption dans Fe en montage symétrique



| angle $2\theta$ (°) | $\xi$ (μm)<br>Cuivre | $\xi$ (μm)<br>Cobalt |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0                   | 0.00                 | 0.00                 |
| 20                  | 0.35                 | 1.85                 |
| 40                  | 0.70                 | 3.65                 |
| 60                  | 1.02                 | 5.34                 |
| 80                  | 1.31                 | 6.87                 |
| 90                  | 1.44                 | 7.55                 |
| 100                 | 1.56                 | 8.18                 |
| 120                 | 1.77                 | 9.25                 |
| 140                 | 1.92                 | 10.04                |
| 160                 | 2.01                 | 10.52                |
| 180                 | 2.04                 | 10.68                |

• **Absorption dans Fe en montage asymétrique, anticathode au Cuivre**

| angle $2\theta$ (°) | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| angle $\Omega$ (°)  |       |       |       |       |       |       |
| 0.1                 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.004 |
| 0.5                 | 0.035 | 0.035 | 0.035 | 0.035 | 0.035 | 0.018 |
| 1                   | 0.069 | 0.070 | 0.070 | 0.070 | 0.069 | 0.036 |
| 2                   | 0.133 | 0.137 | 0.138 | 0.137 | 0.134 | 0.071 |
| 5                   | 0.295 | 0.322 | 0.327 | 0.325 | 0.309 | 0.178 |
| 10                  | 0.470 | 0.578 | 0.603 | 0.599 | 0.558 | 0.355 |
| 15                  | 0.529 | 0.774 | 0.834 | 0.834 | 0.774 | 0.529 |
| 20                  | 0.470 | 0.912 | 1.024 | 1.037 | 0.966 | 0.698 |

Profondeur caractéristique  $\xi$  ( $\mu\text{m}$ )

• **Absorption dans Fe en montage asymétrique, anticathode au Cobalt**

| angle $2\theta$ (°) | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| angle $\Omega$ (°)  |       |       |       |       |       |       |
| 0.1                 | 0.037 | 0.037 | 0.037 | 0.037 | 0.037 | 0.019 |
| 0.5                 | 0.183 | 0.185 | 0.185 | 0.185 | 0.183 | 0.093 |
| 1                   | 0.360 | 0.365 | 0.366 | 0.366 | 0.361 | 0.186 |
| 2                   | 0.694 | 0.716 | 0.720 | 0.717 | 0.699 | 0.373 |
| 5                   | 1.544 | 1.683 | 1.712 | 1.699 | 1.616 | 0.931 |
| 10                  | 2.460 | 3.024 | 3.154 | 3.131 | 2.921 | 1.855 |
| 15                  | 2.765 | 4.048 | 4.361 | 4.361 | 4.048 | 2.765 |
| 20                  | 2.460 | 4.769 | 5.357 | 5.423 | 5.051 | 3.653 |

Profondeur caractéristique  $\xi$  ( $\mu\text{m}$ )

## 2. Hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### Données cristallographiques [HANDBOOK]

*Système* : Rhomboédrique (« trigonal »)

*Structure type* : Corundon

*Sous groupe spatial* : R  $\bar{3}c$  n°167

*Classe* :  $\bar{3}m$  (Hermann – Mauguin) ou D  $\bar{3}d$  (Schoenflies)

*Paramètres du réseau* : Il est possible de représenter la maille rhomboédrique dans un repère hexagonal, mais la maille est alors multiple ( $m = 3$ ). Le système est alors déterminé par la connaissance de 2 longueurs (les angles étant fixés) :

$$a = b = 5,04 \text{ \AA} ; c = 13,75 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$$

| Masse molaire<br>(g/mol) | Volume ( $\text{\AA}^3$ ) | Densité<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 159,7                    | 302,48                    | 5,26                            |

$$d_{hkl} = \frac{c}{\left( \frac{4c^2}{3a^2} \times (h^2 + hk + k^2) + l^2 \right)^{1/2}} \text{ et } 2\theta = 2 \times \arcsin\left( \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right)$$

| Plans (hkl) | $d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )<br>hexagonal | Angle de Bragg<br>$2\theta$ ( $^\circ$ ) au Cobalt | Angle de Bragg<br>$2\theta$ ( $^\circ$ ) au Cuivre |
|-------------|---|--|--|
| 104         | 2.701                                   | 38.69  | 33.15  |
| 110         | 2.520                                   | 41.58  | 35.60  |
| 300         | 1.455                                   | 75.88  | 63.95  |
| 220         | 1.260                                   | 90.46  | 75.39  |
| 410         | 0.952                                   | 139.81   | 107.98   |
| 226         | 1.104                                   | 108.22   | 88.50  |

### Coefficients thermo – mécaniques

| Références  | [SCH91]                             | [HUN03]           |
|---|-------------------------------------|-------------------|
| Rapport de Pilling et<br>Bedworth : RPB<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\alpha$ -Fe<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 2,14<br>1,02                        | /                 |
| Coefficient de dilatation<br>$\alpha$ ( $\times 10^6 \text{ K}^{-1}$ )  | 10,9 à 14,1<br>(entre 25 et 1000°C) | 13,8<br>(à 627°C) |
| Module d'Young<br>E (GPa)   | 226<br>(massif à 25°C)              | 219               |
| Coefficient de Poisson $\nu$  | 0,19<br>(à 25°C)                    | /                 |

**Coefficients élastiques microscopiques à 25°C, [HANDBOOK]**La matrice  $C_{ij}^{II}$  (en GPa) est :En inversant, on a la matrice  $S_{ij}^{II}$  (en  $Gpa^{-1}$ ) :

|        |        |        |        |        |        |          |          |          |          |         |         |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|
| 242.43 | 54.64  | 15.42  | -12.47 | 0      | 0      | 4,41E-03 | -1,0E-03 | -2,3E-04 | 7,9E-04  | 0       | 0       |
| 54.64  | 242.43 | 15.42  | 12.47  | 0      | 0      | -1,0E-03 | 4,41E-03 | -2,3E-04 | -7,9E-04 | 0       | 0       |
| 15.42  | 15.42  | 227.34 | 0      | 0      | 0      | -2,3E-04 | -2,3E-04 | 4,43E-03 | 0        | 0       | 0       |
| -12.47 | 12.47  | 0      | 85.69  | 0      | 0      | 7,9E-04  | -7,9E-04 | 0        | 1,2E-02  | 0       | 0       |
| 0      | 0      | 0      | 0      | 85.69  | -12.47 | 0        | 0        | 0        | 0        | 1,2E-02 | 1,6E-03 |
| 0      | 0      | 0      | 0      | -12.47 | 93.90  | 0        | 0        | 0        | 0        | 1,6E-03 | 1,1E-02 |

**Coefficients élastiques mécaniques macroscopiques**

On suppose que le polycristal est macroscopiquement isotrope (pas de texture). Ce qui nous permet d'utiliser les relations de l'annexe C, soit :

| Hématite                           | Unités            | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill<br>(moyenne) |
|------------------------------------|-------------------|--------|--------|------------------------------|
| $\lambda = C_{12}^I$               | GPa               | 35.79  | 34.90  | 35.35                        |
| $\mu = C_{44}^I$                   | GPa               | 92.08  | 94.84  | 93.46                        |
| $\lambda + 2\mu = C_{11}^I$        | GPa               | 219.95 | 224.58 | 222.27                       |
| E                                  | GPa               | 209.94 | 215.19 | 212.56                       |
| $\nu$                              |                   | 0.140  | 0.135  | 0.137                        |
| $S_{12}^I = -\nu/E$                | TPa <sup>-1</sup> | -0.667 | -0.625 | -0.646                       |
| $S_{44}^I/2 = (1 + \nu)/E$         | TPa <sup>-1</sup> | 5.430  | 5.272  | 5.351                        |
| $S_{11}^I = S_{12}^I + S_{44}^I/2$ | TPa <sup>-1</sup> | 4.763  | 4.647  | 4.705                        |

**Coefficients élastiques radiocristallographiques macroscopiques**

De la même façon, en utilisant les relations de l'annexe C, on a :

| Hématite            | Unités            | Plans (hkl) | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill<br>(moyenne) |
|---------------------|-------------------|-------------|--------|--------|------------------------------|
| E                   | GPa               | 104         | 198.55 | 215.19 | 206.87                       |
|                     |                   | 110         | 226.75 |        | 220.97                       |
|                     |                   | 300         | 226.75 |        | 220.97                       |
|                     |                   | 220         | 226.75 |        | 220.97                       |
|                     |                   | 410         | 226.75 |        | 220.97                       |
|                     |                   | 226         | 205.00 |        | 210.09                       |
| $\nu$               |                   | 104         | 0.137  | 0.135  | 0.136                        |
|                     |                   | 110         | 0.142  |        | 0.138                        |
|                     |                   | 300         | 0.142  |        | 0.138                        |
|                     |                   | 220         | 0.142  |        | 0.138                        |
|                     |                   | 410         | 0.142  |        | 0.138                        |
|                     |                   | 226         | 0.157  |        | 0.146                        |
| $S_{12}^I = -\nu/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 104         | -0.688 | -0.625 | -0.657                       |
|                     |                   | 110         | -0.625 |        | -0.625                       |
|                     |                   | 300         | -0.625 |        | -0.625                       |
|                     |                   | 220         | -0.625 |        | -0.625                       |
|                     |                   | 410         | -0.625 |        | -0.625                       |
|                     |                   | 226         | -0.765 |        | -0.695                       |

|                              |                   |     |       |       |       |
|------------------------------|-------------------|-----|-------|-------|-------|
| $S_{44}^{1/2} = (1 + \nu)/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 104 | 5.725 | 5.272 | 5.499 |
|                              |                   | 110 | 5.035 |       | 5.154 |
|                              |                   | 300 | 5.035 |       | 5.154 |
|                              |                   | 220 | 5.035 |       | 5.154 |
|                              |                   | 410 | 5.035 |       | 5.154 |
|                              |                   | 226 | 5.643 |       | 5.458 |

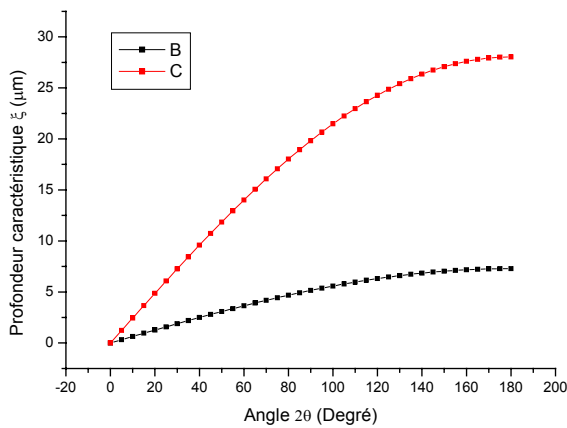
### Courbes d'absorption des rayons X

Les coefficients caractéristiques de l'absorption sont : [ABSX]

|                           | Unités                           | Au Cuivre | Au Cobalt |
|---------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| Masse volumique $\rho$    | g.cm <sup>-3</sup>               | 5,26      | 5,26      |
| Coeff. d'absorption $\mu$ | cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | 131,062   | 34,042    |
| $\mu\rho$                 | cm <sup>-1</sup>                 | 686,765   | 178,380   |

A partir de ces données, on peut tracer l'évolution de la profondeur caractéristique  $\xi$  en fonction des paramètres suivants : angle d'incidence  $\Omega$  et angle de Bragg  $\theta$ . Ces courbes sont données pour différents montages (symétrique et asymétrique) et différentes anticathodes (Cobalt  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,7890 \text{ \AA}$ , Cuivre  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5409 \text{ \AA}$ ). Les relations entre ces différents paramètres sont données dans l'annexe B. Dans le cas symétrique, les 2 variables  $\Omega$  et  $\theta$  se confondent. **Attention**, pour obtenir la profondeur de pénétration réellement irradiée, on doit multiplier  $\xi$  par 2,3.

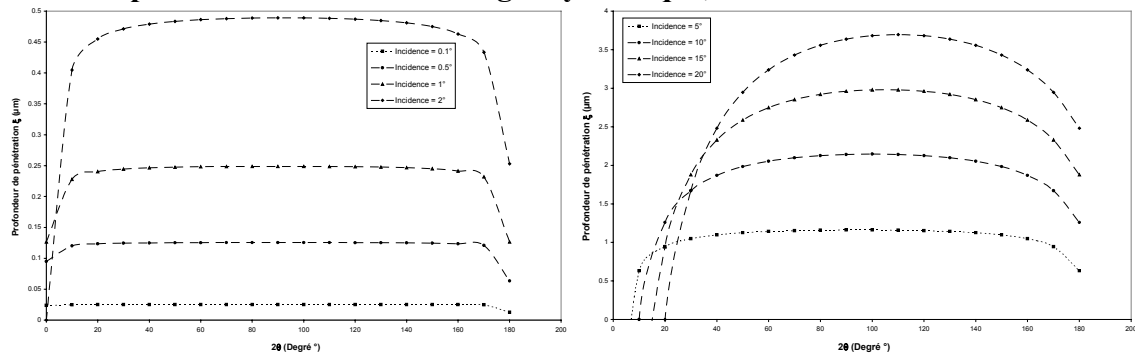
- Absorption dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en montage symétrique



| angle $2\theta$ (°) | $\xi$ (μm)<br>Cuivre | $\xi$ (μm)<br>Cobalt |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0                   | 0.000                | 0.000                |
| 20                  | 1.264                | 4.867                |
| 40                  | 2.490                | 9.587                |
| 60                  | 3.640                | 14.015               |
| 80                  | 4.680                | 18.017               |
| 90                  | 5.148                | 19.820               |
| 100                 | 5.577                | 21.472               |
| 120                 | 6.305                | 24.275               |
| 140                 | 6.841                | 26.340               |
| 160                 | 7.170                | 27.604               |
| 180                 | 7.281                | 28.030               |



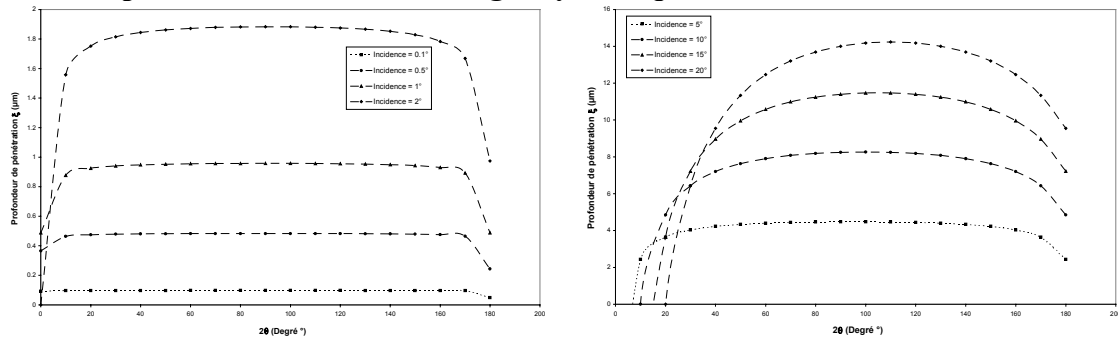
• Absorption dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en montage asymétrique, anticathode au Cuivre



| angle 2θ (°) | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| angle Ω (°)  |       |       |       |       |       |       |
| 0.1          | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.013 |
| 0.5          | 0.124 | 0.125 | 0.125 | 0.125 | 0.124 | 0.063 |
| 1            | 0.244 | 0.248 | 0.249 | 0.248 | 0.245 | 0.127 |
| 2            | 0.471 | 0.486 | 0.489 | 0.487 | 0.475 | 0.253 |
| 5            | 1.048 | 1.143 | 1.163 | 1.153 | 1.097 | 0.632 |
| 10           | 1.671 | 2.053 | 2.141 | 2.126 | 1.983 | 1.259 |
| 15           | 1.877 | 2.748 | 2.961 | 2.961 | 2.748 | 1.877 |
| 20           | 1.671 | 3.238 | 3.637 | 3.682 | 3.430 | 2.481 |

Profondeur caractéristique ξ (μm)

• Absorption dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en montage asymétrique, anticathode au Cobalt



| angle 2θ (°) | 30    | 60     | 90     | 120    | 150    | 180   |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| angle Ω (°)  |       |        |        |        |        |       |
| 0.1          | 0.097 | 0.097  | 0.097  | 0.097  | 0.097  | 0.049 |
| 0.5          | 0.479 | 0.482  | 0.483  | 0.483  | 0.479  | 0.244 |
| 1            | 0.941 | 0.955  | 0.958  | 0.956  | 0.943  | 0.487 |
| 2            | 1.814 | 1.872  | 1.883  | 1.875  | 1.829  | 0.975 |
| 5            | 4.035 | 4.399  | 4.476  | 4.440  | 4.225  | 2.434 |
| 10           | 6.432 | 7.906  | 8.244  | 8.185  | 7.635  | 4.849 |
| 15           | 7.227 | 10.581 | 11.400 | 11.400 | 10.581 | 7.227 |
| 20           | 6.432 | 12.467 | 14.004 | 14.177 | 13.205 | 9.550 |

Profondeur caractéristique ξ (μm)

### 3. Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

#### Données cristallographiques [HANDBOOK]

*Système* : Cubique

*Structure type* : Spinnelle inverse

*Sous groupe spatial* :  $Fm\bar{3}m$  n°225

*Classe* :  $m\bar{3}m$  (Hermann – Mauguin) ou Oh (Schoenflies)

*Paramètres du réseau* :  $a = b = c = 8,4 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

| Masse molaire<br>(g/mol) | Volume ( $\text{\AA}^3$ ) | Densité<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 231,55                   | 592,7                     | 5,18                            |

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \text{ et } 2\theta = 2 \times \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$$

| Plans (hkl) | $d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ ) | Angle de Bragg<br>$2\theta$ ( $^\circ$ ) au Cobalt | Angle de Bragg<br>$2\theta$ ( $^\circ$ ) au Cuivre |
|-------------|----------------------------|--|--|
| 111         | 4.850                      | 21.26  | 18.28  |
| 220         | 2.970                      | 35.06  | 30.07  |
| 311         | 2.533                      | 41.36  | 35.42  |
| 222         | 2.425                      | 43.29  | 37.05  |
| 333         | 1.617                      | 67.19  | 56.93  |
| 400         | 2.100                      | 50.42  | 43.05  |
| 440         | 1.485                      | 74.08  | 62.51  |
| 731         | 1.094                      | 109.76   | 89.58  |

#### Coefficients thermo – mécaniques

| Références  | [SCH91]                | [HUN03] |
|---|------------------------|---------|
| Rapport de Pilling et<br>Bedworth : RPB<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \alpha\text{-Fe}$ | 2,1                    | /       |
| Coefficient de dilatation<br>$\alpha$ ( $\times 10^6 \text{ K}^{-1}$ )                | 15<br>(à 400°C)        | /       |
| Module d'Young<br>E (GPa)   | 190<br>(couche à 25°C) | 208     |
| Coefficient de Poisson $\nu$  | 0,29<br>(à 25°C)       | /       |

**Coefficients élastiques microscopiques à 25°C, [HANDBOOK]**

La matrice  $C_{ij}^{II}$  (en GPa) est :

En inversant, on a la matrice  $S_{ij}^{II}$  (en Gpa<sup>-1</sup>) :

|     |     |     |      |      |      |          |          |          |         |         |         |
|-----|-----|-----|------|------|------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| 273 | 106 | 106 | 0    | 0    | 0    | 4.7E-03  | -1.3E-03 | -1.3E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 106 | 273 | 106 | 0    | 0    | 0    | -1.3E-03 | 4.7E-03  | -1.3E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 106 | 106 | 273 | 0    | 0    | 0    | -1.3E-03 | -1.3E-03 | 4.7E-03  | 0       | 0       | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 97.1 | 0    | 0    | 0        | 0        | 0        | 1.0E-02 | 0       | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 0    | 97.1 | 0    | 0        | 0        | 0        | 0       | 1.0E-02 | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 0    | 0    | 97.1 | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 1.0E-02 |

**Coefficients élastiques mécaniques macroscopiques**

On suppose que le polycristal est macroscopiquement isotrope (pas de texture). Ce qui nous permet d'utiliser les relations de l'annexe C, soit :

| Magnétite                          | Unités            | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|------------------------------------|-------------------|--------|--------|---------------------------|
| $\lambda = C_{12}^I$               | GPa               | 100.89 | 100.56 | 100.73                    |
| $\mu = C_{44}^I$                   | GPa               | 91.16  | 91.66  | 91.41                     |
| $\lambda + 2\mu = C_{11}^I$        | GPa               | 283.21 | 283.88 | 283.55                    |
| E                                  | GPa               | 230.21 | 231.27 | 230.74                    |
| $\nu$                              |                   | 0.263  | 0.262  | 0.262                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$                | TPa <sup>-1</sup> | -1.141 | -1.131 | -1.136                    |
| $S_{44}^I/2 = (1 + \nu)/E$         | TPa <sup>-1</sup> | 5.485  | 5.455  | 5.470                     |
| $S_{11}^I = S_{12}^I + S_{44}^I/2$ | TPa <sup>-1</sup> | 4.344  | 4.324  | 4.334                     |

**Coefficients élastiques radiocristallographiques macroscopiques**

De la même façon, en utilisant les relations de l'annexe C, on a :

| Magnétite           | Unités            | Plans (hkl) | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|---------------------|-------------------|-------------|--------|--------|---------------------------|
| E                   | GPa               | 111         | 242.71 | 231.27 | 236.99                    |
|                     |                   | 220         | 234.74 |        | 233.01                    |
|                     |                   | 311         | 226.45 |        | 228.86                    |
|                     |                   | 222         | 242.71 |        | 236.99                    |
|                     |                   | 333         | 242.71 |        | 236.99                    |
|                     |                   | 400         | 213.71 |        | 222.49                    |
|                     |                   | 440         | 234.74 |        | 233.01                    |
|                     |                   | 731         | 225.28 |        | 228.28                    |
| $\nu$               |                   | 111         | 0.250  | 0.262  | 0.256                     |
|                     |                   | 220         | 0.258  |        | 0.260                     |
|                     |                   | 311         | 0.267  |        | 0.264                     |
|                     |                   | 222         | 0.250  |        | 0.256                     |
|                     |                   | 333         | 0.250  |        | 0.256                     |
|                     |                   | 400         | 0.280  |        | 0.271                     |
|                     |                   | 440         | 0.258  |        | 0.260                     |
|                     |                   | 731         | 0.268  |        | 0.265                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 111         | -1.029 |        | -1.080                    |
|                     |                   | 220         | -1.099 |        | -1.115                    |

|                              |                   |     |        |        |        |
|------------------------------|-------------------|-----|--------|--------|--------|
|                              |                   | 311 | -1.177 |        | -1.154 |
|                              |                   | 222 | -1.029 | -1.131 | -1.080 |
|                              |                   | 333 | -1.029 |        | -1.080 |
|                              |                   | 400 | -1.309 |        | -1.220 |
|                              |                   | 440 | -1.099 |        | -1.115 |
|                              |                   | 731 | -1.188 |        | -1.160 |
| $S_{44}^{1/2} = (1 + \nu)/E$ | $\text{TPa}^{-1}$ | 111 | 5.149  |        | 5.302  |
|                              |                   | 220 | 5.359  | 5.455  | 5.407  |
|                              |                   | 311 | 5.593  |        | 5.524  |
|                              |                   | 222 | 5.149  |        | 5.302  |
|                              |                   | 333 | 5.149  |        | 5.302  |
|                              |                   | 400 | 5.988  |        | 5.721  |
|                              |                   | 440 | 5.359  |        | 5.407  |
|                              |                   | 731 | 5.627  |        | 5.541  |

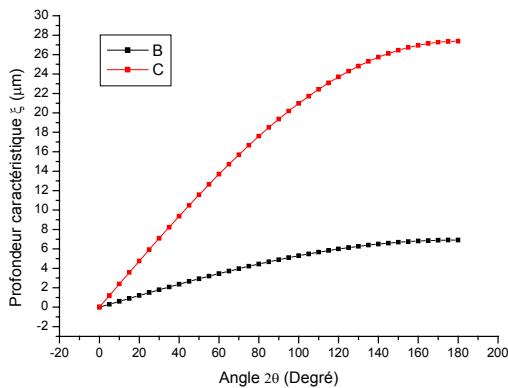
### Courbes d'absorption des rayons X

Les coefficients caractéristiques de l'absorption sont : [ABSX]

|                           | Unités                      | Au Cuivre | Au Cobalt |
|---------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| Masse volumique $\rho$    | $\text{g.cm}^{-3}$          | 5,18      | 5,18      |
| Coeff. d'absorption $\mu$ | $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ | 139,641   | 35,254    |
| $\mu\rho$                 | $\text{cm}^{-1}$            | 723,343   | 182,617   |

A partir de ces données, on peut tracer l'évolution de la profondeur de pénétration  $\xi$  en fonction des paramètres suivants : angle d'incidence  $\Omega$  et angle de Bragg  $\theta$ . Ces courbes sont données pour différents montages (symétrique et asymétrique) et différentes anticathodes (Cobalt  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,7890 \text{ \AA}$ , Cuivre  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5409 \text{ \AA}$ ). Les relations entre ces différents paramètres sont données dans l'annexe B. Dans le cas symétrique, les 2 variables  $\Omega$  et  $\theta$  se confondent. **Attention**, pour obtenir la profondeur de pénétration réellement irradiée, on doit multiplier  $\xi$  par 2,3.

- Absorption dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en montage symétrique



| angle $2\theta$ (°) | $\xi$ ( $\mu\text{m}$ )<br>Cuivre | $\xi$ ( $\mu\text{m}$ )<br>Cobalt |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0                   | 0.00                              | 0.00                              |
| 20                  | 1.20                              | 4.75                              |
| 40                  | 2.36                              | 9.36                              |
| 60                  | 3.46                              | 13.69                             |
| 80                  | 4.44                              | 17.60                             |
| 90                  | 4.89                              | 19.36                             |
| 100                 | 5.30                              | 20.97                             |
| 120                 | 5.99                              | 23.71                             |
| 140                 | 6.50                              | 25.73                             |
| 160                 | 6.81                              | 26.96                             |
| 180                 | 6.91                              | 27.38                             |

• **Absorption dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en montage asymétrique, anticathode au Cuivre**

| angle 2θ (°) | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| angle Ω (°)  |       |       |       |       |       |       |
| 0.1          | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.012 |
| 0.5          | 0.119 | 0.119 | 0.120 | 0.119 | 0.119 | 0.060 |
| 1            | 0.233 | 0.236 | 0.237 | 0.237 | 0.233 | 0.121 |
| 2            | 0.449 | 0.463 | 0.466 | 0.464 | 0.453 | 0.241 |
| 5            | 0.999 | 1.089 | 1.108 | 1.099 | 1.046 | 0.602 |
| 10           | 1.592 | 1.957 | 2.041 | 2.026 | 1.890 | 1.200 |
| 15           | 1.789 | 2.619 | 2.822 | 2.822 | 2.619 | 1.789 |
| 20           | 1.592 | 3.086 | 3.467 | 3.509 | 3.269 | 2.364 |

Profondeur caractéristique ξ (μm)

• **Absorption dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en montage asymétrique, anticathode au Cobalt**

| angle 2θ (°) | 30    | 60     | 90     | 120    | 150    | 180   |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| angle Ω (°)  |       |        |        |        |        |       |
| 0.1          | 0.095 | 0.095  | 0.095  | 0.095  | 0.095  | 0.048 |
| 0.5          | 0.470 | 0.473  | 0.474  | 0.473  | 0.470  | 0.239 |
| 1            | 0.922 | 0.937  | 0.939  | 0.937  | 0.924  | 0.478 |
| 2            | 1.779 | 1.836  | 1.847  | 1.838  | 1.793  | 0.956 |
| 5            | 3.957 | 4.314  | 4.389  | 4.354  | 4.143  | 2.386 |
| 10           | 6.307 | 7.752  | 8.084  | 8.026  | 7.486  | 4.754 |
| 15           | 7.086 | 10.375 | 11.178 | 11.178 | 10.375 | 7.086 |
| 20           | 6.307 | 12.224 | 13.731 | 13.901 | 12.948 | 9.364 |

Profondeur caractéristique ξ (μm)

## 4. Nickel (Ni)

### Données cristallographiques [HANDBOOK]

Système : Cubique

Sous groupe spatial : Fm  $\bar{3}$  m n°225

Classe : m  $\bar{3}$  m (Hermann – Mauguin) ou Oh (Schoenflies)

Paramètres du réseau : a = b = c = 3,517 Å ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

| Masse molaire<br>(g/mol) | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Densité<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 58,69                    | 42,5                     | 8,91                            |

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \text{ et } 2\theta = 2 \times \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$$

| Plans (hkl) | d <sub>hkl</sub> (Å) | Angle de Bragg<br>2θ (°) au Cobalt | Angle de Bragg<br>2θ (°) au Cuivre |
|-------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 100         | 3.517                | 29.47                              | 25.31                              |
| 110         | 2.487                | 42.16                              | 36.09                              |
| 111         | 2.031                | 52.27                              | 44.60                              |
| 200         | 1.759                | 61.15                              | 51.97                              |
| 211         | 1.436                | 77.07                              | 64.90                              |
| 220         | 1.243                | 92.01                              | 76.58                              |
| 311         | 1.060                | 115.03                             | 93.20                              |
| 222         | 1.015                | 123.54                             | 98.73                              |

### Coefficients thermo – mécaniques

| Références  | [SCH91]                                       | [HUN03]              | [HUN95]     |
|---|---|----------------------|-------------|
| Coefficient de dilatation<br>$\alpha$ ( $\times 10^6$ K <sup>-1</sup> ) | 17,6  | 17,6                 | 17,6        |
| Module d'Young<br>E (GPa)   | /   | 200                  | 200 ~ 205   |
| Coefficient de Poisson $\nu$  | /   | /                    | 0,3 ~ 0,333 |
| (à 850°C)   | Coefficient $\lambda$ (MPa.s <sup>1/N</sup> ) | Exposant de fluage N |             |
| Références : [HUN98]  | 236   | 4,87                 |             |

**Coefficients élastiques microscopiques à 25°C, [HANDBOOK]**

La matrice  $C_{ij}^{II}$  (en GPa) est :

En inversant, on a la matrice  $S_{ij}^{II}$  (en  $Gpa^{-1}$ ) :

|       |       |       |       |       |       |          |          |          |         |         |         |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| 248.1 | 154.9 | 154.9 | 0     | 0     | 0     | 7.8E-03  | -3.0E-03 | -3.0E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 154.9 | 248.1 | 154.9 | 0     | 0     | 0     | -3.0E-03 | 7.8E-03  | -3.0E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 154.9 | 154.9 | 248.1 | 0     | 0     | 0     | -3.0E-03 | -3.0E-03 | 7.8E-03  | 0       | 0       | 0       |
| 0     | 0     | 0     | 124.2 | 0     | 0     | 0        | 0        | 0        | 8.1E-03 | 0       | 0       |
| 0     | 0     | 0     | 0     | 124.2 | 0     | 0        | 0        | 0        | 0       | 8.1E-03 | 0       |
| 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 124.2 | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 8.1E-03 |

**Coefficients élastiques mécaniques macroscopiques**

On suppose que le polycristal est macroscopiquement isotrope (pas de texture). Ce qui nous permet d'utiliser les relations de l'annexe C, soit :

| Nickel                             | Unités            | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|------------------------------------|-------------------|--------|--------|---------------------------|
| $\lambda = C_{12}^I$               | GPa               | 136.27 | 123.86 | 130.06                    |
| $\mu = C_{44}^I$                   | GPa               | 74.55  | 93.16  | 83.85                     |
| $\lambda + 2\mu = C_{11}^I$        | GPa               | 285.36 | 310.18 | 297.77                    |
| E                                  | GPa               | 197.28 | 239.49 | 218.38                    |
| $\nu$                              |                   | 0.323  | 0.285  | 0.304                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$                | TPa <sup>-1</sup> | -1.638 | -1.192 | -1.415                    |
| $S_{44}^I/2 = (1+\nu)/E$           | TPa <sup>-1</sup> | 6.707  | 5.367  | 6.037                     |
| $S_{11}^I = S_{12}^I + S_{44}^I/2$ | TPa <sup>-1</sup> | 5.069  | 4.176  | 4.622                     |

**Coefficients élastiques radiocristallographiques macroscopiques**

De la même façon, en utilisant les relations de l'annexe C, on a :

| Nickel              | Unités            | Plans (hkl) | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|---------------------|-------------------|-------------|--------|--------|---------------------------|
| E                   | GPa               | 100         | 129.02 | 239.49 | 184.26                    |
|                     |                   | 110         | 227.34 |        | 233.42                    |
|                     |                   | 111         | 304.76 |        | 272.12                    |
|                     |                   | 200         | 129.02 |        | 184.26                    |
|                     |                   | 211         | 227.34 |        | 233.42                    |
|                     |                   | 220         | 227.34 |        | 233.42                    |
|                     |                   | 311         | 177.14 |        | 208.32                    |
|                     |                   | 222         | 304.76 |        | 272.12                    |
| $\nu$               |                   | 100         | 0.384  | 0.285  | 0.335                     |
|                     |                   | 110         | 0.296  |        | 0.291                     |
|                     |                   | 111         | 0.227  |        | 0.256                     |
|                     |                   | 200         | 0.384  |        | 0.335                     |
|                     |                   | 211         | 0.296  |        | 0.291                     |
|                     |                   | 220         | 0.296  |        | 0.291                     |
|                     |                   | 311         | 0.341  |        | 0.313                     |
|                     |                   | 222         | 0.227  |        | 0.256                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 100         | -2.979 |        | -2.085                    |
|                     |                   | 110         | -1.303 |        | -1.247                    |

|                              |                   |     |        |        |        |
|------------------------------|-------------------|-----|--------|--------|--------|
|                              |                   | 111 | -0.744 |        | -0.968 |
|                              |                   | 200 | -2.979 | -1.192 | -2.085 |
|                              |                   | 211 | -1.303 |        | -1.247 |
|                              |                   | 220 | -1.303 |        | -1.247 |
|                              |                   | 311 | -1.926 |        | -1.559 |
|                              |                   | 222 | -0.744 |        | -0.968 |
| $S_{44}^{1/2} = (1 + \nu)/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 100 | 10.730 | 5.367  | 8.048  |
|                              |                   | 110 | 5.702  |        | 5.534  |
|                              |                   | 111 | 4.026  |        | 4.696  |
|                              |                   | 200 | 10.730 |        | 8.048  |
|                              |                   | 211 | 5.702  |        | 5.534  |
|                              |                   | 220 | 5.702  |        | 5.534  |
|                              |                   | 311 | 7.572  |        | 6.469  |
|                              |                   | 222 | 4.026  |        | 4.696  |

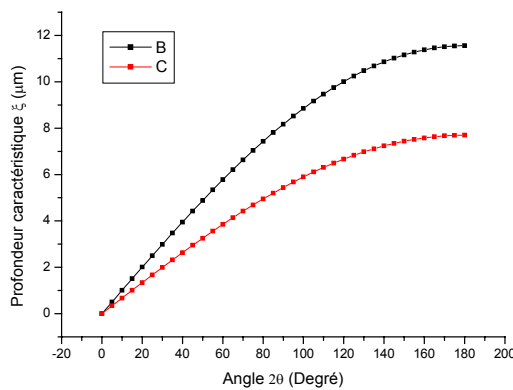
### Courbes d'absorption des rayons X

Les coefficients caractéristiques de l'absorption sont : [ABSX]

|                           | Unités                           | Au Cuivre | Au Cobalt |
|---------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| Masse volumique $\rho$    | g.cm <sup>-3</sup>               | 8,91      | 8,91      |
| Coeff. d'absorption $\mu$ | cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | 48,550    | 72,880    |
| $\mu\rho$                 | cm <sup>-1</sup>                 | 432,581   | 649,361   |

A partir de ces données, on peut tracer l'évolution de la profondeur de pénétration  $\xi$  en fonction des paramètres suivants : angle d'incidence  $\Omega$  et angle de Bragg  $\theta$ . Ces courbes sont données pour différents montages (symétrique et asymétrique) et différentes anticathodes (Cobalt  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,7890 \text{ \AA}$ , Cuivre  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5409 \text{ \AA}$ ). Les relations entre ces différents paramètres sont données dans l'annexe B. Dans le cas symétrique, les 2 variables  $\Omega$  et  $\theta$  se confondent. **Attention**, pour obtenir la profondeur de pénétration réellement irradiée, on doit multiplier  $\xi$  par 2,3.

- Absorption dans Ni en montage symétrique



| angle $2\theta$ (°) | $\xi$ ( $\mu\text{m}$ )<br>Cuivre | $\xi$ ( $\mu\text{m}$ )<br>Cobalt |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0                   | 0.00                              | 0.00                              |
| 20                  | 2.01                              | 1.34                              |
| 40                  | 3.95                              | 2.63                              |
| 60                  | 5.78                              | 3.85                              |
| 80                  | 7.43                              | 4.95                              |
| 90                  | 8.17                              | 5.44                              |
| 100                 | 8.85                              | 5.90                              |
| 120                 | 10.01                             | 6.67                              |
| 140                 | 10.86                             | 7.24                              |
| 160                 | 11.38                             | 7.58                              |
| 180                 | 11.56                             | 7.70                              |



• **Absorption dans Ni en montage asymétrique, anticathode au Cuivre**

| angle $2\theta$ (°) | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| angle $\Omega$ (°)  |       |       |       |       |       |       |
| 0.1                 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.020 |
| 0.5                 | 0.198 | 0.200 | 0.200 | 0.200 | 0.198 | 0.101 |
| 1                   | 0.389 | 0.395 | 0.397 | 0.396 | 0.390 | 0.202 |
| 2                   | 0.751 | 0.775 | 0.780 | 0.776 | 0.757 | 0.403 |
| 5                   | 1.670 | 1.821 | 1.853 | 1.838 | 1.749 | 1.007 |
| 10                  | 2.662 | 3.272 | 3.413 | 3.388 | 3.160 | 2.007 |
| 15                  | 2.992 | 4.380 | 4.719 | 4.719 | 4.380 | 2.992 |
| 20                  | 2.662 | 5.161 | 5.797 | 5.868 | 5.466 | 3.953 |

Profondeur caractéristique  $\xi$  ( $\mu\text{m}$ )

• **Absorption dans Ni en montage asymétrique, anticathode au Cobalt**

| angle $2\theta$ (°) | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| angle $\Omega$ (°)  |       |       |       |       |       |       |
| 0.1                 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.013 |
| 0.5                 | 0.132 | 0.133 | 0.133 | 0.133 | 0.132 | 0.067 |
| 1                   | 0.259 | 0.263 | 0.264 | 0.264 | 0.260 | 0.134 |
| 2                   | 0.500 | 0.516 | 0.519 | 0.517 | 0.504 | 0.269 |
| 5                   | 1.113 | 1.213 | 1.234 | 1.224 | 1.165 | 0.671 |
| 10                  | 1.774 | 2.180 | 2.273 | 2.257 | 2.105 | 1.337 |
| 15                  | 1.993 | 2.918 | 3.143 | 3.143 | 2.918 | 1.993 |
| 20                  | 1.774 | 3.438 | 3.862 | 3.909 | 3.641 | 2.634 |

Profondeur caractéristique  $\xi$  ( $\mu\text{m}$ )

## 5. Oxyde de nickel (NiO)

### Données cristallographiques [HANDBOOK]

Système : Cubique

Sous groupe spatial : Fm  $\bar{3}$  m n°225

Classe : m  $\bar{3}$  m (Hermann – Mauguin) ou Oh (Schoenflies)

Paramètres du réseau : a = b = c = 4,173 Å ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

| Masse molaire<br>(g/mol) | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Densité<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 74,69                    | 72,7                     | 6,7                             |

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \text{ et } 2\theta = 2 \times \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$$

| Plans (hkl) | d <sub>hkl</sub> (Å) | Angle de Bragg<br>2θ (°) au Cobalt | Angle de Bragg<br>2θ (°) au Cuivre |
|-------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 111         | 2.409                | 43.59                              | 37.30                              |
| 200         | 2.087                | 50.77                              | 43.34                              |
| 211         | 1.704                | 63.34                              | 53.78                              |
| 220         | 1.475                | 74.64                              | 62.96                              |
| 311         | 1.258                | 90.62                              | 75.52                              |
| 222         | 1.205                | 95.90                              | 79.52                              |
| 400         | 1.043                | 118.06                             | 95.21                              |
| 331         | 0.957                | 138.25                             | 107.18                             |

### Coefficients thermo – mécaniques

| Références  | [SCH91]                                       | [HUN03]               | [HUN95]   |
|---|---|-----------------------|-----------|
| Rapport de Pilling et<br>Bedworth : RPB<br>NiO / Ni                     | 1,65  | 1,66                  | 1,65      |
| Coefficient de dilatation<br>$\alpha$ ( $\times 10^6$ K <sup>-1</sup> ) | 17,1  | 14,5                  | 14,5      |
| Module d'Young<br>E (GPa)   | 315<br>(couche à 800°C)                       | 191 ~ 220<br>(à 25°C) | 210 ~ 260 |
| Coefficient de Poisson $\nu$<br>(à 850°C)                               | 0,32  | /                     | 0,29      |
|   | Coefficient $\lambda$ (Mpa.s <sup>1/N</sup> ) | Exposant de fluage N  |           |
| Références : [HUN98]  | 2600  | 6,9                   |           |

**Coefficients élastiques microscopiques à 25°C, [ROB90]**

La matrice  $C_{ij}^{II}$  (en GPa) est :

En inversant, on a la matrice  $S_{ij}^{II}$  (en  $Gpa^{-1}$ ) :

|     |     |     |     |     |     |          |          |          |         |         |         |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| 270 | 125 | 125 | 0   | 0   | 0   | 5.2E-03  | -1.7E-03 | -1.7E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 125 | 270 | 125 | 0   | 0   | 0   | -1.7E-03 | 5.2E-03  | -1.7E-03 | 0       | 0       | 0       |
| 125 | 125 | 270 | 0   | 0   | 0   | -1.7E-03 | -1.7E-03 | 5.2E-03  | 0       | 0       | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 105 | 0   | 0   | 0        | 0        | 0        | 9.5E-03 | 0       | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 105 | 0   | 0        | 0        | 0        | 0       | 9.5E-03 | 0       |
| 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 105 | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 9.5E-03 |

**Coefficients élastiques mécaniques macroscopiques**

On suppose que le polycristal est macroscopiquement isotrope (pas de texture). Ce qui nous permet d'utiliser les relations de l'annexe C, soit :

| Oxyde de nickel                    | Unités            | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|------------------------------------|-------------------|--------|--------|---------------------------|
| $\lambda = C_{12}^I$               | GPa               | 113.98 | 112.00 | 112.99                    |
| $\mu = C_{44}^I$                   | GPa               | 89.04  | 92.00  | 90.52                     |
| $\lambda + 2\mu = C_{11}^I$        | GPa               | 292.05 | 296.00 | 294.02                    |
| E                                  | GPa               | 228.06 | 234.51 | 231.28                    |
| $\nu$                              |                   | 0.281  | 0.275  | 0.278                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$                | TPa <sup>-1</sup> | -1.231 | -1.171 | -1.201                    |
| $S_{44}^I/2 = (1 + \nu)/E$         | TPa <sup>-1</sup> | 5.616  | 5.435  | 5.525                     |
| $S_{11}^I = S_{12}^I + S_{44}^I/2$ | TPa <sup>-1</sup> | 4.385  | 4.264  | 4.325                     |

**Coefficients élastiques radiocristallographiques macroscopiques**

De la même façon, en utilisant les relations de l'annexe C, on a :

| Oxyde de nickel     | Unités            | Plans (hkl) | Reuss  | Voigt  | Neerfeld – Hill (moyenne) |
|---------------------|-------------------|-------------|--------|--------|---------------------------|
| E                   | GPa               | 111         | 262.08 | 234.51 | 248.29                    |
|                     |                   | 200         | 190.89 |        | 212.70                    |
|                     |                   | 211         | 239.73 |        | 237.12                    |
|                     |                   | 220         | 239.73 |        | 237.12                    |
|                     |                   | 311         | 218.90 |        | 226.70                    |
|                     |                   | 222         | 262.08 |        | 248.29                    |
|                     |                   | 400         | 190.89 |        | 212.70                    |
|                     |                   | 331         | 245.83 |        | 240.17                    |
| $\nu$               |                   | 111         | 0.248  | 0.275  | 0.261                     |
|                     |                   | 200         | 0.316  |        | 0.295                     |
|                     |                   | 211         | 0.269  |        | 0.272                     |
|                     |                   | 220         | 0.269  |        | 0.272                     |
|                     |                   | 311         | 0.290  |        | 0.282                     |
|                     |                   | 222         | 0.248  |        | 0.261                     |
|                     |                   | 400         | 0.316  |        | 0.295                     |
|                     |                   | 331         | 0.264  |        | 0.269                     |
| $S_{12}^I = -\nu/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 111         | -0.946 |        | -1.058                    |
|                     |                   | 200         | -1.658 |        | -1.414                    |

|                              |                   |     |        |        |        |
|------------------------------|-------------------|-----|--------|--------|--------|
|                              |                   | 211 | -1.124 |        | -1.147 |
|                              |                   | 220 | -1.124 | -1.171 | -1.147 |
|                              |                   | 311 | -1.323 |        | -1.247 |
|                              |                   | 222 | -0.946 |        | -1.058 |
|                              |                   | 400 | -1.658 |        | -1.414 |
|                              |                   | 331 | -1.072 |        | -1.121 |
| $S_{44}^{1/2} = (1 + \nu)/E$ | TPa <sup>-1</sup> | 111 | 4.762  |        | 5.098  |
|                              |                   | 200 | 6.897  |        | 6.166  |
|                              |                   | 211 | 5.296  |        | 5.365  |
|                              |                   | 220 | 5.296  | 5.435  | 5.365  |
|                              |                   | 311 | 5.891  |        | 5.663  |
|                              |                   | 222 | 4.762  |        | 5.098  |
|                              |                   | 400 | 6.897  |        | 6.166  |
|                              |                   | 331 | 5.140  |        | 5.288  |

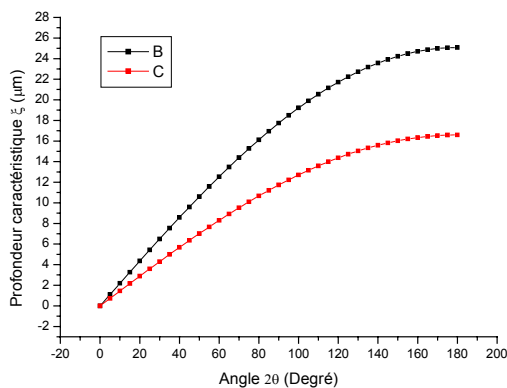
### Courbes d'absorption des rayons X

Les coefficients caractéristiques de l'absorption sont : [ABSX]

| Ni                        | Unités                           | Au Cuivre | Au Cobalt |
|---------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| Masse volumique $\rho$    | g.cm <sup>-3</sup>               | 6,7       | 6,7       |
| Coeff. d'absorption $\mu$ | cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> | 29,750    | 44,975    |
| $\mu\rho$                 | cm <sup>-1</sup>                 | 199,325   | 301,333   |

A partir de ces données, on peut tracer l'évolution de la profondeur de pénétration  $\xi$  en fonction des paramètres suivants : angle d'incidence  $\Omega$  et angle de Bragg  $\theta$ . Ces courbes sont données pour différents montages (symétrique et asymétrique) et différentes anticathodes (Cobalt  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,7890 \text{ \AA}$ , Cuivre  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5409 \text{ \AA}$ ). Les relations entre ces différents paramètres sont données dans l'annexe B. Dans le cas symétrique, les 2 variables  $\Omega$  et  $\theta$  se confondent. **Attention**, pour obtenir la profondeur de pénétration réellement irradiée, on doit multiplier  $\xi$  par 2,3.

- Absorption dans NiO en montage symétrique**



| angle $2\theta$ (°) | $\xi$ (μm)<br>Cuivre | $\xi$ (μm)<br>Cobalt |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0                   | 0.00                 | 0.00                 |
| 20                  | 4.36                 | 2.88                 |
| 40                  | 8.58                 | 5.68                 |
| 60                  | 12.54                | 8.30                 |
| 80                  | 16.12                | 10.67                |
| 90                  | 17.74                | 11.73                |
| 100                 | 19.22                | 12.71                |
| 120                 | 21.72                | 14.37                |
| 140                 | 23.57                | 15.59                |
| 160                 | 24.70                | 16.34                |
| 180                 | 25.08                | 16.59                |

• **Absorption dans NiO en montage asymétrique, anticathode au Cuivre**

| angle $2\theta$ (°) | 30    | 60     | 90     | 120    | 150    | 180   |
|---------------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| angle $\Omega$ (°)  |       |        |        |        |        |       |
| 0.1                 | 0.087 | 0.087  | 0.087  | 0.087  | 0.087  | 0.044 |
| 0.5                 | 0.430 | 0.433  | 0.434  | 0.433  | 0.430  | 0.219 |
| 1                   | 0.845 | 0.858  | 0.861  | 0.858  | 0.847  | 0.438 |
| 2                   | 1.630 | 1.682  | 1.692  | 1.684  | 1.643  | 0.875 |
| 5                   | 3.625 | 3.952  | 4.021  | 3.989  | 3.796  | 2.186 |
| 10                  | 5.778 | 7.102  | 7.406  | 7.353  | 6.859  | 4.356 |
| 15                  | 6.492 | 9.506  | 10.241 | 10.241 | 9.506  | 6.492 |
| 20                  | 5.778 | 11.200 | 12.580 | 12.736 | 11.863 | 8.579 |

Profondeur caractéristique  $\xi$  ( $\mu\text{m}$ )

• **Absorption dans NiO en montage asymétrique, anticathode au Cobalt**

| angle $2\theta$ (°) | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| angle $\Omega$ (°)  |       |       |       |       |       |       |
| 0.1                 | 0.058 | 0.058 | 0.058 | 0.058 | 0.058 | 0.029 |
| 0.5                 | 0.285 | 0.287 | 0.287 | 0.287 | 0.285 | 0.145 |
| 1                   | 0.559 | 0.568 | 0.569 | 0.568 | 0.560 | 0.290 |
| 2                   | 1.078 | 1.112 | 1.119 | 1.114 | 1.087 | 0.579 |
| 5                   | 2.398 | 2.614 | 2.660 | 2.639 | 2.511 | 1.446 |
| 10                  | 3.822 | 4.698 | 4.899 | 4.864 | 4.537 | 2.881 |
| 15                  | 4.295 | 6.288 | 6.774 | 6.774 | 6.288 | 4.295 |
| 20                  | 3.822 | 7.408 | 8.321 | 8.424 | 7.847 | 5.675 |

Profondeur caractéristique  $\xi$  ( $\mu\text{m}$ )

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

### Publications :

- [AMA01] B. AMAMI, M. ADDOU, C. MONTY, *Selfdiffusion and point defects in iron oxides : FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, in *Defect and diffusion forum*, 194-199, 2001, p.1051-1056.
- [ATK83] A. ATKINSON, M.L. O'DWYER, R.I. TAYLOR, *Fe diffusion in magnetite crystals at 500°C and its relevance to oxidation of iron*, in *Journal of material science*, 18, 1983, p. 2371-2379.
- [BAC03-1] A. BACZMANSKI, C. BRAHAM, W. SEILER, *Microstresses in textured polycrystals studied by the multi-reflection diffraction method and self-consistent model*, in *Philosophical magazine*, vol.83, 28, 2003, p.3225-3246.
- [BAC03-2] A. BACZMANSKI, C. BRAHAM, W. SEILER, N. SHIRAKI, *Multi-reflection method and grazing incidence geometry used for stress measurement by x-ray diffraction*, in *Surface and coatings technology*, 2003, 12 p.
- [BAC03-3] A. BACZMANSKI, S.J. SKRZYPEK, K. WIERZBANOWSKI, C. BRAHAM, *Détermination des contraintes d'origine thermique par la diffraction des rayons X sous incidence rasante*, in *La revue de Métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux*, 2003, p.844-849.
- [BLA03] J.R. BLACHERE, E. SCHUMANN, G.H. MEIER, F.S. PETTIT, *Textures of alumina scales on FeCrAl alloys*, in *Scripta materialia*, 49, 2003, p.909-912.
- [BRI02] D.T. BRITTON, M. HÄRTING, *The influence of strain on point defect dynamics*, in *Advanced engineering materials*, 4, n°8, 2002, p.629-635.
- [BUL98] S.J. BULL, *Modelling of residual stress in oxide scales*, in *Oxidation of metals*, 49, n°1/2, 1998, p.1-17.
- [CHI00] S.A. CHIZHIK, A.A. MATVIENKO, A.A SIDELNIKOV, *Stress evolution and drift kinetics in confined metal lines*, in *Microelectronic engineering*, 50, 2000, p.341-347.
- [CLA02] D.R. CLARKE, *Stress generation during high temperature oxidation of metallic alloys*, in *Current opinion in solid state and materials science*, 6, 2002, p.237-244.
- [CLA03] D.R. CLARKE, *The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide*, in *Acta materialia*, 2003, p1-15.
- [COR04] S. CORKOVIC, A.R. PYZALLA, *In-situ stress analyses during high temperature oxidation of mild steel and grey cast iron*, in *Materials and corrosion*, 55, n°5, 2004, p.1-12.

- [COU] C. COURTY, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne.
- [DAG96] S. DAGHIGH, *Evolution des contraintes dans le système Ni<sub>70</sub>Cr<sub>30</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température. Etude in situ par diffraction des rayons X et modélisation.*, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, U.F.R scientifique d'Orsay, 1996, 143 p.
- [ERN95] F. ERNST, *Metal-oxide interfaces*, in *Materials science & engineering R*, 14, n°3, 1995, p.97-156.
- [EST01] Y. ESTRIN, G. GOTTSTEIN, E. RABKIN, L.S. SHVINDLERMAN, *Grain growth in thin metallic films*, in *Acta materialia*, 49, 2001, p.673-681.
- [EVA95] H.E. EVANS, *Stress effects in high temperature oxidation of metals*, in *International materials review*, 40, 1995, n°1, p1-40.
- [FRA03] M. FRANÇOIS, C. FERREIRA, R. GUILLÉN, *Expression de l'incertitude lors de la mesure de contraintes résiduelles par diffraction*, in *Actes du colloque RX 2003*, Strasbourg, 9-11 décembre 2003.
- [FRO02] R.L. FROST, M.L. WEIER, W. MARTENS, J.T. KLOPROGGE, Z. DING, *Dehydration of synthetic and natural vivianite*, in *Thermochimica acta*, 71155, 2002, p.1-10.
- [GAN97] L. GANG, S. WANGEN, C. YANRONG, Z. SHILI, *Quick organic phosphating at room temperature*, in *Metal finishing*, 54, 1997.
- [GAR96] A. GARREAU, P. LATARE, J.P. BEGHE, *Enrobage de particules microniques ferromagnétiques*, in *Colloque sur le traitement des poudres et leurs conséquences*, Paris, 18-20 mars 1996, Société française de métallurgie et de matériaux.
- [GOE94] J.G. GOEDJEN, J.H. STOUT, Q. GUO, D.A. SHORES, *Evaluation of stresses in Ni-NiO and Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during high temperature oxidation by in-situ x-ray diffraction*, in *Material science & engineering A*, 177, 1994, p.115-124.
- [GON98] X.Y. GONG, D.R. CLARKE, *On the measurement of strain in coatings formed on a wrinkled elastic substrate*, in *Oxidation of metals*, 50, n°5/6, 1998, p.355-376.
- [GOS01] L. GOSMAIN, C. VALOT, D. CIOSMAK, O. SICARDY, *Study of stress effects in the oxidation of Zircaloy-4*, in *Solid state ionics*, 141-142, 2001, p.633-640.
- [GRO03] J.-L. GROSSEAU-POUSSARD, B. PANICAUD, F. PEDRAZA, P.-O. RENAULT, J.-F. SILVAIN, *Iron oxidation under the influence of phosphate thin films*, in *Journal of applied physics*, 94, 1, 2003,
- [GRO04] J.-L. GROSSEAU-POUSSARD, B. PANICAUD, F. PEDRAZA, P.-O. RENAULT, J.-F. SILVAIN, *Surface and structural analysis of iron and iron-phosphated thin film oxidised at moderate temperature under controlled atmosphere*, in *Surface and interface analysis*, 2004.

- [HAU03] R. HAUGSRUD, *On the high-temperature oxidation of nickel*, in *Corrosion science*, 45, 2003, p.221.235.
- [HUN02] A.-M. HUNTZ, G. CALVARIN, AMIRI, H.E. EVANS, G. CAILLETAUD, *Comparison of oxidation-growth stresses in NiO film measured by deflection and calculated using creep analysis or finite-element modelling*, in *Oxidation of metals*, 57, N°5/6, 2002, p. 499-521.
- [HUN95] A.-M. HUNTZ, *Stresses in NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales*, in *Materials science & engineering A*, 201, 1995, p.211-228.
- [HUN98] A.-M. HUNTZ, S. DAGHIGH, A. PIANT, J.L. LEBRUN, *Evidence of stress relaxation in thermally grown oxide layers- experiments and modelling*, in *Materials science & engineering A*, 248, 1998, p.44-55.
- [HUN99] A.-M. HUNTZ, *Parabolic laws during high temperature oxidation : relations with the grain size and thickness of the oxide*, in *Journal of materials science letters*, 18, 1999, p.1981-1984.
- [JUT97] R.H. JUTTE, B.J. KOOL, M.A.J. SOMERS, E.J. MITTEMEIJER, *On the oxidation of  $\alpha$ -Fe and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> : I. Oxidation kinetics and microstructural evolution of the oxide and nitride layers*, in *Oxidation of metals*, 48, n°1/2, 1997, p. 87-109.
- [KAM98] J.D. KAMMINGA, T.H DE KEIJSER, R. DELHEZ, E.J. MITTEMEIJER, *A model for stress in thin layers induced by misfitting particles an origin for growth stress*, in *Thin solid films*, 317, 1998, p169-172.
- [KIR78] Y.G. KIR'YANOV, T.A. ZAVINA, V.G. SYRKIN, *Kinetics of the phosphatizing reaction of carbonyl iron powders*, in *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 17 (2), 110-112, 1978.
- [KOO97] B.J. KOOL, M.A.J. SOMERS, R.H. JUTTE, E.J. MITTEMEIJER, *On the oxidation of  $\alpha$ -Fe and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> : II. Oxidation kinetics and microstructural evolution of the oxide and nitride layers*, in *Oxidation of metals*, 48, n°1/2, 1997, p. 111-128.
- [KRI03] R. KRISHNAMURTY, D.J. SROLOVITZ, *Stress distributions in growing oxide films*, in *Acta materialia*, 51, 2003, p.2171-2190.
- [LIU93] C. LIU, A.-M. HUNTZ, J.-L. LEBRUN, *Origin and development of residual stresses in the Ni-NiO system: in-situ studies at high temperature by X-ray diffraction*, in *Materials science & engineering A*, 160, 1993, p.113-126.
- [MAR00] P. MARTINETTO, *Etude cristallographique des préparations cosmétiques de l'Egypte ancienne ; Apports du rayonnement synchrotron à l'analyse quantitative et*



*microstructurale des matériaux archéologiques.*, Thèse de Doctorat, Université J.Fourier-Grenoble 1, 2000, 260 p.

[MAS98] O. MASSON, *Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation.*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 1998

[MES00] K. MESSAOUDI, A.M. HUNTZ, L. DI MENZA, *Residual stress in alumina scales. Experiments, modelling, and stress-relaxation phenomena*, in *Oxidation of metals*, 53, n°1/2, 2000, p.49-75.

[MON97] T. MONTESIN, I. SALLES, G. BERTRAND, M. EL MOUDEN, H. SABAR, M. BERVEILLER, *Micromechanical approach of the high temperature oxidation of zirconium : study of the Zr/ZrO<sub>2</sub> interfacial epitaxy with Bollmann's method*, in *Solid state ionics*, 101-103, 1997, p781-786.

[PIE88] B. PIERAGGI, R.A. RAPP, *Stress generation and vacancy annihilation during scale growth limited by cation-vacancy diffusion*, in *Acta Metall.*, 36, n°5, 1988, p.1281-1289.

[PIL23] N.B. PILLING, R.E. BEDWORTH, in *J. Inst. Met.*, 1, 529, 1923

[PRZ02] W. PRZYBILLA, M. SCHÜTZE, *Role of growth stresses on the structures of oxide scales on nickel at 800 and 900°C*, in *Oxidation of metals*, 58, n°1/2, 2002, p.103145.

[PTA96] B. PTACEK, F. DALLARD, J.J. RAMEAU, *Iron phosphating in a trichloroethylene solution*, in *Surface and coating technology*, 82, 277-283, 1996.

[REB02] S. REBEYRAT, *Influence d'un traitement de phosphatation sur le comportement en oxydation haute température et sur la consolidation par compression uniaxiale et frittage de poudres de fer.*, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2002, 145 p.

[REU29] A. REUSS, *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, in *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49, 1929, p49-58.

[RHI70] F.N. RHINES, J.S. WOLF, *The role of oxide microstructure and growth stresses in the high-temperature scaling of nickel*, in *Mettalurgical transaction*, 1, 1970, p.1701-1710.

[ROB90], J. ROBERTSON, M.I. MANNING, *Limits to adherence of oxides scales*, in *Materials science of technology*, 6, 1990, p.81-91.

[SAL00] I. SALLES-DESVIGNES, T. MONTESIN, C. VALOT, J. FAVERGEON, G. BERTRAND, A. VADON, *Near-coincidence lattice method for the determination of epitaxy strains during oxidation of metals*, in *Acta materialia*, 48, 2000, p-1505-1515.

[SAR72] P. SARRAZIN, J. BESSON, *Compatibilité des approximations de Wagner avec les équations de la cinétique hétérogène en régime de diffusion*, 4, 1972, p. 27-32.

- [SARI] C. SARIOGLU, J.R. BLACHERE, F.S. PETTIT, G.H. MEIER, *Room temperature and in-situ high temperature strain or stress measurements by XRD techniques*, in *Microscopy of oxidation*, 3, p. 41-51.
- [SARI00-1] C. SARIOGLU, E. SCHUMANN, J.R. BLACHERE, F.S. PETTIT, G.H. MEIER, *X-ray determination of stresses in alumina scales on high temperature alloys*, in *Microscopy of oxidation*, 2000, p.109-115.
- [SARI00-2] C. SARIOGLU, M.J. STIGER, J.R. BLACHERE, R. JANAKIRAMAN, E. SCHUMANN, A. ASCHARY, F.S. PETTIT, G.H. MEIER, *The adhesion of alumina films to metallic alloys and coatings*, in *Materials and corrosion*, 51, 2000, p. 358-372.
- [SCA03] S. SCACCIA, M. CAREWSKA, A. DI BARTOLOMEO, P.P. PROSINI, *Thermoanalytical investigation of nanocrystalline iron (II) phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions*, in *Thermochimica acta*, 397, 2003, 135-141.
- [SCH00] E. SCHUMANN, C. SARIOGLU, J.R. BLACHERE, F.S. PETTIT, G.H. MEIER, *High-temperature stress measurements during the oxidation NiAl*, in *Oxidation of metals*, 53, n°3/4, 2000, p.259-272.
- [SKR01] S.J. SKRZYPEK, A. BACZMANSKI, W. RATUZK, E. KUSIOR, *New approach to stress analysis on grazing-incidence x-ray diffraction*, in *Journal of applied crystallography*, 34, 2001, p. 427-435.
- [STO94] F.H. STOTT, A. ATKINSON, *The modelling of growth stresses during high temperature oxidation*, in *Materials at high temperatures*, 12, n°2-3, 1994, p195-207.
- [SUO03] Z. SUO, D.V. KUBAIR, A.G. EVANS, D.R. CLARKE, V.G. TOLPYGO, *Stresses induced in alloys by selective oxidation*, in *Acta materialia*, 51, 2003, p.959-974.
- [TOL98] V.K. TOLPYGO, J.R. DRYDEN, D.R. CLARKE, *Determination of the growth stress and strain in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales during the oxidation of Fe-22Cr-4.8Al-0.3Y alloy*, in *Acta materialia*, 46, n°3, 1998, p.927-937.
- [VAL00] N. VALLINO, L. LAHOUCHE, J.M. ROELANDT, V. LORMAN, S.B. ROCHAL, L. GAILLET, G. MOULIN, *Numerical approach to the study of the stresses (001) NiO / (111) Ni coatings*, in *Computational materials science*, 19, 2000, p.329-338.
- [VAL95] C. VALOT, *Techniques de diffraction RX et dynamique spatio-temporelle de l'oxydation des métaux des groupes 4 et 5 : application au zirconium.*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1995, 184 p.
- [VAN99] M. VAN LEEUWEN, J-D. KAMMINGA, E.J. MITTEMEIJER, *Diffraction stress analysis of thin film : modelling and experimental evaluation of elastic constants and grain interaction*, in *Journal of applied physics*, 86, n°4, 1999, p.1904-1914.

- [VIL02] P. VILLAIN, P. GOUDEAU, P.-O. RENAULT, F. BADAWI, *X-ray diffraction study of thin film elastic properties*, in *Advanced engineering materials*, 4, n°8, 2002, p.554-557.
- [VOI10] W. VOIGT, in *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1910
- [WAG33] C. WAGNER, in *Z. Phys. Chem. Abt.*, B21, 25, 1933.

## **Monographies :**

- [ABSX] Logiciel XrfTable for Windows 1.5c © 1998-2000 par Didier Gosseau
- [BEN62] J. BENARD (dir.), *L'oxydation des métaux : Tome 1, Processus fondamentaux*, Paris : Editions Gauthiers-Villars, 1962, 415 p.
- [CAS81] L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MAEDER, J.M. SPRAUEL, *Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X*, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers : publications scientifiques et techniques, 1981, 206 p.
- [COI01] J. COIRIER, *Mécanique des milieux continus : aide-mémoire*, Paris : Dunod, 2001, 285 p.
- [COR98] A. CORNET, J.P. DEVILLE, *Physique et ingénierie des surfaces*, Les Ulis : EDP Sciences, 1998, 334 p. (Coll. monographie de « matériologie », n°).
- [COU00] G. COUARRAZE, J.L. GROSSIORD, *Initiation à la rhéologie*, Paris : Lavoisier, 2000, 300 p.
- [DUV98] G. DUVAUT, *Mécanique des milieux continus*, Paris : Dunod, 1998, 292 p.
- [FRA95-1] D. FRANÇOIS, A. PINEAU, A. ZAOUI, *Comportement mécanique des matériaux : élasticité et plasticité*, Paris : Hermès, 1995, 508 p.
- [FRA95-2] D. FRANÇOIS, A. PINEAU, A. ZAOUI, *Comportement mécanique des matériaux : viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact*, Paris : Hermès, 1995, 494 p.
- [GUI02] R. GUINEBRETIERE, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Lavoisier, 2002, 286 p.
- [GUI64] A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Paris : Dunod, 1964
- [HANDBOOK] D.R. LIDE (Editor in chief), *CRC Handbook of chemistry and physics*, 75<sup>th</sup> Edition, London, 1994
- [HAU97] V. HAUK, *Structural and residual stress analysis by non destructive methods*, Elsevier, 1997
- [HEN82] J.P. HENRY, *Cours d'élasticité*, Dunod Université, 1982
- [HUN03] A.-M. HUNTZ-AUBRIOT, B. PIERAGGI, *Oxydation des matériaux métalliques*, Paris : Hermes Science, 2003, 449 p.
- [JCPDS] JCPDS / ICDD : base de données cristallographiques.
- [KOF88] P. KOFSTAD, *High temperature corrosion*, Angleterre : Elsevier Applied Science Publishers, 1988, 558 p.

- [KRA01] A.D. KRAWITZ, *Introduction to diffraction in materials science and engineering*, Wiley Interscience Publication, 2001
- [LAN90] L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *Théorie de l'élasticité*, Editions Librairie du globe, 1990, 264 p
- [LEM01] J. LEMAITRE, J.-L. CHABOCHE, *Mécanique des matériaux solides*, Paris : Dunod, 2001, 544 p.
- [LOR73] G. LORIN, *La phosphatation des métaux*, Paris : Editions Eyrolles, 1973.
- [NOY92] I.C. NOYAN, J.B. COHEN, *Residual stress : measurement by diffraction and interpretation*, Springer-Verlag, 1992, 276 p.
- [PHI90] J. PHILIBERT, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les Ulis : Les éditions de physique, 1990, 461p.
- [PRO99] J. PROTAS, *Diffraction des rayonnements : introduction aux concepts et méthodes*, Paris : Dunod, 1999, 328 p.
- [RAP98] M. RAPPAZ, M. BELLET, M. DEVILLE, *Traité des matériaux Volume 10 : Modélisation en science et génie des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998, 568 p.
- [SAA98] E. SAATDJAN, *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*, Polytechnica, 1998
- [SAR00] P. SARRAZIN, A. GALERIE, J. FOULETIER, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*, Les Ulis : EDP Sciences, 2000, 334 p. (Coll. monographie de « matériologie », n°5).
- [SCH91] M. SCHÜTZE, *Protective oxide scales and their breakdown*, Wiley, 1991, 159 p.
- [TAY00] J. TAYLOR, *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques*, Paris : Dunod, 2000, 315 p.
- [TIM61] S. TIMOSHENKO, J.N. GOODIER, *Théorie de l'élasticité*, Librairie Polytechnique, 1961
- [VID94] C. VIDAL, G. DEWEL, P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Paris : Hermann éditeurs des sciences et des arts, 1994, 372 p. (coll. enseignement des sciences).