



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des interactions entre contraintes résiduelles et dissolution d'oxygène dans un solide déformable réactif

Laura Raceanu

► **To cite this version:**

Laura Raceanu. Contribution à l'étude des interactions entre contraintes résiduelles et dissolution d'oxygène dans un solide déformable réactif. Autre. Université de Bourgogne, 2011. Français. NNT : 2011DIJOS104 . tel-00905671

**HAL Id: tel-00905671**

**<https://theses.hal.science/tel-00905671v1>**

Submitted on 18 Nov 2013

**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 Bourgogne  
Institut Carnot de Bourgogne  
Ecole doctorale Carnot



THESE DE DOCTORAT

Mention Sciences

Spécialité Chimie – Physique

**Contribution à l'étude des interactions entre  
contraintes résiduelles et dissolution d'oxygène  
dans un solide déformable réactif**

Laura RACEANU

**Soutenue le 14 décembre 2011 devant la commission d'examen :**

Pr. M. FRANCOIS, Université de Technologie de Troyes	Rapporteur
Pr. G. MOULIN, Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
Pr. G. BERTRAND, Université de Bourgogne, Dijon	Examineur
Dr. V. PERES, ENSM Sainte-Etienne	Examineur
Dr. L. DEGRANGES, CEA Cadarache	Examineur
Pr. T. MONTESIN, Université de Bourgogne, Dijon	Directeur de thèse
Dr. V. OPTASANU, Université de Bourgogne, Dijon	Co-encadrant



*« În orice om, o lume își face  
încercarea.»*  
M. Eminescu

# Avant-propos

Au terme de ce parcours, ma très sincère gratitude va à M. Tony MONTESIN non seulement pour la confiance qu'il m'a accordée en m'initiant à la recherche, mais aussi pour l'orientation qu'il m'a donnée tout au long de ces trois années.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. Virgil OPTASANU, co-encadrant de ma thèse, pour avoir dirigé et guidé la thèse et qui m'a donné les éléments de compréhensions nécessaires à la bonne conduite de ce travail.

Je remercie aussi M. Gilles BERTRAND, directeur du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne pour m'avoir accordé l'opportunité de réaliser ces travaux au sein du laboratoire et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. J'apporte également mes remerciements aux autres membres de mon jury de thèse qui m'ont fait l'honneur d'examiner et de juger mes travaux. J'ai une pensée toute particulière pour M. Manuel FRANCOIS, professeur à l'Université de Technologie de Troyes qui m'a permis de mener à bien mes travaux expérimentaux en m'accueillant dans son laboratoire et en mettant à ma disposition tout son savoir faire et son équipement.

J'ai beaucoup apprécié l'aide technique apportée par M. Vincent VIGNAL tout au long de la partie expérimentale de mon travail de recherche et je le remercie très sincèrement pour cela. Dans le même contexte, je tiens à remercier les techniciens et les ingénieurs d'études de L'ICB, en particulier Mme Nathalie ROUDERGUES et M. Olivier HEINTZ, pour leur disponibilité et leur soin accordé à la réalisation de mes expériences.

J'exprime ma sincère amitié à Mlle Ioana POPA, non seulement pour sa grande disponibilité et ses conseils scientifiques, mais aussi pour des conversations plus personnelles, pour sa gentillesse et ses grandes qualités humaines.

J'exprime également ma gratitude à tous les enseignants, étudiants et doctorants que j'ai côtoyé durant ces années et qui, par leur conseil et leur sympathie, ont su rendre agréable le travail au sein de ce laboratoire : Maria-Rosa, Omar, Issam, Claire, Sandy, Aurélien, Marion, Farid, Harold, Jean-Baptiste, Virginie, Caroline, et bien d'autres...

Malgré la distance qui nous sépare, je souhaite exprimer mon éternelle reconnaissance à mes parents pour leur soutien pendant toutes mes études et pour le fait qu'ils n'ont jamais cessé de croire en moi. Un grand merci à tous ceux qui sont venus assister à ma soutenance et qui m'ont organisé un merveilleux pot de thèse.

Enfin je dédie ce travail à mon compagnon, Jérôme GRAVIER, qui a su me supporter pendant ces années d'études malgré mes "sautes d'humeurs" périodiques. Je le remercie également de m'avoir fait profiter de ses compétences et ses conseils efficaces et d'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à l'aboutissement de mon travail de thèse. C'est aussi grâce à lui que j'ai pu améliorer mon français et pour cela je tiens à le remercier profondément. Sans lui et son amour, rien n'aurait été possible.

Pour finir, que tous ceux qui n'ont pas été mentionnés et qui ont contribué à la réalisation de ce travail reçoivent les remerciements qu'ils méritent.

# Résumé

Cette thèse a pour objet la mise en évidence des interactions entre un champ de contraintes mécaniques et un champ de composition dans un processus de diffusion de matière au sein d'un solide déformable réactif. Notre travail a évolué chronologiquement de l'étude paramétrique numérique, vers la mise en œuvre expérimentale d'une démarche destinée à révéler le rôle moteur des contraintes dans la diffusion de matière.

Différentes sources de contraintes mécaniques ont tout d'abord été analysées numériquement à travers leurs impacts sur le processus de diffusion d'oxygène dans un métal (Zr) ou une céramique ( $\text{UO}_2$ ) soumis à un environnement oxydant. Cette approche a permis entre autres :

- de dégager un procédé de traitement de surface (grenaillage) susceptible d'engendrer un champ de contraintes résiduelles particulier comme préalable à la mise en œuvre d'une étude expérimentale destinée à valider les conclusions numériques ;
- de mettre en évidence le caractère stabilisateur de la contrainte sur la morphologie ondulée d'une interface oxyde/métal (cas du Zr).

Dans l'approche expérimentale, différents outils ont été exploités pour caractériser le matériau (SDL, MEB, ATG, MTI, microdureté). Ils ont permis la mise en évidence d'une influence forte de la durée de grenaillage sur le ralentissement de l'oxydation. L'analyse comparative des résultats expérimentaux et de simulations est révélatrice d'interactions fortes entre les champs de contraintes et de composition induits par les différents traitements (grenaillage et/ou pré-oxydation).

Le travail réalisé ouvre de nombreuses perspectives dans la compréhension des couplages multi-physiques en vue d'une optimisation de procédés de traitement mécano-chimiques, qu'ils soient destinés à favoriser la diffusion (nitruration, cémentation) ou à la ralentir (corrosion).

## Mots Clés

Couplage diffusion – contraintes, simulations numériques, diffusion de matière, oxydation, morphologie d'interface, contraintes résiduelles, traitements de surface, grenaillage, Zirconium

## Abstract

The aim of this PhD work is to highlight the interactions between the mechanical stress and the chemical composition within diffusion of matter process for a reactive solid. The chronological evolution of our work goes from a parametric numerical study to an experimental study and reveals the role of mechanical stresses on the oxygen diffusion process.

Different origins of mechanical stress were first numerically analysed from the point of view of their impacts on the process of oxygen diffusion into a metal (Zr) or a ceramic ( $\text{UO}_2$ ) subjected to an oxidizing environment. This approach allowed us:

- to identify a surface treatment (shot-peening) able to generate a residual specific stress field, as a starting point for an experimental study implementation in order to validate the numerical study conclusions;
- to highlight the ability of the stress field on the stabilisation of the morphology of an undulated metal/oxide interface (case of Zr).

In the experimental approach, different technics were used to characterize the material (GDOS, SEM, TGA, hole-drilling method, micro-hardness tests). They permitted the detection of a strong influence of shot-peening on the oxidation rate. The comparison of experimental and numerical simulation results reveals strong interactions between stress and compositions fields induced by the different treatments (shot-peening and/or pre-oxidation).

This study opens up many opportunities in the understanding of multi-physics coupling effects being very useful for the optimization of mechanical and chemical surface-treatments, able furthermore to favour the diffusion (nitriding, cementation) or to slow it down (corrosion).

# Table des matières

<b>Chapitre 1</b>	<b>: Bibliographie.....</b>	<b>5</b>
1	Un peu d'histoire de la diffusion à l'état solide.....	6
1.1	Quelques bases élémentaires .....	6
1.2	Effet de la température sur la diffusion.....	10
1.3	Défauts dans le matériau.....	11
2	Diffusion et contraintes.....	13
2.1	Prise en compte des contraintes mécaniques dans l'équation de la diffusion .....	13
2.2	Quand la diffusion opère, quel rôle attribuer aux contraintes ?.....	17
3	Conclusion .....	25
<b>Chapitre 2</b>	<b>: Matériau et outils d'analyse.....</b>	<b>27</b>
1	Le zirconium .....	28
1.1	Etat métallurgique et propriétés de base .....	28
1.2	Système Zr-O.....	29
1.3	Matériau utilisé dans la partie expérimentale : le zirconium pur .....	38
2	Techniques expérimentales.....	40
2.1	Caractérisations de l'état mécanique au voisinage d'une surface .....	40
2.2	Etude de la réactivité du matériau.....	48
2.3	Moyens d'observation de la microstructure.....	52
3	Outils numériques .....	54
3.1	Introduction à l'expérimentation numérique.....	54
3.2	Mise en œuvre numérique de la méthode des éléments finis (MEF) .....	55
3.3	Algorithme de résolution de Cast3M.....	57
3.4	Prise en compte du couplage diffusion/contraintes sous Cast3M .....	59
<b>Chapitre 3</b>	<b>: Contraintes mécaniques en tant qu'acteur de la diffusion : approche numérique.....</b>	<b>62</b>
1	Dissolution d'oxygène dans un solide .....	63
1.1	Diffusion et déformation libre de contraintes .....	63
1.2	Système avec champ de contraintes appliquées.....	70
2	Oxydation.....	82
2.1	Prise en compte d'une interface oxyde/métal statique .....	82
2.2	Prise en compte d'une interface oxyde/métal mobile .....	89
3	Conclusions.....	99

<b>Chapitre 4</b>	<b>: Approche expérimentale de la diffusion de l'oxygène dans le Zirconium : influence des contraintes résiduelles .....</b>	<b>101</b>
1	Génération de contraintes par grenailage .....	102
1.1	Principe du grenailage .....	102
1.2	Effets du grenailage .....	104
2	Protocole expérimental .....	109
2.1	Plan d'expériences .....	109
2.2	Méthode expérimentale de génération des contraintes résiduelles par grenailage.....	111
2.3	Traitements thermochimique .....	112
3	Comportement du matériau .....	118
3.1	Microstructure des surfaces après traitements .....	118
3.2	Conséquences des sollicitations mécaniques et thermochimiques sur les propriétés mécaniques.....	123
3.3	Analyse de l'influence de la composition chimique sur le comportement du matériau.....	140
3.4	De retour à la modélisation.....	145
4	Synthèse comparative et discussion.....	149
	<b>Conclusions générales.....</b>	<b>153</b>





# Introduction générale

Exposer un composant métallique à un environnement particulier (température, atmosphère et pression) peut s'avérer très négatif lorsque s'amorce un processus de dégradation chimique (ex. : corrosion) ou très positif s'il s'agit de renforcer ses propriétés (ex. : durcissement superficiel). Dans les deux cas, les processus activés sont gouvernés par des mécanismes relevant de différents domaines interdisciplinaires (mécanique, chimie, électrochimie, métallurgie), dont les interactions agissent localement sur les propriétés du matériau. Compte tenu de la complexité des phénomènes mis en jeu, la compréhension des facteurs "déclenchants" et le développement d'outils prédictifs d'aide à la conception sont des enjeux décisifs pour les industriels qui s'inscrivent dans une démarche visant à augmenter la durée de vie d'un produit, améliorer ses caractéristiques et optimiser sa rentabilité. La plupart des secteurs industriels sont concernés : aéronautique, industrie chimique et pétrochimique, transports, bâtiments et travaux publics, industrie nucléaire, etc...

Parmi les mécanismes associés à un processus de dégradation (oxydation, hydruration, fragilisation par l'hydrogène, etc...) ou de traitement superficiel (nitruration, carburation, etc...) d'un matériau, la diffusion de matière, les déformations mécaniques et leurs interactions occupent une place privilégiée.

Selon les conditions thermodynamiques auxquelles un produit est soumis, la diffusion d'espèces (particules provenant du gaz environnant ou du solide lui-même) dans le solide opère en volume (par insertion dans la maille du réseau cristallin) ou par les défauts du matériau (joints de grains, lacunes). L'accumulation de matière en un point précis du solide modifie les propriétés du matériau, le déforme localement et, si les conditions sont suffisantes, rend possible une réaction chimique qui peut conduire à une transformation de matière. De la même façon et selon leur origine, interne (présence d'une interface ou d'une interphase, réaction chimique, hétérogénéités de composition, plasticité, etc...) ou externe (solllicitation thermomécanique), les déformations mécaniques peuvent avoir des conséquences sur le transport de matière.

Si des outils théoriques existent aujourd'hui pour décrire ces interactions, il est encore bien difficile d'identifier la contribution exacte des déformations mécaniques ou de la diffusion de matière à la migration d'une espèce dans un solide :

- la contrainte mécanique est-elle réellement motrice dans le transport de matière ou n'est elle que la conséquence de la migration d'une espèce ?
- peut-on modifier suffisamment un processus de transport de matière en agissant sur le solide par un moyen mécanique ?

Autant de questions auxquelles cette thèse s'attache à répondre en mettant en œuvre à la fois des moyens de simulation numérique et des expérimentations spécifiques.

Compte tenu de la complexité des phénomènes mis en jeu, la démarche retenue pour tenter de répondre à ces questions s'appuie sur un ensemble de simulations numériques appliquées à un système simple dans lequel une seule espèce (l'oxygène) diffuse au sein d'un métal pur (le Zirconium) dont les caractéristiques thermomécaniques et physicochimiques sont bien identifiées. La diffusion est activée en volume par oxydation à haute température. Les contraintes mécaniques, considérées dans nos simulations comme le principal facteur influant sur le processus de diffusion, sont prise en compte. Les résultats numériques nous permettent ensuite d'établir un protocole expérimental dont les analyses sont susceptibles à la fois :

- de conforter la modélisation,
- d'identifier clairement les mécanismes activés dans un couplage diffusion/contraintes.

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres. Les chapitres 1 et 2 introduisent la problématique de ce phénomène de couplage diffusion/contraintes et présentent les outils dont nous disposons pour l'aborder, tandis que les chapitres 3 et 4 présentent les résultats obtenus à l'aide des simulations numériques et ceux relatifs aux expériences mises en oeuvre pour conforter nos hypothèses.

Le chapitre 1 est consacré à une synthèse bibliographique présentant les développements théoriques et expérimentaux des processus de diffusion et de diffusion sous contraintes. La première partie de ce chapitre reprend l'évolution historique des équations gouvernant le processus de diffusion. La deuxième partie vise à illustrer l'origine possible des contraintes

mécanique lors des processus de diffusion et leur prise en compte dans la formulation analytique de ce processus en s'appuyant sur les travaux à la fois numériques et expérimentaux réalisés à ce jour dans ce domaine. Un regard particulier sera porté tout au long de ce chapitre sur les interprétations faites par les auteurs en ce qui concerne les mécanismes actionnés par l'interaction entre diffusion et contraintes mécaniques. C'est en appui de ces remarques que nous formulerons ensuite plus précisément notre démarche.

Dans le deuxième chapitre sont exposés tous les outils employés au cours de la réalisation de cette étude, qu'il s'agisse de l'approche numérique (développée dans le chapitre 3) ou expérimentale (développée dans le chapitre 4). Les propriétés du zirconium (matériau étudié dans la suite) sont rappelées en préambule. Puis, les techniques de caractérisation employées pour étudier l'impact de l'interaction chimique/mécanique sur les propriétés physico-chimiques du matériau sont analysées au regard de leurs potentialités (champ d'investigation possible et limites). La dernière partie détaille les outils numériques utilisés au cours du chapitre 3.

La mise en œuvre de l'approche numérique plaçant les contraintes mécaniques au cœur du processus de diffusion est présentée dans le chapitre 3. Plusieurs simulations prédictives sont présentées, en tenant compte de l'origine possible de ces contraintes (internes ou externes). Les moyens et ressources disponibles lors de la mise en œuvre expérimentale, l'accessibilité des données physico-chimiques et mécaniques indispensables au modèle ainsi que l'intérêt industriel (gainés à combustible pour le nucléaire civil) que ce matériau suscite, nous ont conduit à étudier le système  $Zr/ZrO_2$ . Les résultats numériques obtenus dans ce chapitre constituent le point de départ de l'approche expérimentale concrétisée dans le chapitre 4.

Le dernier chapitre se propose de mettre en évidence, par des moyens expérimentaux, les interactions entre contraintes mécaniques et diffusion de matière, en liaison avec les résultats des simulations du chapitre 3. Pour cela, un traitement de surface mécanique (le grenailage) a été retenu, qui fournit la composante mécanique par un moyen externe, un traitement thermo-chimique d'oxydation apportant, quant à lui, la composante chimique. Après une présentation rapide de la technique de grenailage dans la première partie de ce chapitre, la préparation des échantillons et les conditions expérimentales retenues sont déclinées. Enfin, le comportement du matériau lors de la conduite des expériences est analysé, discuté et comparé

avec les constatations qui se dégagent d'une dernière simulation numérique qui reprend certaines des données mesurées.

# Chapitre 1 : Bibliographie

L'objectif de ce premier chapitre est de faire un bilan bibliographique des travaux qui mettent en lumière les phénomènes activés par un processus de diffusion de matière couplé à un champ de contraintes mécaniques.

Quelles relations peut-on établir entre contraintes et diffusion ? Dans quelles conditions ces phénomènes couplés sont ils observables ? Quelles sont les expériences mises en œuvre à ce jour pour les mettre en évidence ? Comment les auteurs interprètent ces phénomènes ?

Selon les réponses à ces différentes questions, nous proposerons ensuite une démarche d'investigation dont l'objectif est de positionner les contraintes mécaniques comme l'élément moteur de la diffusion de matière.

# 1 Un peu d'histoire de la diffusion à l'état solide

## 1.1 Quelques bases élémentaires

### 1.1.1 Fick, le précurseur

Bien que la théorie de la diffusion se soit développée dans le courant du 19<sup>ème</sup> siècle, les forgerons et les artisans de l'antiquité ont déjà utilisé les phénomènes de diffusion pour fabriquer des objets endurcis tels que des épées en fer ou des marchandises en bronze doré. La diffusion est une discipline scientifique basée sur plusieurs fondements [1-6]. Un des plus importants est présenté dans "*La théorie du continuum de la diffusion*" du physiologiste allemand A. Fick [7] qui fut inspiré par les expériences menées par l'écosais T. Graham [1] sur la diffusion des gaz et de sel dans l'eau. Au cours des années 1828 à 1833, Graham a établi des relations quantitatives de diffusion dans les gaz. Ainsi, selon lui, lorsque deux gaz de nature différente sont mis en contact, ils ne s'arrangent pas selon leur densité du plus lourd au plus léger en allant du bas vers le haut du récipient. En réalité, les deux gaz diffusent afin d'atteindre un état d'équilibre spécifique à un mélange homogène. Cette théorie de Graham sur la diffusion a permis à Maxwell et Clausius de développer après le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle la théorie de la cinétique des gaz. Effectivement elle peut être attribuée à une répartition d'énergies cinétiques entre les molécules  $A$  et  $B$  de masses moléculaires  $M_A$  et  $M_B$  différentes :

$$M_A v_A^2 / 2 = M_B v_B^2 / 2 = 3k_B T / 2 \quad (1.1)$$

où  $v_A$  et  $v_B$  sont les vitesses moyennes d'atomes,  $M_A$  et  $M_B$  sont les masses molaires des molécules  $A$  et  $B$ ,  $k_B$  représente la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue. Ainsi la diffusion est reliée au mouvement des atomes et des molécules.

Peu après, Graham a étendu ses études à la diffusion de sels dans les liquides et à l'absorption d'hydrogène par les métaux [5]. Il a ainsi remarqué que la diffusion dans les liquides était au moins plusieurs milliers de fois plus lente que dans les gaz.

La notion de coefficient de diffusion a été introduite par Fick grâce à une approche phénoménologique décrite dans sa "*Théorie du continuum de la diffusion*" [7]. Afin de décrire les phénomènes de diffusion de matière, Fick s'est attaché à développer un cadre mathématique utilisant l'analogie entre la loi de Fourier de conduction thermique (ou la loi

d'Ohm de conduction électrique) et la diffusion [8]. Pour cela, il s'appuie sur les travaux de Graham concernant la diffusion de sel dans les liquides.

Dans l'une de ses expériences, Fick, utilise un tube cylindrique de longueur  $L$ , qu'il remplit successivement de sel solide (pour  $x < 0$ ) et d'une solution de sel dissout dans de l'eau (pour  $0 < x < L$ ) alors que l'extrémité à  $x = L$  est ouverte et exposée à un courant d'eau comme présenté dans la Figure 1.1.

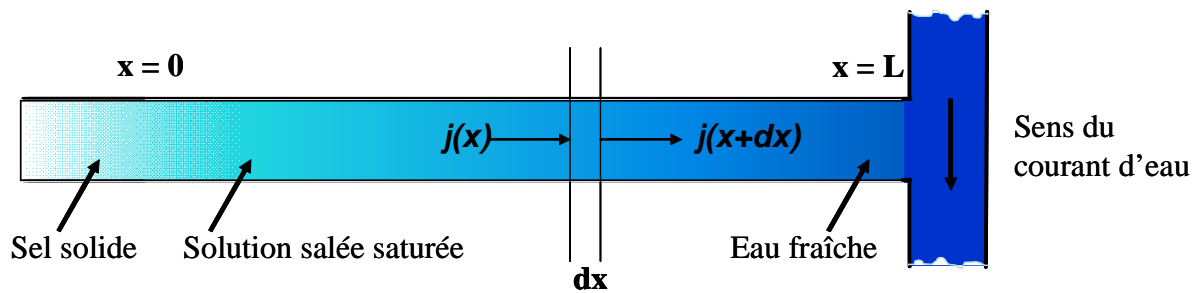


Figure 1.1 L'expérience de Fick dans un cylindre avec de l'eau salée [9].

À  $x = 0$  le sel solide se dissout en réapprovisionnant continuellement le tube en sel tout en maintenant la concentration de la solution salée constante. Le courant d'eau fraîche balaye le sel émergent du tube, en gardant la concentration salée nulle à  $x = L$ . Le système est à température et pression constante. Ainsi le flux du sel  $j(x)$  qui passe dans un volume infinitésimal symbolisé par  $dx$  ayant des concentrations en sel différentes d'un côté et de l'autre, est directement proportionnel à la variation de la concentration le long du tube selon l'axe  $x$  par unité de temps.

Ceci se traduit par la "première loi de Fick" reliant le flux de matière  $j$  de manière proportionnelle au gradient de la concentration  $C$  selon la direction  $x$  :

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

où  $D$  représente le coefficient de diffusion ou la diffusivité. En faisant l'analogie entre la conduction thermique de Fourier et les phénomènes de diffusion [8], Fick a révélé la deuxième loi fondamentale de la diffusion (couramment nommée aussi : "deuxième loi de Fick") :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.3)$$



Les contributions importantes de Fick dans le domaine de la diffusion ont permis d'introduire les équations fondamentales et la notion de coefficient de diffusion.

### 1.1.2 Application des lois de Fick : la diffusion dans les métaux

Les premières résolutions mathématiques des équations de Fick ont été proposées par les scientifiques du 19<sup>ème</sup> siècle J. Stefan et F. Neumann [1]. Ils sont parmi les premiers à employer les conditions aux limites pour résoudre les équations de diffusion. Une expérience a porté sur la diffusion de sel dans une plaque composée de deux demi-plaques d'épaisseur égale  $h$ . La concentration initiale  $C_0$  de l'espèce diffusante se trouve à la jonction de deux demi-espaces. Si les deux demi-plaques ont la même diffusivité, le champ de diffusion peut s'écrire de la manière suivante :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1.4)$$

où  $\operatorname{erf}$  représente la fonction d'erreur, également, appelée la fonction d'erreur de Gauss, définie par :

$$\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (1.5)$$

Le champ de concentration normalisé,  $C(x/h, t)/C_0$  qui résulte de l'équation (1.4) est présenté dans la Figure 1.2 pour différentes valeurs de  $\sqrt{Dt} / h$ .

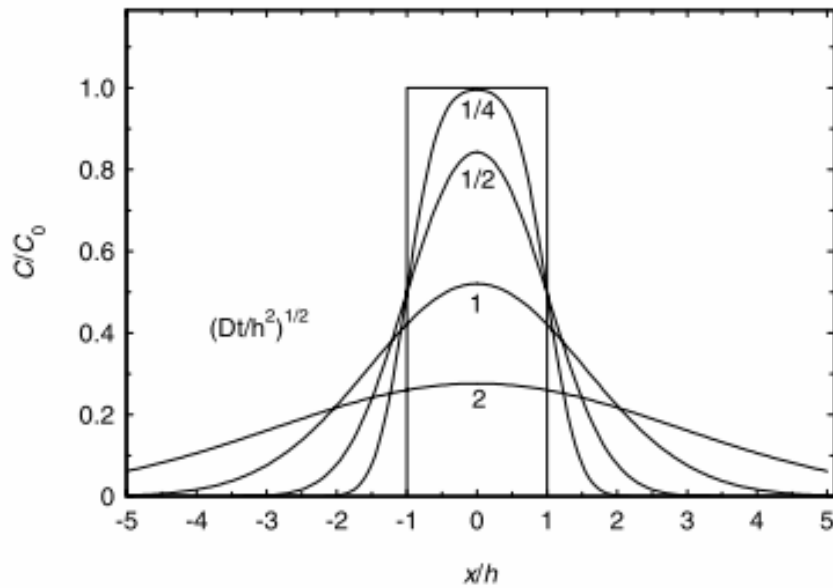


Figure 1.2 Diffusion dans une plaque d'épaisseur  $2h$  pour différentes valeurs de  $\sqrt{Dt}/h$  [10].

Une autre résolution de la deuxième loi de Fick a été possible pour le cas d'un film mince dans un état instable placé entre 2 solides infinis (solution de Gauss). Si ce système est supposé à une seule dimension d'espace (voir Figure 1.3), une solution analytique existe en admettant la condition initiale suivante (pour  $t = 0$ ) :

$$C(x,0) = M \cdot \delta(x) \quad (1.6)$$

avec  $M$  le nombre de particules diffusantes par unité d'espace,  $\delta(x)$  la fonction de Dirac (voir Figure 1.3). L'espèce diffusante est disposée à la position  $x = 0$  et diffuse pour  $t > 0$ . Si les particules transportées pénètrent à droite et à gauche par rapport au plan  $x = 0$ , elles occupent les deux moitiés de l'espace  $0 < x < \infty$  et  $-\infty < x < 0$  qui ont une diffusivité constante et égale.

Dans ce cas, la solution est :

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (1.7)$$

avec  $2\sqrt{Dt}$  la longueur de diffusion caractéristique.

R. Boyle a rapporté la première preuve expérimentale de la diffusion à l'état solide dans une étude appelée "La Porosité des Corps" [11]. Il a observé la pénétration du zinc dans une petite pièce de cuivre. Le côté de la pièce exposé au zinc a pris une couleur dorée, tandis que

l'autre côté a gardé sa couleur originale. Il a également observé une pénétration de la matière "dorée" sous la surface de la pièce.

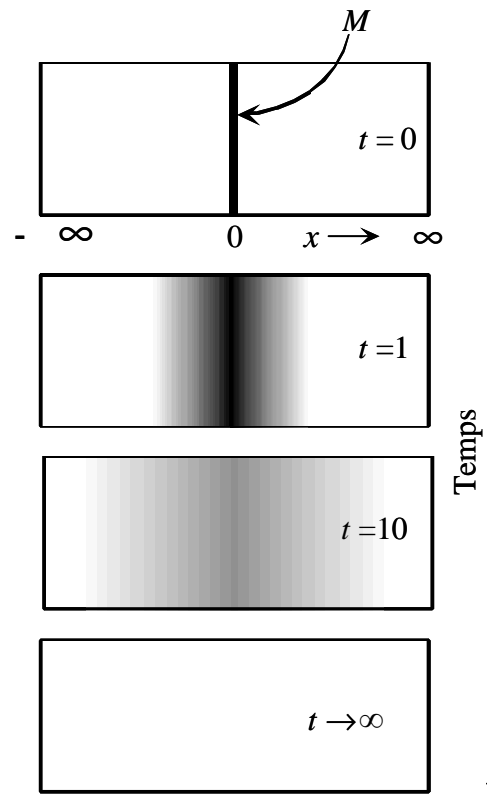


Figure 1.3 Source de diffusion plane dans un milieu infini.

Les équations précédentes permettent de décrire le phénomène de diffusion à travers des solides, comme par exemple la diffusion d'atomes de carbone dans la maille cristalline du fer afin de durcir la surface d'aciers (cémentation). Ceci est le travail de W.C. Roberts-Austen [12]. Dans ses expériences sur la diffusion d'or ou de platine dans du plomb en fusion, les coefficients de diffusion ont été déterminés à l'aide de la solution analytique de la deuxième loi de Fick proposée par Stefan. En réalité, pour les métaux étudiés, l'observation importante de Roberts-Austen est la variation du coefficient de diffusion avec la température, autrement dit sa dépendance à la température.

## 1.2 Effet de la température sur la diffusion

La relation entre la température et la diffusion, est décrite par la loi d'Arrhenius, d'après le nom du scientifique suédois S. Arrhenius [13]. Ses expériences ont porté sur la vitesse de

réaction au cours de l'immersion de sucre de canne en milieu acide. Elles lui ont permis de mettre en évidence la relation exprimant le logarithme naturel du coefficient de diffusion comme une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue :

$$D = D^0 \exp\left(\frac{-Q_A}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

où  $Q_A$  est appelé énergie d'activation ou "chaleur de diffusion" (énergie critique par mole) mise en jeu dans l'échange interatomique,  $D^0$  le facteur pré-exponentiel (facteur de fréquence), et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Le gradient de température dans un matériau peut également être considéré comme une force conductrice d'atomes ce qui ajoute alors une contribution supplémentaire à la loi de Fick : l'effet Soret. Ce phénomène caractéristique de la thermodiffusion est présent dès qu'un mélange est soumis à un gradient de température [14]. Si le gradient de la concentration et le gradient de la température coexistent, la première loi de Fick devient alors :

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}C - C.D_T\vec{\nabla}T \quad (1.9)$$

Le terme introduit ultérieurement  $\vec{j}_{th} = -C.D_T\vec{\nabla}T$  désigne le terme de thermodiffusion et tend à diriger les particules diffusantes dans la zone "froide" si le coefficient de thermodiffusion est positif ( $D_T > 0$ ), ou vers la zone "chaude" s'il est négatif ( $D_T < 0$ ).

Pour un état de flux nul  $\vec{j} = \vec{0}$  (régime stationnaire), on obtient :

$$\vec{\nabla}C = -C.S_T\vec{\nabla}T \quad (1.10)$$

Cette équation décrit le gradient de concentration déterminé par le thermotransport. Le terme  $S_T$ , est le coefficient de Soret, définie par :

$$S_T = \frac{D_T}{D} \quad (1.11)$$

où  $D$  représente le coefficient de diffusion "classique".

### 1.3 Défauts dans le matériau

Une étape très importante dans l'étude de la diffusion est l'introduction, par le scientifique russe J.I. Frenkel, du concept de défauts atomiques dans le champ de la physique du solide. En s'appuyant sur la notion de "désordre", il a suggéré que l'agitation thermique détermine

des transitions d'atomes à l'intérieur de la maille, depuis leur place vers une position interstitielle, en libérant des places. Ce type de désordre, appelé "le désordre de Frenkel", suppose la présence de lacunes dans la maille et d'atomes aux sites interstitiels du cristal.

Quelques années plus tard Wagner et Schottky ont généralisé le concept de désordre en traitant l'alliage binaire et en introduisant la notion de défauts ponctuels (lacunes, défauts interstitiels et atomes en substitution).

Un autre élément fondamental de la diffusion à l'état solide vient du métallurgiste américain E. Kirkendall pour qui les défauts ponctuels jouent un rôle important dans le comportement de matériaux cristallins.

Plus tard Bardeen et Hareng ont fait remarquer la corrélation entre la diffusion et les défauts dans les solides par l'intermédiaire d'expériences avec des atomes traceurs en introduisant ainsi la notion de facteur de corrélation.

Pour un réseau cubique, le coefficient d'auto-diffusion du traceur peut être écrit comme :

$$D_a = a^2 g v_0 f \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right) \quad (1.12)$$

où  $G$  est l'énergie libre de Gibbs (ou l'enthalpie libre) requise pour un saut de diffusion,  $a$  est le paramètre de maille,  $g$  un facteur de géométrie,  $v_0$  est la fréquence de tentatives de déplacement de l'atome sur les places disponibles et  $f$  est un facteur de corrélation qui dépend de la diffusivité des atomes traceurs. Cette capacité de l'atome à diffuser est rattachée au volume d'activation  $\Delta V$ , défini comme étant la variation de volume du cristal qui accompagne un saut de diffusion à la pression  $p$ , ce qui se traduit par la relation suivante :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T \quad (1.13)$$

La pression exercée au voisinage d'un atome apparaissait alors explicitement dans la formulation du coefficient de diffusion, permettant ainsi de considérer l'action d'une déformation locale du solide sur la migration d'une espèce.

## 2 Diffusion et contraintes

### 2.1 Prise en compte des contraintes mécaniques dans l'équation de la diffusion

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, les progrès des techniques d'analyse ont permis de mettre en évidence les contraintes au sein d'un matériau ce qui a encouragé de nombreux développements théoriques décrivant le processus de diffusion en présence de contraintes mécaniques.

Ainsi, W.S. Gorsky a été le premier à avoir pris en compte l'interaction de la diffusion avec les contraintes mécaniques grâce à ses travaux portant sur la relaxation anélastique activée thermiquement [29]. Ses premières expériences sur des plaques métalliques ont permis de remarquer l'apparition d'une courbure de l'échantillon lors de la diffusion de l'hydrogène. Gorsky a démontré que cette courbure est liée à des migrations complexes d'atomes d'hydrogène en dissolution et au déplacement de défauts microstructuraux.

Au cours des années 1946-1949, A.H. Cottrell et B.A. Bilby [30], ont réalisé des expériences sur la diffusion de carbone et d'azote dans des aciers. En effet, Cottrell et Bilby ont ainsi remarqué qu'un acier écroui va pouvoir restaurer son élasticité d'origine après quelques jours à température ambiante. Ce phénomène est attribué alors à des mécanismes de migration et de ségrégation du carbone et de l'azote à travers le réseau cristallin, ces mécanismes étant aussi en interaction avec les dislocations initialement présentes dans le métal. La répartition de ces atomes en migration au sein du matériau est directement liée au champ local de déformation : les atomes de carbone (de petites dimensions) diffusent vers le côté compressé, en revanche les atomes d'azote (de plus grandes dimensions) sont plutôt chassés vers le côté dilaté en tension offrant plus de place. La modification de l'état mécanique initial imposé par l'application d'un champ de contraintes, renforcée localement par des concentrateurs de contrainte présents pour différentes raisons, fait qu'une partie des dislocations est annihilée par des déformations accumulées [30].

Cottrell et Bilby ont déterminé théoriquement la limite supérieure d'élasticité de certains aciers et sa relation avec la température en formulant une théorie du déplacement des dislocations sous une contrainte appliquée :

$$\sigma = \frac{d\sigma_a}{dt} \exp\left(-\frac{\sigma_a Q_A}{\sigma_C k_B T}\right) \quad (1.14)$$

où  $\sigma$  est la contrainte autour d'une dislocation,  $Q_A$  l'énergie d'activation,  $T$  la température,  $\sigma_a$  la contrainte appliquée qui va faire détacher la dislocation et  $\sigma_C$  la contrainte critique au-delà de laquelle elle se retrouve dans un équilibre instable. Selon cette théorie, l'agitation thermique induit aux atomes dissous un déplacement relatif à la dislocation :

$$v = -\frac{D}{k_B T} \nabla Q_i \quad (1.15)$$

avec  $v$  la vitesse des atomes dissous,  $D$  le coefficient de diffusion,  $T$  est la température absolue et  $Q_i$  est l'énergie d'interaction avec une dislocation.

Quelques années plus tard, F.S. Ham applique la théorie de Cottrell et Bilby au cas d'une solution solide. Ham a cherché à déterminer l'évolution de la précipitation d'atomes au cours du temps. Pour cela, il a évalué numériquement l'interaction entre des atomes à l'intérieur d'un métal déformé et un champ de contraintes à proximité d'une dislocation, cette dislocation étant isolée dans un flux de matière. En présence d'un champ de contrainte caractérisé par l'énergie d'interaction  $Q_i$  et d'un gradient de concentration d'atomes  $C$ , le flux de matière  $j$  (composante du vecteur flux selon 1 seule direction de l'espace) est :

$$j = -D \left( \nabla C + \frac{1}{k_B T} C \nabla Q_i \right) \quad (1.16)$$

J.S. Koehler est allé plus loin en intégrant la diffusion de défauts cristallographiques dans le modèle de Ham. Pour cela, Koehler [31] a pu déterminer le flux de diffusion  $j$  sur plusieurs plans atomiques successifs contenant des défauts orientés selon leur direction de migration par un vecteur  $\mathbf{h}$  à l'aide de la relation :

$$j = -\nu_v N b^2 e^{-E_0/kT} \sum_h \mathbf{h} \left[ \frac{\partial C}{\partial \rho_h} \left( 1 - \sum_l \frac{\text{grad} \phi \cdot \eta_{lh}}{k_B T} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial \rho_h} \right] \quad (1.17)$$

où  $\nu_v$  est la fréquence des vibrations atomiques,  $N$  est le nombre d'atomes par unité de volume,  $b$  est la distance parcourue par un saut d'un atome,  $E_0$  est l'énergie de migration d'un défaut au sein d'un cristal parfait,  $\rho_h$  est la distance mesurée selon la direction  $h$  du saut,  $\phi$  est

le potentiel d'interaction atome-atome et  $\eta_{lh}$  est la variation de distance entre l'atome central et son  $l$ -ème voisin.

En 1970, G. Alefeld, J. Völk et G. Schaumann sont les premiers à proposer une théorie sur la relaxation des contraintes ayant comme conséquences une dilatation ou une contraction de la maille cristalline [32]. En partant de la détermination de coefficients de diffusion par une méthode de relaxation élastique, ils ont considéré que ces dernières étaient induites par la diffusion des particules, en tenant compte du temps de relaxation et des frottements internes. Ainsi selon Alefeld, Völk et Schaumann, le flux  $j$  est proportionnel au gradient du potentiel chimique  $\mu$  d'après "l'équation phénoménologique de la diffusion" :

$$\vec{j} = -B.C.\overline{grad}(\mu) \quad (1.18)$$

où  $B$  est la mobilité,  $C$  est la concentration et  $\mu$  le potentiel chimique qui inclut l'énergie dans un champ de contraintes :

$$\vec{j} = -B.C.\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\overline{grad}(C) - P_{ij}s_{ijkl}\overline{grad}(\sigma_{kl})\right) \quad (1.19)$$

où  $P_{ij}$  sont les trois tenseurs dipole-moment d'une particule appartenant à un système cubique, déterminés par dérivation des forces de relaxation induite par la diffusion [32].  $s_{ijkl}$  est le tenseur d'élasticité et  $\sigma_{kl}$  est la contrainte. Par linéarisation, on obtient l'équation de diffusion selon la direction  $r$  :

$$j = D\Delta\left(C(r,t) - \frac{P_{ij}s_{ijkl}\sigma_{kl}(r,t)}{\frac{\partial\mu}{\partial C}}\right) \quad (1.20)$$

avec le coefficient de diffusion :

$$D = B(C) \cdot C \frac{\partial\mu}{\partial C} \quad (1.21)$$

Une autre approche a été développée par Larché et Cahn [33-34] en s'appuyant sur "l'équation phénoménologique de la diffusion" (1.18). Larché et Cahn ont défini un modèle physique capable de traiter l'équilibre mécanique et chimique d'un système ouvert par l'introduction de coefficients élastiques dépendants (ou indépendants) de la concentration dans l'hypothèse de matériaux isotropes. Dans ce modèle, la contrainte est introduite indirectement par la concentration, la température et la déformation locale et directement par le potentiel chimique défini préalablement par la théorie de Cahn-Hilliard. Dans leurs travaux,



Larché et Cahn ont étudié le cas d'une plaque métallique représentée dans un système de coordonnées  $Oxyz$  où l'axe  $z$  est normal à la plaque et représente la direction de la diffusion. La plaque étant soumise à des contraintes élastiques internes, l'équation du flux de la matière devient :

$$J_z = -B \left[ \frac{dM_I(0, C)}{dC} + \frac{2\eta^2 Y}{\rho_0} \right] \frac{dC}{dz} \quad (1.22)$$

où  $Y = E/(1-\nu)$  avec  $E$  le module de Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson.  $M$  est le potentiel de diffusion de l'espèce diffusante, dépendant de la concentration et de la contrainte, alors que  $M_I(0, C)$  est sa valeur à contrainte nulle [36] :

$$M_I = M_I(0, C) - \frac{1}{\rho_0} \eta \sigma_{kk} \quad (1.23)$$

Dans cette expression  $\rho_0$  est la masse volumique du solide dans l'état de référence,  $\sigma_{kk}$  ( $tr \sigma = \sigma_{kk}$ ) représente la trace du tenseur de contrainte. Le tenseur  $\eta$  est défini par Larché et Cahn dans les relations (1.22) et (1.23) comme le coefficient d'expansion chimique isotrope, et dans le cas général se définit comme dans la relation [37] :

$$\eta_{ij} = \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{ch}}{\partial C} \right) \quad (1.24)$$

avec  $\varepsilon_{ij}^{ch}$  la déformation chimique, due à l'insertion de l'espèce diffusante dans le réseau cristalin du solide.

En formulant le flux de matière sous la forme d'une équation de Fick, les auteurs aboutissent à l'expression d'un coefficient de diffusion apparent de la forme :

$$D_{app} = B \left[ \frac{dM(0, C)}{dC} + \frac{2\eta^2 Y}{\rho_0} \right] \quad (1.25)$$

Les formulations théoriques reposant sur les hypothèses de Larché et Cahn, exploitées par ailleurs numériquement et expérimentalement dans de nombreuses études [39-52], ont fait l'objet d'approfondissements à travers plusieurs travaux menés récemment au sein de notre laboratoire.

I. Salles-Desvignes [56] tout d'abord qui met en œuvre pour la première fois l'équation de Larché-Cahn dans le cas de la diffusion anionique de l'oxygène observée au cours de

l'oxydation du zirconium. Les équations aux dérivées partielles sont résolues par la méthode des éléments finis et plusieurs conditions aux interfaces oxyde/métal sont explorées.

J. Favergeon ensuite [57] prolonge ces travaux sur l'oxydation du Zirconium et propose une formulation de l'équation (1.22) applicable à un matériau anisotrope :

$$\bar{J} = -D\bar{\nabla}c_V + \frac{DV_0}{RT}c_V\bar{\nabla}\left[\left(\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial C}\right)_{\sigma_{kl},T} \cdot \sigma_{kl} \cdot \sigma_{ij} + \frac{\eta_{ij}}{\rho_0}\sigma_{ij}\right] \quad (1.26)$$

avec  $\bar{V}_0$  le volume molaire donné par le rapport entre la masse molaire correspondante au solide à l'état de référence et la masse volumique  $\rho_0$ ,  $c_V$  la concentration en oxygène (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) égale au produit entre la molalité  $C$  et  $\rho_0$ .

Puis S. Garruchet [48], corrigé récemment par C. Berthier [49], s'appuie à la fois sur les fondamentaux de la thermodynamique irréversible et sur les hypothèses de Larché-Cahn pour élargir l'équation (1.22) en proposant :

$$\bar{J} = -D\left\{1 - \frac{\mu\eta_{ij}C}{RT}\left(\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial C} - \frac{\sigma_{ij}}{C}\right)\right\}\bar{\nabla}C \quad (1.27)$$

Le coefficient de diffusion, qui dépend ici à la fois de la contrainte mécanique et du gradient de la contrainte, s'écrit sous sa forme généralisée :

$$D_{app} = D_0\left\{1 - \frac{M_0\eta_{ij}C}{RT}\left(\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial C} - \frac{\sigma_{ij}}{C}\right)\right\} \quad (1.28)$$

## 2.2 Quand la diffusion opère, quel rôle attribuer aux contraintes ?

Les études à la fois théoriques et expérimentales portant sur les contraintes mécaniques activées lors d'un processus dans lequel la diffusion opère n'étant pas très nombreuses à faire référence au couplage entre ces deux composantes, essayons de dégager l'essentiel de ce que les plus pertinentes nous apportent avant de décliner les éléments qui vont nous servir à la construction de notre démarche d'investigation.

La contribution des contraintes à la diffusion de matière est examinée en analysant les déformations qui en sont à la source et qui ont deux origines possibles:

- interne lorsqu'elles sont "libres de contraintes", c'est à dire qu'elles se produisent dans un volume de matière sans qu'il soit sollicité mécaniquement ;
- externe si elles résultent d'une sollicitation mécanique appliquées aux limites du volume de matière.

Les expérimentations et/ou simulations traitant de ces déformations relèvent principalement d'études de l'oxydation des métaux [52,58,118,139], nous nous appuyerons largement sur ces travaux. Mais on trouve également certains développements dans des études portant sur le durcissement superficiels [50,51] ou sur la perméation de l'hydrogène [53,54] qui seront également exploités.

### 2.2.1 Déformations libres de contraintes

Ces déformations sont relatives à tout phénomène anélastique qui peut survenir dans le solide. Elles peuvent être :

- chimiques si elles relèvent de la migration d'une espèce,
- aux interfaces lorsque plusieurs phases cohabitent,
- thermiques lorsqu'une source de chaleur dilate le solide.

#### ▪ Variation de composition

La première source de déformations libres de contraintes dans un solide soumis à un processus de diffusion est la variation de sa composition. La migration d'espèces dans le solide peut déformer le réseau cristallin et introduire ainsi des contraintes mécaniques en réponse à cette déformation. Les expérimentations et/ou simulations traitant de ces déformations relèvent principalement d'études de l'oxydation des métaux [52,58,118,139]. Mais on trouve également certains développements dans des études portant sur le durcissement superficiels par nitruration [50,51].

Plusieurs travaux ont montré que, dans un processus d'oxydation à haute température, la profondeur affectée par l'espèce diffusant dans le substrat métallique est faible (de l'ordre de

50 nm). Toutefois le gradient de contrainte engendré de part et d'autre de l'interface interne est tel qu'il peut considérablement agir sur la croissance d'une couche d'oxyde à travers l'équilibre qui s'établit le long de cette interface entre la quantité de matière utile à la réaction et celle transportée dans le solide. Le flux de matière et/ou de lacunes [55] traversant cette interface et la répartition des contraintes au voisinage de celle-ci sont des critères majeurs dans l'évolution de la cinétique d'oxydation.

Dans son étude portant sur le durcissement superficiel de l'acier par nitruration, Somers [50,51] montre que la profondeur d'azote dans le métal peut atteindre 50  $\mu\text{m}$ . Les outils de simulations reposant sur les hypothèses de Larché-Cahn ne permettant de décrire qu'une partie du profil de diffusion (proche de l'interface externe métal/gaz), il associe ce résultat au fait que la formulation ne prend pas en considération le piégeage de l'azote, phénomène activé dans la deuxième partie du profil de diffusion (domaine où la quantité d'azote est la plus faible). Leblond [53] constate également que la prise en compte des contraintes locales n'est pas suffisante pour décrire le phénomène de perméation de l'hydrogène au sein d'un solide. Par contre, sa modélisation considère uniquement l'action des contraintes sur le champ de composition et non l'inverse. Il s'agit dans ce cas d'un couplage "faible".

Dans la plupart des travaux portant sur l'oxydation, les couplages diffusion-mécanique sont abordés par la modélisation car les profils de contrainte et de composition se répartissent sur une profondeur inférieure à 50 nm rendant extrêmement complexe leur analyse expérimentale. Lorsque toutefois le profil de composition dans le matériau est observable, comme c'est le cas par exemple pour la nitruration des aciers, on constate que la contrainte n'est pas l'unique paramètre à considérer, principalement dans les zones du matériau faiblement enrichies par l'espèce diffusante. Les phénomènes agissant à l'échelle des défauts du solide occupent donc une place non négligeable, que confortent les travaux sur la perméation d'hydrogène.

## ▪ Interfaces

L'oxydation d'un métal génère une interface au sein même du composite oxyde/métal, siège de déformations liées à la fois à la réaction de transformation du métal en oxyde (dans le cas d'un processus anionique) et au raccordement des réseaux cristallins de l'oxyde et du métal. Les déformations susceptibles d'apparaître affectent aussi bien le substrat que l'oxyde

mais se concentrent au voisinage immédiat de l'interface interne. Dans le cas d'un processus cationique leur conséquence sur la formation de contraintes est d'autant plus importante que la couche d'oxyde est faible [58]. Dans le cas d'un processus anionique, leur impact sur le champ de contrainte au voisinage de l'interface est entretenu par le fait que cette dernière est également le siège de la réaction [57].

Il existe des méthodes de calcul permettant la détermination des déformations principales (lorsque le plan cristallographique commun parallèle à l'interface est connu) [20,21]. Pour certains alliages métalliques, il a été montré que l'orientation des grains d'oxyde est déterminée directement par les correspondances entre les paramètres de maille du métal et de l'oxyde [24]. Des relations d'épitaxie peuvent alors être établies.

Dans la plupart des travaux évoquant ces déformations, leur impact est directement rattaché à la vitesse de croissance de la couche d'oxyde par l'intermédiaire du rapport de Pilling-Bedworth. Ce rapport représente la proportion de volume d'oxyde formé sur le volume équivalent de métal consommé. Il est calculé pour chaque système oxyde/métal à partir des paramètres de maille et du nombre d'atomes par maille de chacune des deux phases en présence. Si la valeur de ce rapport est supérieure à l'unité (ce qui est le cas de la plus part de métaux), l'oxyde formé occupe un volume plus grand que le métal ce qui génère des contraintes internes. Une synthèse des valeurs du rapport de Pilling-Bedworth pour différents systèmes oxyde/métal a été réalisée par Mellottée [18].

Une approche à la fois expérimentale et numérique de l'impact de ces déformations sur le comportement du matériau a été proposée par Parise [143] à partir des travaux d'Antoni-Le Guyadec [19]. Son étude porte sur le cas d'une lame fine de Zircaloy-4 bloquée d'un côté et libre de l'autre, qui, sous l'action de la croissance de l'oxyde, présente une déflexion comme illustré sur la Figure 1.4.

La déformation d'interface est ensuite obtenue à partir de la déflexion à l'aide d'un modèle simple s'appuyant sur les outils de la mécanique des milieux continus dans une hypothèse d'élasticité pure et tenant compte de l'écart entre les propriétés mécaniques du métal et de l'oxyde. Cet écart peut avoir des conséquences importantes sur la déflexion lorsque le saut des propriétés est élevé.

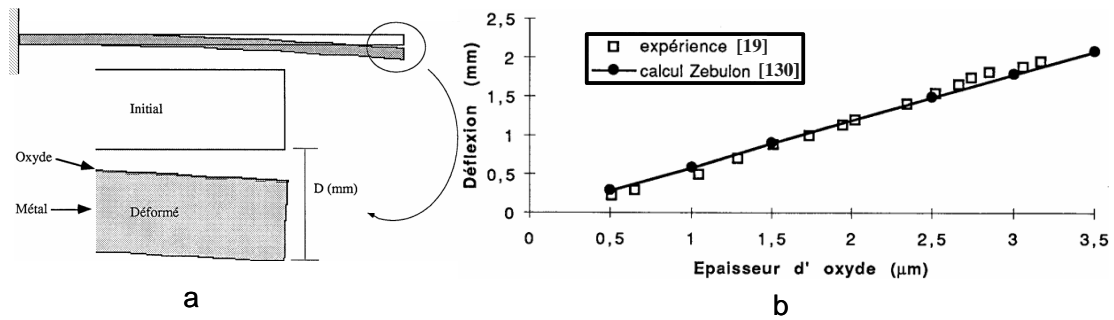


Figure 1.4 Déflexion d'une lame de Zircaloy : a) représentation de l'expérience b) comparaison mesures expérimentales [19] et numériques [143].

Si le lien entre vitesse de croissance d'oxyde et déformation d'interface semble établi, il est encore difficile d'évaluer la contribution de cette déformation à la diffusion de matière dans le solide. Seul Favergeon a suggéré un lien direct entre déformation d'interface et dissolution d'oxygène dans le Zr en s'appuyant à la fois sur des simulations numériques et des observations expérimentales. Partant de deux échantillons de Zr possédant chacun une orientation cristallographique différente, il a montré que l'oxydation à haute température qui en résulte conduit à deux cinétiques différentes et à des profils de composition en oxygène dans le substrat également différents. Mais encore une fois, cette seconde observation est uniquement le résultat de simulations numériques.

#### ▪ Variations de température

Un accroissement de température provoque une dilatation du matériau. Si ce dernier est un composite oxyde/métal, des déformations liées à l'écart entre les coefficients de dilatation thermique du métal et de l'oxyde vont apparaître. En général, les coefficients de dilatation thermique des oxydes sont plus faibles que ceux des métaux ce qui tend à générer des contraintes de compression dans l'oxyde [59-62]. Une vitesse de refroidissement importante entraîne l'apparition de fortes contraintes qui ne peuvent pas être relaxées par déformation plastique (à cause du temps trop court), ce qui peut provoquer des fissures ou du décollement. Cependant, l'impact de ces champs de contraintes sur la diffusion reste très complexe à étudier, car l'amplitude des valeurs des coefficients de diffusion tend à évoluer significativement avec la température et la composition. C'est pourquoi la mise en œuvre d'expériences en conditions isothermes reste privilégiée dans l'étude de l'oxydation des métaux à haute température.

## 2.2.2 Sollicitations externes et conditions aux limites

### ▪ Sollicitations mécaniques

La déformation mécanique d'un composant métallique (superficielle ou en volume) relative à une sollicitation extérieure peut s'accompagner d'une modification des mécanismes de diffusion de l'oxygène et/ou de la cinétique de croissance d'une couche d'oxyde. Cette déformation se traduit généralement par un champ de contraintes résiduelles, dont l'action sur le comportement du matériau peut être classée en 2 catégories : locale ou globale. L'action locale concerne principalement les phénomènes liés à l'état de surface du solide (notamment l'érouissage superficiel), qui ont pour origine :

- le mode de germination et l'orientation cristallographique de l'oxyde (fortement dépendants de la densité de défauts superficiels),
- la présence de contraintes superficielles,
- la rugosité de la surface,
- la densité des défauts superficiels.

L'effet global concerne les déformations plastiques (érouissage par laminage à froid, déformations par traction, etc...) affectant une partie importante de la surface de la pièce. Plusieurs études consistant à appliquer une déformation préalable suivie d'un traitement d'oxydation ont été menées [29,30]. Les résultats de ces études montrent que l'érouissage par laminage à froid diminue la vitesse d'oxydation, l'énergie d'activation étant indépendante du degré d'érouissage [27]. Par ailleurs, il a été remarqué que la prédéformation présente une influence notable sur la cinétique d'oxydation de certains alliages [28].

Aujourd'hui, différentes techniques de traitement mécanique de surface existent (grenailage, SMAT, etc...). S'il s'agit de faire évoluer la vitesse de croissance d'une couche d'oxyde, elles sont utilisées seules. Si par contre on souhaite améliorer localement les propriétés d'un matériau, elles peuvent être associées à un traitement thermo-chimique (cémentation, nitruration, etc...). La Figure 1.5 illustre quelques profils de contraintes observés à la suite de différents traitements subis par une plaque d'acier [152].

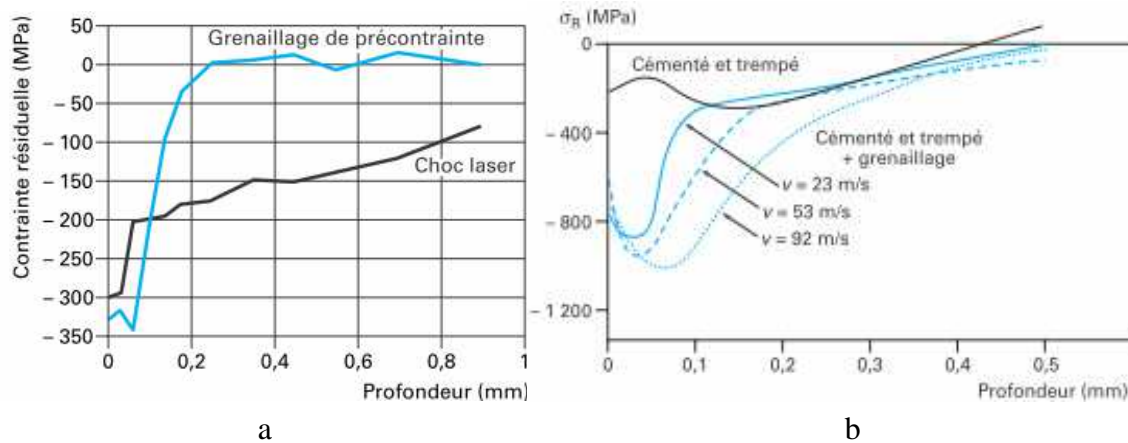


Figure 1.5 Traitements mécaniques de surface (a) et traitements de surfaces combinés (b).

Là encore (Cf. déformations d'interface), si les conséquences d'un traitement mécanique de surface sur la résistance à l'oxydation d'un matériau métallique est reconnue [156], l'influence des précontraintes générées par ce traitement sur les mécanismes de diffusion (incluant la dissolution de l'oxygène, la formation et la croissance de couche) est encore à préciser.

#### ▪ Conditions aux limites

La géométrie d'un composant sollicité mécaniquement a une influence sur la distribution des contraintes internes, ce qui peut entraîner une diffusion préférentielle. Cette influence s'observe principalement sur la cinétique d'oxydation et sur l'adhérence de la couche d'oxyde. On note par exemple le cas des échantillons courbés où il a été démontré qu'une relation existe entre le rayon de courbure et la vitesse de diffusion [24]. La rugosité initiale de la surface et les irrégularités de l'interface oxyde/métal peuvent aussi constituer des facteurs importants sur la répartition des contraintes au sein du métal et de la couche d'oxyde. Des études relèvent que certaines morphologies particulières peuvent même induire des déformations permettant d'assurer une meilleure adhésion de la couche d'oxyde sur l'interface oxyde/métal [25, 141]. Tout l'enjeu est de savoir si ces contraintes sont éphémères (liées à la présence transitoire de cette morphologie particulière) ou si elles vont rester présentes avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.



Enfin, les conditions thermodynamiques (atmosphère et pression) dans lesquelles l'oxydation se déroule sont également déterminantes. Elles agissent aux limites de l'échantillon durant l'étape d'adsorption de l'oxygène par le solide. Ainsi, une pression de gaz élevée augmente la vitesse de croissance d'une couche d'oxyde ce qui laisse supposer que la diffusion peut en être affectée.

### 3 Conclusion

Cette étude bibliographique nous permet de dégager 3 points importants pour la suite de notre étude :

- les études expérimentales qui évoquent les couplages entre diffusion et contraintes mécanique aux échelles macroscopiques portent principalement sur l'oxydation des métaux (plus largement la corrosion), mais également sur le durcissement superficiel d'un métal et la perméation de l'hydrogène.
- les modèles aujourd'hui disponibles, développés autour des couplages entre diffusion et contraintes mécanique, permettent d'envisager des simulations à l'échelle macroscopique proches des conditions réelles des expériences mises en œuvre, mais n'intègrent pas encore l'ensemble des mécanismes activés,
- dans un processus d'oxydation, le substrat métallique est affecté par l'oxygène sur une profondeur trop faible pour permettre la caractérisation précise des profils de composition de matière et surtout de contraintes.

Considérant que les simulations numériques nécessitent d'être confortées par des expérimentations afin d'identifier si le champ de contraintes mécaniques est réellement acteur du processus de diffusion, il est nécessaire de renforcer les profils de composition et de contrainte au sein du matériau étudié sur des profondeurs de l'ordre de la centaine de microns, pour rendre possible leur caractérisation par des outils d'analyse physico-chimique et mécanique (moyens présentés dans le Chapitre 2).

L'oxydation des métaux étant au cœur des préoccupations du laboratoire, ce renforcement des profils de composition doit venir en complément d'un processus de croissance plus classique d'une couche d'oxyde. Par ailleurs, compte tenu de la multitude des phénomènes mis en jeu, il est important de s'appuyer sur un matériau dont le comportement est connu et d'exclure toutes conditions expérimentales qui pourraient rendre trop complexe l'interprétation des résultats. Pour cela, le Zirconium a été retenu comme matériau de référence et les expérimentations se dérouleront dans des conditions d'oxydation qui garantissent un processus de diffusion de l'oxygène en volume. Le comportement et les caractéristiques de ce métal sont résumés dans le Chapitre 2.

Partant de l'hypothèse que le profil de composition en oxygène dans le solide doit se répartir sur une profondeur dépassant  $100\ \mu\text{m}$ , il s'agit ensuite d'identifier, à l'aide de simulations numériques, le profil de contrainte susceptible d'affecter l'évolution de la composition du matériau sur une profondeur du même ordre. Le profil idéal nous conduira ensuite à la technique expérimentale susceptible de le matérialiser sous la forme d'un champ de contraintes résiduelles. Toutes les précisions relatives à ces simulations sont développées dans le Chapitre 3.

Enfin des expérimentations seront entreprises dans les conditions les plus proches de celles "recommandées" par les simulations. Les résultats sont présentés et analysés au Chapitre 4.

## Chapitre 2 : Matériau et outils d'analyse

Dans les expériences et les simulations envisagées pour étudier l'impact des déformations mécaniques sur la diffusion de matière, nous avons retenu (voir chapitre précédent) de procéder à l'oxydation d'un échantillon métallique en pré-traitant le matériau afin de :

- générer un champ de contraintes résiduelles au voisinage de la surface oxydée ;
- enrichir préalablement le métal en oxygène pour accentuer la profondeur affectée par la diffusion et faciliter ainsi les analyses.

Afin d'identifier le prétraitement mécanique "idéal" de la surface, des simulations numériques par éléments finis, reposant sur le modèle de couplage diffusion/contraintes développé au laboratoire, seront entreprises. Pour valider ces simulations, des expériences d'oxydation seront nécessaires. Elles seront précédées d'un traitement mécanique afin d'introduire sous la surface de l'échantillon le champ de contraintes résiduelles optimal.

Toutes ces opérations vont nécessiter ensuite l'utilisation d'instruments d'analyse afin d'identifier l'évolution des profils de contrainte, de la microstructure et de la composition en oxygène avant et après oxydation.

L'ensemble des moyens mis en œuvre pour parvenir à concrétiser nos objectifs est présenté dans ce deuxième chapitre. Celui-ci débute par le matériau "modèle" retenu pour cette étude. La description des caractéristiques de son comportement est suivie d'une synthèse des techniques expérimentales exploitées pour nos analyses. Enfin un paragraphe porte sur la mise en œuvre de l'outil numérique de modélisation par éléments finis exploité dans nos simulations.

# 1 Le zirconium

Il s'agit du matériau retenu pour nos expérimentations et simulations. Exploité dans la mise en œuvre des gaines à combustibles en milieu nucléaire, ses propriétés et son comportement physico-chimique et mécanique ont fait l'objet de nombreuses études, ce qui nous permet de disposer d'une bibliothèque de données très fournie. Sa capacité à absorber l'oxygène est particulièrement utile dans la perspective d'analyser les interactions entre diffusion et contraintes. Un seul point négatif est à mettre à son actif : la relaxation des contraintes résiduelles lorsqu'il est soumis à une température supérieure à 500°C pendant plusieurs heures. Une attention particulière est portée ici aux différentes manifestations des contraintes mécaniques observées durant l'oxydation de ce métal.

## 1.1 Etat métallurgique et propriétés de base

Le zirconium est un métal du 4<sup>ème</sup> groupe qui d'un point de vue structural présente deux variétés allotropiques selon le domaine de température [62] :

- la phase  $\alpha$  de structure hexagonale compacte (h.c) qui est stable à basse température ;
- la phase  $\beta$  de structure cubique centrée (c.c) qui est stable à haute température.

Les paramètres de maille spécifiques à chaque variété allotropique ainsi que leurs masses volumiques sont présentées dans le Tableau 2-1, alors que le Tableau 2-2 regroupe d'autres propriétés physiques du zirconium pur.

Phase	Fiche JCPDS	Paramètres de maille (nm)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
$\alpha$	05-665	a = 0,3232 c = 0,5147	6,506
$\beta$	34-657	a = 0,3609	6,046

Tableau 2-1 Paramètres de maille et masse volumique de phases allotropiques du Zr pur [63].

Certaines propriétés mécaniques et thermiques évoluent en fonction de la température, comme :

- le module de Young  $E$

$E(T) = 96,60 \text{ MPa} - T \times 0,0673 \text{ MPa} \cdot \text{°C}^{-1}$  avec  $T$  compris entre 22 et 860°C [62] ;

- le coefficient de dilatation thermique

$\alpha(T) = 2,5412 \cdot 10^{-6} + T \times 0,0045 \cdot 10^{-6}$  avec  $T$  exprimé en °C [63].

Propriétés	Grandeurs associées
Symbole chimique	Zr
Numéro atomique	40
Masse atomique	91,2 g.mol <sup>-1</sup>
Température de fusion	1854 °C
Température d'ébullition	3600 °C
Conductivité thermique à 25°	0,211 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Dureté	140-160 HV
Charge de rupture $R_m$ à température ambiante	300 MPa
Allongement à la rupture $A$ %	35
Coefficient de Poisson $\nu$	$\nu = 0,3$
Limite d'élasticité température ambiante	180 MPa

Tableau 2-2 Propriétés physique du Zr [65].

Le zirconium étant un métal avide en oxygène, seul le vide secondaire donne une pression suffisamment faible pour éviter l'oxydation et pour permettre un traitement thermique de recuit entre 400 et 800 °C [62,66,75,76]. En ce qui concerne la microstructure du Zirconium, il a été montré que la température d'un traitement de recuit a une influence sur l'évolution de la taille de grains [64]. Un recuit sous vide secondaire n'a aucun effet sur la taille de grains pour des températures inférieures à 700 °C mais au delà de cette température, la taille des grains franchit les 10-20 µm de l'état initial pour atteindre des tailles supérieures à 30 µm.

## 1.2 Système Zr-O

### 1.2.1 Bases du système Zr-O

Le diagramme de phase du système binaire Zr-O présenté sur la Figure 2.1 [70] montre qu'une grande quantité d'oxygène peut se dissoudre en position interstitielle (jusqu'à 29 % à 500 °C [67]). Lors de la dissolution d'oxygène dans la matrice métallique du Zr, il se forme un oxyde stable à pression atmosphérique : la zircone  $ZrO_2$ . En solution solide, les atomes d'oxygène occupent de manière aléatoire les sites octaédriques de la phase  $\alpha$ -Zr.

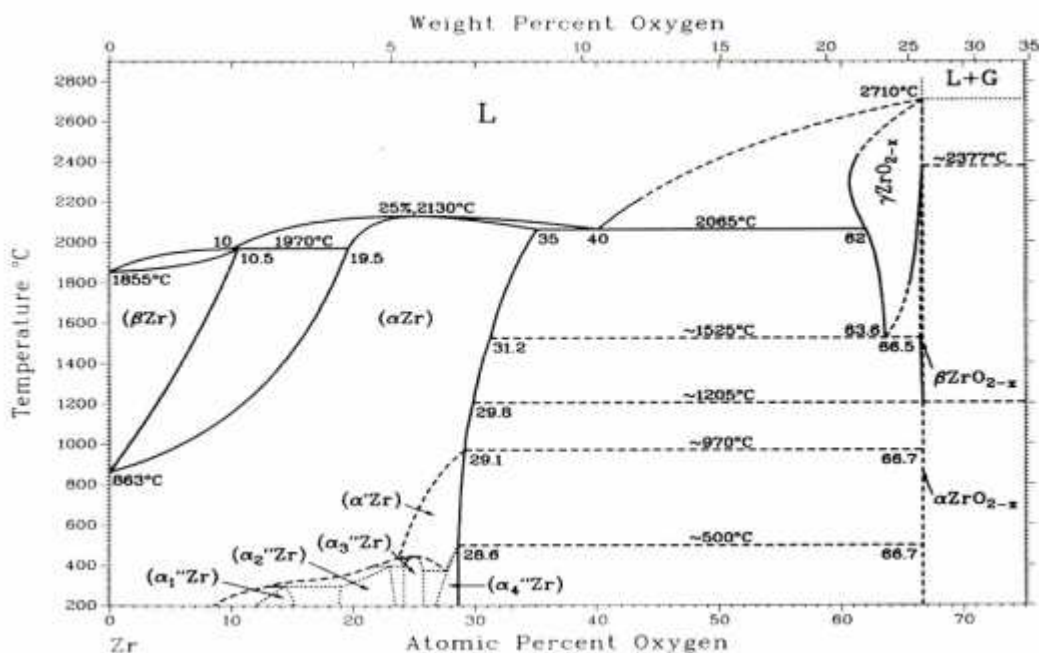


Figure 2.1 Diagramme binaire Zr-O [70].

Après apparition des premiers germes à la surface du métal, la croissance d'une couche d'oxyde (la zircone) obéit à un processus anionique (la réaction a lieu à l'interface interne), qui se déroule en plusieurs étapes (voir Figure 2.2).

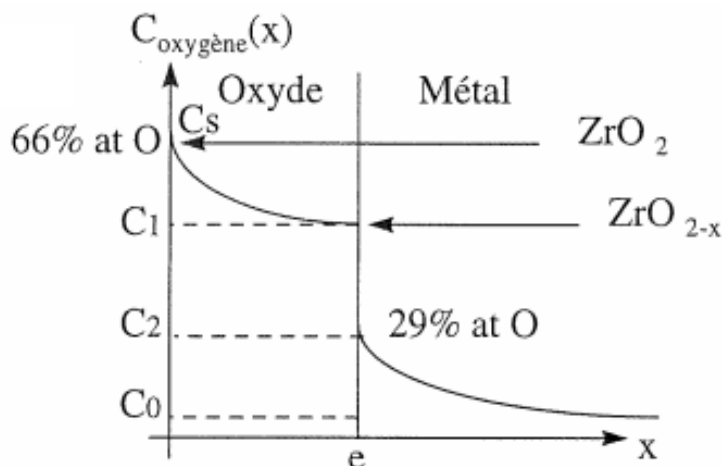


Figure 2.2 Répartition de la concentration en oxygène dans le zirconium oxydé [63].

La première étape a lieu à l'interface oxyde/gaz où l'oxygène pénètre dans l'oxyde par adsorption. Cette phase implique une réduction de l'oxygène atomique avec la formation de l'espèce  $O^{2-}$  qui va migrer vers le métal par les défauts de l'oxyde.

A l'interface oxyde/métal où plusieurs études [63,69,71] décrivent le processus comme une compétition entre dissolution de l'oxygène dans le métal et formation de la zircone sous-stœchiométrique avant de se poursuivre en croissance de couche.

Dans le métal, deux mécanismes de diffusion peuvent ensuite s'activer : "aux joints de grains" (préférentiellement pour des températures inférieures à 600 °C) et/ou "en volume" (au delà de 600 °C) [66]. La diffusion "en volume" correspond à une migration de l'oxygène à travers les interstices du réseau cristallin du métal.

De nombreuses études ont porté sur la détermination du coefficient de diffusion dans le cas d'une diffusion aux joints de grains [71-74] ainsi que pour une diffusion en volume [66,75-79]. Une synthèse de l'ensemble des valeurs de ce coefficient a été réalisée par Ritchie et al. [80] et est présentée dans la Figure 2.3.

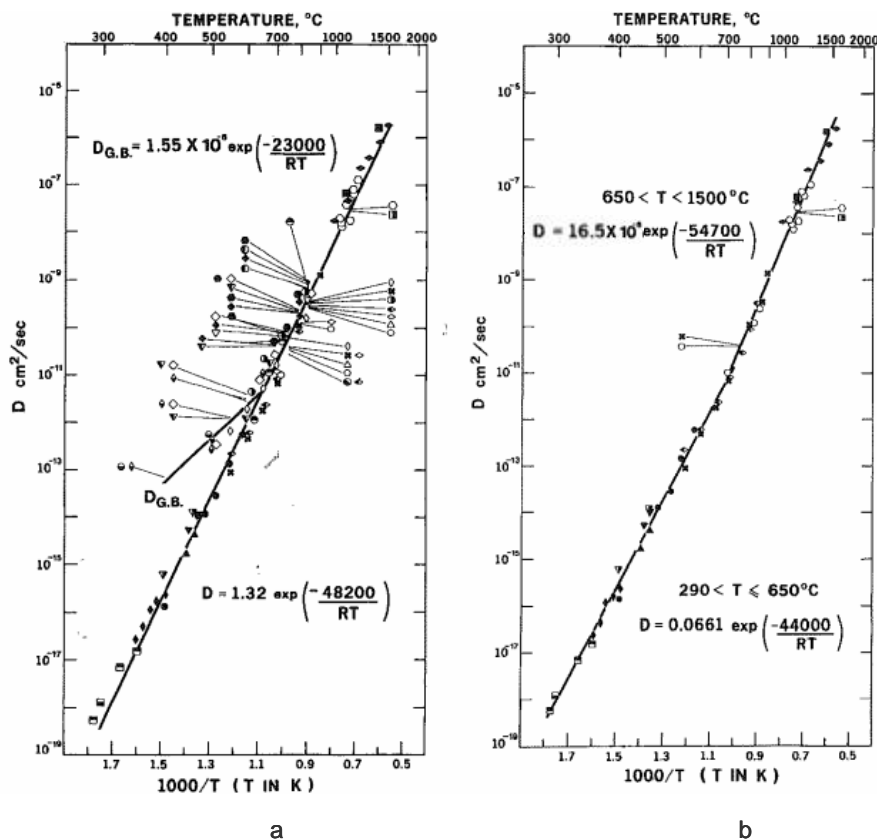


Figure 2.3 Synthèse d'évolution des coefficients de diffusion selon la température : a) coefficient global (joints de grain et en volume); b) coefficient de diffusion en volume [80].



### 1.2.2 L'oxyde ZrO<sub>2</sub>

L'identification des propriétés cristallographiques et physico-chimique de la zirconne est une étape importante pour la compréhension des mécanismes d'oxydation du zirconium.

Du point de vue cristallographique, trois formes polymorphiques de la zirconne en fonction de la température peuvent être identifiées :

- $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> de structure monoclinique stable à des températures inférieures à 1205 °C ;
- $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> de structure quadratique stable entre 1205 °C et 1525 °C ;
- $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub> de structure cubique stable aux températures supérieures à 1525 °C.

Les paramètres de maille spécifiques à chaque variété allotropique ainsi que leurs masses volumiques sont présentées dans le Tableau 2-3.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
$\alpha$	P2 <sub>1</sub> /c	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304	5,560
$\beta$	P4 <sub>2</sub> /nmc	a = 5,094 c = 5,177	6,100
$\gamma$	Fm3m	a = 5,124	5,830

Tableau 2-3 Paramètres de maille et masse volumique de phases allotropiques de la zirconne [81].

La transition entre chacune de ces trois variétés allotropiques entraîne des déplacements atomiques faibles puisqu'elles ont des structures cristallographiques similaires. Le passage de la phase monoclinique vers la phase quadratique a suscité l'intérêt de nombreux auteurs principalement en raison de la présence de contraintes de compression qui réduisent sensiblement la température de transition tout en générant un polymorphisme dans la phase quadratique de la zirconne [89]. Plusieurs interprétations ont été proposées afin d'expliquer la stabilisation de la zirconne quadratique. Certains auteurs suggèrent que la zirconne peut se stabiliser lorsque la taille de grain est inférieure à une taille critique. La phase quadratique devient alors stable thermodynamiquement [90]. D'autres prennent en considération la stabilisation par les éléments d'addition ce qui (en fonction de la taille de l'élément) est susceptible de créer des lacunes anioniques [91]. Une autre théorie soutenue par nombreux auteurs [62,63,92-94] fait appel à une stabilisation possible par les contraintes qui sont

générées dans l'oxyde lors de la croissance de la zircone, en raison de son expansion volumique par rapport au substrat.

### 1.2.3 Cinétique d'oxydation du zirconium

Ces dernières décennies, de nombreux auteurs ont étudié la cinétique d'oxydation du zirconium dans un but de prédiction et de compréhension des processus activés par ce métal lorsqu'il est en présence d'oxygène. La principale application de ce travail concerne la compréhension des mécanismes gouvernant le comportement des gaines à combustibles utilisés dans les réacteurs nucléaires. Le comportement du système Zr-O lors de la croissance de couche d'oxyde est typique des métaux de transition [82]. On remarque trois phases au cours de la croissance de l'oxyde présentées dans la Figure 2.4.

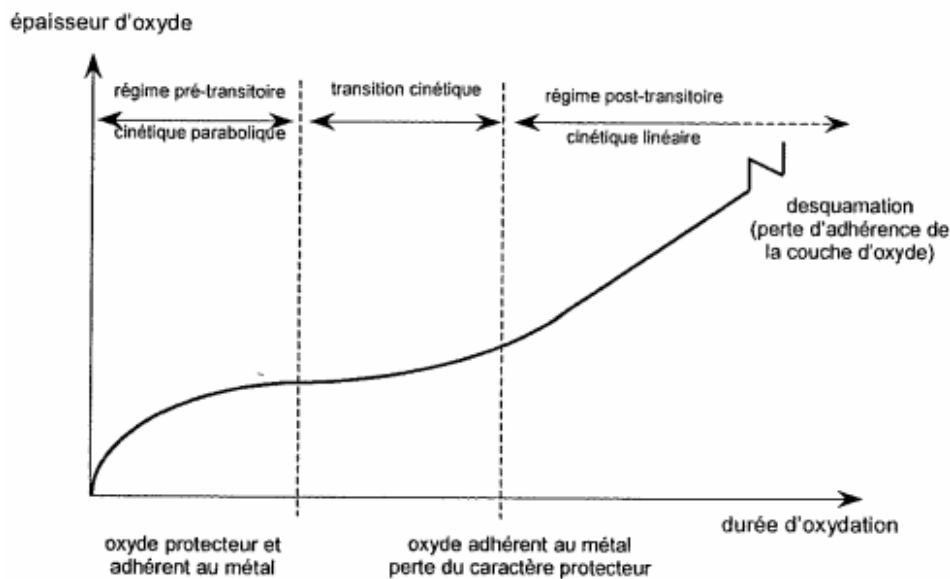


Figure 2.4 Cinétique d'oxydation du Zirconium [69].

La première phase appelée "*régime pré-transitoire*", est accompagnée par une diminution de la vitesse au cours de l'oxydation s'expliquant par une diffusion préférentielle aux joints de grains au détriment de la diffusion en volume [83]. Même si ce régime d'allure parabolique doit correspondre à une oxydation à basse température (inférieures à 650° C), nombreux auteurs ont remarqué une déviation par rapport à cette allure et aux températures délimitant ce régime [143] (entre régime parabolique et cubique).

Une accélération de la vitesse d'oxydation est observée pendant la phase de "*transition cinétique*". Le début de cette phase, sa durée ainsi que l'accélération de la cinétique dépendent de plusieurs facteurs [86-88]. Un des facteurs les plus cités est la fissuration de la couche d'oxyde perpendiculairement à l'interface oxyde/métal, ce qui implique une migration de l'oxygène vers le cœur du métal à travers les fissures, source d'accélération de la cinétique d'oxydation [84].

Le régime "*post-transitoire*" dépend du déroulement de la "*transition cinétique*" et décrit une accélération de l'oxydation, ce qui entraîne plusieurs interprétations. Là aussi, plusieurs interprétations du phénomène co-existent [87,88,143]. On ne citera que celle proposée par Dollins [87], qui associe ce phénomène à la rupture de la couche d'oxyde atteinte à une épaisseur critique permettant d'offrir un accès direct à l'oxygène vers l'interface oxyde/métal.

#### 1.2.4 Contraintes mécaniques internes lors de l'oxydation

Pour le système Zr-O, de manière générale, la présence de contraintes internes est liée à la croissance de la couche d'oxyde. Les différentes origines et conséquences de ces contraintes internes sont décrites dans ce paragraphe.

##### ▪ **Morphologie d'interface oxyde/métal**

De nombreux auteurs se sont intéressés à la morphologie de l'interface oxyde/métal pour deux raisons principales. D'une part du point de vue microstructural comme source possible de fissure de la couche de zircone [68,86,95], d'autre part pour prendre en compte les contraintes mécaniques générées lors de la réaction comme facteur agissant sur la durée de vie du matériau [63,68,143]. Si au début de la diffusion l'interface oxyde/métal a une géométrie plane [62,66], pour des épaisseurs d'environ 100 nm elle développe un aspect rugueux avec une certaine épaisseur de la couche [85,96], ce qui peut être interprété comme des ondulations [63,68,143]. Inspiré par le modèle de Gebhardt [96] décrivant cet aspect rugueux de l'interface oxyde/métal (Figure 2.5), Bossis [68] propose des valeurs pour les longueurs d'onde et les amplitudes caractéristiques des ondulations définissant la frontière entre le métal et l'oxyde dans le Tableau 2-4.

Longueurs d'onde des ondulations	Longueurs d'onde $L_i$	Amplitudes $H_i$
$L_1$	3 – 25 $\mu\text{m}$	0,5 – 5 $\mu\text{m}$
$L_2$	0,2 – 2 $\mu\text{m}$	-
$L_3$	20 – 100 nm	-

Tableau 2-4 Valeurs de longueurs d'onde et amplitudes correspondantes aux ondulations de l'interface oxyde/métal [68].

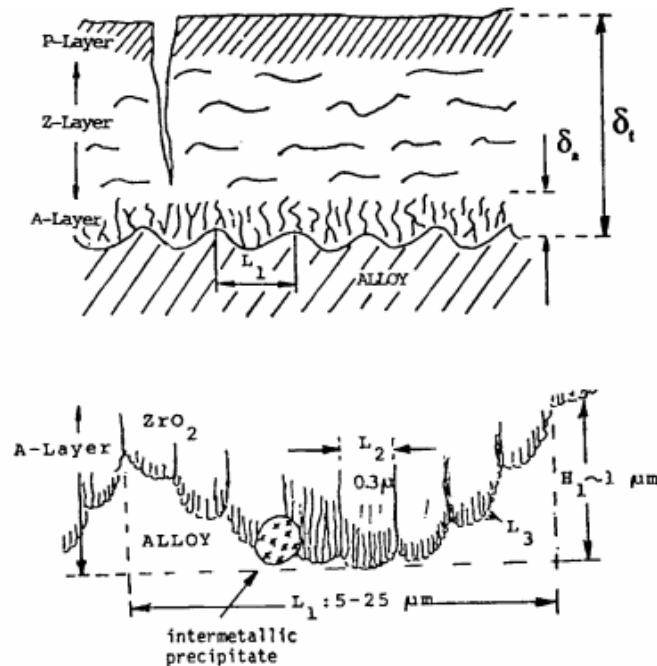


Figure 2.5 Schéma des ondulations de l'interface oxyde/métal [96].

Hutchinson fournit quelques explications justifiant la présence de ces ondulations [97]. En se basant sur la présence de contraintes de compression de l'ordre de 1 GPa qui se développent dans la couche d'oxyde, une faible épaisseur de la couche d'oxyde rend cette couche ondulée. Afin de respecter l'équilibre mécanique du métal lors de la croissance de l'oxyde, des contraintes de traction de l'ordre de 3 GPa font leur apparition dans le substrat (voir Figure 2.6). La formation des ondulations serait donc due aux fortes tensions localisées dans le métal qui ont pour conséquence la création de protubérances capables d'accélérer localement l'oxydation. Ainsi dans les zones où l'ondulation est creuse, une accélération de l'oxydation a lieu alors qu'entre deux ondulations consécutives, le déplacement du front d'oxydation est ralenti comme cela a été illustré dans la Figure 2.6 par Gossmain [69].

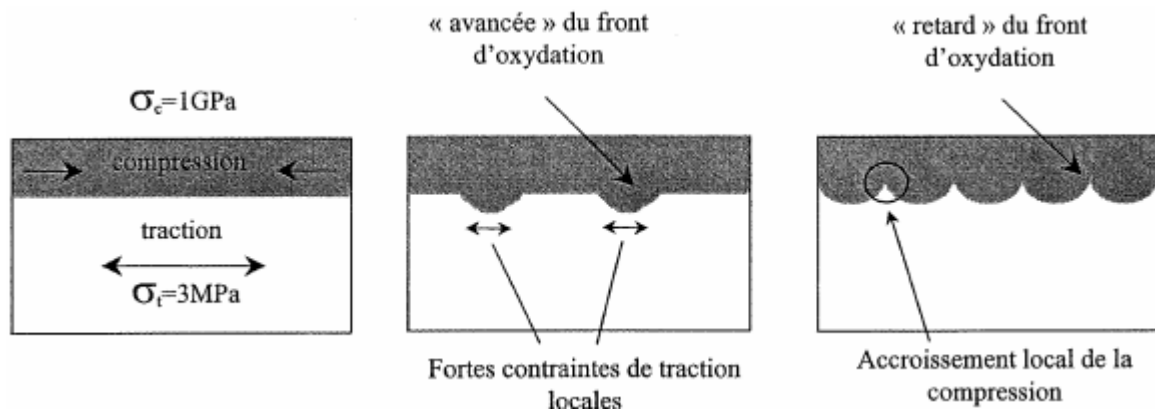


Figure 2.6 Schéma du développement des ondulations dues aux contraintes [63,69,97]

Une autre origine possible de la morphologie de la couche est donnée par Parise [143]. Selon elle, la valeur du coefficient de diffusion effectif varie avec la taille de grains (dans le cas d'une diffusion aux joints de grains), ce qui permet d'expliquer les ondulations observées le long de l'interface. Afin de confirmer cette théorie, elle réalise des simulations numériques en prenant en compte un modèle représentant la position et le type de contrainte développée le long de l'interface comme illustré dans Figure 2.7.

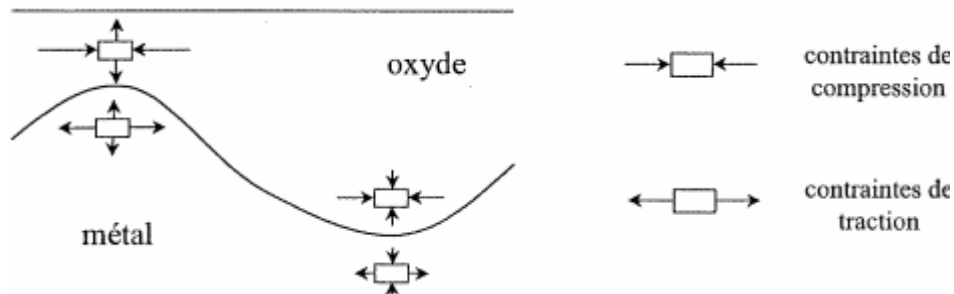


Figure 2.7 Schéma de la répartition des contraintes le long de l'interface oxyde/métal d'après Parise [143].

D'après son modèle, les contraintes de traction positionnées perpendiculairement à l'interface oxyde/métal, sont de forte intensité au sommet d'une ondulation du côté de l'oxyde, et de faible intensité du côté du métal. Selon Parise, ces variations du champ de contrainte sont donc à l'origine du ralentissement local de l'oxydation.

### ▪ **L'épitaxie entre le métal et l'oxyde**

De nombreux auteurs ont relevé l'importance de l'épitaxie entre le métal et l'oxyde comme principale source de contraintes [62,63,98,143]. Lors de la migration de l'oxygène, et implicitement de la formation de la couche d'oxyde, les grains d'oxyde s'orientent selon des directions capables de s'adapter aux déformations des deux réseaux cristallographiques (métal et oxyde) tout en conservant la continuité de la matière [56]. Ces déformations donnent naissance à des contraintes, expliquant, d'après Favergeon [57], l'anisotropie observée lors de l'accrolement de l'oxyde et son substrat.

### ▪ **Le rapport Pilling et Bedworth**

Une différence de densités calculées à partir des données cristallographiques du zirconium et de la zircone (voir Tableau 2-1 et Tableau 2-3) implique une différence de volume molaires, ce qui induit un rapport Pilling et Bedworth supérieur à 1 [146] puisque ce rapport représente le rapport entre les deux volumes. Lorsque le métal est transformé en oxyde, la valeur de ce rapport est de 1,54 [62,63,66,68,69,143] ce qui peut générer des contraintes à l'interface oxyde/métal (de traction dans le métal et de compression dans l'oxyde).

### ▪ **La transformation $ZrO_2$ quadratique – $ZrO_2$ monoclinique**

Une corrélation entre la cinétique d'oxydation et le changement de phases de la couche d'oxyde a fait l'objet de plusieurs études [62,63,66,93,99]. Godlewski conclut que la transition cinétique est corrélée à la diminution de la teneur en phase quadratique. Cette diminution s'accompagne ensuite [62,63,93] d'une génération de contraintes dues à la différence de densités entre les deux phases cristallographiques de la zircone (quadratique et monocliniques).

### ▪ **Refroidissement**

Valot [62] met en cause le gradient de température lors du refroidissement comme une potentielle source de contraintes. Un refroidissement avec l'inertie du four, après un traitement thermique à 850 °C sur un échantillon en zirconium pur, lui permet de mettre en évidence une évolution des contraintes de compression présentes dans la zircone

monoclinique au cours du refroidissement. L'étude de Valot révèle que l'intensité de ces contraintes diminue avec la température.

### ▪ La dissolution d'oxygène dans le métal

Un dernier facteur non négligeable de la présence de contraintes au cours de l'oxydation du zirconium est lié à la dissolution de l'oxygène dans la matrice métallique. Le réseau métallique peut subir une expansion volumique lors de l'insertion d'oxygène au cours du processus d'oxydation [63]. La diffusion de l'oxygène dans le zirconium avec toutes les conséquences présentées précédemment va être particulièrement détaillée dans ce manuscrit.

## 1.3 Matériau utilisé dans la partie expérimentale : le zirconium pur

Afin de mettre en évidence l'influence des différentes sollicitations thermo-chimiques et mécaniques appliquées au matériau sur son comportement mécano-chimique, le zirconium utilisé dans la partie expérimentale de cette étude (Chapitre 4) est de pureté commerciale 99,98%. Ce choix réside dans le souci d'éviter la présence d'éléments d'addition susceptibles de perturber nos analyses. Ils se présentent sous la forme de plaques rectangulaires laminées de 2 mm d'épaisseur et de 100 mm de cotés. Les principales impuretés contenues dans le métal sont indiquées dans le Tableau 2-5.

Eléments	C	Hf	Fe	Cr	N	O	H
ppm	250	2500	200	200	100	1000	10

Tableau 2-5 Principales impuretés dans l'échantillon de zirconium.

Les échantillons sont découpés dans ces plaques à l'aide d'une tronçonneuse de précision à lame diamant, pour aboutir à des plaquettes rectangulaire de 50 mm × 50 mm × 2 mm, percées ensuite d'un trou de 1 mm de diamètre. Cette géométrie est recommandée pour faciliter la mise en œuvre de l'ensemble des moyens expérimentaux que nous exploités par la suite.

Afin d'annihiler les conséquences sur la microstructure et les contraintes des déformations introduites par l'opération de mise en forme, un recuit a été réalisé. Le traitement thermique a été effectué sous vide secondaire à l'aide d'un système de pompage composé d'une pompe primaire à spirale de la société Varian de type SH100 et une pompe turbomoléculaire de type Pfeiffer TMH 1600 MP. La température du recuit a été fixée à 600 °C sur une durée de 2 h.



## 2 Techniques expérimentales

Ce paragraphe présente l'ensemble des moyens expérimentaux mis en œuvre pour étudier le comportement physico-chimique et mécanique d'échantillons soumis à différents traitements thermo-chimiques et mécaniques. Elles doivent permettre :

- de réaliser l'oxydation de l'échantillon sous atmosphère contrôlée (Thermogravimétrie) ;
- d'identifier les contraintes en surface et dans l'épaisseur du solide (Diffraction X et Méthode du Trou Incrémental) ;
- de visualiser l'état mécano-chimique du matériau dans son épaisseur (microdureté) ;
- d'observer la microstructure sous la surface traitée (microscopie optique et MEB) ;
- de déterminer le profil de composition en oxygène dans le métal sur une profondeur d'environ 100  $\mu\text{m}$  (Spectroscopie à Décharge Luminescente).

### 2.1 Caractérisations de l'état mécanique au voisinage d'une surface

Il existe différentes méthodes permettant d'aboutir à la détermination des contraintes mécaniques sur des échantillons traités. Dans le cadre de cette thèse, deux techniques ont été mises en œuvre : la diffraction des rayons X (pour les contraintes de surface) et la méthode du trou incrémental (pour les champs de contrainte en profondeur). Elles ont été confortées par des mesures de microdureté révélant à la fois d'éventuelles modifications d'ordre métallurgique et mécanique présentes dans la l'épaisseur de l'échantillon.

#### 2.1.1 Détermination des contraintes par diffraction des rayons X

La détermination des contraintes dans un matériau de structure cristalline régulière comme le zirconium polycristallin est possible à l'aide de la diffraction des rayons X. Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre de texture D8 DISCOVER de BRÜCKER AXS à l'aide d'un montage  $\chi$  (Figure 2.8). Un faisceau de rayons X de diamètre égal à 500  $\mu\text{m}$  est diffracté par le matériau dans les conditions de Bragg. La taille du

faisceau est largement supérieure à la taille de grain des échantillons analysés (de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ ) afin d'obtenir un résultat représentatif. Les valeurs de contraintes en surface ont été déterminées à partir des familles de plans donnant les pics de diffraction des rayons X les plus intenses (à savoir {104} et {203} dans le cas du Zr).

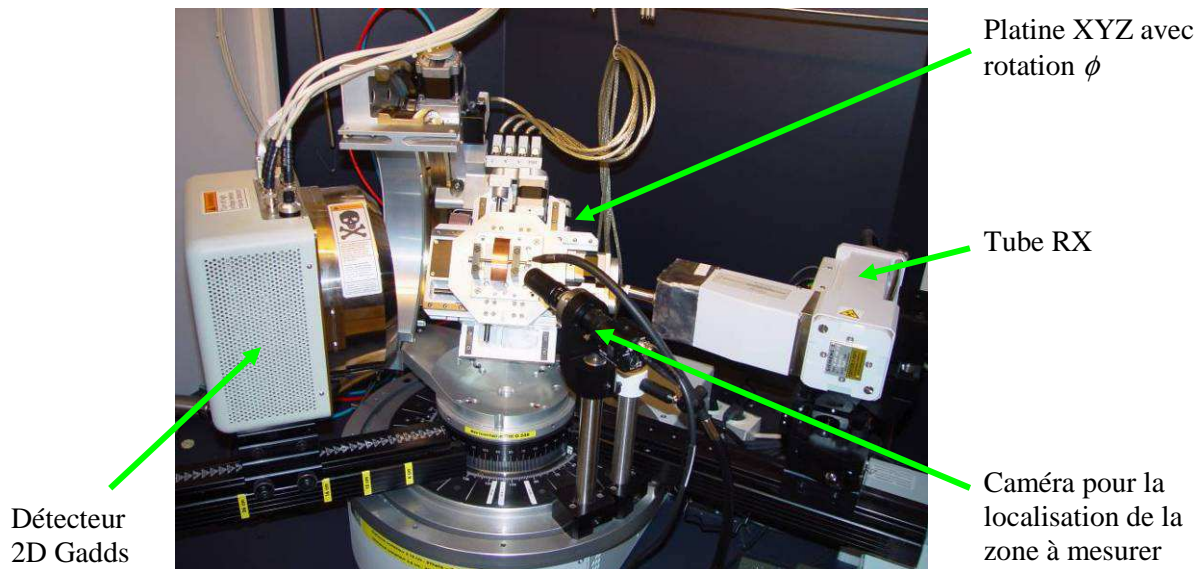


Figure 2.8 : Goniomètre de texture D8 DISCOVER de BRÜCKER AXS.

La méthode consiste à déterminer le déplacement du pic de diffraction, caractérisé par la position angulaire  $\theta$  de la famille de plan  $\{hkl\}$ , par l'intermédiaire de la variation de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  séparant deux plans denses  $\{hkl\}$ , reliés par la loi de Bragg [100] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad (2.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X (voir Figure 2.9).

Dans l'hypothèse d'un matériau homogène et isotrope, la présence de champs de contraintes au sein du matériau induit des déformations locales qui viennent modifier les distances interréticulaire  $d_{hkl}$  par rapport à un état libre de contrainte  $d_0$ . L'application de cette variation  $\Delta d = d_{hkl} - d_0$  permet de remonter aux déformations locales  $\varepsilon_{\phi\psi,hkl}$  des plans  $\{hkl\}$  dans le repère d'Euler en l'assimilant à un déplacement par rapport à une valeur initiale  $d_0$  :

$$\varepsilon_{\phi\psi,hkl} = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (2.2)$$

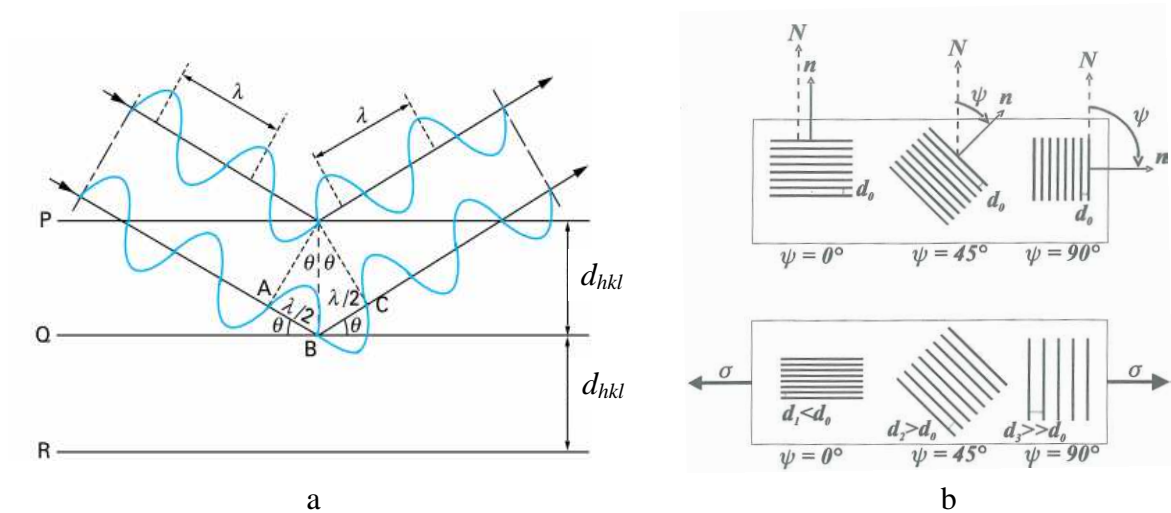


Figure 2.9 a) Principe de la loi de Bragg [100] et b) variation des distances interréticulaires suivant l'angle  $\Psi$  des plans cristallins avec précontrainte appliquée [62].

La pénétration des rayons X sous la surface étant relativement faible (quelques microns seulement), on suppose que le système mécanique suit l'hypothèse de contraintes planes. Avec les constantes élastiques  $\frac{1}{2} S_2 = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$  et  $S_1 = -28,0 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ , la technique des  $\sin^2 \psi$  [100] permet de déterminer le niveau moyen de contraintes de la zone irradiée par les rayons X.

Dans le cas de la détermination de contraintes sur des échantillons en zirconium, les contraintes sont déterminées selon les directions longitudinales  $\sigma_{long}$  et transversale  $\sigma_{trans}$  à la surface des échantillons analysés. Pour le Zr les mesures ont été effectuées sur la famille de plan  $\{203\}$  correspondant à un angle  $2\theta = 111$  degrés, ce qui assure la meilleure résolution angulaire possible par l'équipement utilisé. Les mesures impliquent 21 valeurs psi (entre  $-50^\circ$  et  $50^\circ$ , avec un pas de  $5^\circ$ ) avec une longueur d'onde Co (1,8 Å).

Les limites de la méthode font que la détermination des contraintes s'effectue sur une profondeur de quelques microns (au maximum  $4 \mu\text{m}$  au  $\psi = 0$ ) et les incertitudes de l'ordre de  $\pm 50 \text{ MPa}$ .

L'utilisation de cette méthode pour la détermination d'un champ de contraintes comporte un certain nombre de limites [100] :

- les contraintes résiduelles observées relèvent de la couche superficielle du matériau ( $4 \mu\text{m}$ ) ;

- selon le matériau analysé, il peut y avoir des problèmes liés à la texture, à la taille des grains, au nombre de phases ...
- le comportement mécanique de chaque cristallite est supposé linéaire élastique ;
- la déformation est supposée homogène dans le volume de matière analysé ;
- le matériau polycristallin est supposé quasi-isotrope.

En résumé, cette technique permet d'accéder à l'état de contrainte d'un volume élémentaire de matière analysé en utilisant les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  comme jauges de déformation.

### 2.1.2 Détermination des contraintes par la Méthode du Trou Incrémental (MTI)

Les contraintes résiduelles dans l'épaisseur de l'échantillon sont accessibles par la Méthode du Trou Incrémental (MTI). A l'inverse de DRX, celle-ci permet d'utiliser de vraies jauges de déformation pour déterminer les niveaux de contraintes. Elle consiste à percer un trou (de diamètre compris entre 1 et 4 mm) au centre d'une rosette de jauges de déformation collée sur la surface d'un échantillon. Le perçage est effectué en plusieurs étapes à l'aide d'une meule, une fraiseuse ou une perceuse afin de relever une ou plusieurs déformations (suivant le nombre de jauges collées) pour chaque étape du perçage. L'enlèvement de matière effectué de manière incrémentale va provoquer une relaxation des contraintes dans les zones adjacentes jusqu'à un nouvel équilibre mécanique, ce qui provoque une déformation de la jauge dans la direction radiale par rapport au centre du trou percé. Pour déterminer le niveau de contraintes, en disposant du gradient de déformation à chaque incrément de matière enlevée, des relations, entre le champ de déplacement autour du trou et l'état de contraintes résiduelles, sont nécessaires.

Un modèle théorique reliant les déformations mesurées et les contraintes principales a été développé en ce sens [101]. Un trou de diamètre  $d$  est percé sur une profondeur totale  $H$ . Les directions des contraintes principales coïncident avec les directions des axes  $x$  et  $y$  représentées dans la Figure 2.10.

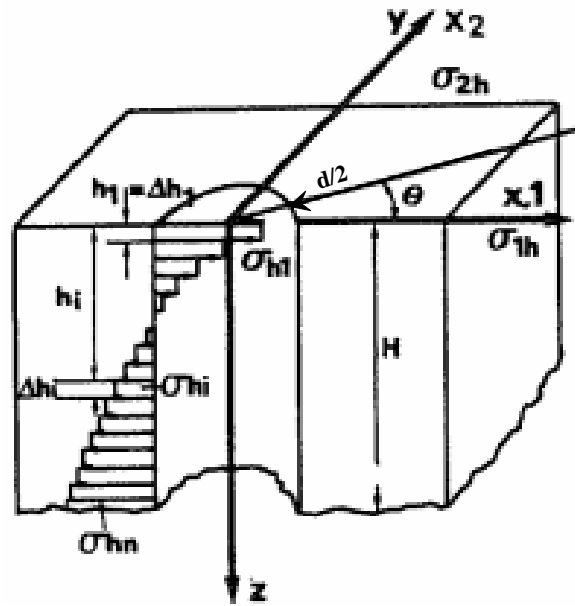


Figure 2.10 Model théorique décrivant la distribution d'un champ de contraintes résiduelles au cours du perçage incrémental d'un trou [101].

Les jauges sont positionnées habituellement avec des angles relatifs de  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$  entre elles. Sachant que  $\theta_i$  est l'angle entre la première jauge (positionnées habituellement avec des angles relatifs de  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$  entre elles) et la direction  $x_1$ , les déformations totales correspondantes au  $n^{\text{ième}}$  incrément de trou sont reliées au champ de contraintes biaxiales par les relations suivantes :

$$\varepsilon'_{in} = [A_{in}(\sigma_1 + \sigma_2) + B_{in}(\sigma_1 - \sigma_2) \cos 2\theta_i] \Delta h_i \quad (2.3)$$

$$\varepsilon''_{in} = [A_{in}(\sigma_1 + \sigma_2) + B_{in}(\sigma_1 - \sigma_2) \cos 2(\theta_i + \varphi)] \Delta h_i \quad (2.4)$$

$$\varepsilon'''_{in} = [A_{in}(\sigma_1 + \sigma_2) + B_{in}(\sigma_1 - \sigma_2) \cos 2(\theta_i + \psi)] \Delta h_i \quad (2.5)$$

avec  $\varepsilon'_{in}$ ,  $\varepsilon''_{in}$ , et  $\varepsilon'''_{in}$  les déformations correspondants aux trois directions principales ( $\theta_i$ ,  $\theta_i + \varphi$  et  $\theta_i + \psi$ ),  $\Delta h_i$  est l'incrément dans la profondeur du trou,  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les contraintes principales en surface,  $A_{in}$  et  $B_{in}$  sont des coefficients de calibrations pour  $n$  incréments et à un incrément  $i$ . Ces coefficients évoluent en fonction des conditions de mesure (géométrie de la jauge, propriétés du matériau, diamètre du trou) et ils sont déterminés à l'aide de la méthode par éléments finis [101].

Les déterminations des contraintes par la Méthode du trou incrémental ont été menées en collaboration avec le LASMIS, Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie

Simultanée de l'Université Technologie de Troyes. Les équipements utilisés sont présentés dans la Figure 2.11.

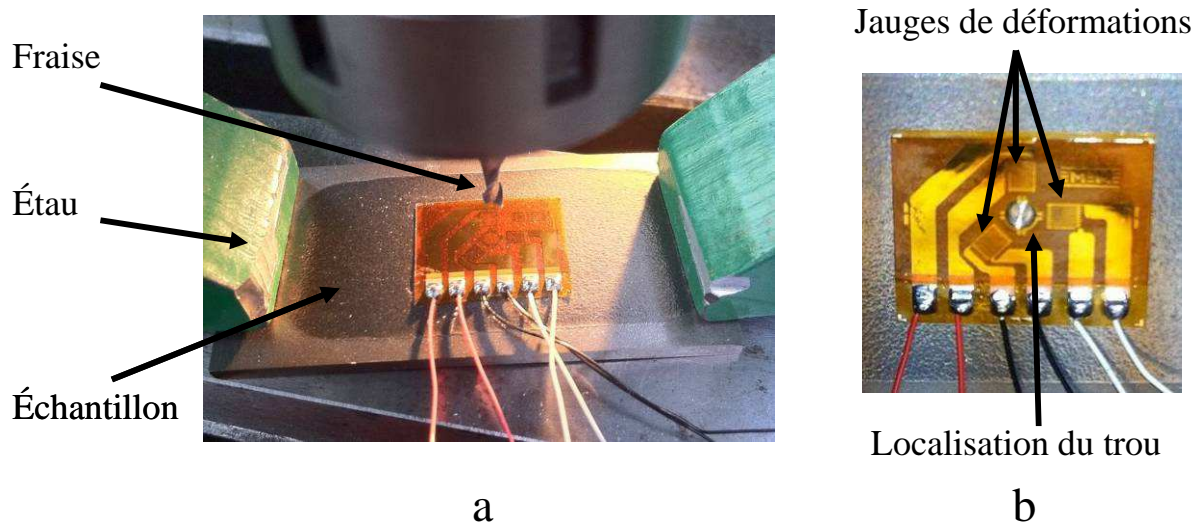


Figure 2.11 Équipement utilisé pour la détermination des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental : a) placement de l'échantillon pendant le procédé b) détail de la jauge de déformation.

L'échantillon est maintenu en position à l'aide d'étau en dessous d'une fraise de diamètre 2 mm. Sur la surface étudiée, une jauge de déformations de référence CEA-06-062UL-120 (Figure 2.11 b) est immobilisée en utilisant une colle spéciale. Le signal des trois jauges de déformation est récupéré par l'intermédiaire d'un pont de Wheatstone avant d'être analysé à l'aide d'un ordinateur.

Afin d'obtenir le profil de contrainte sous la surface traitée, 14 points de mesure étalés sur environ 500  $\mu\text{m}$  ont été réalisés avec un incrément de 20  $\mu\text{m}$  sur les 100 premiers microns de matière sous la surface, puis un incrément de 50  $\mu\text{m}$ .

Bien que la méthode du trou incrémental soit une méthode couramment utilisée, elle comporte néanmoins certains inconvénients qui portent aussi bien sur le déroulement de la méthode que sur la précision des outils utilisés pour le perçage du trou :

- L'incertitude de mesure liée à la méthode est non négligeable :  $\pm 50$  MPa.
- La capacité de mesure des jauges de déformation diminue avec la profondeur du perçage (25 à 40 % par rapport aux contraintes mesurées vers le bord du trou), ceci étant dû à la relaxation partielle des contraintes.

- Il existe un risque non négligeable d'introduire des contraintes lors de l'opération de perçage puisque cette opération s'effectue par enlèvement de matière sous haute vitesse de déformation avec échauffement. Afin d'éviter l'introduction des contraintes parasites, la vitesse de perçage doit être inférieure à  $0,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et un temps d'attente de 15 min entre chaque perçage est imposé.
- La méthode ne permet pas de déterminer des champs de contraintes résiduelles à faible gradient en extrême surface. La profondeur minimale est de 20 à  $40 \mu\text{m}$  et la profondeur maximale pour laquelle la précision reste encore raisonnable est limitée à  $0,8d$ .
- L'opération de perçage induit une modification de la géométrie de l'échantillon, ce qui peut rendre difficile l'analyse d'un champ de contrainte, obtenu par cette méthode, vers le cœur du métal.

Malgré les inconvénients de cette méthode, elle reste très utilisée grâce à sa facilité de mise en œuvre et à son coût réduit justifié par les équipements utilisés.

### 2.1.3 Mesures de microdureté

Les mesures par microdureté ont été menées à l'aide d'un microduromètre MICROMET 5101 de chez BUEHLER. Un système vidéo couplé à une platine de déplacement permet de localiser le site de mesure et d'observer les empreintes par l'intermédiaire de deux objectifs (10x et 50x). Le microduromètre dispose d'un panel de 8 charges (de 10 à 1000 gf).

Les mesures ont été effectuées avec une pointe de type Vickers et une charge de 25 gf afin d'obtenir la dureté la plus représentative de la zone étudiée en obtenant ainsi une taille d'empreinte qui varie entre 10 et  $35 \mu\text{m}$ . La spécificité de la dureté Vickers est la forme du pénétrateur qui est une pyramide de diamant à base carrée, dont l'angle entre deux faces opposées est de  $136^\circ$ . La dureté Vickers HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte  $d_e$  et à la charge appliquée  $P$  par la relation :

$$HV = 1854,4 \frac{P}{d_e^2} \quad (2.6)$$

avec  $P$  en gf et  $d_e$  en  $\mu\text{m}$ . Ainsi, HV est alors une unité assimilable à une pression en MPa.

L'objectif de ces mesures est d'apporter une information quantifiée de l'état mécanique d'un échantillon ayant subi différents traitements thermomécaniques et thermochimiques. La microdureté est reliée à la fois aux caractéristiques mécaniques locales du solide, mais également à la composition locale en oxygène et à la microstructure. Sur chaque échantillon, les mesures ont été effectuées sur des coupes transverses après polissage mécanique (papier émeri, puis polissage à pâte diamantée de  $6\ \mu\text{m}$  puis  $3\ \mu\text{m}$  et  $1\ \mu\text{m}$ ). Les mesures ont été répétées 5 fois pour chaque profondeur sous la surface traitée afin d'obtenir le résultat le plus représentatif possible. Afin de réaliser des profils de microdureté, les intervalles entre chaque mesure ont été choisis de la manière suivante (voir Figure 2.12) :

- dans les 300 premiers microns sous chaque surface : intervalle de  $20\ \mu\text{m}$  ;
- au cœur de l'échantillon : intervalle de  $100\ \mu\text{m}$ .

Il est important de remarquer qu'il n'est pas possible d'effectuer des mesures de microdureté à une distance inférieure à  $20\ \mu\text{m}$  de la surface de l'échantillon pour éviter des effets de bord.

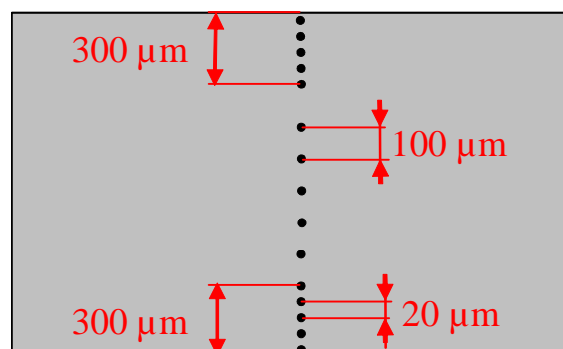


Figure 2.12 Représentation des lignes de mesures de microdureté réalisées sur chaque échantillon.

Pour donner des résultats satisfaisants, les mesures de microdureté nécessitent des précautions opératoires multiples. Il convient donc de préciser les principaux inconvénients liés aux mesures de microdureté Vickers :

- une préparation minutieuse des surfaces de mesures est préalablement nécessaire ;
- chaque mesure prend un temps relativement long (de quelques secondes à quelques minutes) en raison des mesures des deux diagonales de l'empreinte ;



- en fonction de la dureté du matériau à mesurer, le pénétrateur en diamant peut être facilement endommagé ;
- si les empreintes réalisées sont petites, une dépendance entre la valeur déterminée et les déviations du pénétrateur (issu des conditions de la préparation de la surface à mesurer) peut apparaître ;
- il est important d'éviter les vibrations au cours de la mesures afin d'obtenir des valeurs cohérentes ;
- une distance supérieure à 2,5 fois la diagonale est nécessaire entre le bord de l'échantillon et la première empreinte ainsi qu'entre deux empreintes successives.

## 2.2 Etude de la réactivité du matériau

### 2.2.1 Analyse thermogravimétrique

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et du temps au cours d'un cycle de traitements thermiques. Dans la présente étude, l'appareillage utilisé est une thermobalance SETARAM de type MTB 10-8 (avec une précision maximale de 4  $\mu\text{g}$ ) dont le schéma est présenté dans la Figure 2.13 a.

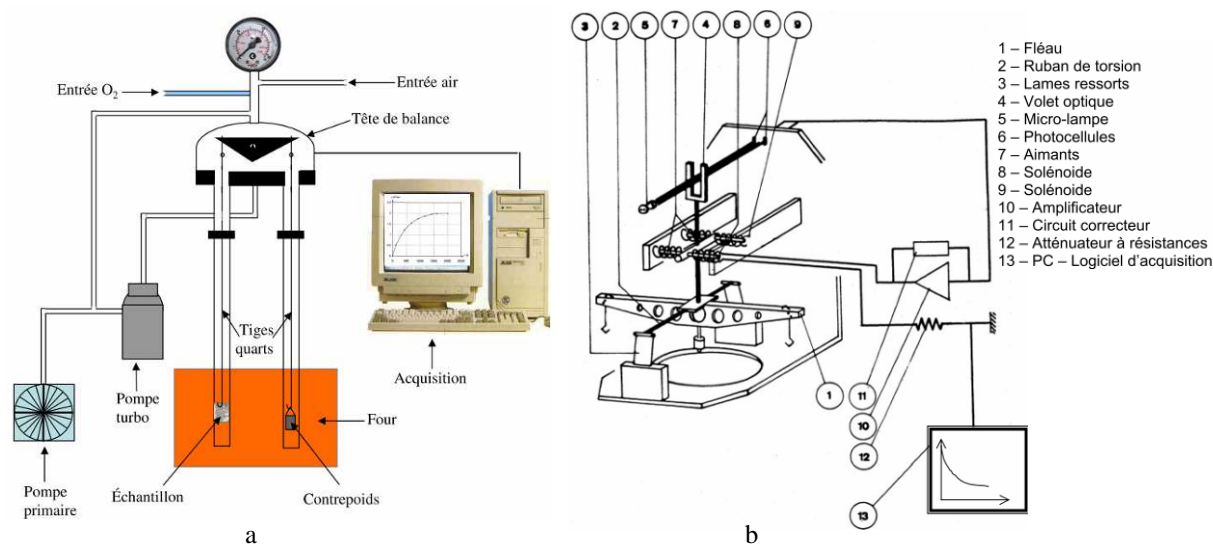


Figure 2.13 Montage utilisé pour l'analyse thermogravimétrique : a) schéma de la thermobalance utilisée; b) schéma de principe de la thermobalance MTB 10-8.

La balance est composée d'un fléau ayant le centre de gravité confondu avec son axe de rotation représenté par le ruban de torsion (voir Figure 2.13 b). Un volet optique solidaire du fléau occulte partiellement la lumière provenant d'une micro-lampe qui éclaire deux photocellules. Lorsqu'il y a une variation de la masse, le rayon lumineux est coupé par le support de ce volet muni de deux aimants qui plongent dans deux paires de solénoïdes fixes. A l'aide d'un système électronique, le courant électrique continu de l'une des paires de solénoïdes peut générer une action sur l'un des deux aimants correspondant afin de maintenir le fléau en position au cours de la mesure. La mesure de perte ou de gain de masse se traduit alors par l'intensité de ce courant.

A la fin de la mesure, l'analyse des résultats permet le suivi de l'évolution :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t}) \quad (2.7)$$

avec  $\Delta m$  la prise de masse (en g),  $S$  la surface de l'échantillon (en  $\text{cm}^2$ ) et le temps  $t$  (en secondes).

Afin d'éviter une contamination des échantillons par des espèces autres que l'oxygène, l'enceinte de la thermobalance est "nettoyée" par une mise sous vide primaire suivie d'un balayage d'oxygène.

En résumé, cette technique permet de quantifier la réactivité d'un matériau soumis à la dissolution de l'oxygène et la cinétique de croissance d'oxydes au cours d'un traitement thermique.

Les limites de l'analyse thermogravimétrique sont liées principalement au positionnement et au fonctionnement de l'appareillage qui sont les principales sources d'erreurs de la mesure [102]. Parmi les facteurs introduisant les erreurs de mesure, on peut énumérer :

- les forces parasites, créées par la masse de l'échantillon et la densité du fluide qui l'entoure, qui exercent leurs effets sur le fléau ;
- les effets liés à l'environnement du capteur de mesure (écoulement du fluide de balayage, effets des dégagements gazeux, forces issus des gradients thermiques, etc....) ;

- les erreurs instrumentales directement liées au capteur (variations de température et humidité ambiantes, vibrations, non horizontalité de la thermobalance, etc....) ;
- le conditionnement de l'échantillon et son encombrement.

### 2.2.2 Détermination d'un profil de diffusion par Spectrométrie à Décharges Luminescente (SDL)

La SDL est moins fréquemment employée, pourtant elle permet l'analyse de la plupart des éléments de la classification périodique (y compris l'oxygène et l'hydrogène) en donnant le profil de concentration depuis la surface de l'échantillon analysé vers une profondeur allant jusqu'à une centaine de microns (en fonction de la nature du matériau analysé).

Cette technique, présentée à la Figure 2.14 c, utilise un plasma généré par l'application d'une tension entre l'anode et la cathode (rôle tenu par l'échantillon à analyser) à basse pression dans une atmosphère d'argon. Cette tension de quelques centaines de volts va créer des ions  $Ar^+$  qui vont être attirés vers la cathode et entrer en collision avec la surface de l'échantillon. Ces collisions vont provoquer l'érosion de l'échantillon tout en émettant des électrons secondaires qui vont alimenter et maintenir le plasma. Les atomes éjectés émettent un rayonnement électromagnétique sous forme de photons avec des longueurs d'onde spécifiques correspondant à chaque élément chimique présent. Des photomultiplicateurs détectent les photons du plasma, ce qui permet de remonter à la composition chimique de l'échantillon (voir Figure 2.14 b).

L'analyse des résultats permet de déterminer des profils de répartition des éléments en fonction du temps d'érosion, sachant que la vitesse d'érosion dépend des éléments en présence. Un traitement des résultats est par la suite nécessaire afin de déterminer un profil de concentration d'éléments en fonction de la profondeur analysée. Ce traitement implique de relier le temps d'érosion à la quantité de matière enlevée et l'intensité lumineuse à la concentration.

Dans la présente étude, les mesures par SDL ont été réalisées au sein de la société HORIBA Jobin Yvon, avec un appareil GD-PROFILER 2<sup>TM</sup> présenté dans la Figure 2.14 a. Le traitement des résultats a été effectué à l'aide du logiciel QUANTUM afin de déterminer le profil de concentration selon la profondeur analysée.

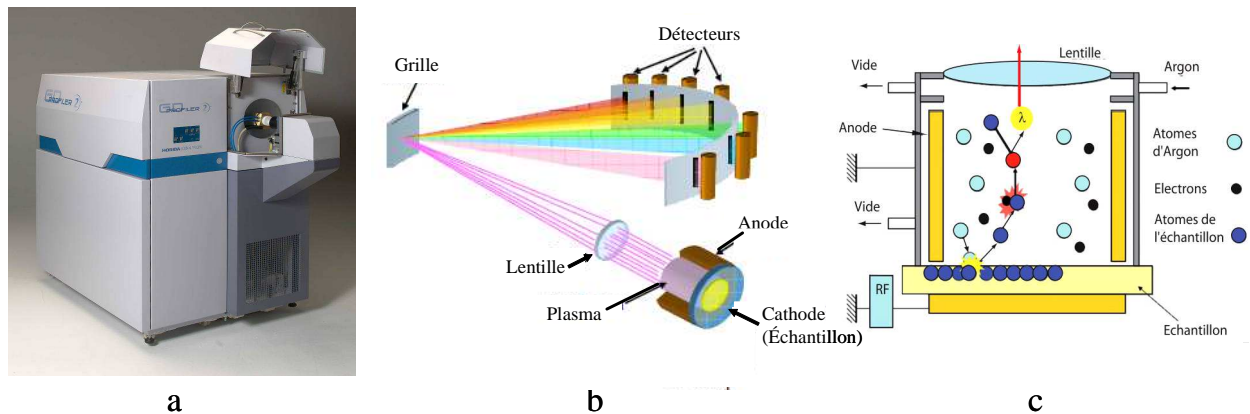


Figure 2.14 Principe de la technique SDL et équipement utilisé : a) appareil de SDL GD-PROFILER 2<sup>TM</sup> ; b) schéma de principe du polychromateur ; c) schéma de principe du fonctionnement de la SDL.

Même si cette technique est de plus en plus utilisée grâce à sa très bonne sensibilité (environ 30 ppm), à la rapidité de réalisation des analyses mais aussi à la profondeur de la zone étudiée (quelques nanomètres à 150  $\mu\text{m}$  – en fonction de la nature de l'échantillon analysé), elle présente aussi quelques limites [103] :

- Le diamètre de l'anode est important (4 – 8 mm). Un diamètre plus petit est possible (1 – 2 mm), mais il entraîne une perte de sensibilité.
- La qualité du plasma peut être diminuée par l'état cristallographique et microstructural du matériau (matériau polycristallin et texturé, à gros grains, etc...).
- Des phénomènes d'érosion préférentielle peuvent apparaître en présence d'hétérogénéités contenues dans le matériau.
- Un échauffement localisé à proximité de la zone érodée peut être provoqué par le bombardement ionique lors de la pulvérisation, ce qui peut activer certaines réactions chimiques et migration d'éléments susceptibles de fausser la mesure.
- La rugosité de la surface de l'échantillon étudié peut perturber l'analyse dans les premiers instants de l'érosion.
- L'interprétation des résultats implique, pour chaque élément chimique, la connaissance exacte de la correspondance entre l'intensité lumineuse émise, la concentration d'éléments et la vitesse d'érosion. Dans ce but, il est nécessaire de procéder à un étalonnage de l'équipement.

La Spectrométrie des Décharges Luminescentes est un outil précis qui permet d'apprécier la position des interfaces mais aussi les profils de diffusion des éléments dans la matrice du matériau.

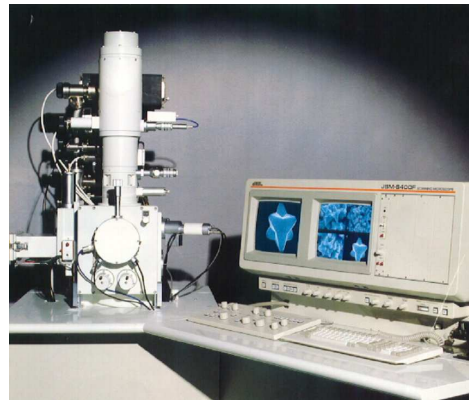
## 2.3 Moyens d'observation de la microstructure

### 2.3.1 Observations par microscopie optique

Afin d'observer la microstructure et le degré d'oxydation, différentes observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique NACHET NS400 (voir Figure 2.15 a).



a



b

Figure 2.15 Moyens d'observations utilisés : a) microscope optique NACHET NS400 b) MEB JEOL 6400F.

L'observation de la microstructure des échantillons de zirconium utilisés dans notre étude nécessite une révélation des grains. Après un ébavurage des échantillons avec un disque de polissage de grain 800, ceux-ci sont polis jusqu'au grain 1200. Le poli miroir est ensuite obtenu avec une pâte diamantée de 6, 3 et 1 micron. Puis les échantillons sont immergés dans un bain fluoro-nitré (HF 15%, HNO<sub>3</sub> 85%) pendant 30 secondes, avec rinçage à l'eau distillée et avant l'observation au microscope optique. L'opération est répétée jusqu'à ce que les grains apparaissent clairement.

### 2.3.2 Observations par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les différentes caractérisations morphologiques et chimiques des échantillons étudiés, ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JEOL 6400F (Figure 2.15 b). L'échantillon à observer est placé sous vide secondaire et un faisceau d'électrons balaye sa surface. Les électrons secondaires ont une pénétration très faible sous la surface de l'échantillon et rebondissent, en se transformant en signal électrique. Ce signal est récupéré, de manière synchronique, sous forme de faisceau et projeté sur un tube d'oscilloscope. L'image obtenue, restitue la surface en relief de l'échantillon avec de forts grossissements jusqu'à x10 000).

Cet équipement permet donc l'observation de la microstructure d'échantillons avec des grossissements inaccessibles par un microscope optique conventionnel.

## 3 Outils numériques

### 3.1 Introduction à l'expérimentation numérique

Une façon moderne et pertinente de réaliser des expériences décrivant des phénomènes physiques authentifiés par des lois connues s'est très largement développée ces dernières années et consiste à employer les outils numériques. Le dispositif expérimental d'une expérience numérique consiste en un ensemble de codes ou logiciels de calcul capables d'intégrer les formulations mathématiques des modèles physiques à travers des algorithmes numériques (par exemple un système d'équations différentielles à résoudre selon une méthode numérique). Les résultats du calcul sont, comme dans des expériences classiques de physique, des valeurs numériques des paramètres phénoménologiques qui sont ensuite analysées et interprétées.

De nombreuses situations contraignent les chercheurs à mettre en œuvre des outils numériques pour réaliser leurs expériences (en particulier lorsque ces expériences sont excessivement onéreuses, longues ou encore très dangereuses comme ce peut être le cas dans l'industrie nucléaire). Une autre raison d'avoir recours à l'expérimentation numérique est la limitation ou l'inexistence de techniques et de systèmes de mesure nécessaires à la compréhension de certains phénomènes physiques complexes et à la dissociation des phénomènes complémentaires.

Il faut noter que les expériences numériques impliquent l'existence d'un modèle traduisant une représentation mathématique du comportement d'un système réel selon des conditions déterminées.

Les outils de modélisation se classent en plusieurs catégories suivant l'objectif et l'échelle auxquels ils ont été destinés (voir Figure 2.16). La Mécanique Quantique est l'outil le mieux adapté pour suivre l'évolution des liaisons chimiques au cours d'une sollicitation. Les événements qui se produisent à l'échelle atomique (déplacements atomiques, diffusion de défauts ponctuels, cinétique à l'échelle atomique) sont modélisés par l'intermédiaire de la Dynamique Moléculaire. La Méthode des Eléments Finis est un outil permettant la simulation des phénomènes à l'échelle des cristaux et au delà (sollicitations mécaniques et thermiques,

fluage, défaillance, corrosion et dégradation, transformation de phase...). Si les deux premières méthodes prennent en considération le caractère discontinu de la matière compte tenu des échelles auxquelles elles font référence, la méthode des éléments finis s'appuie sur l'hypothèse de continuité de la matière.

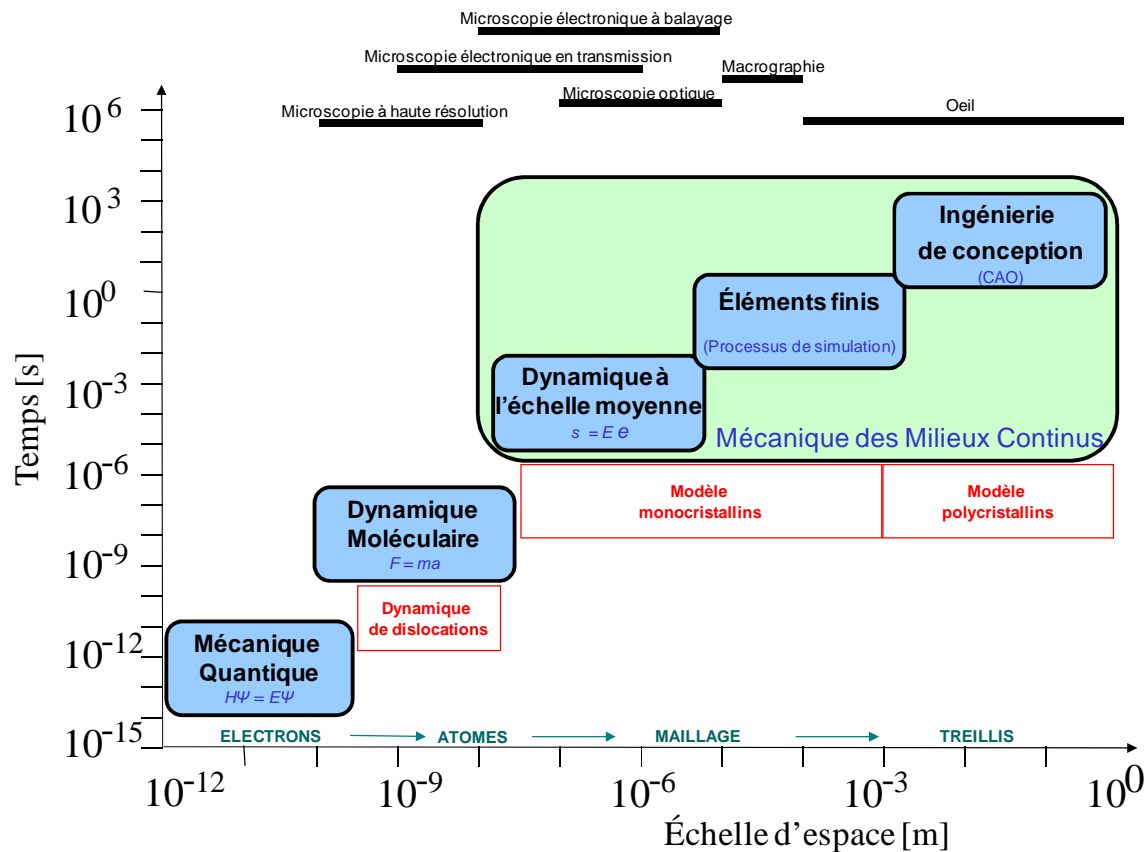


Figure 2.16 Schéma présentant les échelles de temps et d'espace auxquelles les différentes méthodes de simulation font référence [48,107]

### 3.2 Mise en œuvre numérique de la méthode des éléments finis (MEF)

Parmi toutes les méthodes de modélisation et simulation brièvement présentées dans le paragraphe précédent, nous allons nous concentrer sur la méthode des éléments finis. Le choix de celle-ci dans la simulation des processus qui nous préoccupent ici tient principalement à la pertinence des échelles (espace et temps) auxquelles les expériences sont menées (plusieurs centaines de microns et plusieurs secondes). Elle est également très adaptée à la résolution de systèmes d'équations aux dérivées partielles tel que celui qui permet de



modéliser le flux de diffusion d'une espèce dans un solide, mais également d'aborder les couplages entre phénomènes physiques (l'exemple de la thermomécanique est le plus fréquemment rencontré). Le schéma présenté dans la Figure 2.17 illustre la complexité des couplages susceptibles d'être activés dans un processus de diffusion si la température, la déformation mécanique et la composition chimique sont des grandeurs variables.

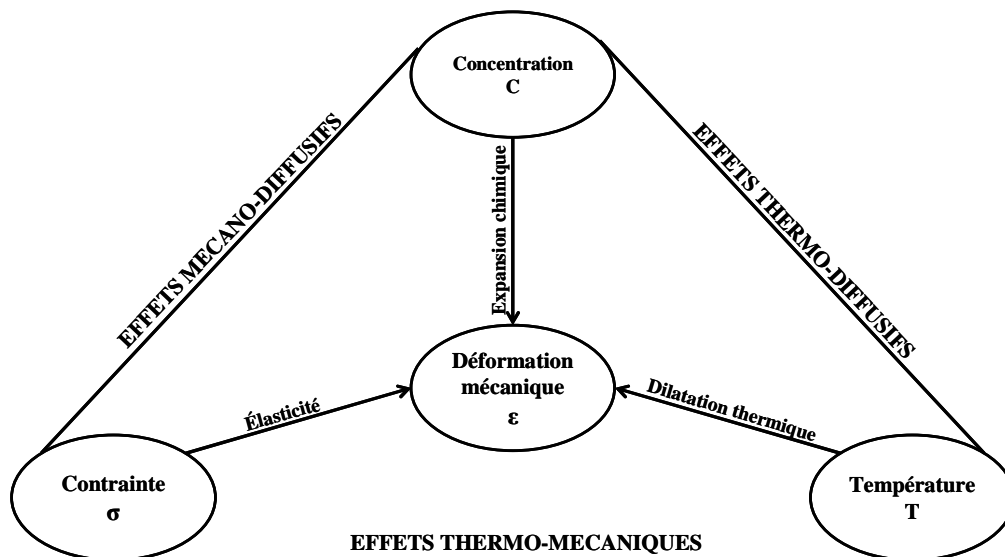


Figure 2.17 Couplage entre les grandeurs physiques intervenant dans le processus de diffusion.

La première étape de la méthode des éléments finis est de subdiviser (discrétiser) une forme géométrique complexe en un grand nombre de sous domaines élémentaires de forme géométrique simple définis par des points caractéristiques appelés nœuds.

La méthode des éléments finis est basée sur la construction systématique d'une approximation du champ des variables par sous domaine. Cette approximation est construite sur les valeurs approchées du champ aux nœuds de l'élément considéré, on parle de représentation nodale de l'approximation ou plus simplement d'approximation nodale.

Le comportement mécanique de chaque élément est considéré séparément, avant d'être assemblés de telle façon que l'équilibre des forces et la compatibilité des déplacements soient satisfaits en chaque nœud. Dans chaque élément, on utilise des approximations simples des variables inconnues pour transformer les équations aux dérivées partielles en équations algébriques. Les fonctions inconnues sont définies en tout point à l'intérieur d'un élément du maillage contrairement à la méthode des différences finies où le maillage est un ensemble de

points isolés situés dans le domaine de définition des fonctions attachées aux équations aux dérivées partielles, une grille sur les seuls nœuds de laquelle sont définies les inconnues correspondant aux valeurs approximatives de ces fonctions [105].

Pour une approche plus approfondie de la méthode, le lecteur peut se référer aux ouvrages de Zienkiewicz [106], Bathe [108] et Rappaz [109].

### 3.3 Algorithme de résolution de Cast3M

Cast3M est un code de calcul par la méthode des éléments finis avec application à l'analyse de structures (1, 2 ou 3D). Ce code a été développé par le Département de Mécanique et de Technologie (DMT) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) dans le cadre d'une activité de recherche dans le domaine nucléaire ainsi que dans le secteur industriel et dans le monde de l'éducation. Il permet de traiter des problèmes d'élasticité linéaire dans les domaines statique et dynamique, des problèmes thermiques (stationnaires ou transitoires), des problèmes non linéaires (élasto-visco-plasticité), des problèmes d'endommagement, etc...

Le fonctionnement du programme est déterminé par l'existence d'une série d'opérateurs spécifiques adaptés à la résolution de différentes problématiques, qui exécutent une seule opération à la fois.

Un calcul sous Cast3M se déroule selon l'algorithme présenté dans la Figure 2.18 :

En ce qui concerne l'environnement du code, Cast3M utilise le langage Gibiane pour décrire les données et les opérations, ce qui peut être résumé ainsi [110] :

$$\text{objet}_2 = \text{opérateur objet}_1 ; \quad (2.8)$$

Dans cette relation les objets sont des données numériques et logiques décrivant des objets mathématiques ou physiques. Les opérateurs élémentaires sont développés pour permettre une multitude de manipulations.

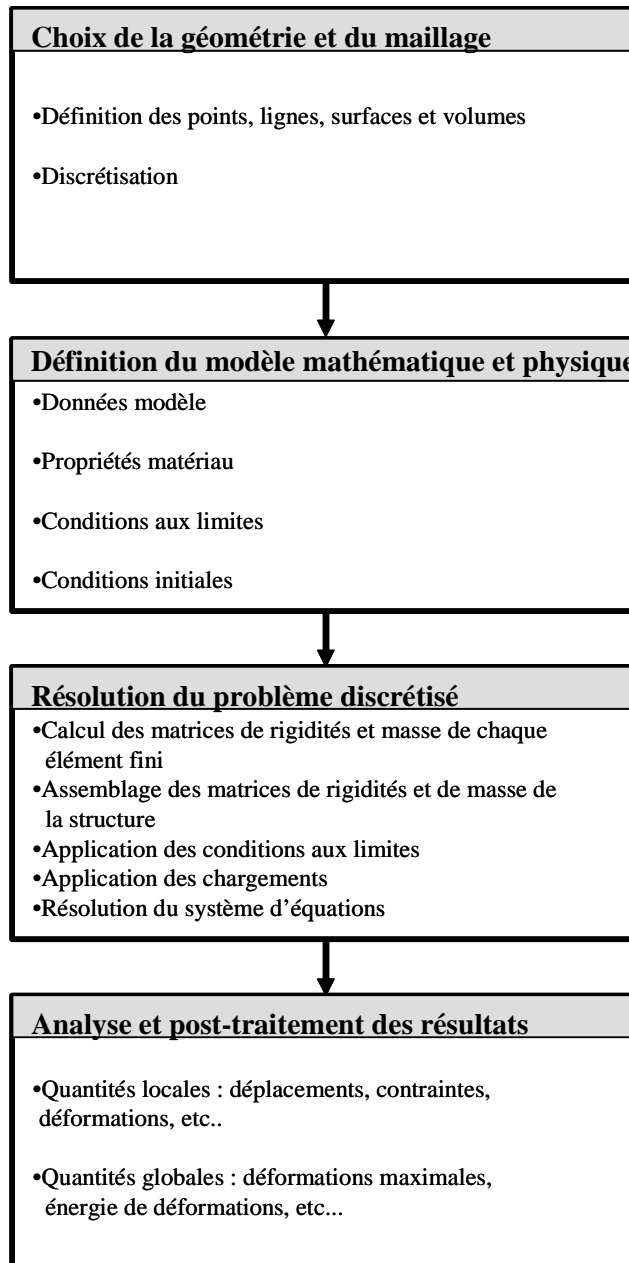


Figure 2.18 Organisation d'un calcul sous Cast3M.

La particularité de Cast3M consiste en la possibilité de personnaliser et compléter les options du calcul afin d'adapter la résolution du problème à nos propres exigences. Ainsi, l'utilisateur peut, non seulement, utiliser des procédures incorporées dans le code, mais également développer ses propres sous programmes. C'est précisément cette spécificité qui fait toute la force de cet outil et qui nous permet en particulier de mettre en œuvre des équations traitant de phénomènes couplés.

### 3.4 Prise en compte du couplage diffusion/contraintes sous Cast3M

Cast3M traite le cas d'une diffusion généralisée à travers le module thermomécanique (l'équation de Fick modifiée) qui s'approche de la formulation du problème de diffusion dont fait l'objet cette thèse. L'expression du flux se présente comme une équation contenant un terme de diffusion classique et un terme dépendant du gradient de température :

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla}C - C \cdot D_T \cdot \vec{\nabla}T \quad (2.9)$$

où  $D_T$  représente la diffusivité thermique,  $C$  la concentration,  $T$  la température et  $D$  le coefficient de diffusion donné par la formule :

$$D = D^0 e^{-\frac{Q_A}{RT}} \quad (2.10)$$

dans laquelle  $D^0$  est le facteur pré-exponentiel (facteur de fréquence),  $Q_A$  est l'énergie d'activation en diffusion,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température absolue.

L'équation qui va être prise en compte dans les calculs du couplage diffusion/contraintes, présentée dans le Chapitre 1 (1.28), comprend le gradient de contraintes mécaniques. Il est donc nécessaire de faire encore quelques modifications afin d'adapter le système d'équations à la résolution d'une équation de diffusion plus complète. Afin de pouvoir traiter le cas d'une diffusion "complexe", il faut faire appel à un opérateur particulier nommé "*Soret*" qui a pour but la création d'une matrice de type conductivité adaptée à des problèmes de diffusion particuliers. A l'origine, la matrice construite par cet opérateur correspond à un champ dépendant d'une variable externe qui, avec le coefficient de diffusion, la concentration et le gradient thermique proportionnel à la concentration, constitue le second membre de l'équation de diffusion traité par l'intermédiaire de cet opérateur.

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla}C - D \cdot C \cdot S_T \cdot \vec{\nabla}T_T \quad (2.11)$$

où  $S_T$  et  $T_T$  sont des opérateurs déterminés dans la suite.

La flexibilité du code Cast3M permet d'intervenir au niveau de l'opérateur "*Soret*" pour déterminer l'équation de diffusion nécessaire au traitement du cas de diffusion qui nous préoccupe. Une façon d'introduire le couplage entre la diffusion et les contraintes mécaniques est d'affecter ces grandeurs aux deux termes,  $S_T$  et  $T_T$ , de l'équation (2.11) [57] :

$$S_T = -\frac{\overline{M_0}}{RT} \quad (2.12)$$

$$T_T = \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial C} \right)_{\sigma_{kl}, T} \sigma_{kl} \cdot \sigma_{ij} + \frac{\eta_{ij}}{\rho_0} \sigma_{ij} \quad (2.13)$$

où  $M_0$  est la masse molaire,  $S_{ijkl}$  est le tenseur d'élasticité,  $\sigma_{ij}$  est la contrainte,  $\eta_{ij}$  est le coefficient d'expansion chimique et  $\rho_0$  est la masse volumique.

En supposant que le maillage est déjà construit, voici les principales étapes d'un calcul Cast3M traitant le problème de diffusion :

### 1<sup>ère</sup> étape

Définir les modèles pour la diffusion (mécanique et thermique) pour la géométrie préalablement construite.

### 2<sup>ème</sup> étape

Définir le matériau pour la diffusion

- Pour le modèle mécanique : module d'Young, coefficient de Poisson, masse volumique, coefficient de dilatation thermique ;
- Pour le modèle thermique : masse volumique, chaleur massique et conductivité thermique.

Si un des paramètre du matériau varie avec la géométrie ou avec d'autres grandeurs physiques (température, pression, ...), les évolutions vont être prise en compte avant leur implémentation dans les paramètres définis à travers l'opérateur *mate[riau]*

### 3<sup>ème</sup> étape

Calculer la matrice de l'effet *soret* dans laquelle la formulation du coefficient de diffusion, dépendant de la contrainte, est introduite.

### 4<sup>ème</sup> étape

Définir les conditions aux limites qui peuvent être :

- des blocages mécaniques impliquant des liaisons mécaniques imposées à la géométrie de manière à s'approcher au mieux des conditions expérimentales de sollicitation de la structure
- des blocages thermiques.

### 5<sup>ème</sup> étape

Définir les chargements :

- par concentration afin d'assurer un profil de diffusion correspondant à la réalité de l'expérience,
- par flux.

**6<sup>ème</sup> étape**

Définir l'évolution du chargement. Cette étape va relier les paramètres spécifiques de la diffusion au temps de calculs imposé au départ.

**7<sup>ème</sup> étape**

Remplir les indices de la table (structure dans laquelle on liste tous les paramètres intervenant dans le calcul : modèle, matériau, chargements, conditions aux limites, initialisation de la température, initialisation de la contrainte, initialisation de la précontrainte, référence aux procédures spécifiques aux type de calcul ou personnalisées par l'utilisateur, etc...).

**8<sup>ème</sup> étape**

Appel de la procédure *pasapas* qui se réfère à la table définie à l'étape précédente et exécute ensuite le calcul.

Plusieurs expérimentations numériques, réalisées à l'aide de Cast3M, traitant le couplage diffusion/contrainte ont été développées précédemment [56,57]. Les nouvelles expérimentations numériques, adaptée précisément à la problématique traitée dans cette thèse (pré-chargement d'un champ de composition et de contraintes résiduelles imposés), sont présentées dans le Chapitre 3.

## **Chapitre 3 : Contraintes mécaniques en tant qu'acteur de la diffusion : approche numérique**

Dans les chapitres précédents nous avons examiné les différentes démarches théoriques portant sur la prise en compte des contraintes mécaniques dans la formulation de la diffusion de matière ainsi que les outils (expérimentaux et numériques) nécessaires à leur mise en évidence. Il s'agit à présent d'identifier, par la simulation numérique, le profil de contraintes résiduelles qui peut nous aider à mettre en évidence de façon précise les interactions entre diffusion de matière et contraintes mécaniques. Ce profil théorique nous donnera les indications nécessaires à l'identification du procédé de traitement mécanique qu'il nous faut ensuite mettre en œuvre dans notre étude expérimentale (Chapitre 4).

L'efficacité du modèle développé au sein du laboratoire est tout d'abord analysée dans des configurations géométriques simples (1D et 2D) pour un système substrat/oxyde dans lequel se développent des contraintes résultant de déformations libres de contraintes. Sont abordés ensuite les champs de contraintes dus à des sollicitations externes. Enfin un développement numérique original est proposé pour traiter la simulation de la croissance d'une couche d'oxyde en 3D.

# 1 Dissolution d'oxygène dans un solide

## 1.1 Diffusion et déformation libre de contraintes

### 1.1.1 Géométrie 1D

Dans la formulation du transport de matière dans un solide chaque terme de l'expression mathématique est rattaché à un phénomène qui peut être aussi bien d'ordre chimique, thermique ou mécanique. A ce jour, la formulation la plus complète faisant intervenir les interactions entre diffusion de matière et contraintes mécaniques est celle développée par Garruchet (1.27). Nous avons retenu cette expression pour l'ensemble de nos simulations mises en œuvre dans ce chapitre.

A partir de l'expression du coefficient de diffusion apparent proposé par Garruchet (1.28), plusieurs calculs par éléments finis ont été réalisés afin de tester l'influence de chaque membre de cette expression.

Pour ce faire, une simulation 1D de la dissolution d'oxygène dans un corps semi infini a été effectuée sous Cast3M en utilisant une géométrie simple (Figure 3.1) :

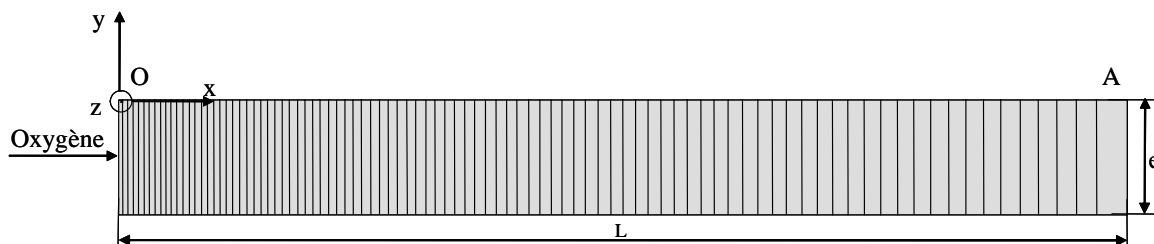


Figure 3.1 Maillage de la dissolution d'oxygène 1D.

Bien que des éléments cubiques à huit nœuds aient été utilisés et que la simulation ait été réalisée en trois dimensions pour la modélisation de ce maillage, la diffusion d'oxygène n'est effective que dans la direction de la longueur  $L$  du maillage (selon l'axe  $x$ ) ce qui réduit le problème considéré à une dissolution unidimensionnelle.



En ce qui concerne les dimensions de la géométrie choisie, d'une part la longueur du maillage est suffisamment importante pour que le front de la diffusion n'atteigne jamais l'extrémité  $A$  du maillage, d'autre part les segments qui composent le maillage ont une hauteur  $e$  très faible par rapport à la longueur totale  $L$ . Le choix de ces dimensions a pour objectif l'optimisation de la taille de la mémoire utilisée lors des calculs ainsi que leur rapidité d'exécution. Par ailleurs, afin d'améliorer la précision des résultats, les éléments du maillage proches de la surface  $O$  soumise au flux d'oxygène ont une épaisseur plus fine que ceux situés au voisinage de l'extrémité  $A$ .

La deuxième étape dans la résolution du problème par la méthode des éléments finis est le choix des conditions initiales, des conditions aux limites et du matériau. Les données physico-chimiques et thermomécaniques du matériau sont celles du zirconium, dont le comportement est supposé isotrope. Elles ont été présentées dans le Chapitre 2. Le couplage développé suppose d'établir à la fois des conditions chimiques et mécaniques. La concentration d'oxygène nulle et un état libre de contraintes dans l'ensemble du solide sont définis comme conditions initiales. Les conditions aux limites concernent plutôt les blocages mécaniques imposés par la géométrie de sorte que cela laisse libre la déformation uniaxiale dans la direction  $x$  due seulement à la diffusion d'oxygène. Ainsi, l'extrémité  $O$  de la géométrie (Figure 3.1) est bloquée selon les directions  $y$  et  $z$  alors que l'extrémité  $A$  est bloquée selon la direction  $x$ . A propos des conditions aux limites chimiques, la concentration en oxygène est imposée sur la face soumise au flux d'oxygène entrant dans le solide (abscisse  $x = 0$  représenté dans la Figure 3.1).

Les deux paramètres numériques ajustables dans les calculs sont :

- l'espace du maillage  $\Delta x$  parcouru à chaque pas de calcul ;
- l'incrément temporel  $\Delta t$ .

Les valeurs de ces deux paramètres dépendent en général de divers critères physiques et numériques et ont été fixés après plusieurs essais de manière à ce que les calculs convergent. Le déroulement des calculs s'effectue en mode explicite (dépendance des valeurs calculées à l'instant  $t+\Delta t$  par rapport aux valeurs calculées à l'instant  $t$ ) jusqu'à atteindre la valeur du temps final imposée au départ.

La dernière étape avant la résolution du système est la définition du modèle mathématique. Il est utile de rappeler que le but de ce calcul est de mettre en évidence :

- l'incidence de chacun des termes de l'équation de diffusion généralisée (1.28) sur le flux de matière dans le solide
- les écarts observables entre les formulations couplées et une loi de Fick classique.

Pour cela, 4 équations de flux sont implémentées (cf. Tableau 3-1) : (I) représente la formulation classique de Fick, (II) et (III) permettent d'isoler chacun des termes faisant intervenir la contrainte mécanique, et (IV) la forme généralisée la plus complète.

Expressions de $\vec{J}$	
$\vec{J}_1 = -D\vec{\nabla}C$ (la première loi de Fick)	(I)
$\vec{J}_2 = -D \left\{ 1 - \frac{M_0 \eta_{ij} C}{RT} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial C} \right\} \vec{\nabla}C$	(II)
$\vec{J}_3 = -D \left\{ 1 + \frac{M_0 \eta_{ij}}{RT} \sigma_{ij} \right\} \vec{\nabla}C$	(III)
$\vec{J}_4 = -D \left\{ 1 - \frac{M_0 \eta_{ij} C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial C} - \frac{\sigma_{ij}}{C} \right) \right\} \vec{\nabla}C$	(IV)

Tableau 3-1 Différentes expressions du flux de la matière utilisées dans les calculs.

La Figure 3.2 présente les profils de diffusion d'oxygène déterminés numériquement en utilisant les expressions données dans le Tableau 3-1 en prenant en compte les propriétés du matériau (système  $UO_2/U_3O_7$ ) présentés dans le Tableau 3-2 et pour le même temps de calcul  $t$ .

Elle permet de visualiser l'impact des différents termes : celui contenant le gradient de contrainte  $\left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial C} \right) \vec{\nabla}C$ , celui contenant la contrainte  $\sigma_{ij}$  et enfin celui considérant l'influence des deux.

La courbe la plus éloignée de celle qui correspond à une loi de Fick classique est celle relative au flux  $\vec{J}_2$  (gradient de contraintes seul). Le terme contenant l'influence de la contrainte  $\vec{J}_3$  montre un ralentissement de la diffusion par rapport à la loi de Fick.

L'expression qui cumule les deux effets  $\overline{J}_4$  montre une accélération de la diffusion, mais inférieure à celle obtenue en considérant uniquement le terme en gradient de contrainte  $\overline{J}_2$ .

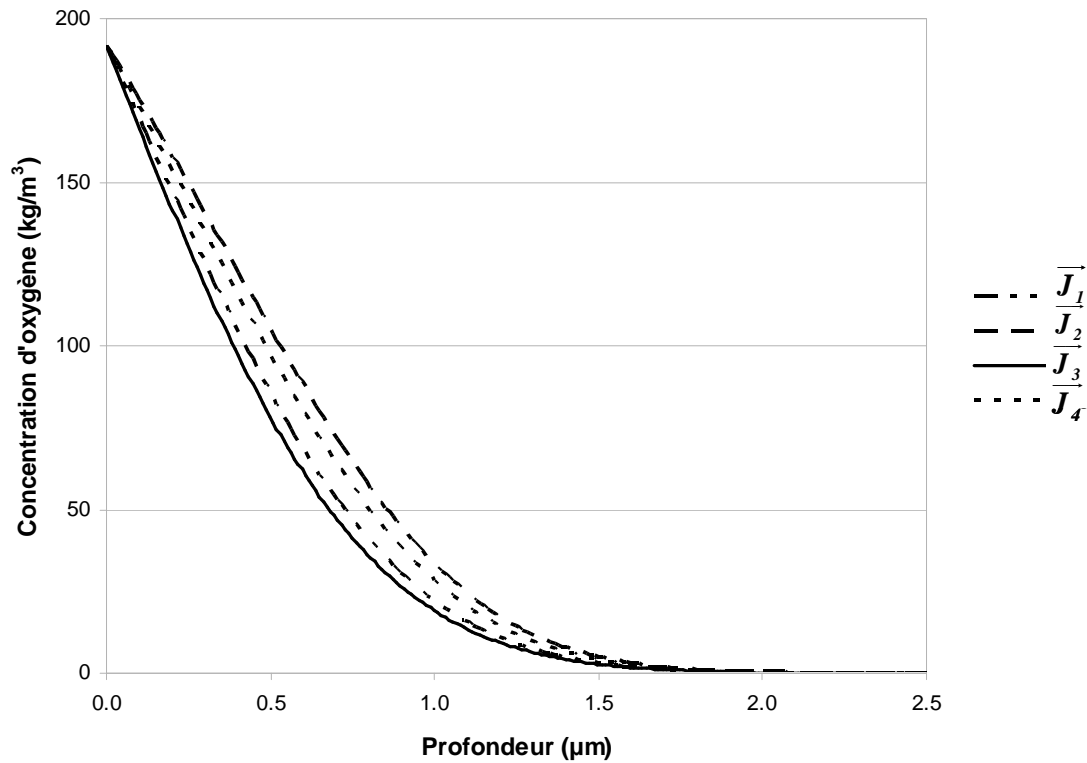


Figure 3.2 Profils de concentration en oxygène obtenus par simulation à l'aide de différentes expressions mathématiques de la diffusion de matière.

Ces résultats soulignent la prédominance du gradient de contrainte dans l'influence que peut avoir un champ de contraintes sur la diffusion de matière. Ce gradient tend à faciliter le transport de matière vers l'intérieur du solide. Quant au terme en contrainte seule, il favorise plutôt un ralentissement du processus, mais dans des proportions non comparables à celles du gradient de contrainte.

### 1.1.2 Géométrie 2D

Une autre simulation qui vise à vérifier l'influence des expressions illustrées dans le Tableau 3-1 est présentée dans ce paragraphe. La géométrie utilisée ainsi que les conditions de cette simulation sont présentées dans la Figure 3.3. La géométrie est de type parallélogramme et est réalisée cette fois en deux dimensions avec des éléments triangle à 6 noeuds (TRI6) en contraintes planes. Ces hypothèses permettent de réduire la zone d'étude à une structure plane  $(x,y)$  très mince dans la direction de l'épaisseur du parallélogramme. La dimension des côtés du parallélogramme est de 200  $\mu\text{m}$ . Le long des deux faces exposées au flux d'oxygène, le maillage a été affiné sur une profondeur de 50  $\mu\text{m}$  afin d'améliorer la précision des résultats.

Les conditions initiales associées au modèle numérique sont identiques à celles mises en œuvre dans la modélisation 1D présentée dans le paragraphe précédent. Seules les contraintes résultant de déformations libres de contraintes issues de la mise en solution seront activées. La concentration initiale en oxygène est égale à zéro dans tout le solide. L'oxygène pénètre dans le matériau à travers 2 faces perpendiculaires (contenant respectivement les axes Ox et Oy) sur lesquelles la concentration en oxygène est maintenue constante (condition de Dirichlet). Ainsi, deux directions de diffusion sont permises (voir la Figure 3.3). On note la présence de blocages mécaniques sur les côtés opposés aux directions de diffusion.

L'intérêt de tester l'effet des expressions présentées dans le Tableau 3-1 réside dans le type de géométrie employée. Bien que les conditions aux limites imposent une symétrie par rapport à la ligne de mesure (indiquée sur la Figure 3.3), il est intéressant de mettre en évidence la diffusion à l'intersection de ces deux fronts de diffusion (près de l'extrémité O de la géométrie). Ainsi on s'attachera dans la suite à analyser les résultats obtenus par la modélisation à proximité de ce point O.

Il n'est pas exclu qu'une géométrie particulière du solide ait une influence sur le processus de la diffusion, comme cela a déjà été observé dans plusieurs études [24,36,37,143]. Par ces nouvelles simulations nous pouvons quantifier les conséquences de chacun des termes de l'expression (1.28) sur la diffusion de matière dans le cas de cette géométrie de type "coin".

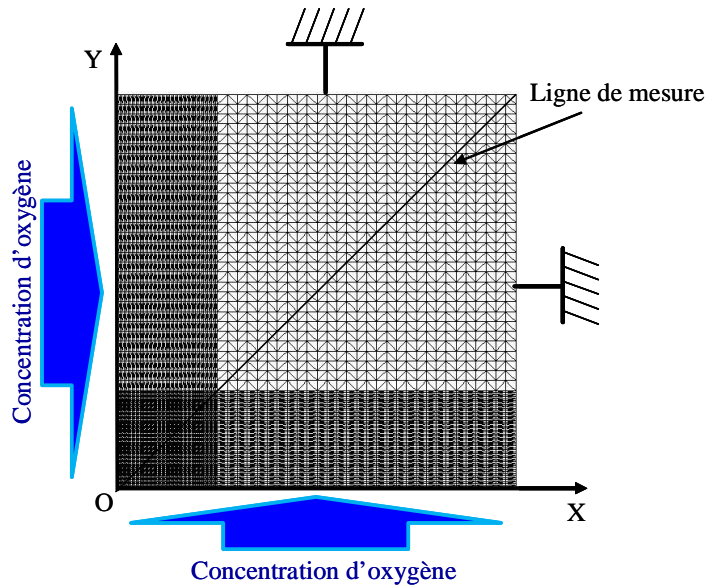


Figure 3.3 Illustration du maillage d'une simulation de la diffusion sur un support de type parallélogramme.

Seules 3 des 4 expressions présentées dans le Tableau 3-1 sont utilisées : la loi de Fick (I), la loi de Fick avec prise en compte de la variation de la contrainte avec la concentration en oxygène  $\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial C}\right)$  (II), et la dernière expression qui comprend la contrainte  $\sigma_{ij}$  comme terme supplémentaire (IV). Les résultats des simulations sont présentés dans la Figure 3.4. Les calculs ont été stoppés après un temps de diffusion identique dans chacun des 3 cas traités : 5,7 jours de calcul, à une température de 650° C.

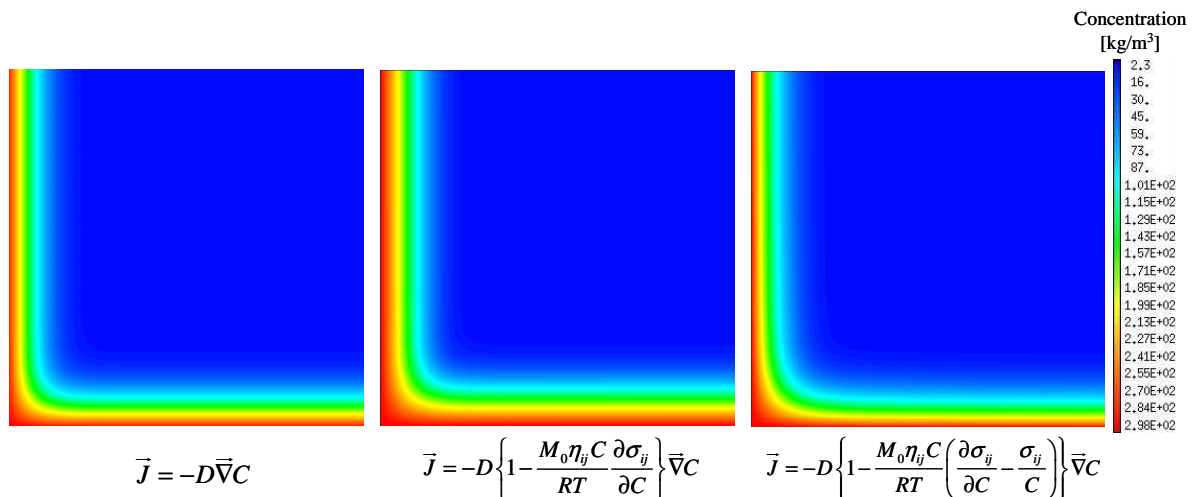


Figure 3.4 Illustration des champs de concentration en oxygène issus des simulations 2D de la diffusion selon trois expressions différentes sur un support de type parallélogramme.

Les trois champs de concentration en oxygène mettent en évidence une répartition de l'oxygène plus ou moins profonde selon l'expression prise en compte dans la simulation. Cette différence est d'autant plus perceptible à proximité du point O.

La configuration qui conduit à la pénétration la plus importante de l'oxygène est celle contenant la variation de la contrainte avec la concentration d'oxygène (équation II) alors que l'équation de Fick (I) représente la pénétration la plus faible. La formulation qui réunit les deux termes relatifs aux contraintes (gradient de contrainte et la contrainte équation IV), présente une évolution intermédiaire de la concentration en oxygène. Ce résultat avait déjà été remarqué dans la simulation 1D du paragraphe 1.1.1 de ce chapitre.

Les contributions des trois expressions mises en jeu dans ces simulations sont présentées également dans la Figure 3.5 sous forme des profils de concentrations selon la diagonale du parallélogramme du solide (ligne de mesure sur la Figure 3.3). On retrouve, comme dans les simulations 1D, un impact plus important du gradient de contrainte. La contrainte seule semble atténuer cet effet d'autant plus que deux directions de diffusions sont prises en compte.

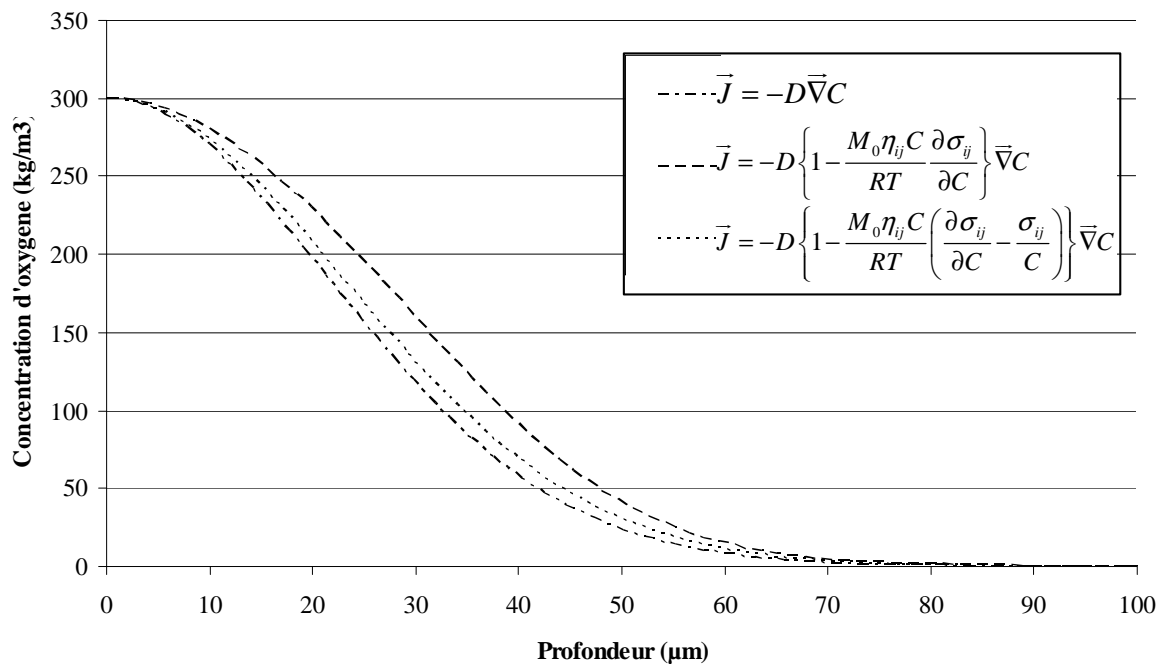


Figure 3.5 Différents profils de concentration d'oxygène le long de la ligne de mesure (voir Figure 3.3), selon différentes expressions du flux de matière.

L'analyse des résultats des simulations 2D confirme la contribution majeure du terme exprimant la variation de la contrainte avec la concentration en oxygène. La géométrie particulière ainsi que les conditions aux limites impliquant deux directions perpendiculaires de diffusion se manifestent principalement à proximité de point singulier O (confluence des deux fronts de diffusion de l'oxygène) par une saturation du matériau en oxygène atteinte d'autant plus rapidement que les contraintes sont actives.

## 1.2 Système avec champ de contraintes appliquées

### 1.2.1 Précontrainte imposée en volume

L'introduction d'un champ de contrainte dans le solide avant de procéder à la diffusion de matière nous offre une autre possibilité de mettre en évidence les interactions diffusion/contraintes.

La géométrie utilisée est représentée par le même corps semi infini très semblable à la structure illustrée par la Figure 3.1. Toutefois, le solide est divisé ici en éléments hexaédriques à interpolation quadratique à vingt nœuds, avec trois degrés de liberté par nœuds, ce qui confère plus de précision aux valeurs des déformations calculées mais a pour conséquence un ralentissement du calcul.

Parmi les conditions aux limites mécaniques prises en compte dans ce modèle, il y a l'élimination des déplacements d'ensemble et les symétries latérales. Au sein du volume, le coefficient d'expansion chimique du matériau est supposé isotrope et positif.

Comme conditions initiale, deux paramètres ont été attribués : la concentration et la précontrainte. La concentration initiale est considérée constante partout dans le volume. Une précontrainte a été introduite le long de la direction de diffusion  $\sigma_{xx}$  comme étant la seule composante du tenseur contrainte différente de zéro. Son profil est caractéristique d'une courbe gaussienne (Figure 3.6).

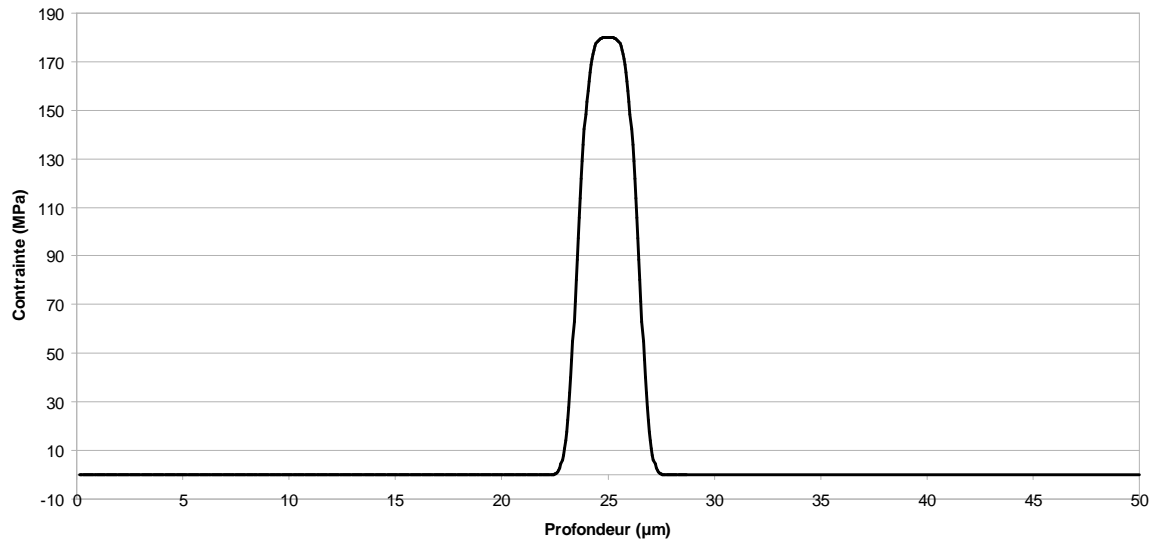


Figure 3.6 Evolution de la précontrainte  $\sigma_{xx}$  le long de la profondeur.

Après 10 heures de diffusion, on constate une forte influence de la précontrainte sur le profil de la concentration : l'oxygène s'est répartie dans le solide selon une allure comparable à celle du profil de contraintes. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer sur la Figure 3.7 que l'augmentation de la concentration dans la partie centrale de la courbe se fait au détriment des zones immédiatement adjacentes.

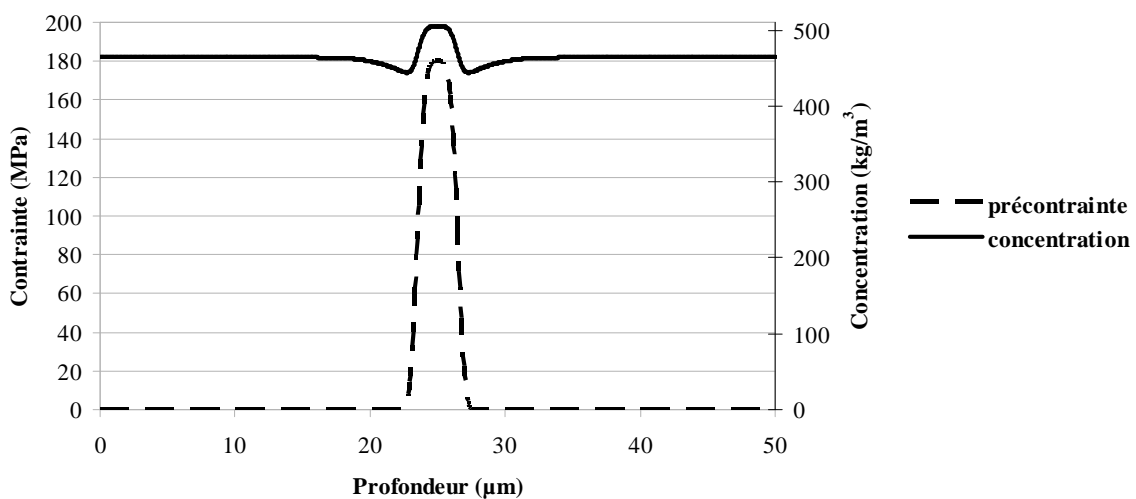


Figure 3.7 Evolution de la concentration par rapport à la précontrainte.



Dans ce calcul, seul le terme  $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$  de l'équation de diffusion couplée (1.27) a été employé.

On remarque que le transport de l'oxygène est fortement corrélé au signe du gradient de contrainte imposé initialement. Ainsi une contrainte en forme de "cloche" peut enrichir en oxygène les régions qui avoisinent ce champ de contrainte particulier et appauvrir les zones plus éloignées.

Il est intéressant de remarquer que pour un matériau ayant un coefficient d'expansion chimique négatif (tel que le couple oxygène/ $\text{UO}_2$ ) une telle contrainte aurait appauvri la partie centrale pour enrichir les parties latérales.

### 1.2.2 Précontrainte imposée en surface...

#### ... par une couche d'oxyde

Lorsqu'elle est constituée, une couche d'oxyde induit des déformations, qui, pour le substrat sur lequel cet oxyde s'est formé, représente une sollicitation externe pouvant affecter les processus de diffusion de l'oxygène. Dans ce paragraphe, nous allons tenter de mettre en évidence le rôle des contraintes résultant du raccordement d'un oxyde à son substrat sur la diffusion de l'oxygène dans le cas d'une géométrie simple.

La modélisation physique d'un oxyde connecté selon différentes conditions à un substrat est présentée dans ce paragraphe. Deux configurations reliant la couche d'oxyde au substrat sont présentées dans la Figure 3.8.

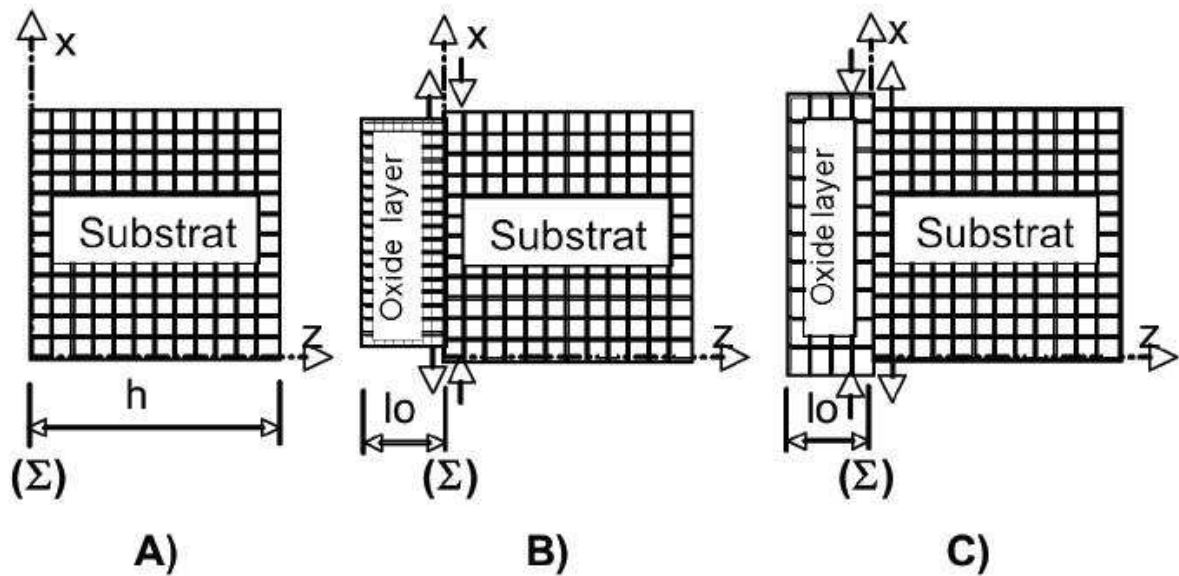


Figure 3.8 Différentes configurations de l'interface oxyde/métal.

- Le cas A de la Figure 3.8 correspond à une configuration simple d'un substrat juste avant d'être soumis à l'oxydation à travers son interface  $\Sigma$ , la diffusion de matière intervenant le long de l'axe  $z$ .
- Dans le cas B, un élément de plus est introduit à la configuration par rapport au cas précédent : la couche d'oxyde. Cette couche présente la particularité d'avoir des paramètres de maille qui sont plus petits. Pour relier ces deux corps, il est nécessaire d'élargir la couche d'oxyde, expansion qui conduit à introduire des contraintes selon la direction  $x$  : de traction dans la couche d'oxyde et de compression dans le substrat près de l'interface  $\Sigma$ .
- Le cas C est très semblable au cas B, mais à l'inverse du cas B, les paramètres de maille sont plus importants que ceux du substrat. Des contraintes apparaissent dans les deux corps, près de l'interface  $\Sigma$ . Le substrat subit alors un allongement qui va induire des contraintes de traction en surface alors que dans la couche d'oxyde des contraintes de compression font leur apparition.

La configuration développée dans la suite est basée sur une géométrie simple très semblable à celle de la Figure 3.1 avec des éléments cubiques à huit nœuds et prend en compte les paramètres du système  $\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_7$ . Ce système a été retenu en raison des similitudes observées dans les mécanismes mis en jeu durant l'oxydation d' $\text{UO}_2$ . Les données

physico-chimiques et mécaniques qui ont servi aux différentes simulations sont résumées dans le Tableau 3-2.

	D (cm <sup>2</sup> /s)	$\eta_{ij}$ (m <sup>3</sup> /kg)	T (°C)	M <sub>o</sub> (g/mol)	E (GPa)	ν	Paramètres de maille (Å)		
							a	b	c
Ref	[126]	[127]	-	-	[128]	-	[129, 130]		
UO <sub>2</sub>	$0.0055 \exp\left(\frac{-26.3}{RT}\right)$	- 1.248.10- 5	300	270,02	200	0,32	5,47 (cubique)		
U <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	-	-		826,08			5,363 (quadratique)	-	5,531

Tableau 3-2 Paramètres utilisés dans le calcul de diffusion.

Comme l'oxyde U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> existe principalement sous forme de poudre, les paramètres mécaniques sont difficiles à obtenir. Par conséquent, nous avons supposé que le module de Young et le coefficient de Poisson sont les mêmes pour les deux domaines (UO<sub>2</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>). Puisqu'il est très complexe de mettre en œuvre des mesures expérimentales pour déterminer précisément le coefficient d'expansion chimique de l'oxyde U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, il a été supposé proche de zéro.

Le maillage correspondant à la couche d'oxyde a été discrétisé de la même manière que le substrat, la densité locale du maillage et la taille de la géométrie constituant les seules différences. Le raccordement entre les deux géométries (oxyde et substrat) s'effectue à l'aide de relations linéaires entre les points appartenant à chacun des corps. Celles-ci s'ajoutent donc aux autres conditions aux limites relatives aux blocages d'ordre mécaniques de la structure et d'ordre chimique (blocage de la valeur de la concentration correspondante à la saturation en oxygène dans le substrat au niveau de l'interface Σ).

La diffusion s'effectue selon une seule direction (selon l'axe z) ce qui amène à considérer qu'il s'agit d'un modèle de diffusion monodirectionnel même si la géométrie a été créée en trois dimensions (hypothèse déjà explicitée au paragraphe 1.1.1 de ce chapitre).

Nous rappelons que l'équation de diffusion utilisée dans les calculs prend en compte la contrainte mécanique à travers l'expression du coefficient de diffusion selon le développement détaillé dans le paragraphe 2.1 du Chapitre 1 :

$$D_{app} = D_0 \left\{ 1 - \frac{M_0 \eta_{ij} C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial C} - \frac{\sigma_{ij}}{C} \right) \right\} \quad (3.1)$$

Les résultats numériques des calculs présentés dans les Figure 3.9 et Figure 3.10 sont relatifs uniquement au substrat et représentent des évolutions de la concentration et de la contrainte mécanique le long de l'axe z, selon les trois configurations A, B et C présentées en Figure 3.8.

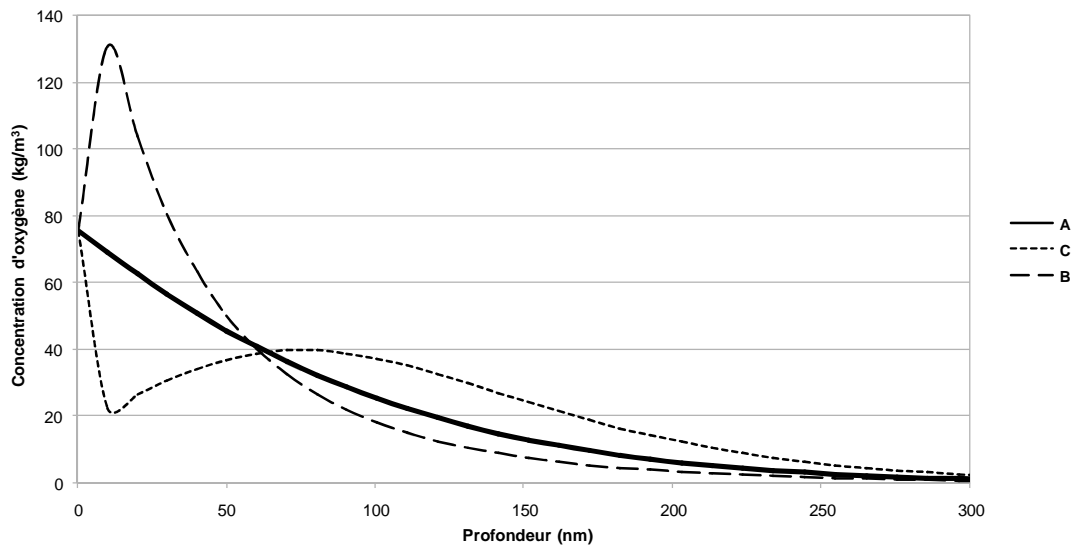


Figure 3.9 Profil de concentration en oxygène selon la profondeur dans le substrat pour trois configurations différentes.

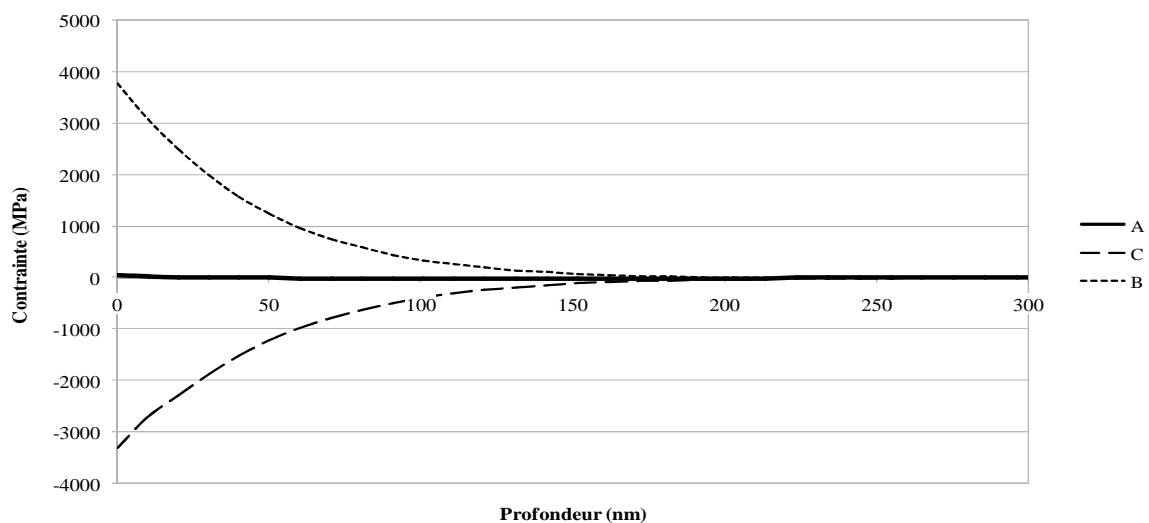


Figure 3.10 Profils de contrainte mécanique interne (fonction du raccordement et de l'oxygène dissout) pour trois configurations différentes.

Bien qu'il soit toujours difficile de confirmer expérimentalement le niveau de contraintes obtenu à l'aide de ces simulations, il est intéressant d'observer les fortes différences de comportement entre les trois cas simulés tout en prenant en compte le fait que l'interface ne se déplace pas. L'immobilité de l'interface, comme une condition aux limites du modèle, est induite par le maintien de la valeur de la concentration en oxygène le long de l'axe  $z$ .

Si la couche d'oxyde formée a tendance à étirer le substrat (cas C), la concentration d'oxygène chute brusquement près de l'interface avant d'augmenter à nouveau.

Au contraire, si la couche d'oxyde formée contracte le substrat (cas B), l'oxygène s'accumule près de l'interface.

Ce modèle numérique représente l'illustration d'une étude paramétrique portant sur un matériau à coefficient d'expansion négatif (comme par exemple l'oxygène dans l' $\text{UO}_2$ ) ce qui justifie le comportement mis en évidence ici. Pour un matériau à coefficient d'expansion chimique positif, les courbes B et C seraient interverties.

Compte tenu des résultats, il apparaît que des contraintes imposées à la surface d'un échantillon métallique (ou céramique ici) peuvent induire une répartition très particulière de l'oxygène dans le volume du matériau si elles sont maintenues suffisamment longtemps et si aucune réaction chimique ne survient pendant le processus.

### ... par un traitement mécanique

Après avoir montré les conséquences d'une contrainte imposée à la surface d'un solide sur la diffusion de matière à l'aide d'un modèle 1D, le présent paragraphe propose d'illustrer l'influence d'une contrainte imposée dans le volume de matière immédiatement sous la surface de l'échantillon soumis à un flux d'espèce. Pour cela, une simulation à l'aide de Cast3M a été développée ayant comme support numérique le maillage présenté dans la Figure 3.11 *a* relatif à un échantillon parallélépipédique de dimensions  $15 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$ .

Le choix du Zirconium est justifié principalement en raison de l'abondance des données physiques, chimiques et mécaniques disponibles dans la littérature [118-136]. Pour une approche plus approfondie sur les propriétés physico-chimique et mécanique de ce matériau,

le lecteur peut se référer au Chapitre 2. Une autre raison pour laquelle le Zirconium a été employé pour ces calculs est son comportement face à la diffusion d'oxygène. En effet, le Zirconium présente une diffusion anionique avec une migration d'oxygène dans le volume du matériau pour une plage de températures supérieures à 650° C. Ceci correspond parfaitement au modèle théorique, utilisé dans les simulations, en couplant mécanique et diffusion de matière selon l'approche présentée dans le paragraphe 2.1 du premier chapitre.

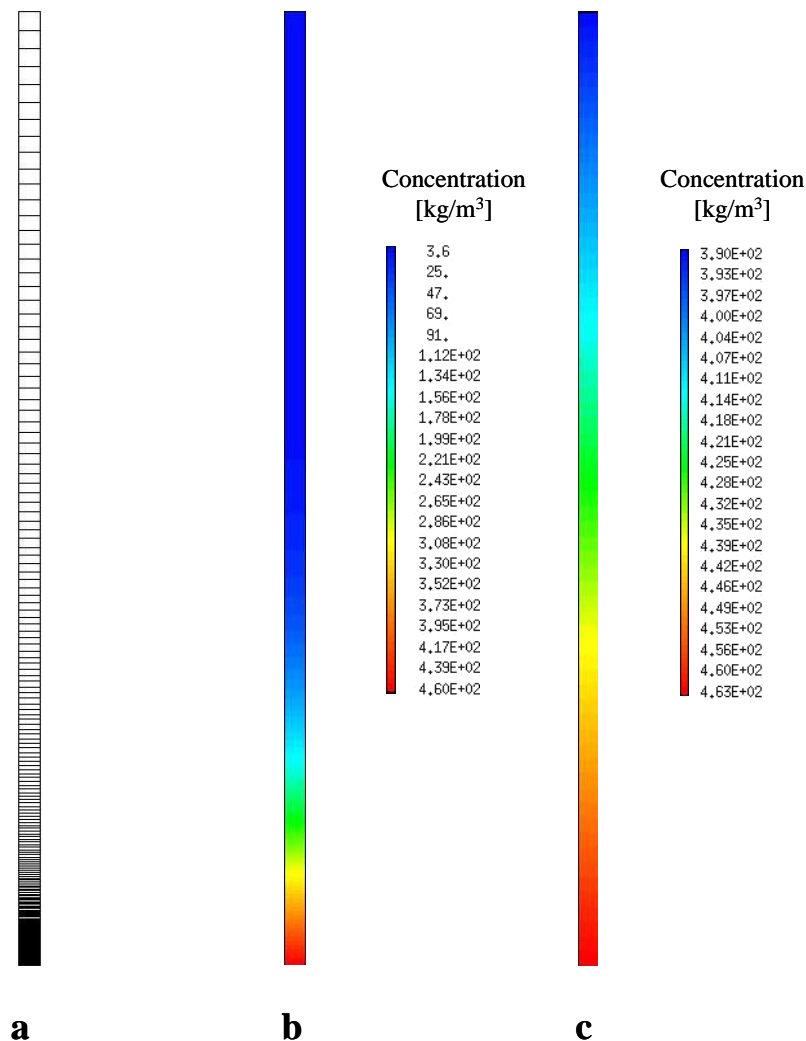


Figure 3.11 Illustration d'une simulation de la diffusion sur un support de type parallélépipédique : a) maillage utilisé; b) champ de concentration correspondant à un profil "court" de concentration en oxygène c) champ de concentration correspondant à un profil "long" de concentration en oxygène.

En première approximation, le matériau est supposé élastique et parfaitement isotrope. Le calcul a été réalisé avec l'hypothèse des contraintes planes permettant ainsi de ramener la structure à trois dimensions en une structure à deux dimensions représentée par le plan  $(x,y)$ . Ceci revient à supposer que les contraintes dans la direction  $z$  sont nulles et que l'épaisseur de

la géométrie dans la direction  $z$  est très petite par rapport à sa longueur. Les éléments choisis pour la discrétisation de la géométrie sont des quadrangles à huit nœuds et deux degrés de liberté par nœud. Le protocole des expérimentations numériques est décrit dans la Figure 3.12.

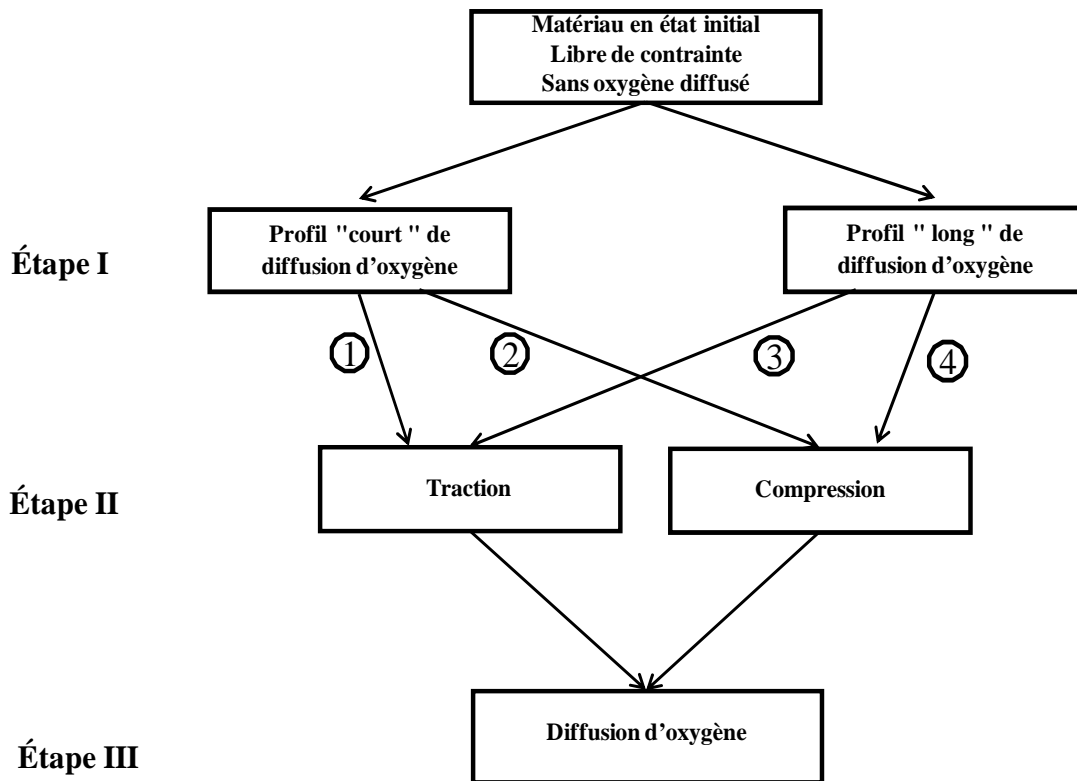


Figure 3.12 Schéma du déroulement du modèle numérique.

Les étapes I et II matérialisent les différentes conditions (respectivement profil de composition et de contraintes) initialisés dans le solide avant de procéder à la diffusion d'oxygène pendant 27 heures (étape III). L'ensemble des configurations possible conduit à 4 expérimentations numériques.

Mettre en œuvre numériquement ce protocole revient à préparer 4 échantillons virtuels. Ainsi, avant d'être soumis à l'étape III :

- l'échantillon ① contient un profil d'oxygène "court" (faible profondeur de pénétration de l'oxygène dans le solide : Figure 3.11 b) superposé à un profil de contraintes de tension tel que le présente la Figure 3.13 ;

- l'échantillon ② contient un profil d'oxygène "court" superposé à un profil de contraintes de compression (même allure que le profil de la Figure 3.13 mais avec des contraintes négatives) ;
- l'échantillon ③ contient un profil d'oxygène "long" (grande profondeur de pénétration de l'oxygène dans le solide : Figure 3.11 c) superposé à un profil de contraintes de tension ;
- l'échantillon ④ contient un profil d'oxygène "long" superposé à un profil de contraintes de compression.

Les profils de contrainte initialisés dans le solide ont la même valeur absolue en tout point. Leur amplitude maximale de 180 MPa, permet de ne pas dépasser la limite élastique admissible par le matériau.

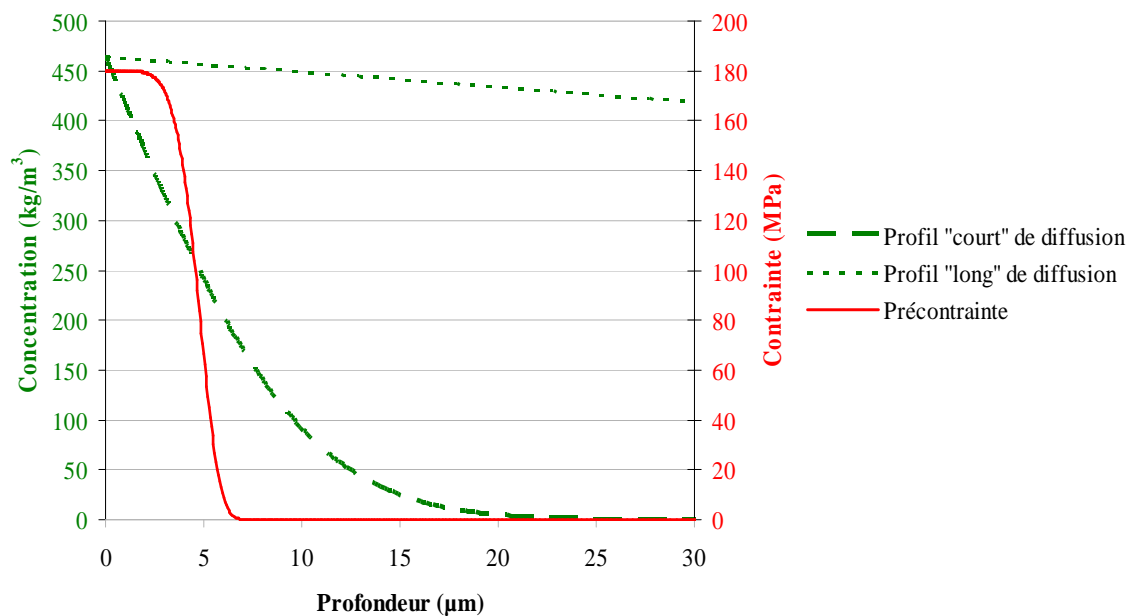


Figure 3.13 Conditions initiales appliquées à l'échantillon : profils de concentration en oxygène (en vert) et précontrainte (en rouge).

La Figure 3.14 présente les résultats de la simulation après 27 heures de diffusion. Dans les cas ① et ② (voir Figure 3.12 et la Figure 3.14) la précontrainte affecte la diffusion dans le métal sur tout le long du profil de la précontrainte (profondeur  $z = 5 \mu\text{m}$ ). En ce qui concerne les courbes ③ et ④, aucune différence n'est observée entre les 2 courbes pour  $z < 5 \mu\text{m}$  (précontrainte maximale et constante à proximité du point de saturation en oxygène du zirconium). Dans le cas d'un profil "long", l'influence de la concentration se fait sentir non



seulement dans la zone où la précontrainte a été appliquée (entre  $z = 0$  et  $z = 5 \mu\text{m}$ ) mais aussi au-delà de cette zone plus en profondeur. Lorsque la précontrainte de compression est appliquée après le profil "long" de diffusion (cas ④), on peut remarquer une accumulation d'oxygène pour des profondeurs supérieures à  $5 \mu\text{m}$  juste après le front de précontrainte situé également à  $z = 5 \mu\text{m}$ . En revanche, pour la précontrainte de traction (cas ③), l'oxygène s'accumule au début de la zone sollicitée mécaniquement.

Compte tenu des résultats de nos simulations et si les interactions diffusion/contrainte reproduites par le modèle correspondent bien à la réalité, cette tendance à l'accumulation d'oxygène d'un côté ou de l'autre du front de la précontrainte devrait influencer sur la vitesse de croissance d'une couche d'oxyde en surface.

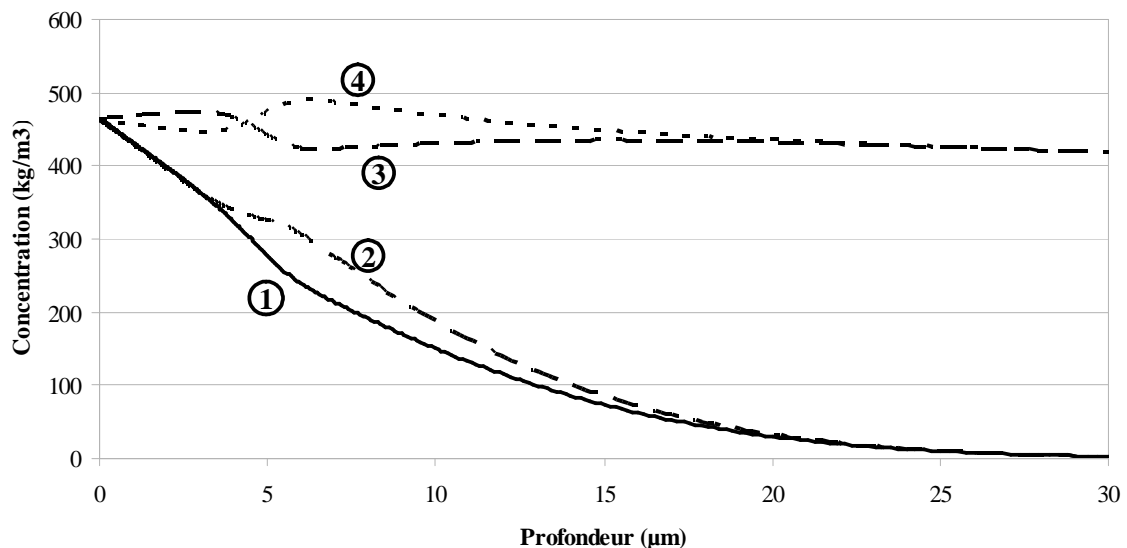


Figure 3.14 Profils de concentration issus du calcul numérique : ① Profil "court" de diffusion et précontrainte de traction ② Profil "court" de diffusion et précontrainte de compression ③ Profil "long" de diffusion et précontrainte de traction ④ Profil "long" de diffusion et précontrainte de traction.

Pour conclure ce paragraphe concernant les expérimentations numériques, on constate que l'effet des contraintes est amplifié par la présence d'oxygène dans le matériau. Plus le profil de composition initial en oxygène est proche de l'horizontale, plus l'action d'une précontrainte surajoutée au voisinage de l'interface sera perceptible.

Pour que l'action des contraintes soit observable, il semble important que le profil de contrainte initialisé dans le solide présente un gradient prononcé. Ce gradient de contrainte constitue alors un front. De part et d'autre de ce front, la diffusion en oxygène est accélérée ou ralentie selon la composition et la répartition initiale en oxygène du matériau.

Parmi les techniques examinées dans le Chapitre 1 et susceptibles de générer des contraintes dans un solide au voisinage immédiat de sa surface, le grenailage de précontrainte semble le candidat idéal à la mise en œuvre de profils comparables à ceux illustrés Figure 3.13. Cette technique, appliquée au cas d'échantillons de Zr, sera expérimentée dans le Chapitre 4.

## 2 Oxydation

Durant le processus de croissance d'une couche d'oxyde, les déformations mécaniques sont activées. Les contraintes mécaniques qui en découlent sont alors également susceptibles d'agir sur la diffusion de matière.

Parmi les phénomènes rencontrés, nous avons déjà analysé les déformations relatives au raccordement de l'oxyde et du métal dans le paragraphe 1.1.2, mais uniquement dans une configuration à une dimension d'espace, notre intention première étant simplement d'évaluer si les contraintes résultant de telles déformations pouvaient affecter la diffusion.

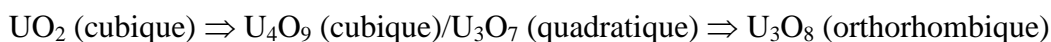
Pour aller plus loin, des simulations à trois dimensions d'espace ont été entreprises dans le cadre d'une application au système  $\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_7$  qui obéit à un processus de fragmentation chimique lorsqu'il est soumis à un environnement oxydant. Un tel comportement ne pouvant être dissocié du développement de contraintes internes au sein du matériau pendant la croissance de l'oxyde, il nous est apparu utile d'expérimenter le modèle de couplage diffusion/contrainte dans la simulation du comportement mécano-chimique de l' $\text{UO}_2$ .

Cette étude présentée dans le paragraphe 2.1 s'est limitée dans un premier temps à l'hypothèse d'une interface statique. Les résultats très encourageants qui ont été produits nous ont ensuite amené à proposer une approche numérique qui permette d'envisager le déplacement de l'interface constituant le siège de la réaction de transformation d'un substrat (métallique ou céramique) en oxyde. Cette approche nouvelle est présentée dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre.

### 2.1 Prise en compte d'une interface oxyde/métal statique

Récemment, une importance croissante est donnée au comportement du dioxyde d'uranium au cours de son oxydation à haute température ( $> 350\text{ °C}$ ) dans le but d'une meilleure gestion de son stockage et une intervention rapide et efficace en cas d'accident impliquant l'exposition à l'air des pastilles de l' $\text{UO}_2$  (oxyde d'uranium). Dans ce contexte plusieurs études expérimentales et numériques ont été menées avec pour objectif la compréhension du

mécanisme d'oxydation de l' $\text{UO}_2$  et ses conséquences sur le vieillissement des pastilles sous oxygène. D'un point de vue stœchiométrique et structural, pendant l'oxydation plusieurs étapes peuvent être distinguées [111] :



Des études portant sur l'évolution morphologique d' $\text{UO}_2$  au cours de son oxydation ont mis en évidence deux étapes importantes entraînant des conséquences irréversibles pour la durée de vie des pastilles de combustible [115] : l'apparition des macro fissures lors de la formation d' $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$  puis des micro fissures associées à la formation d' $\text{U}_3\text{O}_8$ . La compréhension de l'origine de ce phénomène destructif est essentielle pour mieux contrôler l'utilisation du combustible et la sécurité de son stockage à sec [122].

L'une des causes possibles dans l'apparition des fissures est mise en évidence par les expériences de Rousseau et al. [121] sur le monocristal d' $\text{UO}_2$ . Cette étude souligne une augmentation de la contrainte moyenne dans la couche d'oxyde pendant sa croissance. Dans le domaine de formation de l' $\text{U}_3\text{O}_7$  ( $> 350^\circ\text{C}$ ), cette augmentation est accompagnée par une orientation de la structure cristallographique selon des directions préférentielles au niveau de l'interface avec l' $\text{UO}_2$  déterminée aussi par Desgranges et al. 2010 [123].

Il a été montré [123] que la formation d' $\text{U}_3\text{O}_7$  implique l'orientation de l'interface avec le cristal d' $\text{UO}_2$ , liée au choix de l'axe cristallographique  $c$  au moment de la transformation du réseau cubique du  $\text{UO}_2$  en un réseau quadratique du  $\text{U}_3\text{O}_7$ . Ainsi la liaison de deux domaines implique dans le plan cristallographique (111) d' $\text{UO}_2$  trois orientations cristallines différentes d' $\text{U}_3\text{O}_7$ . Par le fait, la liaison de deux domaines implique, dans un plan cristallographique commun au substrat et à l'oxyde, trois orientations cristallines différentes d' $\text{U}_3\text{O}_7$ .

Les simulations mises en œuvre portent sur l'oxydation d'un monocristal d' $\text{UO}_2$  dans l'hypothèse où elles conduisent à la formation d'un oxyde ( $\text{U}_3\text{O}_7$ ) polycristallin. Elles ont été développées dans le cadre d'une collaboration avec le CEA de Cadarache [111-113].

Afin de représenter au mieux ces structures sous forme de maillage, la géométrie considérée pour représenter l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_7$  est constituée de multi-domaines. Deux types de domaines cohabitent, chacun présentant une orientation différente de l'axe  $c$ . Le premier domaine (« A » sur la Figure 3.15) présente l'axe  $a$  parallèle à l'axe  $c$  du second domaine (« B

» sur la Figure 3.15). Les frontières entre ces deux domaines sont orientées à  $45^\circ$  par rapport aux axes  $a$  et  $c$ .

Le monocristal  $UO_2$  est orienté de sorte que son plan cristallographique (100) soit parallèle au plan (100) des différents domaines caractérisant  $U_3O_7$ .

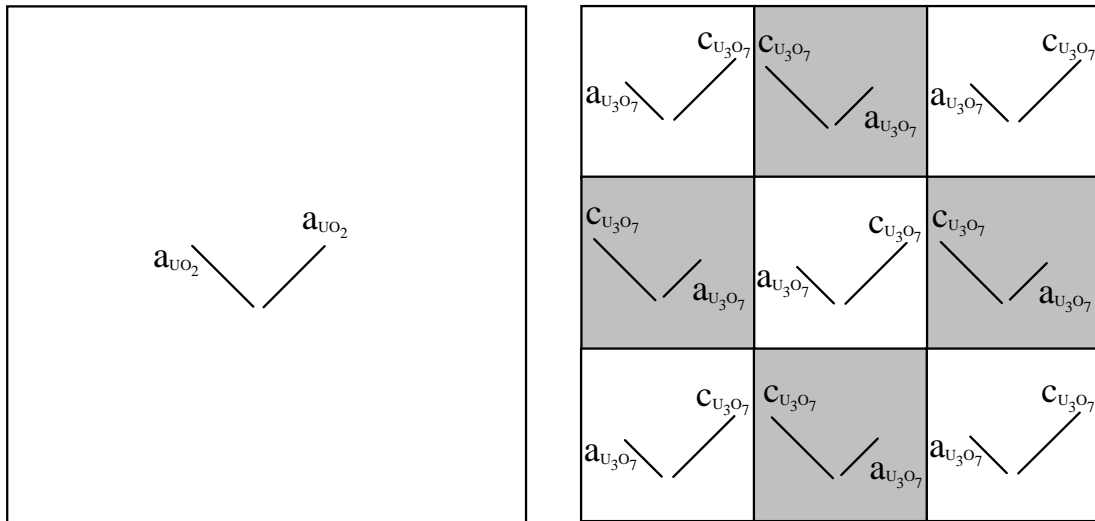


Figure 3.15  $UO_2$  section (gauche) et le multi domaine d' $U_3O_7$  (droite) ; le domaine « A » en blanc et le domaine « B » en gris.

De même, la direction  $\langle 001 \rangle$  d' $UO_2$  est parallèle à la direction  $\langle 010 \rangle$  dans  $U_3O_7$  et ainsi, l'axe  $c$  ( $U_3O_7$ ) se retrouve dans le plan de l'interface.

Le cas dans lequel la direction de l'axe  $c$  ( $U_3O_7$ ) est perpendiculaire à l'interface a été exclu car il correspond à une erreur d'assemblage entre  $UO_2$  et  $U_3O_7$  (Figure 3.16). Cette hypothèse est cohérente avec des résultats de diffraction de rayon X observés dans la littérature [124]. Il y a deux directions possibles pour l'axe  $c$  du domaine  $U_3O_7$ . Celui-ci est donc composé par des domaines alternatifs, de type damier, dans lesquels les axes  $a$  et  $c$  contenus dans le plan de l'interface permutent. Les frontières entre ces domaines sont localisées dans le plan (101) pour des raisons de minimisation d'énergie.

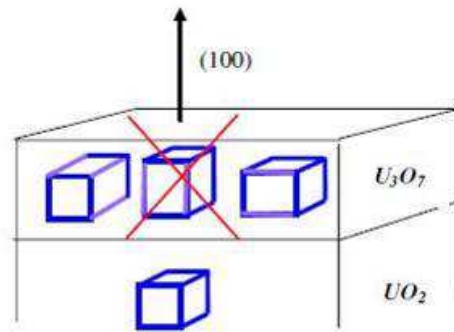


Figure 3.16 Description schématique des relations cristallines entre  $UO_2$  et  $U_3O_7$ .

La Figure 3.17 représente une illustration de la géométrie utilisée dans le code d'éléments finis Cast3M représentant le substrat  $UO_2$  exprimé en blanc et son oxyde  $U_3O_7$  en alternance de couleurs vert et rouge. L'alternance de couleurs vert et rouge permet de distinguer les différents domaines entre eux dans l'oxyde.

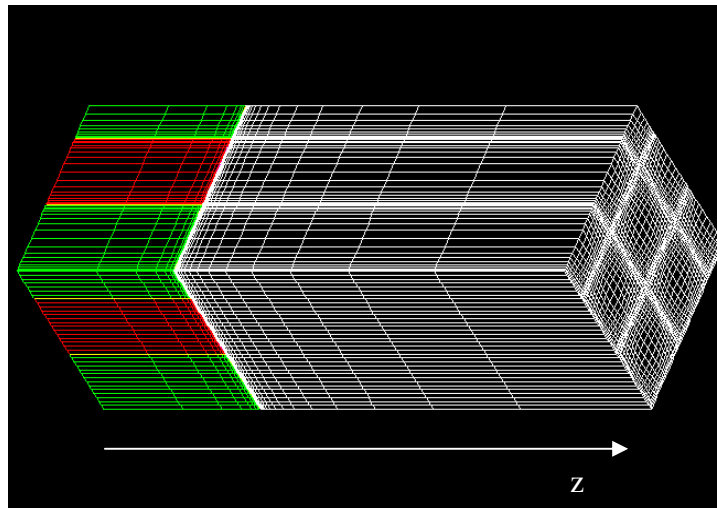


Figure 3.17 Exemple de maillage. Le multi-domaine d' $U_3O_7$  sur  $UO_2$  substrat.

Pour simplifier le calcul une symétrie a été imposée dans le plan de l'axe c sur toute la longueur de la géométrie comme indiqué dans la Figure 3.18.

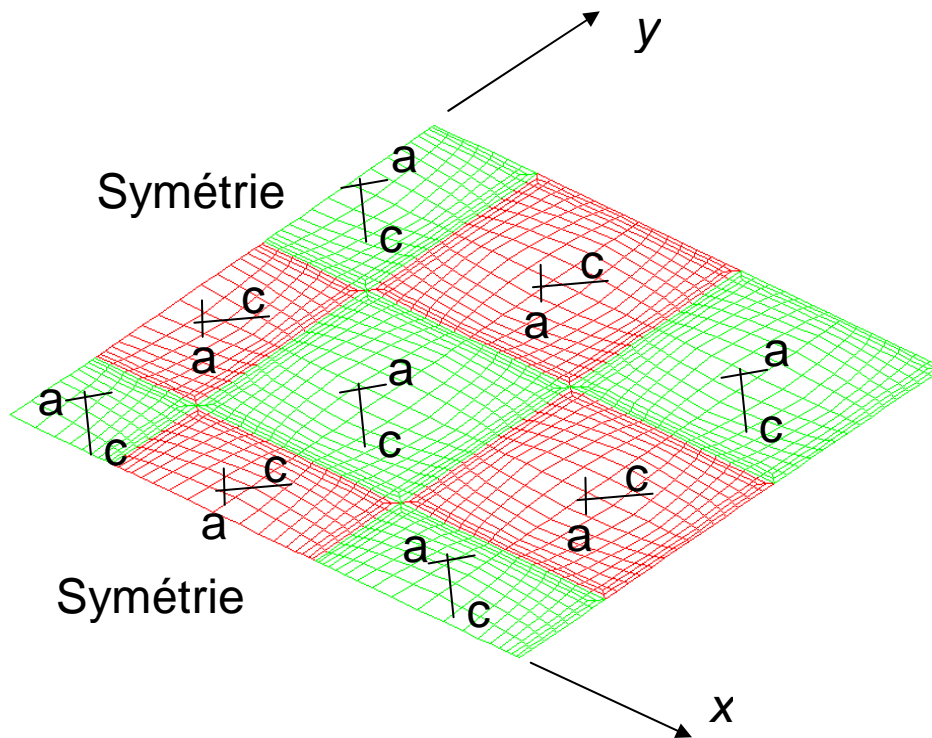


Figure 3.18 Coupe du maillage indiquant les symétries appliquées pour simplifier le calcul.

L'objectif de ce calcul est de déterminer la distribution du champ de contrainte ainsi que le profil de diffusion de l'oxygène dans le substrat et les couches d'oxydes. Pour simplifier la modélisation, ce calcul ne tient pas compte du mouvement possible de l'interface oxyde/substrat ni de la possible modification structurale d' $U_3O_7$ .

Le déroulement du calcul par élément fini se décompose en deux étapes. La distribution des contraintes induites par le couplage des domaines alternés d' $U_3O_7$  et le substrat  $UO_2$  est calculée dans un premier temps. Ce premier résultat permet de déterminer la diffusion chimique d'oxygène dans un second temps.

Le modèle retenu pour décrire le couplage diffusion contrainte est celui formulé au Chapitre 1 : expression (1.28). Les paramètres concernant le système  $UO_2/U_3O_7$  utilisés dans ce calcul numérique ont été présentés dans le Tableau 3-2 du paragraphe 1.2.2.

En ce qui concerne les paramètres physiques de la structure modélisée, la taille du quart du domaine de l'oxyde  $U_3O_7$  est un carré de 100 nm de côtés. Le calcul a été effectué pour

différentes épaisseurs de l'oxyde  $U_3O_7$  : 50 nm, 100 nm, 200 nm, 400 nm alors que l'épaisseur de l'oxyde  $UO_2$  est supposée infinie.

Les contraintes de raccordement calculées sont présentées dans la Figure 3.19 selon une section transversale positionnée, dans le substrat d' $UO_2$ , à 1 nm de l'interface délimitant les deux domaines. Le calcul de diffusion couplée à la mécanique fait ressortir l'influence de l'hétérogénéité du champ de contraintes sur la répartition de l'oxygène dans l' $UO_2$ . Ceci produit un gradient de concentration en oxygène dans les directions correspondants aux axes a et c. Cette répartition de la concentration induit des modifications localisées du coefficient d'expansion chimique, qui génèrent par la suite des contraintes mécaniques supplémentaires, comprises entre -70 MPa et 220 MPa. Ceci a une forte influence sur la diffusion de l'oxygène dans la suite du calcul.

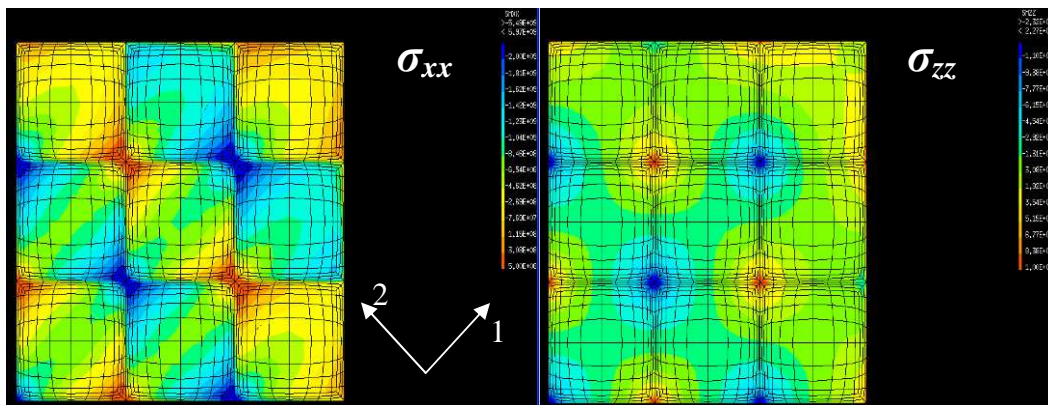


Figure 3.19 Champs de contraintes illustrés dans une section transversale à l'intérieur de l'oxyde  $UO_2$  à une profondeur de 1 nm par rapport à l'interface l' $UO_2/U_3O_7$ .

La Figure 3.20 présente la distribution de la concentration d'oxygène selon une section transversale parallèle à l'interface  $UO_2/U_3O_7$  à 10 nm de profondeur dans le domaine de l'oxyde  $UO_2$ . Cette concentration en oxygène est susceptible de conduire à des changements de la composition chimique dans la phase  $UO_{2+x}$ , avec x compris entre 0,01 et 0,11.



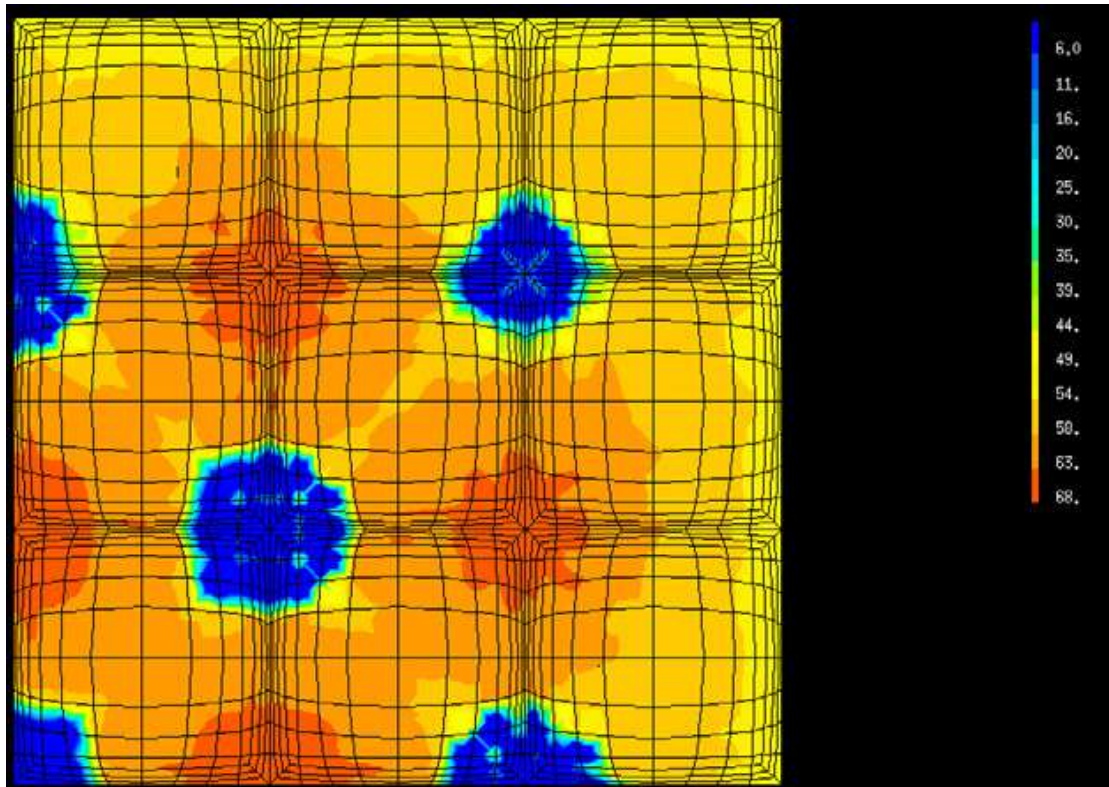


Figure 3.20 Champ de concentration (en  $\text{kg/m}^3$ ) selon une section transversale à l'intérieur de l'oxyde  $\text{UO}_2$  à 10 nm de profondeur de l'interface.

Des résultats expérimentaux [123] ont montré que la formation de la couche de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_7$  sur un monocristal d' $\text{UO}_2$  est associée à la formation des différents domaines de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_7$  ayant des orientations cristallines différentes. Plusieurs auteurs ont également remarqué [26,84], dans le cas d'une couche déposée sur un substrat, une accumulation de contraintes qui engendre des fissures localisées dans cette couche en même temps qu'une augmentation du niveau de contraintes avec l'épaisseur de cette couche mince.

La Figure 3.21 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la profondeur vis-à-vis de l'interface l' $\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_7$ . Il est important de remarquer dans cette figure que l'augmentation de la contrainte est liée à l'épaisseur de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_7$ .

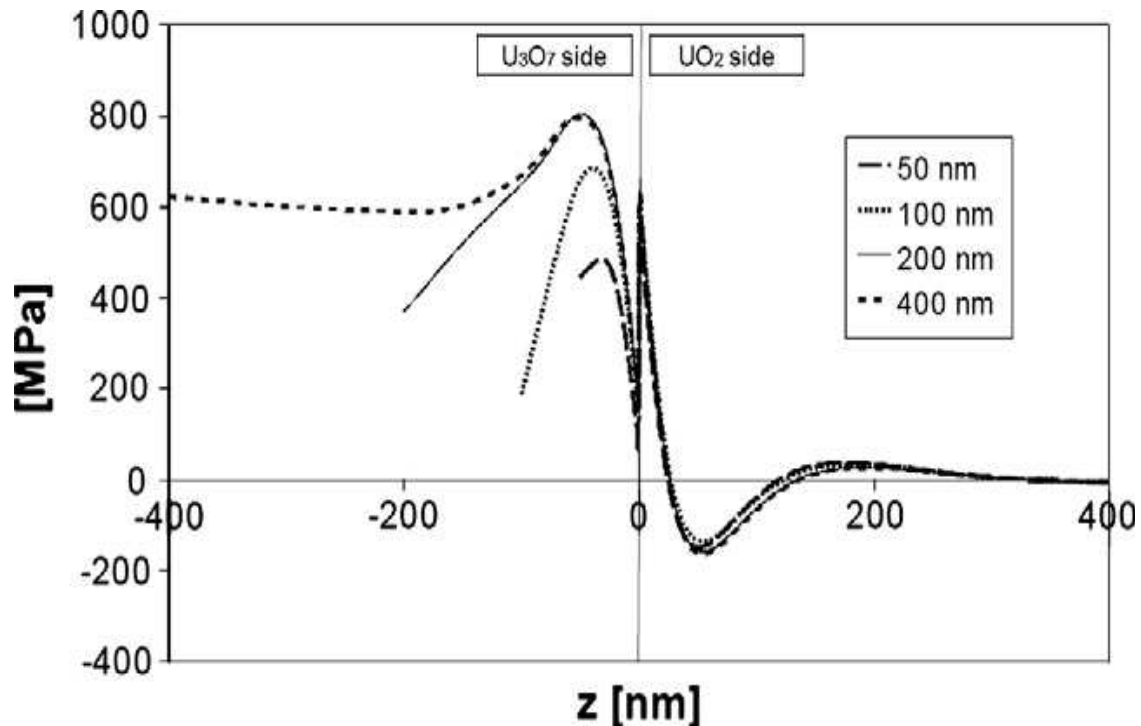


Figure 3.21 Profils de contraintes à travers l'interface  $UO_2/U_3O_7$  pour plusieurs épaisseurs de couche d'oxyde  $U_3O_7$ .

Les résultats de ces calculs, à défaut de pouvoir donner des valeurs précises, permettent néanmoins de souligner la tendance à une augmentation de la contrainte avec l'épaisseur de couche d'oxyde. Le mécanisme décrit ici est cohérent avec tous les résultats rapportés dans la littérature sur l'oxydation de l'oxyde  $UO_2$  à des températures inférieures à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Il pourrait être aussi applicable à une large gamme de matériaux qui sont soumis à la fragmentation chimique [134].

## 2.2 Prise en compte d'une interface oxyde/métal mobile

### 2.2.1 Modélisation de l'interface oxyde/métal

De manière générale, le déplacement de l'interface oxyde/métal au cours de la diffusion s'accompagne d'une part de la croissance de l'oxyde et, d'autre part, d'une diffusion de l'espèce diffusante à l'intérieur du métal ce qui a suscité un grand intérêt parmi les métallurgistes [137,138].

Chaque interface est représentée par des évolutions brusques des valeurs de la concentration en oxygène dues aux variations de propriétés au sein du support bidimensionnel, ce qui permet de retrouver les deux interfaces (gaz/oxyde et oxyde/métal) [56]. Les valeurs de la concentration en oxygène correspondantes aux transitions entre le gaz, l'oxyde  $ZrO_2$  et le métal  $Zr$ , sont présentées dans la Figure 3.22.

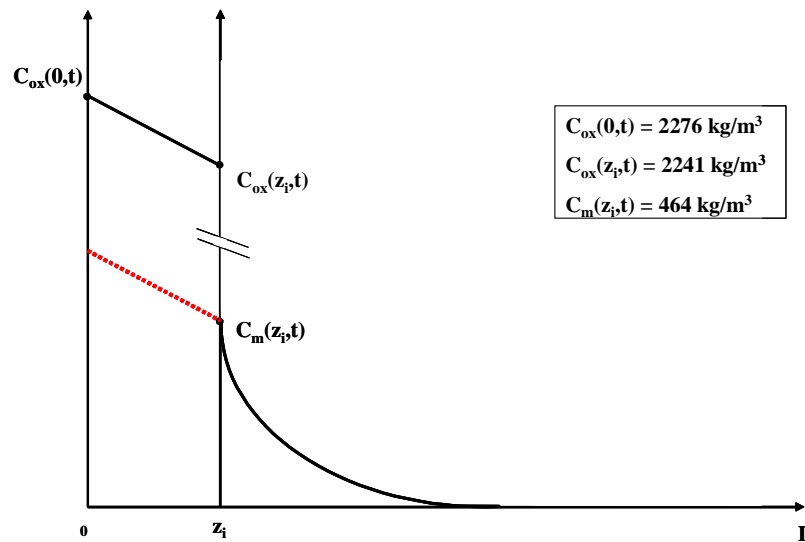


Figure 3.22 Schéma de la répartition de la concentration du système  $Zr/ZrO_2$  avec une interface mobile. [56,140,141].

On considère dans ce paragraphe un modèle simple d'oxydation du zirconium en prenant en compte la concentration d'oxygène comme unique variable. Il s'agit d'un mécanisme d'oxydation anionique, avec une diffusion des ions oxygènes dans le volume du métal et formation d'oxyde à l'intérieur sur l'interface oxyde/métal. La position de la frontière oxyde/métal est donnée par la valeur de la concentration en oxygène. Si cette concentration est inférieure à la solubilité ( $464 \text{ kg/m}^3$  pour l'oxygène dans le  $Zr$ ), alors on est dans le métal (et inversement, si la concentration est supérieure à cette valeur, on est dans l'oxyde). Tous les paramètres, comme le coefficient de diffusion, le coefficient d'expansion chimique, le module de Young et le coefficient de Poisson (présentés dans le Tableau 3-3) seront introduits comme des fonctions dépendantes de la concentration.

	D (cm <sup>2</sup> /s)	$\eta_{ii}$ (m <sup>3</sup> /kg)	T (°C)	M <sub>o</sub> (g/mol)	E (GPa)	$\nu$	Paramètres de maille (Å)		
							a	b	c
Ref	[56]	[57]	-	-	[62]	-	[63]		
Zr	1.722.10-20	3.55.10-5	650	91,2	100.2	0,3	0,323	-	0,514
ZrO <sub>2</sub>	6.368.10-18	-		123,22			5,156	5,191	5,304

Tableau 3-3 Propriétés physique du système Zr/ZrO<sub>2</sub> utilisées dans le calcul

Ils prendront la valeur du paramètre pour » le métal lorsque la concentration est inférieure à la saturation et celle de l'oxyde lorsque la concentration est supérieure à cette valeur limite. Pour améliorer la robustesse numérique, il est intéressant de supprimer l'écart  $\Delta C$  entre la concentration maximale dans le métal  $C_m$  et la concentration minimale dans l'oxyde  $C_{ox}(z_i, t)$ . Ainsi le profil de concentration dans l'oxyde est représenté par la ligne rouge en pointillé sur la Figure 3.22. Cette modification ne changera pas le flux de matière puisque la pente de la courbe est conservée. Pour simuler l'écart ainsi supprimé, nous utilisons un modèle similaire au changement de phase thermique (disponible dans tous les codes de calculs). L'énergie latente pour le changement de phase (passage de l'état métallique à l'état oxyde) sera donc justement l'écart supprimé  $\Delta C$  sur la courbe de concentration. Ceci revient à dire que pour passer de l'état métallique à l'état oxyde, on doit accumuler une quantité  $\Delta C$  à la frontière avant de pouvoir augmenter encore la concentration en oxygène dans l'oxyde.

Un modèle bidimensionnel est réalisé, avec des éléments quadrangle à 4 nœuds permettant la modélisation d'une interface virtuelle déterminée par les valeurs de la concentration en oxygène. L'oxyde et le substrat sont représentés par un support numérique unique dont chaque côté de l'interface a ses propres propriétés, ce qui induit une brusque variation entre le métal et l'oxyde. Cette méthode de modélisation de l'interface oxyde/métal par sauts des propriétés impose l'utilisation d'un code d'éléments finis contenant un module gérant la diffusion (thermique ou chimique) paramétrable. On note par ailleurs que le rapport entre la diffusivité d'oxygène dans l'oxyde et la diffusivité d'oxygène dans le métal est de l'ordre de  $10^2$ .

La Figure 3.23 montre le profil initial de concentration en oxygène qui a été imposé au modèle numérique au début du calcul ainsi que l'évolution de ce profil pour différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'oxyde (noté  $D_{ox}$ ) à travers l'oxyde ZrO<sub>2</sub> et le métal Zr

après la même durée d'oxydation. Ce résultat est celui d'un calcul de diffusion simple, sans prise en compte des influences de la mécanique.

La Figure 3.24 présente la variation de l'épaisseur d'oxyde en fonction de temps pour différentes valeurs du coefficient de diffusion. Par linéarisation du gain de masse en fonction de la racine carré du temps (comme dans la Figure 3.25), on retrouve l'impact de la diffusion (à travers le coefficient de diffusion) sur l'oxydation des métaux.

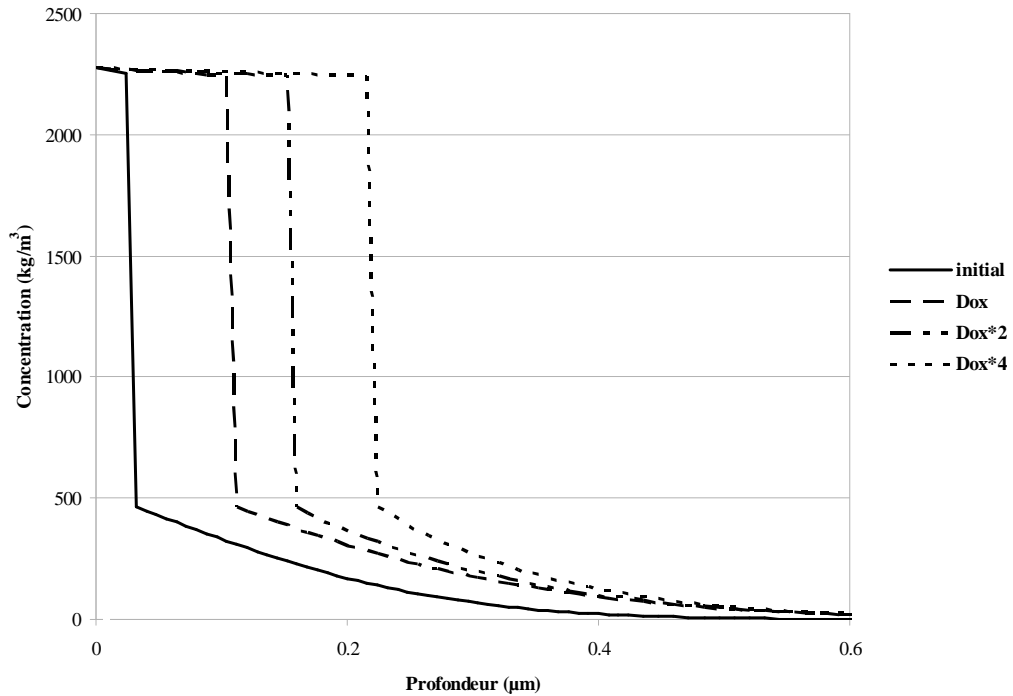


Figure 3.23 Evolutions de la concentration en oxygène pour différentes valeurs du coefficient de diffusion d'oxyde ( $D_{ox}$ ).

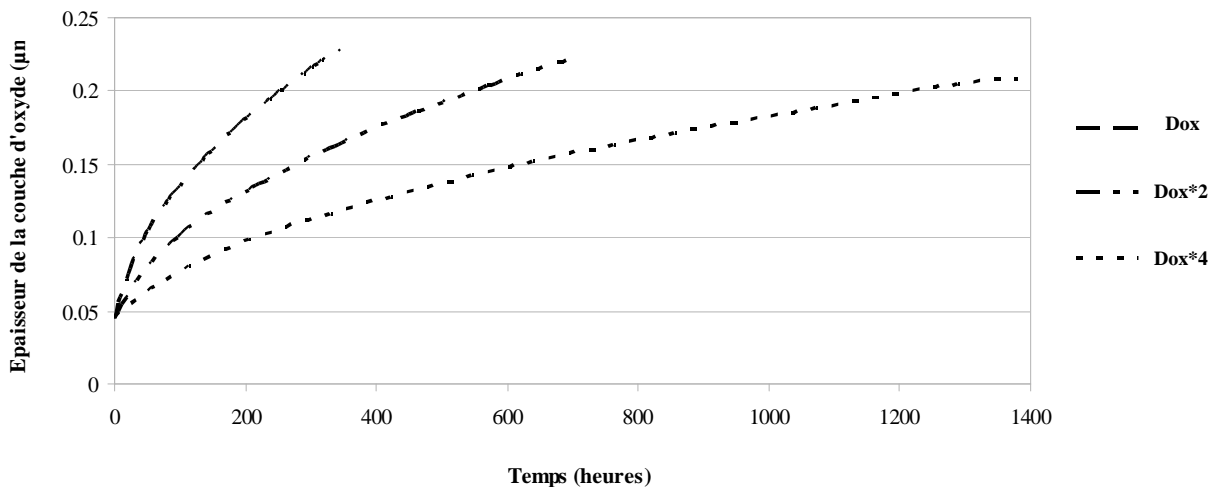


Figure 3.24 Evolutions de l'épaisseur d'oxyde pour différentes valeurs de coefficient d'oxyde.

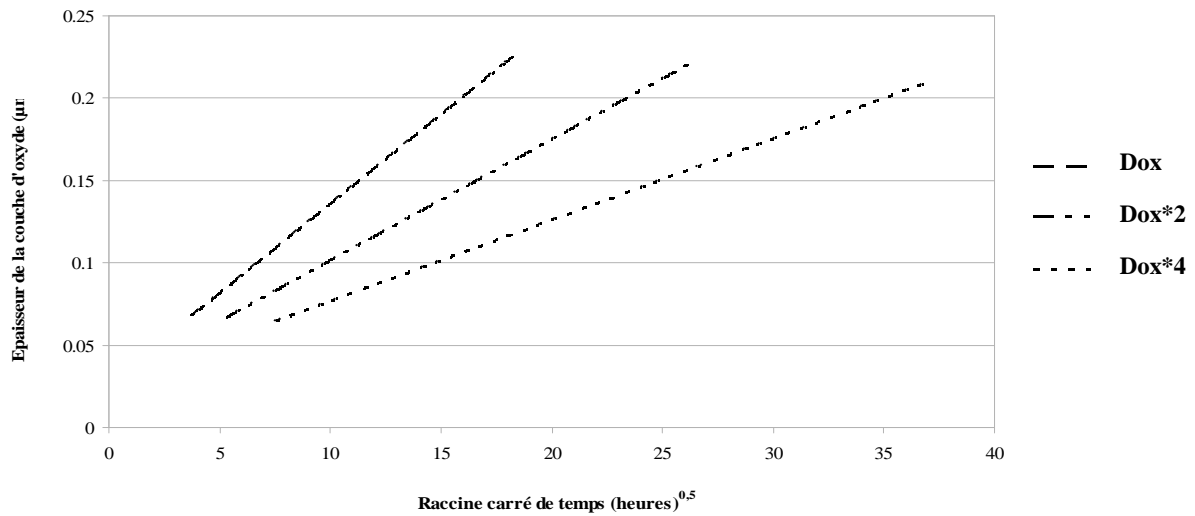


Figure 3.25 Linéarisation de gain de masse pour différentes valeurs du coefficient de diffusion d'oxyde.

Dans ce paragraphe, les conséquences de la variation d'un paramètre spécifique à la diffusion (le coefficient de diffusion en l'occurrence) sur la position initiale de l'interface oxyde/métal et la cinétique d'oxydation ont été mises en évidence. La simulation rend donc parfaitement compte d'une migration de l'interface oxyde/métal où la transformation métal  $\rightarrow$  oxyde est régie uniquement par la valeur de la concentration. Il convient à présent de mettre en œuvre la méthode d'une morphologie complexe et d'un couplage mécanique/diffusion.

### 2.2.2 Prise en compte de la morphologie d'une interface mobile

Pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> étudié dans ce paragraphe, plusieurs études expérimentales témoignent de la morphologie et du déplacement de la frontière oxyde/métal. Celles-ci ont révélé que cette interface entre le Zr et son oxyde stable présente des ondulations [142-145]. M. Parise [143] associe ces ondulations à une variation de coefficients de diffusion liée à la microstructure du métal (hétérogénéités de diffusion aux joints de grains).

Il est aussi possible d'expliquer cette forme ondulée de l'interface métal/oxyde par la présence de contraintes, liées au rapport de Pilling-Bedworth [146]. Ce dernier traduit la différence des volumes molaires de l'oxyde et celui du métal sous-jacent. Cette différence introduit des déformations locales nécessaires au maintien d'une continuité de la matière entre

le substrat et l'oxyde. Selon cette théorie, le rapport de Pilling-Bedworth pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> est de 1,56 [145], impliquant que l'oxyde est en compression.

Un modèle numérique 2D de forme rectangulaire avec une couche d'épaisseur variable et une interface oxyde/métal ondulée a été réalisée afin d'illustrer l'influence de la géométrie de l'interface sur la stabilité morphologique de la couche d'oxyde. La modélisation de l'interface s'effectue en utilisant des sauts de valeurs de la concentration en oxygène comme présenté dans le paragraphe précédent, sans toutefois considérer ici les interactions diffusion/contrainte.

Les paramètres physico-chimiques et géométriques utilisés dans cette expérimentation numérique sont présentés dans le Tableau 3-4.

	Oxyde	Métal
Coefficients de diffusion	$D_{ox}/D_{mét} = 20$	
Géométrie	Epaisseur moyenne / Longueur d'onde = 1 Amplitude d'onde/ Epaisseur moyenne = 0.15	Semi-infini
Coefficients d'expansion chimique	Coefficient d'expansion transversal de la transformation métal/oxyde = 0,005	Coefficient d'expansion chimique normalisé = $1.6 \cdot 10^{-2}$
Coefficients d'élasticité	Module de Young de l'oxyde/ Module de Young du métal = 1	

Tableau 3-4 Paramètres utilisés pour le calcul du système Zr/ZrO<sub>2</sub>.

Sans prendre en compte une influence possible de la contrainte mécanique, une petite ondulation a été imposée initialement sur la couche d'oxyde (Figure 3.26)

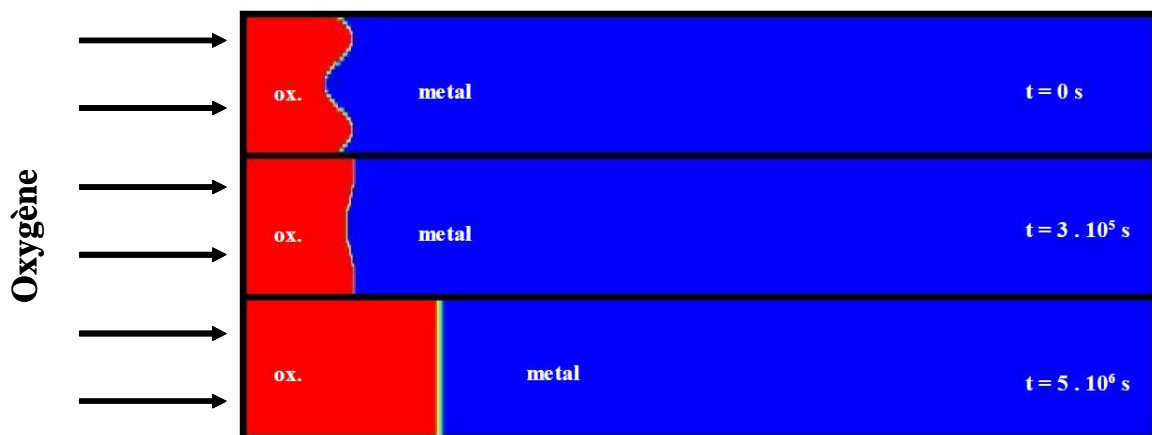


Figure 3.26 Evolution de l'interface oxyde/métal ondulée au cours de la diffusion à 650° C.

Les résultats dans la Figure 3.26 montrent que la vague a tendance à disparaître rapidement, laissant une interface plane entre l'oxyde et le métal.

On trouve dans la littérature divers calculs numériques par la méthode des éléments finis visant à simuler l'évolution morphologique de l'interface [143,147,148]. Il existe aussi des études numériques utilisant des modèles des champs de phases pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> [139], mais la particularité du modèle numérique qui va faire l'objet de ce paragraphe, est la prise en compte d'un couplage entre contrainte mécanique et la diffusion.

Afin de tenir compte de l'origine de la géométrie de l'interface, un modèle numérique 2D a été réalisé afin de prendre en compte l'expansion expliquée par le rapport de Pilling-Bedworth et l'expansion chimique du métal enrichi en oxygène respectivement pour l'oxyde et pour le métal. La configuration de ce modèle ainsi que les contraintes appliquées le long de l'interface sont présentées dans la Figure 3.27.

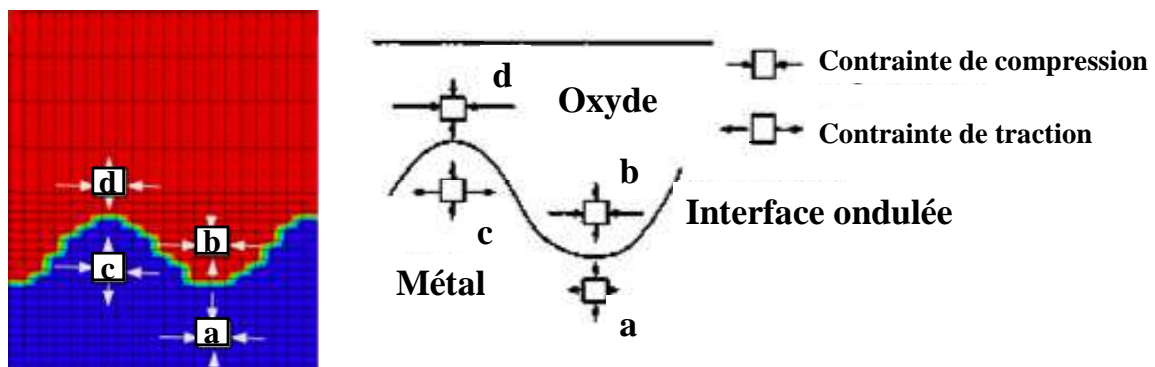


Figure 3.27 Contraintes calculées autour de l'interface oxyde/métal (à gauche) comparées à celles obtenues par [143] (à droite).

Le type de contrainte et leurs intensités en chaque point *a*, *b*, *c* et *d* de la Figure 3.27 sont présentés dans le Tableau 3-5.

Localisation	Direction horizontale	Direction verticale
a	Compression d'intensité modérée	Compression d'intensité modérée
b	Compression très intense	Compression d'intensité faible
c	Compression d'intensité modérée	Traction d'intensité modérée
d	Compression très intense	Traction d'intensité faible

Tableau 3-5 Type de contrainte et leurs intensités.



Par rapport à la configuration utilisée par Parise (Figure 3.27), le modèle pris en compte dans ce paragraphe présente quelques différences. Dans les positions  $a$ ,  $b$  et  $d$ , la contrainte a la même nature dans les deux directions. En revanche, dans la direction horizontale pour la position  $c$ , il y a une contrainte de compression d'intensité modérée dans notre calcul tandis que Parise trouve une contrainte de traction d'intensité modérée. Cette différence pourrait trouver son explication principalement par la prise en compte de l'expansion chimique du métal enrichi en oxygène dans notre modèle, et par les relations de symétrie considérées lors de la construction du modèle. Dans le domaine présenté dans la Figure 3.27 (gauche) qui a permis de définir le support numérique pour les calculs de cette partie, les relations de symétrie impliquent une géométrie d'une largeur infinie ne permettant pas une dilatation de l'oxyde selon la direction horizontale. Ainsi l'oxyde se trouve fortement comprimé car il a tendance à se dilater par le coefficient de Pilling-Bedworth. Le métal enrichi se trouvant juste en dessous de l'oxyde a également tendance à se dilater par expansion chimique car il est sous l'influence de l'oxygène dissout, mais dans une moindre mesure.

En considérant la même équation (1.28) gouvernant le processus de diffusion présentée dans le Chapitre 1, plusieurs simulations ont été réalisées sur le support numérique présenté dans la Figure 3.27 (gauche). Le but de ces simulations est de souligner l'évolution des ondulations de l'interface oxyde/métal lorsque le couplage diffusion/contrainte est considéré. La géométrie est présentée dans le tableau ci-dessous.

Épaisseur moyenne de la couche d'oxyde	10 $\mu\text{m}$
Rapport épaisseur moyenne/longueur de l'onde d'oscillation	1,5
Rapport amplitude d'oscillation / longueur d'onde	0,15

Tableau 3-6 Caractéristiques géométriques de la frontière ondulée.

Ainsi trois cas ont été étudiés dans ces calculs :

- Calcul de diffusion et d'oxydation selon la loi de Fick (expression du flux de matière  $\bar{J}_1$  dans le Tableau 3-1). Les résultats du calcul après 1500 secondes de diffusion sont représentés sur le cas II de la Figure 3.28.
- Calcul avec le coefficient de diffusion fonction du gradient de contrainte (expression du flux de matière  $\bar{J}_2$  dans le Tableau 3-1). La position de la frontière d'oxydation est représentée à la Figure 3.28, cas III.

- Calcul avec le coefficient de diffusion fonction de la contrainte (expression du flux de matière  $\vec{J}_3$  dans le Tableau 3-1).

Les résultats de ces simulations sont présentés dans la Figure 3.28. Le temps simulé est relativement court en raison de la lenteur des calculs couplés mécanique/diffusion avec croissance de couche d'oxyde.

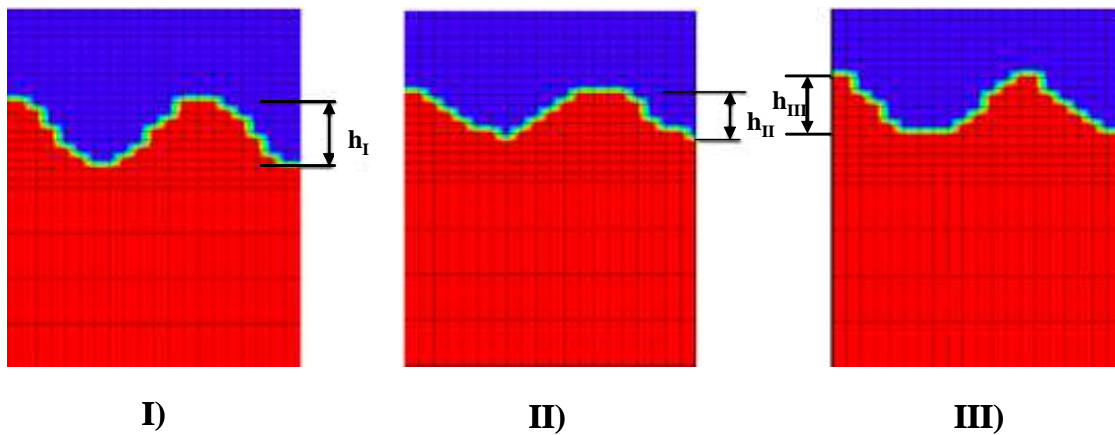


Figure 3.28 Evolution de l'interface ondulée après 1500 secondes de simulation : I) configuration initiale II) oxydation selon la loi de Fick III) oxydation avec prise en compte du terme contenant le gradient de contrainte.

Dans le cas d'une oxydation selon la loi de Fick (cas II Figure 3.28), on observe une ondulation d'amplitude atténuée après un certain temps de diffusion. Le cas III de la Figure 3.28 illustre la prise en compte du gradient de contrainte dans l'expression du coefficient de diffusion apparent. Il est possible de remarquer plusieurs caractéristiques de la frontière d'oxydation :

- le front d'oxydation est plus avancé que dans le cas d'une prise en compte d'une simple loi de Fick pour la diffusion (cas II) ;
- les ondulations présentent une amplitude plus importante que pour une diffusion avec la loi de Fick, mais elles sont moins amples que les ondulations initiales ;
- le sommet des ondulations a tendance à devenir plus pointu.

On peut conclure que la prise en compte du gradient de contraintes dans l'expression du coefficient de diffusion apparent amène vers une persistance accrue des ondulations. On ne peut pas affirmer que l'effet du gradient de contraintes est de conserver les ondulations car

celles-ci présentent une diminution de l'amplitude dans le temps. Néanmoins ce calcul tend à montrer que le gradient de contraintes serait un élément stabilisateur pour les ondulations de la frontière d'oxyde.

Par la suite, des simulations ont été réalisées en prenant en compte cette fois le terme en contrainte (expression  $\overline{J}_3$  dans le Tableau 3-1). Ce terme ne montre pas de différence dans l'avancement du front d'oxydation par rapport à une loi de Fick normale, du moins pas sur une durée d'oxydation simulée aussi courte.

Un calcul paramétrique de l'influence des caractéristiques géométriques, amplitude et longueur d'onde des oscillations, épaisseur initiale, forme de la frontière libre (plane ou ondulée) devrait être effectuée afin de trouver le meilleur jeu de données qui montre la meilleure stabilisation des ondulations.

### 3 Conclusions

Dans ce chapitre la simulation du processus de diffusion sous contraintes, à partir des développements théoriques existants dans différentes situations a été présentée. Même si la démarche adoptée dans ces simulations a fait déjà l'objet des plusieurs études numériques, l'originalité de nos travaux réside dans la mise en évidence du rôle des contraintes, à travers le couplage diffusion/contraintes, en fort lien avec leurs origines dans le cadre du processus de diffusion de l'oxygène. Pour cela plusieurs scénarios répondant aux phénomènes observés dans la littérature autour de cette problématique ont été envisagés. Deux pistes ont été principalement exploitées pour faire ressortir l'influence des contraintes sur le processus de diffusion de matière : la dissolution d'oxygène dans un métal et l'oxydation d'un métal.

La première piste a concerné l'influence des contraintes sur la diffusion. Ainsi nous avons mis en évidence trois aspects : le cas de contraintes issues de la variation de concentration, puis le cas des contraintes issues du raccordement entre oxyde et substrat et enfin le cas des contraintes appliquées d'origine extérieure. On a montré, à travers notre étude paramétrique, les conséquences de la présence des contraintes de raccordement sur la diffusion que ce soit pour des géométries simples (le raccordement provoquant une traction ou bien une compression dans le métal) ou des géométries plus complexes (comme le cas du raccordement d'un monocristal de  $\text{UO}_2$  avec une couche multi-domaine de  $\text{U}_3\text{O}_7$ ). Une autre manière de mettre en valeur le couplage diffusion/contraintes a été réalisée à l'aide d'un état de contraintes typique d'un traitement mécanique de surface appliqué sur un profil de concentration en oxygène. Une variation de l'état de contraintes avec le gradient de concentration a été ainsi mise en évidence.

Cette piste a représenté le principal sujet de notre travail numérique. Elle nous a permis en particulier de mettre en évidence un profil type de pré-contrainte susceptible d'agir dans des proportions importantes sur la diffusion de matière dans le solide. Sa mise en œuvre expérimentale est également envisageable car il est comparable à celui obtenu par la technique de grenailage de pré-contrainte. Celle-ci sera précisée et exploitée dans le cadre de nos investigations expérimentales développées au Chapitre 4.

L'approche numérique traitant des phénomènes mécaniques qui accompagnent l'oxydation des métaux, seconde piste envisageable pour examiner les interactions diffusion/contraintes s'est focalisée sur l'interface oxyde/métal. Lorsqu'elle est le siège de la réaction chimique, le mouvement de l'interface oxyde/métal a été simulé avec un modèle simple basé sur sa virtualisation. Cette frontière est donnée par la valeur de la concentration. Une étude de l'influence du couplage entre la contrainte mécanique et la diffusion sur l'avancement d'une frontière d'oxydation ondulée a été proposée. Ainsi nous avons mis en évidence une tendance des contraintes à stabiliser la forme ondulée de l'interface oxyde/métal. L'interface initialement ondulée devient plane avec le temps pour un calcul utilisant la loi de Fick simple, mais laisse persister plus longtemps cette ondulation si une loi de Fick modifiée (couplage contrainte/diffusion) est utilisée. Une étude paramétrique concernant les rapports entre les caractéristiques morphologiques et les valeurs des coefficients de diffusion devra permettre de mettre en évidence des jeux de paramètres pour lesquels les ondulations persistent longtemps, voire ne disparaissent pas.

Toutes ces simulations ont été réalisées en tenant compte de la contrainte dans l'expression de la diffusion et elles ouvrent de nouvelles perspectives d'investigations tant d'un point de vue théorique qu'expérimental sur le rôle des contraintes dans la morphologie des couches d'oxyde et dans les traitements de surface des métaux.

# **Chapitre 4 : Approche expérimentale de la diffusion de l'oxygène dans le Zirconium : influence des contraintes résiduelles**

L'objectif de cette partie est de fournir et d'analyser les données expérimentales permettant d'étudier la diffusion de l'oxygène dans un solide réactif déformable. Le matériau étudié est le zirconium (présenté dans le Chapitre 2) choisi autant pour ses propriétés physico-chimiques que pour l'abondance des données le concernant disponibles dans la littérature.

L'analyse numérique du chapitre précédent nous a donné des indications quant à la forme que devrait avoir un profil de contraintes capable d'avoir une influence notable sur un profil de diffusion. La partie expérimentale développée dans le Chapitre 4 exploite le grenailage comme source de contraintes résiduelles. Les échantillons ainsi traités mécaniquement seront caractérisés par différentes techniques. Une étude de la prise de masse dans un environnement oxydant nous permettra de dégager les caractéristiques de la résistance à la corrosion des échantillons traités mécaniquement.

L'analyse des différents résultats expérimentaux, ainsi que les enseignements que nous pouvons mettre en évidence en croisant les informations obtenues par diverses techniques, doivent nous permettre de conclure quant au rôle moteur des contraintes dans le processus de diffusion.

# 1 Génération de contraintes par grenailage

Le grenailage (procédé appelé en anglais shot-peening) permet d'améliorer les performances des pièces métalliques et d'allonger leur durée de vie : augmentation de la résistance à la fatigue et même, dans certains cas, apport d'une protection anti-corrosion. Mais dans notre approche, l'intérêt principal de cette technique de traitement de surface réside dans le champ de contraintes résiduelles qu'elle génère au voisinage immédiat de la surface d'un échantillon métallique.

## 1.1 Principe du grenailage

Utilisé à l'origine dans le nettoyage de surfaces métalliques brutes de fonderie et la mise en forme de pièces minces, le grenailage suscite de plus en plus l'intérêt des industriels pour générer des contraintes résiduelles de compression en surface. Le principe du grenailage consiste en un bombardement de la surface de la pièce avec des petites billes (ou grenailles) en acier, céramique ou verre. Le diamètre des billes varie entre 0,3 et 2,4 mm (voire très exceptionnellement >2,5 mm) [149]. Le choix du matériau des billes ainsi que leur diamètre dépend du matériau à traiter ainsi que du taux de recouvrement de la surface. Ce taux représente la proportion de surface effectivement atteinte par les grenailles pendant le processus. Il doit toujours être égal ou supérieur à 98% pour que toute la surface soit concernée par le traitement. Le taux de recouvrement est déterminé par examen optique, directement sur la pièce traitée.

Les systèmes permettant de projeter des billes sur une surface sont classés en trois catégories :

- machine à turbine (Figure 4.1 a) qui utilise une turbine projetant les billes à grande vitesse (jusqu'à 3000 tr/min) à l'aide de la force centrifuge grâce à un système dirigeant les billes vers la pièce à grenailier ;
- machine à ultrasons (Figure 4.1 b) qui met en mouvement les billes dont le déplacement est accéléré par un système vibrant à hautes fréquences (de l'ordre de 20 kHz) ;

- machine à air comprimé (Figure 4.1 c) ayant l'avantage de projeter les billes à grande vitesse (en fonction de la pression de l'air comprimé) et grande précision, grâce à une buse de projection.

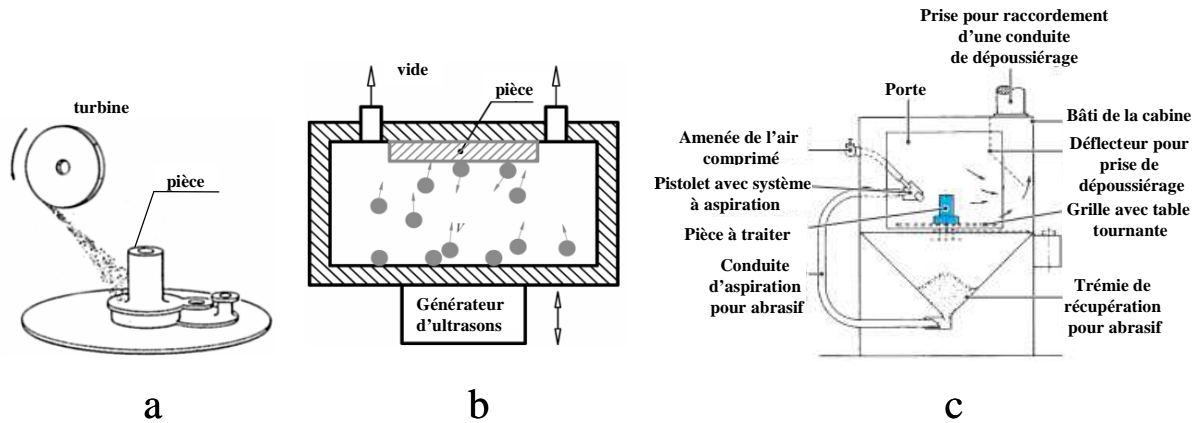


Figure 4.1 Représentation des principes des machines de grenailage : a) grenailleuse à turbine [149], b) grenailleuse par ultrasons [150], c) grenailleuse par air comprimé [151].

Parmi les principaux paramètres opérationnels du traitement, on peut citer [152] :

- la nature, la forme, la dureté, le comportement mécanique cyclique et la taille des billes ;
- la vitesse de projection, l'angle de projection et la quantité de billes ;
- le temps d'exposition au bombardement par les billes ;
- la température de la pièce pendant le traitement ;
- le taux de recouvrement.

Afin de déterminer l'intensité du grenailage, tout en fixant certains des paramètres spécifiques du procédé, la méthode de la flèche Almen est utilisée. Elle consiste en un suivi de l'évolution de la flèche (nommée flèche Almen [159]) d'une éprouvette normalisée pendant la durée du grenailage, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Ceci permet d'obtenir une courbe d'étalonnage qui donne le comportement de l'équipement au cours du traitement.

La durée  $2t$ , à laquelle la saturation est atteinte, est définie lorsque la flèche Almen augmente d'une valeur inférieure à 10% par rapport à un incrément de temps  $t$ . Pour des valeurs inférieures à 10% de la flèche Almen, il est nécessaire de changer les conditions de



grenailage en augmentant l'énergie cinétique des billes afin d'obtenir une intensité plus importante de la flèche (Figure 4.2).

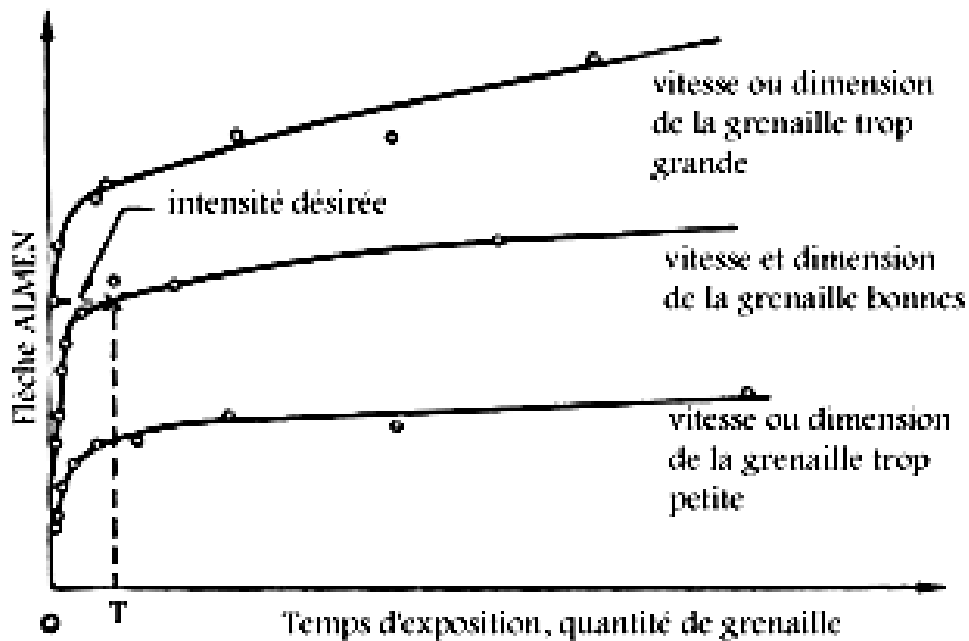


Figure 4.2 Représentation de différentes courbes de saturation en fonction de différentes conditions de grenailage [150].

Un paramètre qui joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité du grenailage est le taux de recouvrement. Ce paramètre correspond à la répartition et la quantité d'empreintes laissées par les billes sur la surface. L'estimation du taux de recouvrement est complexe puisqu'elle implique des observations, une bonne connaissance des propriétés physique du matériau à traiter ainsi qu'une maîtrise du procédé de grenailage.

## 1.2 Effets du grenailage

Le grenailage de précontrainte affecte l'état de la pièce grenillée sur deux niveaux de profondeur sous la surface traitée [149]. Dans une première épaisseur située immédiatement sous la surface, on constate une modification de la microstructure. En revanche, l'état mécanique de la pièce grenillée est affecté plus en profondeur.

### 1.2.1 Effets mécaniques

La génération de contraintes implique une déformation plastique hétérogène de la couche superficielle ce qui, dans un premier temps, va provoquer un étirement de la couche supérieure (Figure 4.3 A). Cet allongement impose aux couches inférieures d'accommoder la déformation afin de respecter l'équilibre mécanique du système (Figure 4.3 B). Ce phénomène va, dans un deuxième temps, générer des contraintes de compression dans la couche supérieure (Figure 4.3 C).

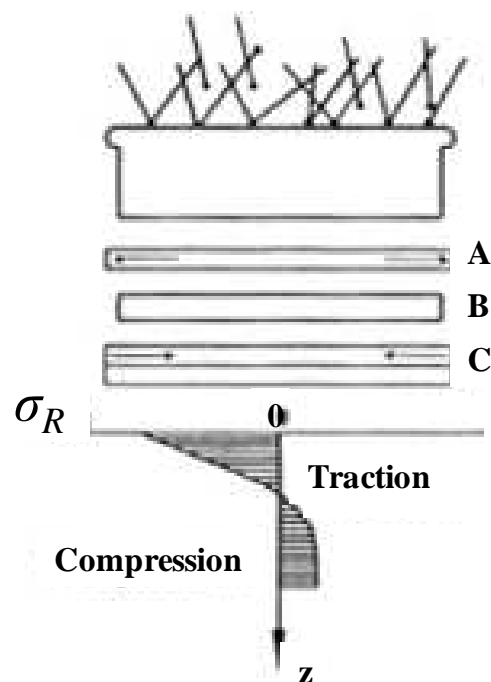


Figure 4.3 Principe de génération de contrainte par grenailage de précontrainte.

En effet, lors du traitement de grenailage, deux mécanismes de déformation sont mis en jeu [149] :

- Une déformation plastique sur une profondeur de 10 à 30  $\mu\text{m}$  par effet de martelage. Cet effet est souvent associé aux efforts tangentiels induits par les billes lors du traitement. L'amplitude maximale des contraintes résiduelles générées est localisée en surface (Figure 4.4 a).
- Une déformation en sous couche correspondant à un chargement normal de la surface lors des impacts successifs par l'effet de pression Hertz, qui induit un maximum de contraintes de cisaillement plus en profondeur (Figure 4.4 b).

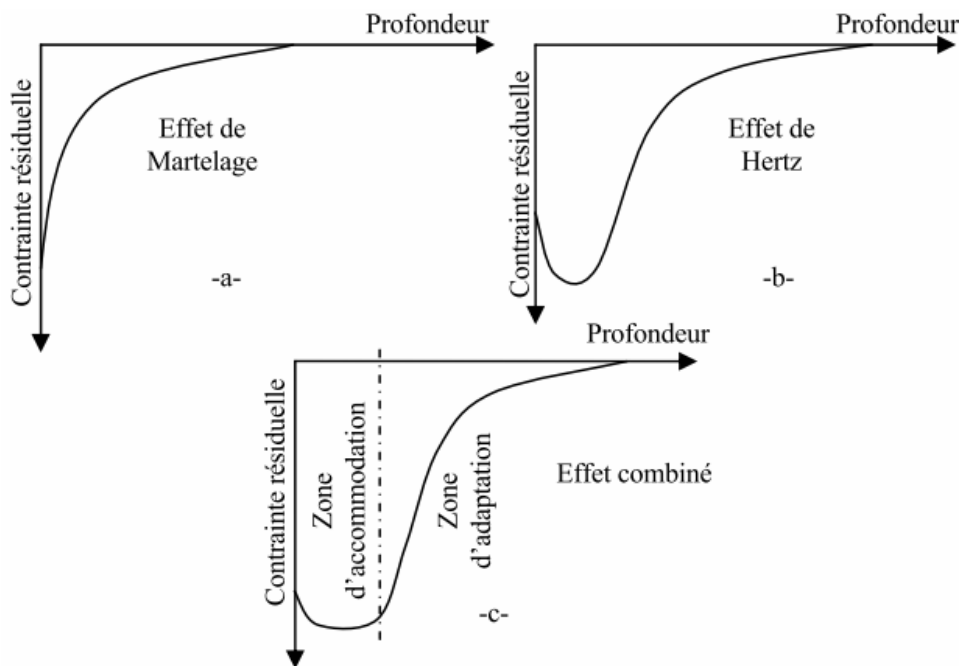


Figure 4.4 Représentation des profils de contraintes résiduelles par deux effets impliqués dans le processus du grenailage [153] : a) effet de martelage et b) effet induit par la pression d'Hertz c) représentation combinée des deux effets.

Le champ de contrainte est donc issu du gradient des déformations combinant les deux effets de martelage et de Hertz (Figure 4.4 c) et se caractérise par un fort gradient dans la zone d'adaptation (siège de contraintes de compression) et des niveaux de contrainte élevés (proches de la limite d'élasticité du matériau) dans la zone d'accommodation.

## 1.2.2 Effets microstructuraux

L'amélioration de la résistance à la fatigue et à la corrosion des pièces métalliques par grenailage se fait au détriment de la microstructure de la surface sous l'action des billes. Parmi les effets possibles du procédé conduisant à la modification de la géométrie de la surface traitée, on peut citer :

- l'écroutissage superficiel ;
- la réduction de la taille des grains ;
- la modification de l'état de la surface ;
- l'apparition de fissures ;

- les échanges de matière (pollution).

Les conséquences du grenailage sur la microstructure dépendent en général de la nature du matériau et de ses propriétés physiques à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique. Comme le grenailage se produit au niveau des couches superficielles, le procédé a pour effet la modification locale de la densité de dislocation (écrouissage) en faisant parfois apparaître de nouvelles microstructures [154]. L'écrouissage du matériau traité induit un durcissement de la surface ainsi qu'une augmentation de la contrainte de compression, ce qui fait de l'écrouissage une caractéristique importante du traitement, fortement corrélée aux contraintes résiduelles.

A l'échelle des grains, la déformation plastique introduite par le grenailage peut impliquer l'activation de systèmes de glissement à l'intérieur des grains (dus aux déplacements de dislocations), ce qui peut aussi s'accompagner d'une diminution de la taille de grain. Cette réduction possible de la taille de grains se traduit par une augmentation localisée de la résistance et de la ténacité du matériau traité.

La modification de l'état de la surface (la rugosité) est une autre conséquence du grenailage. La rugosité des surfaces traitées augmente avec la durée de grenailage et dépend directement de la nature du matériau traité et de la nature des billes utilisées. On peut percevoir cette rugosité comme un gommage de surface capable de masquer d'éventuelles marques antérieures d'usinage pour des matériaux ayant une dureté supérieure à celle des billes. En revanche, dans le cas où la dureté des billes est supérieure, la rugosité sur la surface grenillée devient proéminente pouvant même créer des fissures ou des cratères. Il est donc nécessaire d'ajuster le choix de la nature des billes suivant la dureté du matériau à traiter afin d'obtenir l'effet du traitement souhaité (précontraintes en profondeur, rugosité particulière, absence de fissures, etc...).

Enfin, il existe une autre conséquence néfaste dont il faut tenir compte lors d'un traitement de grenailage : un transfert de matière est possible entre les billes et la surface à traiter, ce qui peut en modifier la composition chimique.

Le champ de contrainte résiduelle obtenu à la suite d'un grenailage est en phase avec les conclusions de notre étude numérique des couplages diffusion/contraintes menée au Chapitre

3. La mise en œuvre de notre plan d'expériences devrait nous permettre de valider nos hypothèses, dans la mesure où les autres conséquences de ce traitement sur le comportement du matériau en sub-surface n'ajoutent pas d'incertitudes dans les analyses des résultats expérimentaux qui vont suivre.

## 2 Protocole expérimental

### 2.1 Plan d'expériences

Afin d'étudier l'influence des propriétés de surface sur les processus de diffusion et les mécanismes d'oxydation en température, plusieurs expériences ont été réalisées. Le plan d'expériences mis en œuvre dans ce chapitre s'articule ainsi autour d'échantillons ayant subi un traitement de « *grenaillage* » avec ou sans traitements thermiques de « *pré-oxydation* » et d'« *oxydation* », respectivement avant et après le grenaillage. Ainsi, neuf échantillons rectangulaires qui ont préalablement subi un recuit de recristallisation selon les conditions du paragraphe 1.3 du Chapitre 2 sont répartis en 3 groupes I, II et III selon le plan d'expériences présenté dans le Tableau 4-1.

N°	Traitement	Temps de grenaillage		
		0 min	10 min	30 min
I	Grenaillage	A	B	C
II	Pré-oxydation + Grenaillage	D	E	F
III	Pré-oxydation + Grenaillage + Oxydation	G	H	I

Tableau 4-1 Plan d'expériences utilisé dans cette étude.

L'analyse de ce plan d'expériences permet de mettre en évidence la démarche retenue afin d'identifier le rôle des contraintes résiduelles dans le cadre du processus de diffusion de l'oxygène dans le zirconium. Il convient donc d'expliquer l'intérêt de chaque étape de ce plan d'expériences afin de préciser nos objectifs.

Les échantillons du groupe I ont subi uniquement un traitement de grenaillage destiné à générer un champ de contraintes résiduelles au voisinage de la surface. La profondeur affectée par ce traitement mais aussi son impact sur l'état mécanique des échantillons vont varier suivant la durée du grenaillage. Par conséquent, l'échantillon A (non-grenailé) représente la référence de ce groupe d'échantillons. Les échantillons B et C sont représentatifs de conditions plus ou moins sévères qui permettront de qualifier l'état physico-chimique et mécanique du matériau pour 2 profondeurs différentes affectées par le traitement.

Le groupe II met en jeu un traitement de pré-oxydation afin d'obtenir un enrichissement du matériau en oxygène sur une profondeur plus importante que s'il résultait d'une simple oxydation. Le profil en oxygène résultant représente la composante chimique du couplage diffusion/contraintes. Cette étape de vieillissement par oxydation dans des conditions très particulières, que nous détaillerons plus loin, est suivie d'un grenailage appliqué dans les mêmes conditions que les échantillons du groupe I. Afin de faire en sorte que le grenailage agisse directement sur le métal, ce traitement est précédé d'un enlèvement de la couche d'oxyde selon un procédé détaillé au paragraphe 2.3 de ce chapitre. Ainsi l'analyse des interactions diffusion/contraintes portera précisément sur le comportement du métal et non sur le composite métal/oxyde résultant de la pré-oxydation. L'échantillon D est la référence de ce groupe puisqu'il a simplement subi un enrichissement en oxygène (pré-oxydation) suivi d'un enlèvement de la couche d'oxyde. Ce groupe II sert donc à étudier l'influence des contraintes résiduelles, introduites par le grenailage, sur un profil de diffusion d'oxygène réalisé préalablement. Pour que l'analyse soit pertinente, la profondeur affectée par les contraintes résiduelles et celle relative à la concentration en oxygène dans le métal doivent être du même ordre de grandeur.

Enfin, en appliquant un traitement supplémentaire d'oxydation à haute température, les échantillons du groupe III visent à étudier la réactivité des échantillons ayant subi des sollicitations thermochimiques (pré-oxydation) et mécaniques (enlèvement de l'oxyde et grenailage) successives. L'étude de la dissolution de l'oxygène dans une matrice métallique déjà sollicitée thermochimiquement (via la pré-oxydation) et mécaniquement (via le grenailage) permet d'analyser :

- l'évolution des contraintes résiduelles après un traitement thermique (relaxation éventuelle) leur conséquence sur la dissolution de l'oxygène dans le métal ;
- l'impact de la présence d'un profil d'oxygène particulier sur la réactivité du matériau.

Les méthodes expérimentales permettant de réaliser les différentes étapes du plan d'expériences sont détaillées dans les paragraphes suivants.

## 2.2 Méthode expérimentale de génération des contraintes résiduelles par grenailage

Le traitement de grenailage a été effectué à l'Université de Technologie de Troyes (UTT), au sein du laboratoire LASMIS (Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée) dans l'équipe du professeur M. FRANCOIS. La machine de grenailage utilisée est une machine à ultrasons qui est représentée dans la Figure 4.5.

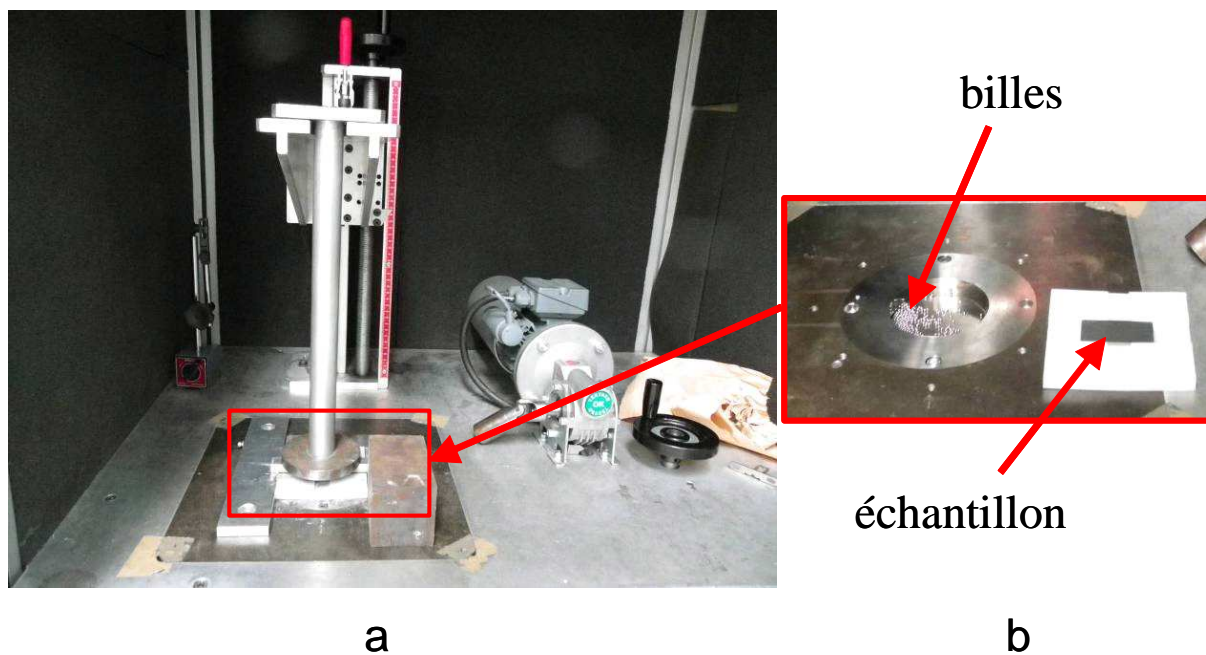


Figure 4.5 Machine de grenailage utilisée dans cette étude : a) montage complet ; b) détail de la cellule de grenailage avec billes de grenailage positionnées sur la membrane vibrante (à gauche) et échantillon fixé sur un porte-échantillon (à droite).

Les vibrations sont générées à l'aide d'un générateur à ultrasons qui active le vibreur positionné dans le bâti de la machine en dessous du montage représenté dans la Figure 4.5 a. La machine est équipée d'un appareil BRANSON 2000bdc permettant d'assurer le contrôle de l'amplitude de la vibration au cours de l'expérience. La pièce à grenailage est positionnée sur le porte-échantillon représenté dans la Figure 4.5 b. Le porte-échantillon contenant l'échantillon est mis en contact avec la sonotrode (cellule de grenailage cylindrique représentée dans la Figure 4.5 b) et maintenu en position à l'aide d'un système de fixation adapté.



Les billes utilisées dans cette étude sont en carbure de tungstène. Elles ont un diamètre de 2 mm. La quantité de bille introduite dans la chambre de traitement est équivalente à 20 g. Ces billes sont placées sur la surface vibrante à 15 mm de l'échantillon et sont mises en mouvement par la sonotrode. Cette sonotrode vibre avec une fréquence de 20 kHz et une amplitude de  $\pm 12 \mu\text{m}$ . Seul le temps de grenaillage varie d'un groupe d'échantillons à l'autre dans les expériences réalisées.

## 2.3 Traitements thermochimique

### 2.3.1 Traitement de pré-oxydation

Ce traitement de pré-oxydation est un élément essentiel de la démarche de validation expérimentale des conclusions formalisées dans l'approche numérique du chapitre 2. En effet, cette opération permet de générer un champ de composition dans le matériau dont la profondeur de pénétration est comparable à l'épaisseur de la zone affectée par des contraintes résiduelles de grenaillage.

Un profil de diffusion assez profond nécessite une bonne maîtrise du processus d'oxydation du Zirconium, car deux mécanismes sont en compétition durant la croissance d'une couche d'oxyde : la formation de la zircone et la diffusion d'oxygène dans le volume du métal.

Les trois paramètres qui influent sur ce processus sont : la température, la pression et le temps. Dans nos hypothèses numériques, nous avons opté pour une dissolution en volume, ce qui suppose dans le cas du Zr que la température soit comprise entre 650 °C et 800 °C [66]. Il reste donc à trouver un compromis efficace entre la pression et la durée d'oxydation dans des conditions isothermes.

Une étude bibliographique des différentes méthodes employée dans le cas du zirconium pour obtenir une diffusion "profonde" nous a permis de dégager 2 approches :

- Amsel et al. [155] ont obtenu un profil de diffusion d'oxygène sur approximativement 500  $\mu\text{m}$  en oxydant des échantillons de Zirconium sous un courant d'oxygène avec un débit d'un litre de  $\text{O}_2$  par heure.

- Dans l'objectif d'enrichir en oxygène des tôles de Zircaloy-4, Parise [143] met en place un cycle d'oxydation : une oxydation en autoclave (340 °C) suivie d'un traitement thermique sous vide pendant 8 heures (560 °C).

Compte tenu des équipements disponibles au sein de notre laboratoire, la solution développée par M. Parise a été retenue. Ainsi, pour réaliser une mise en solution solide sur une profondeur importante, un cycle d'oxydation par variation de pression en  $O^{16}$  à température constante a été mis en place. Les échantillons ont été oxydés pendant 16 heures à 750 °C (température fixée pour toute la durée du cycle) avant de suivre un enchaînement de paliers constitués d'une oxydation à 200 mbar pendant 15 minutes suivie d'un traitement thermique sous vide secondaire dynamique (pendant 8 heures). Cet enchaînement a été reproduit successivement pendant 7 jours (Figure 4.6).

A la fin de ce cycle, l'échantillon présente une couche d'oxyde d'une épaisseur approximative de 200  $\mu\text{m}$  ainsi qu'une zone enrichie en oxygène sur une profondeur d'environ 150  $\mu\text{m}$ . Ces données ont été identifiées par 12 points d'analyses de composition MEB réalisées sur coupe transverse (voir Figure 4.7 et Figure 4.8).

Comparée à une couche d'oxyde obtenue à pression constante et pour une température et une durée de traitement identiques [66,155], celle que nous observons ici présente une épaisseur plus faible. Cette constatation confirme que la contribution de la dissolution d'oxygène dans le solide à la prise de masse du composite métal/oxyde a été nettement renforcée.

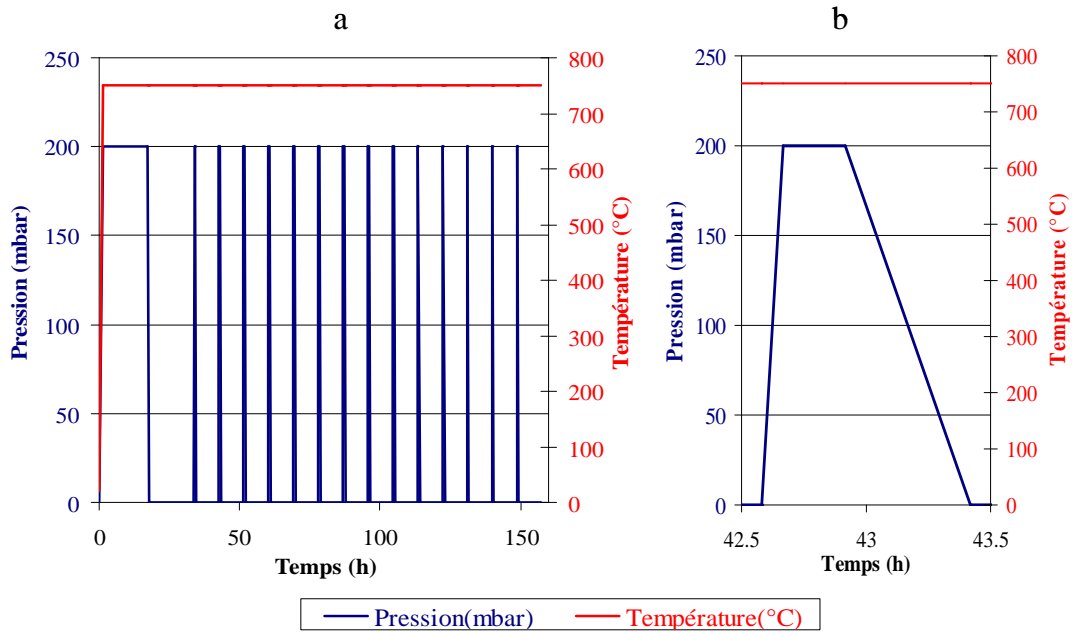


Figure 4.6 Représentation du cycle de pré-oxydation des échantillons : a) durée du cycle ; b) détail d'un palier de maintien en pression.

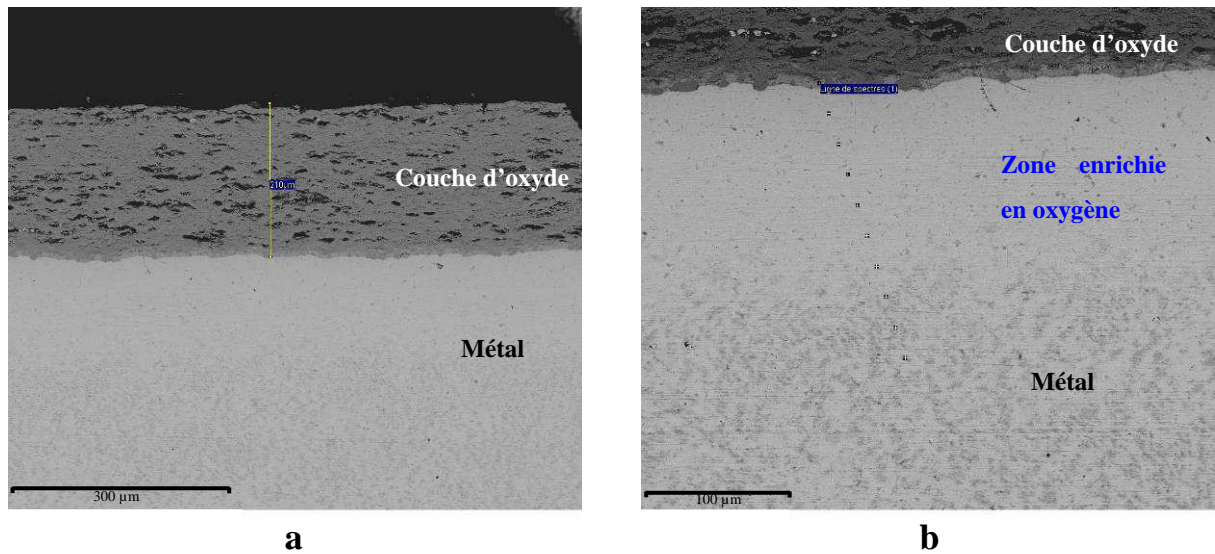


Figure 4.7 Observations MEB des échantillons ayant subi un cycle de pré-oxydation : a) épaisseur de la couche ; b) profondeur d'analyse chimique de composition.

Hayes et al. [156] a démontré que ces profondeurs de dissolution de l'oxygène sont également quantifiables par des mesures de microdureté (voir Figure 4.8). La microdureté HV au cœur de l'échantillon est d'environ 150 HV (pour une charge de 25gf, voir Chapitre 3), valeur de référence qui a été retrouvée sur l'ensemble des échantillons de zirconium exempts de toute sollicitation (voir la courbe de microdureté correspondante à l'échantillon A). Dans

une zone de 100  $\mu\text{m}$  sous la surface, on remarque que, la microdureté peut atteindre jusqu'à 300 HV, signe d'un enrichissement en oxygène, les contraintes étant par ailleurs totalement relaxées par le traitement thermique.

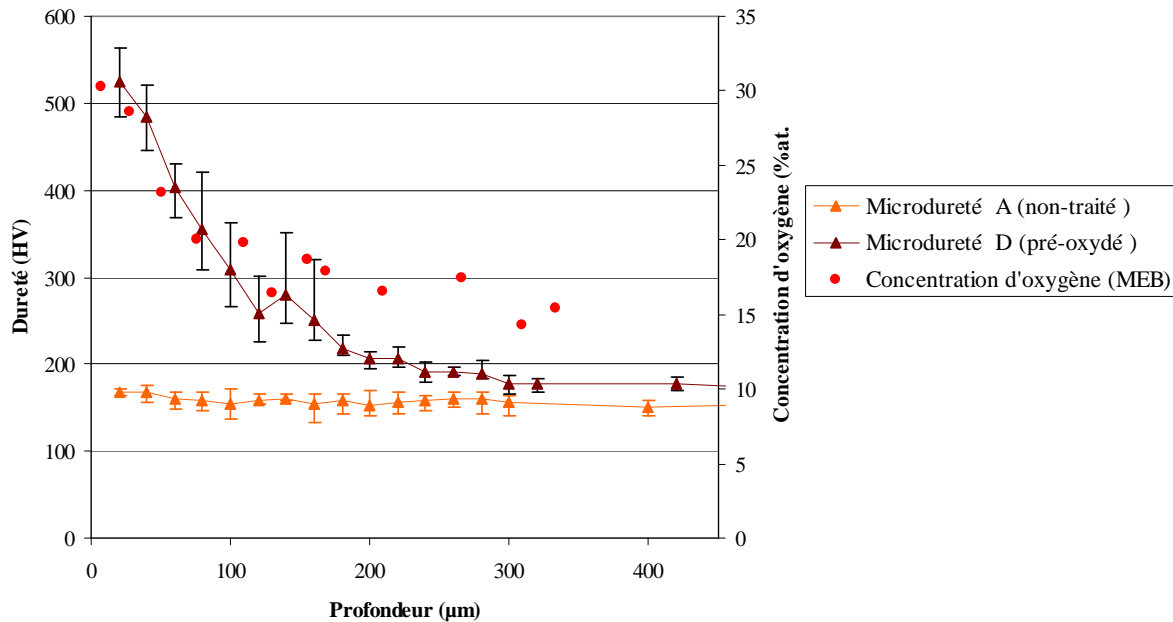


Figure 4.8 Evolution de la concentration en oxygène sous la surface oxydée déterminée par analyse chimique au MEB (points rouge) et évolution de la microdureté pour l'échantillon D (triangle marron) et pour l'échantillon A (triangle orange).

Les différences des niveaux des barres d'erreurs (calculées comme la différence entre les valeurs extrêmes et la moyenne) entre l'échantillon A et D s'expliquent par l'écart entre la taille de grains des deux échantillons et le durcissement local induit par la procédure thermochimique d'enrichissement en oxygène. Cette hypothèse est confortée par l'incertitude plus faible relevée sur l'échantillon D au-delà d'une profondeur de 200  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, si on compare les échantillons A et D, cet enrichissement local à proximité de l'interface explique les différences d'amplitude des valeurs de microdureté à partir desquelles la moyenne et implicitement les barres d'erreurs ont été calculées.

Il apparaît dans ces premières analyses que ce cycle de pré-oxydation assure un profil de diffusion suffisant pour permettre d'envisager sereinement la suite de nos expériences.

### 2.3.2 Préparation des échantillons pré-oxydés : élimination de la couche d'oxyde

Avant l'étape de grenailage, une préparation particulière des échantillons pré-oxydés s'impose. Il est indispensable de retirer la couche d'oxyde formée en surface afin que le grenailage opère directement sur le métal sous-jacent, ce dernier ayant été fortement enrichi en oxygène par le procédé développé précédemment. Pour cela, nous avons opté pour une élimination de la zircone par rectification (voir Figure 4.9).

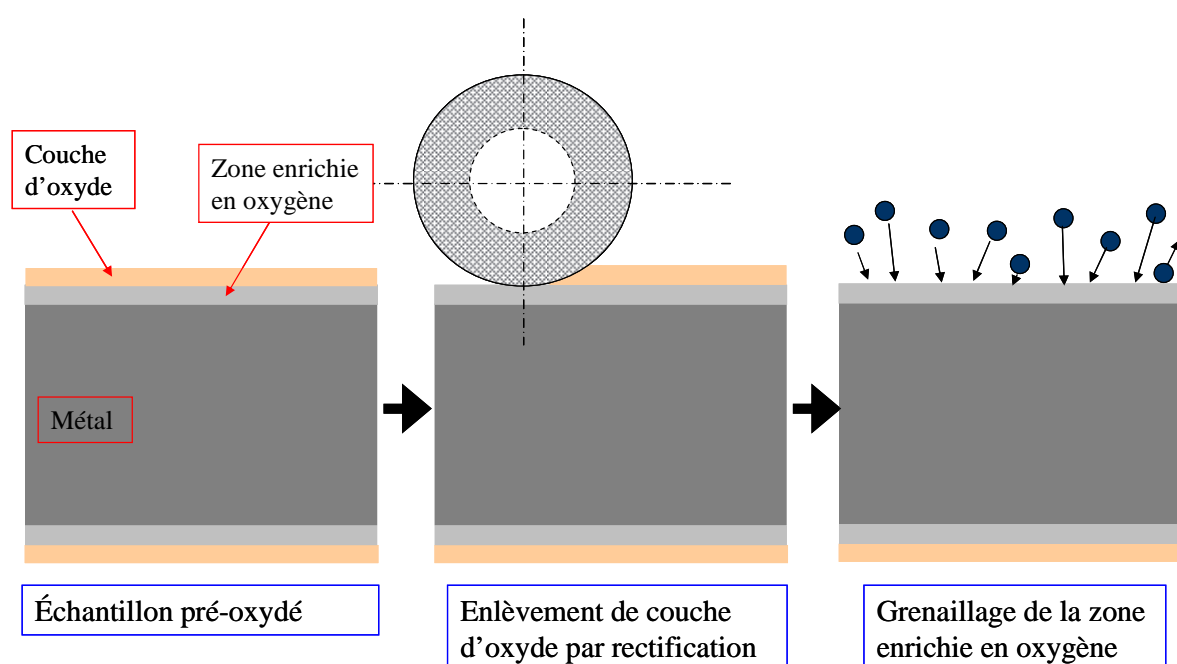


Figure 4.9 Préparation des échantillons pré-oxydés.

Bien qu'il s'agisse d'un procédé susceptible d'introduire des contraintes supplémentaires, la rectification a été privilégiée au détriment d'une méthode de dissolution chimique pour sa capacité à éliminer totalement la couche d'oxyde en altérant à minima la zone métallique enrichie en oxygène. En effet, la réaction chimique permettant de dissoudre la zircone serait particulièrement difficile à stopper, ce qui peut avoir pour conséquence de compromettre la préparation de l'échantillon en attaquant de façon incontrôlée la zone du métal enrichie en oxygène. En revanche, la rectification est une méthode plus précise permettant d'assurer le retrait d'une couche très dure. Elle présente pourtant l'inconvénient de générer des contraintes résiduelles de signe très variable (suivant les conditions de rectification). Des contraintes résiduelles de compression sont observées quand l'écroutissage superficiel entre en jeu alors

que des contraintes de traction peuvent être introduites par l'échauffement du matériau sous l'action de la meule. Afin de diminuer la valeur de ces dernières, des conditions particulières de rectification sont à respecter rigoureusement (faible vitesse de coupe, bonne lubrification, faible profondeur de passe) [157].

### 2.3.3 Oxydation post-grenailage

Un traitement d'oxydation post-grenailage a été appliqué sur les échantillons du groupe III (G, H et I). Ce traitement thermique a été effectué sous une pression de 200 mbar d'oxygène, pendant une durée de 30 minutes à 650 °C afin de rester dans le domaine d'une diffusion en volume dans la phase  $\alpha$  du zirconium. Ce traitement très court est justifié par l'intention de provoquer une dissolution de l'oxygène tout en réduisant autant que possible la relaxation des contraintes résiduelles. La durée de ce traitement thermique a été évaluée à partir des données fournies par Charquet [158]. Ce dernier précise la procédure usuelle à mettre en œuvre afin de réaliser un recuit de détente dans le cas du zirconium.

### 3 Comportement du matériau

Le comportement d'un matériau soumis à des sollicitations variées (thermiques, mécaniques et chimiques) est étroitement lié à l'évolution de ses propriétés physico-chimiques (microstructure, orientation cristallographique, composition) et mécaniques. Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la réalisation du plan d'expériences (microstructure, contraintes résiduelles et composition chimique sous la surface) présenté plus haut.

#### 3.1 Microstructure des surfaces après traitements

Les théories expliquant les origines possibles de la modification de la microstructure d'un échantillon au cours de la réalisation du plan d'expériences (effets thermomécaniques du grenailage, modification de la composition chimique lors de l'oxydation, etc...) ont été détaillées dans les paragraphes précédents. Il est primordial d'étudier la morphologie de la couche située immédiatement sous la surface à l'issue de la réalisation de ces expériences avant d'approfondir l'analyse de l'évolution des contraintes résiduelles et de la composition chimique. On rappelle que les méthodes permettant d'observer la microstructure (MEB et microscopie optique) des échantillons après traitements ont été détaillées dans le Chapitre 2, paragraphes 2.3.1 et 2.3.2.

Afin de vérifier, pour les échantillons de chaque groupe, si la microstructure est affectée en profondeur par les différents traitements, les micrographies ont été réalisées en trois positions distinctes d'une coupe transverse, comme cela est montré dans la Figure 4.10 : position 1 à 10  $\mu\text{m}$  de la surface grenailée, position 2 à environ 1 mm de la surface et position 3 à 2 mm de la surface.

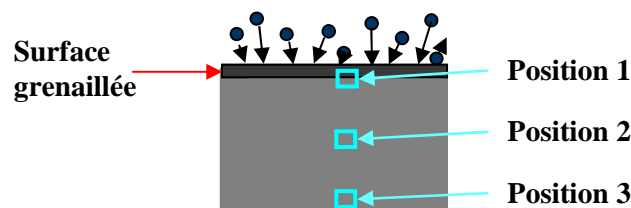


Figure 4.10 Position des micrographies sur la coupe transverse.

### Echantillons du groupe I

Les micrographies MEB obtenues sur les échantillons du groupe I (A, B, C : variation de la durée de grenailage sans oxydation) sont présentées dans la Figure 4.11. Ces clichés présentent des défauts ponctuels liés aux conditions de la préparation de surface (utilisation de l'acide fluorhydrique). Les observations n'ont pas permis de remarquer de modification particulière de la taille de grains (pas d'affinement de la microstructure), non seulement sur toutes les zones de l'échantillon non grenailé (échantillon A), mais également sur toutes les zones des autres échantillons. En effet, la taille des grains reste globalement proche de 10 à 13  $\mu\text{m}$ . On ne remarque pas d'évolution de la taille de grain en fonction de la durée du grenailage, contrairement à ce qui a été observé dans la littérature à propos du grenailage de métaux plus communs (aciers, titane, nickel, etc...). La taille de grain du Zr serait donc indépendante des conditions de grenailage, ce qui confirme les observations de Hayes et al. [156].

### Echantillons des groupes II et III

Sur la Figure 4.12, on constate que la taille des grains des échantillons des groupes II et III (environ 50  $\mu\text{m}$ ) est sensiblement différente de celle des échantillons du groupe I (environ 10  $\mu\text{m}$ ). Ces grains sont également plus réguliers (moins anguleux). La durée de l'exposition à de hautes températures lors du traitement de pré-oxydation a favorisé cette croissance homogène puisque tout le volume des échantillons des groupes II et III présente une taille de grains similaire. Par ailleurs, il n'a pas été possible d'observer la présence de mâcles ni tout autre défaut microstructural.

La Figure 4.12 montre que la durée du grenailage n'a pas d'incidence notable sur la morphologie des grains, y compris sous la surface grenailée. Pourtant, on peut supposer que l'état mécanique de ces échantillons a malgré tout été modifié. Ceci supposerait que les sollicitations thermomécaniques générées par le grenailage ont été "absorbées" par les grains sans provoquer de modification morphologique. Les échantillons grenailés contiendraient alors des contraintes résiduelles du deuxième ordre liées principalement à une variation de densité de dislocation [159].



De même, les analyses micrographiques des échantillons des groupes II et III n'ont pas révélé d'influence du grenailage sur la taille de grains des échantillons. Des mécanismes complexes issus de l'interférence entre plusieurs sollicitations (traitement thermo-chimique et grenailage) sont mis en jeu à l'échelle de la microstructure. Il peut s'agir d'une combinaison de restauration métallurgique et de mouvement, création et/ou annihilation de dislocation, comme l'a évoqué Hayes [156].

Nous tenterons de préciser ces hypothèses lors de l'analyse de l'état mécanique du matériau (paragraphe suivant).

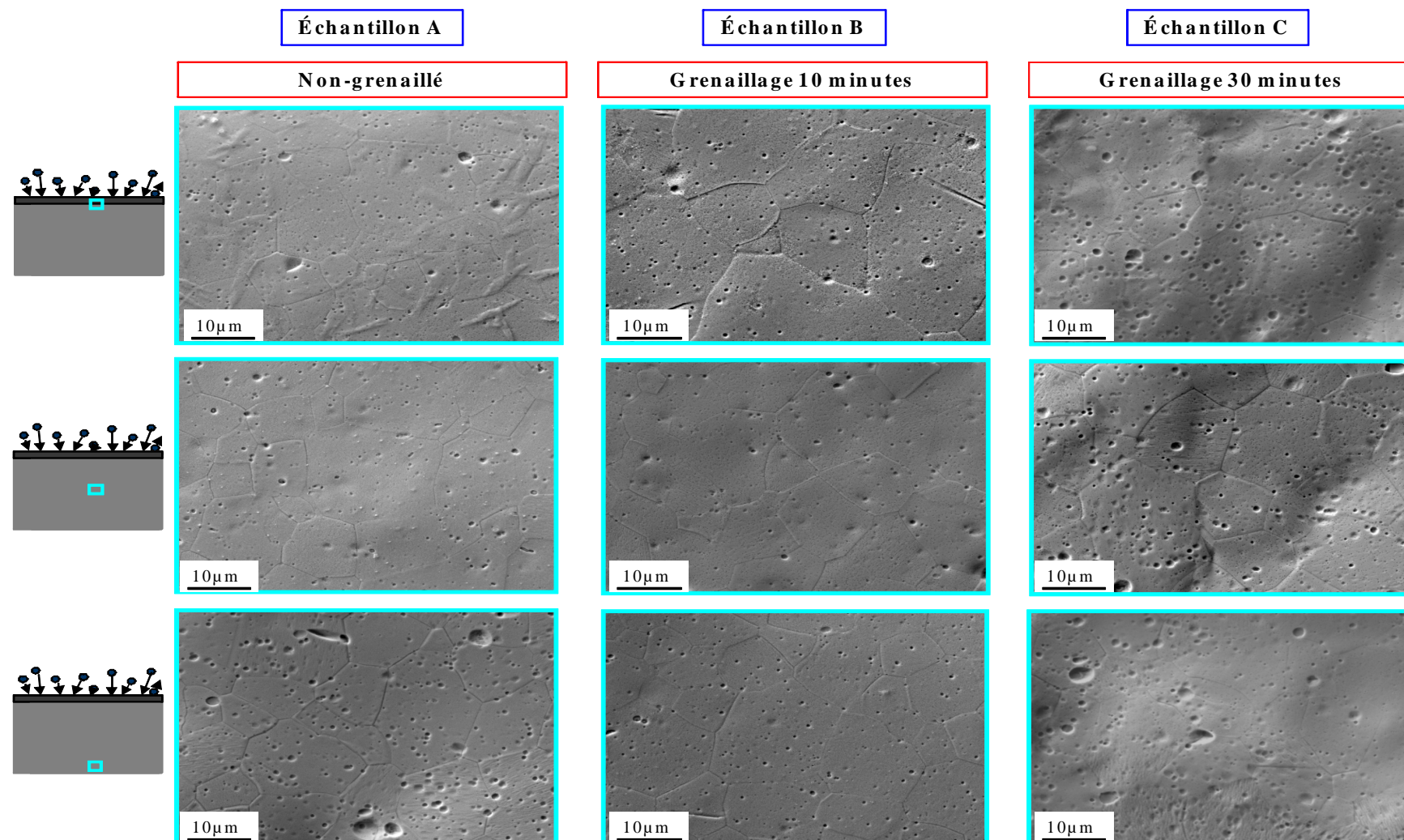


Figure 4.11 Micrographies MEB réalisées sur la coupe transverse des échantillons grenailés du 1<sup>er</sup> groupe.

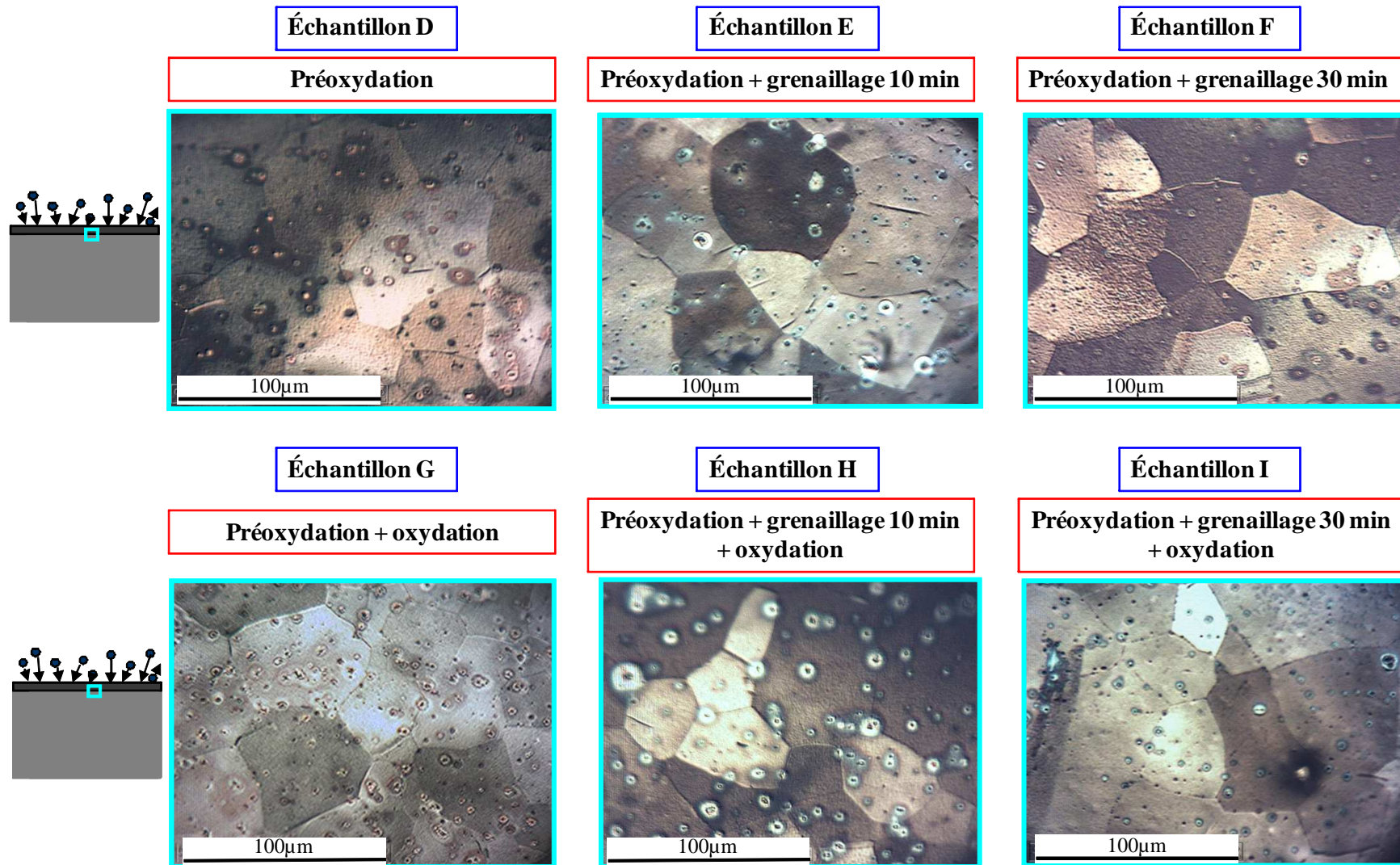


Figure 4.12 Micrographies (microscope optique) réalisées près de la zone grenillée des échantillons grenillés du groupe II et II.

## 3.2 Conséquences des sollicitations mécaniques et thermochimiques sur les propriétés mécaniques

Une des techniques de caractérisations susceptibles de nous informer sur l'évolution du comportement du matériau soumis à différentes sollicitations mécaniques et thermochimiques est le suivi de la microdureté. Complété par des mesures de contraintes résiduelles, cette technique d'investigation doit nous permettre d'estimer le poids de chacune des sollicitations sur la capacité du matériau à absorber l'oxygène et sur la répartition de l'espèce diffusante au sein du solide.

### 3.2.1 Evolution de la microdureté

Des profils de microdureté dans l'épaisseur ont été réalisés afin de mettre en évidence les conséquences des traitements sur l'état mécanique du matériau. Tous les profils de duretés présentés ci-après correspondent à des empreintes réalisées exclusivement dans le substrat métallique (Zr).

- **Echantillons du groupe I (grenailés uniquement)**

La Figure 4.13 présente les profils complets de microdureté obtenus sur les échantillons du groupe I. La Figure 4.14 est un agrandissement d'une partie de Figure 4.13 afin de mieux interpréter les profils au voisinage de la face de l'échantillon traitée mécaniquement (FTM). L'échantillon A qui n'a pas subi de sollicitations mécaniques ni thermochimique présente un niveau de dureté compris entre 140 et 170 HV dans tout le volume de l'échantillon. Ce niveau de dureté constituera une référence pour l'ensemble des échantillons étudiés ici. En analysant les courbes de variation de la dureté sur les échantillons seulement grenailés nous pouvons constater une élévation de la dureté au voisinage de la FTM qui augmente avec la durée du traitement. Cette surélévation due au grenailage est de 55 HV pour 10 minutes et de 70 HV pour 30 minutes. On remarque par ailleurs que la face non traitée mécaniquement (FNTM) ne semble pas affectée par le traitement de la FTM (Figure 4.13). Nous considérerons pour la suite donc que le grenailage n'affecte que la face traitée (FTM), et ceci pour tous les échantillons.

On distingue 2 zones (Figure 4.14) : une à fort gradient et une à faible gradient. Nous remarquons que la profondeur de perturbation à fort gradient est d'environ 350  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, entre 350  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$  pour le traitement de 10 min (ou bien jusqu'à 700  $\mu\text{m}$  pour le traitement de 30 min) nous remarquons une légère élévation de la dureté par rapport à la valeur nominale. Nous reviendrons par la suite sur ce détail particulier.

Pour les échantillons B et C, la surélévation maximale de la dureté des échantillons grenillés n'est pas proportionnelle au temps de grenillage, ce qui laisse supposer que la valeur maximale tend vers une valeur limite asymptotique.

Les micrographies ayant mis en évidence que le grenillage n'altère pas la taille de grains ni ne produit de distorsions de réseaux (mâcles) nous pouvons supposer que cette élévation de dureté est associée à l'augmentation des défauts microstructuraux (principalement dislocations) introduits par le grenillage.

Il est important de noter qu'il n'a pas été possible d'effectuer de mesure de microdureté directement sur les surfaces grenillées en raison de la rugosité trop importante.

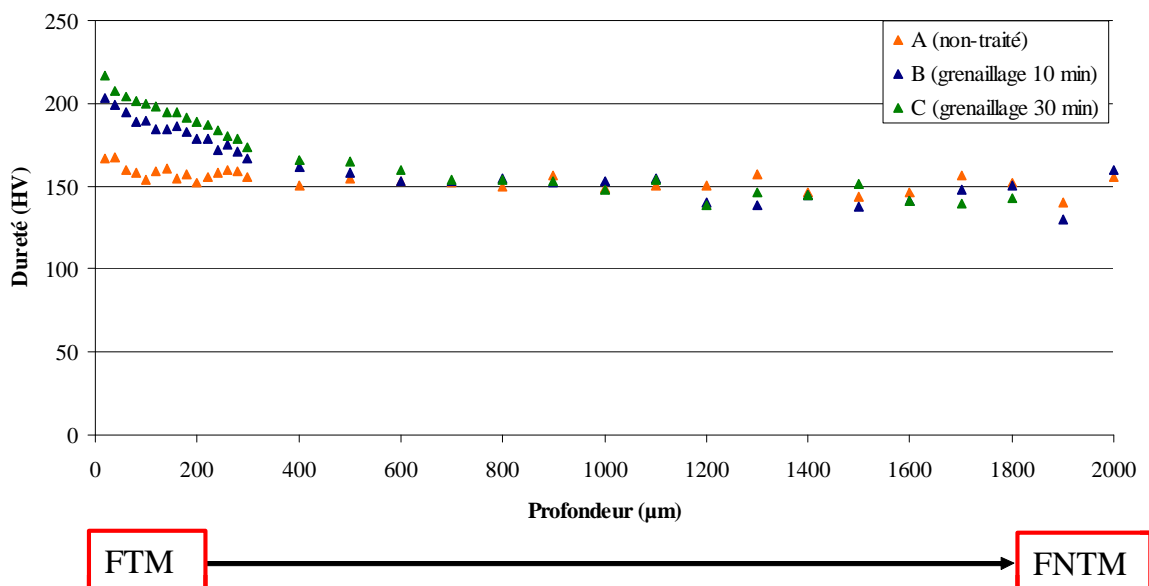


Figure 4.13 Profils de microdureté relevés sur la coupe transversale des échantillons A, B et C.

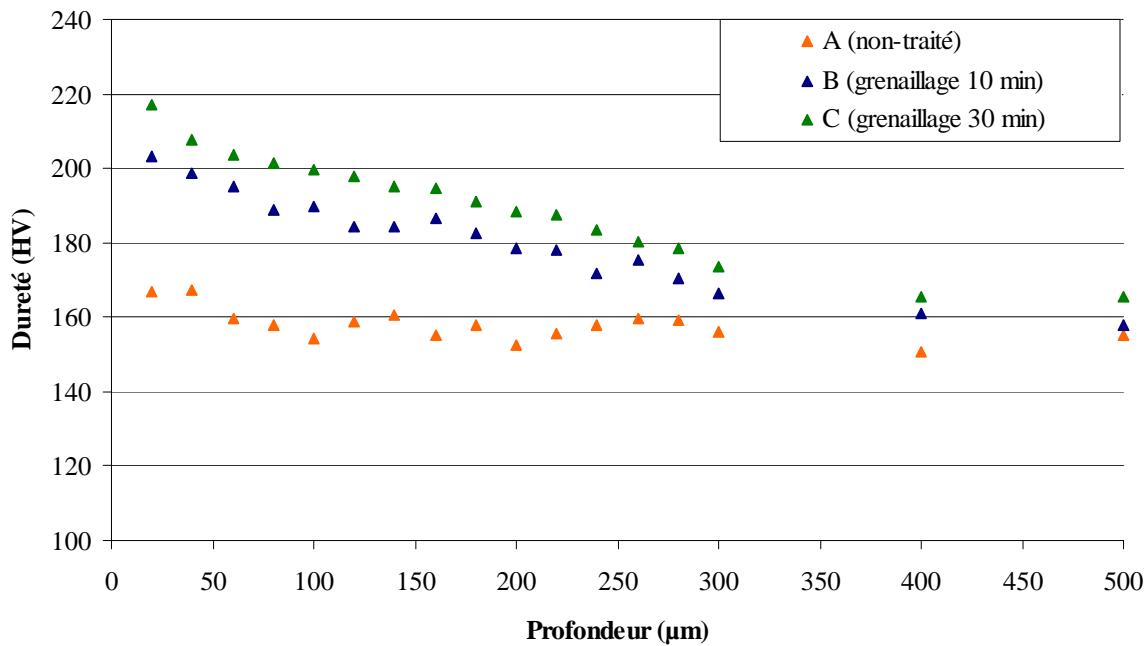


Figure 4.14 Détail dans les 500 premiers microns sous la Face Traitée Mécaniquement (FTM)

#### ▪ Échantillons du groupe II (pré-oxydés + rectifiés + grenaillés)

Les courbes de dureté de ce groupe contiennent une quantité importante d'informations, dont les interprétations nécessitent une attention particulière. Nous avons, pour chaque échantillon :

- d'un côté la Face Traitée Mécaniquement (FTM) qui a subi la rectification (avec enlèvement d'oxyde et d'une fine épaisseur de métal enrichie en oxygène) ainsi qu'un éventuel grenaillage (deux échantillons : grenaillés 10 min et 30 min)
- du côté opposé la Face Non Traitée Mécaniquement (FNTM) qui n'a subi aucun traitement particulier (ni rectification, ni grenaillage).

La zone sur laquelle les mesures de microdureté ont été réalisées est présentée dans la Figure 4.15.



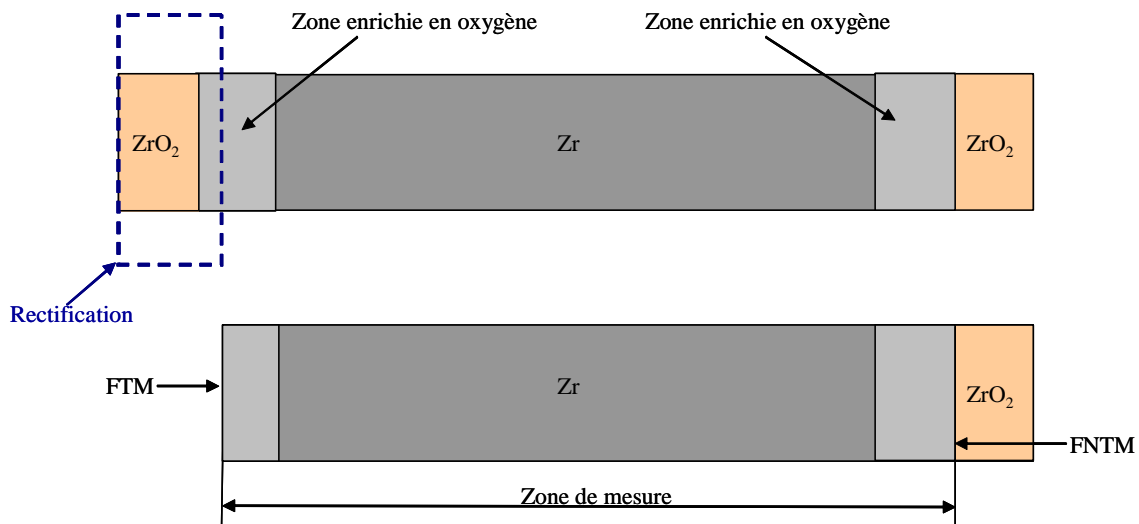


Figure 4.15 Préparation de la Face Traitée Mécaniquement (FTM) et localisation de la Face Non-Traitée Mécaniquement (FNTM).

Il faut préciser ici que du côté FTM l'opération de rectification, pour les groupes II et III, a retiré une couche du métal fortement enrichi en oxygène par le traitement de pré-oxydation. Nous reviendrons sur ce point lors des analyses SDL.

La première constatation que nous pouvons faire est que le cœur du matériau présente une dureté voisine de 150 HV, tout comme les échantillons du groupe I (voir Figure 4.13). Sachant que la taille des grains de Zr des échantillons du groupe II se trouve substantiellement augmentée par le processus de pré-oxydation par rapport à ceux du groupe I, nous pouvons conclure que la dureté ne varie pas avec la taille de grains.

La comparaison du profil de dureté dans le métal sous chacune de ces deux faces doit nous permettre tout à la fois :

- de vérifier l'épaisseur de matière enlevée par la rectifieuse,
- d'estimer la conséquence de cet enlèvement sur l'évolution du profil de dureté,
- de déduire l'impact du grenailage sur le profil de dureté du matériau enrichi en oxygène.

Pour cela nous allons présenter sur le même graphique les profils de dureté relatifs à chacune des faces, en prenant pour référence  $z = 0$  la surface traitée mécaniquement (abscisse  $0 \mu\text{m}$  sur le graphe) pour les FTM et l'équivalent de l'épaisseur enlevée par rectification (abscisse  $-100 \mu\text{m}$  sur le graphe) pour les FNTM (voir Figure 4.16).

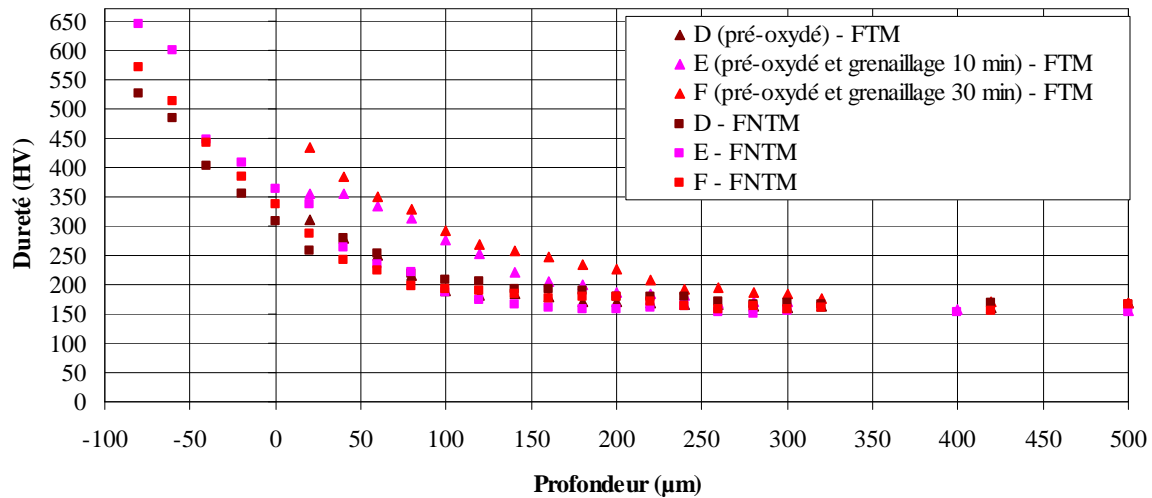


Figure 4.16 Profils de microdureté relevés sur la coupe transversale des échantillons D, E et F.

Il est possible qu'après rectification sur une épaisseur d'environ 250µm une dissymétrie se produise, modifiant ainsi l'équilibre mécanique (valeurs des contraintes) du composite oxyde/métal. Par le fait, la couche d'oxyde formée côté FNTM, qui se trouve dans un état de compression sous l'effet du coefficient de Pilling-Bedworth, devrait augmenter légèrement la valeur de sa contrainte. Néanmoins, aucune déformation importante de type flexion n'ayant été constatée après rectification, cette modification de l'état de contraintes est suffisamment faible pour être considérée comme négligeable devant les autres phénomènes.

On est alors en droit de supposer que le profil de dureté du côté FTM doit être le même que celui du côté FNTM tronqué sur une épaisseur égale à celle de la couche enlevée par rectification. Ce profil de dureté serait donc imputable uniquement à la présence d'oxygène dissout dans le volume, oxygène qui d'une part modifie les propriétés mécaniques du matériau et d'un autre part produit des contraintes de compression importantes. Ces deux caractéristiques sont responsables de l'élévation de la dureté, comme nous l'avons vu au paragraphe portant sur les analyses par MEB (Figure 4.8 : composition chimique et dureté d'un échantillon oxydé, n'ayant pas subi d'ablation de matière par rectification). On peut donc dire que pour l'échantillon D le profil de concentration en oxygène est en corrélation avec celui de la dureté. La pénétration de l'oxygène se ferait donc sur une profondeur d'environ 300 µm dont les premiers 100 µm ont été enlevés par rectification.



Les profils de dureté côté FTM et côté FNTM de l'échantillon rectifié et n'ayant subi aucun grenailage (échantillon D) sont superposables à condition de décaler le profil côté FNTM de 100  $\mu\text{m}$  afin de compenser la couche de métal enlevée par rectification. Ceci confirme la valeur de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de métal enrichi en oxygène retirée par la meule de rectifieuse durant le procédé.

En procédant à un décalage de 100  $\mu\text{m}$  des autres profils de dureté (échantillons E et F), nous pouvons déduire l'apport du grenailage sur la dureté du métal enrichi en oxygène. Ainsi, nous constatons que tout comme pour les échantillons du groupe I (non enrichi en oxygène par pré-oxydation préalable), le grenailage de 30 minutes produit une surélévation de la dureté plus importante que pour celui de 10 minutes. On observe que du point de vue de la dureté le grenailage du Zr enrichi en oxygène est "plus efficace" que celui d'un matériau pur. Ainsi, par exemple, tandis que le grenailage pendant 10 minutes sur un échantillon non-enrichi en oxygène (échantillon C) montre une surélévation de la dureté maximale de 70 HV (à 20  $\mu\text{m}$  sous la surface) le grenailage sur le Zr enrichi en oxygène produit un "gain" de dureté de 140 HV. Ce "gain" de dureté important reste quasi-constant sur une profondeur supérieure à 100  $\mu\text{m}$ . Quant à la profondeur de la zone perturbée par le grenailage elle paraît légèrement inférieure à celle des échantillons du groupe I.

On remarque ici également le détail relevé précédemment sur la forme de la courbe des échantillons grenailés qui fait apparaître une inflexion à une profondeur de 100 - 130  $\mu\text{m}$  (courbe E - FTM). En effet, la courbe de dureté présente une sorte de plateau, au delà de la profondeur d'environ 130  $\mu\text{m}$  jusqu'à une profondeur d'environ 200  $\mu\text{m}$ .

- **Echantillons du groupe III (pré-oxydés + rectifiés + grenailés + oxydés)**

Les échantillons de ce groupe nous permettront de déduire l'influence de l'oxydation sur le niveau de dureté. L'objectif de la campagne d'essai menée sur ce groupe est de vérifier si un champ de précontrainte (contrainte résiduelle) imposé peut provoquer un changement notable dans le profil de concentration en oxygène dans le substrat en cours d'oxydation, changement qui se constaterait alors dans le profil de dureté.

Même si les éléments susceptibles de provoquer une augmentation de la dureté sont bien identifiés (oxygène dissout dans le métal, densité élevée de dislocations, champ de contraintes résiduelles) il nous faudra rester prudents dans nos analyses car les conditions expérimentales mises en œuvre rendent difficile l'interprétation des résultats :

- Le phénomène de restauration qui accompagne le traitement de recuit diminue la densité de dislocations réduisant ainsi la valeur de la dureté.
- La température des essais d'oxydation de 650 °C, imposée par la nécessité d'une diffusion en volume des anions d'oxygène, entraîne une relaxation de la contrainte résiduelle, ce d'autant plus que l'oxydation est de longue durée.
- Le temps de ce traitement d'oxydation, nécessairement très court (< 30 min) afin de maintenir un taux de contrainte résiduelle suffisant, n'autorise pas une dissolution importante de l'oxygène dans le substrat, comparativement à ce que nous avons pu obtenir durant la pré-oxydation.

Le profil de dureté relatif à l'échantillon G est un peu particulier. Du côté FNTM la profondeur affectée apparaît plus étendue. De même, côté FTM, la profondeur affectée est comparable à celles relatives aux échantillons grenailés. Cette particularité s'explique par le fait que cet échantillon a été pré-oxydé seul dans le four de traitement, ce qui lui a permis d'absorber une quantité plus importante d'oxygène, contrairement aux autres échantillons (traités par lots de 4). Un observable étayant cette hypothèse est la pression d'oxygène dans le four à la fin du palier de pré-oxydation, qui passe de 200 mbar à 40 mbar lorsque 4 échantillons sont traités simultanément, alors que dans le cas de l'échantillon G, la pression n'est descendue qu'à 160 mbar.

L'épaisseur de matière retirée sous l'oxyde par la rectification est donc plus importante pour l'échantillon G (150  $\mu\text{m}$ ) que pour les échantillons H et I (100  $\mu\text{m}$ ).

Si on compare les profils obtenus côté FTM, on observe, comme pour le groupe II, un écart important entre les courbes G-FTM et celles résultant des échantillons grenailés (H et I). Par contre, le seul élément qui permet de distinguer les courbes H-FTM et I-FTM est le palier caractéristique qui apparaît à la profondeur de 100 - 130  $\mu\text{m}$  et que nous avons déjà observé sur les courbes des groupes I et II. Nous reviendrons sur ce point particulier dans le

paragraphe 3.3 où les profils de microdureté seront comparés aux profils de contraintes résiduelles.

En ce qui concerne la sensibilité de la microdureté à la dissolution d'oxygène, les courbes présentées ne permettent pas de conclure quant à l'action de la pré-oxydation et du grenailage qui a suivi sur la répartition de l'oxygène dans le substrat après la deuxième étape d'oxydation. Contrairement aux simulations numériques, l'oxygène ne s'est pas concentré en une position particulière (Figure 3.14) sous la surface oxyde/métal. Les gradients de contrainte sont-ils trop faibles ? La profondeur de dissolution de l'oxygène après pré-oxydation est-elle insuffisante pour bouleverser l'équilibre interne entre gradient de contrainte et gradient de concentration ? Nous reviendrons sur ces questions dans notre analyse comparative des différents observables (paragraphe 4 de ce chapitre).

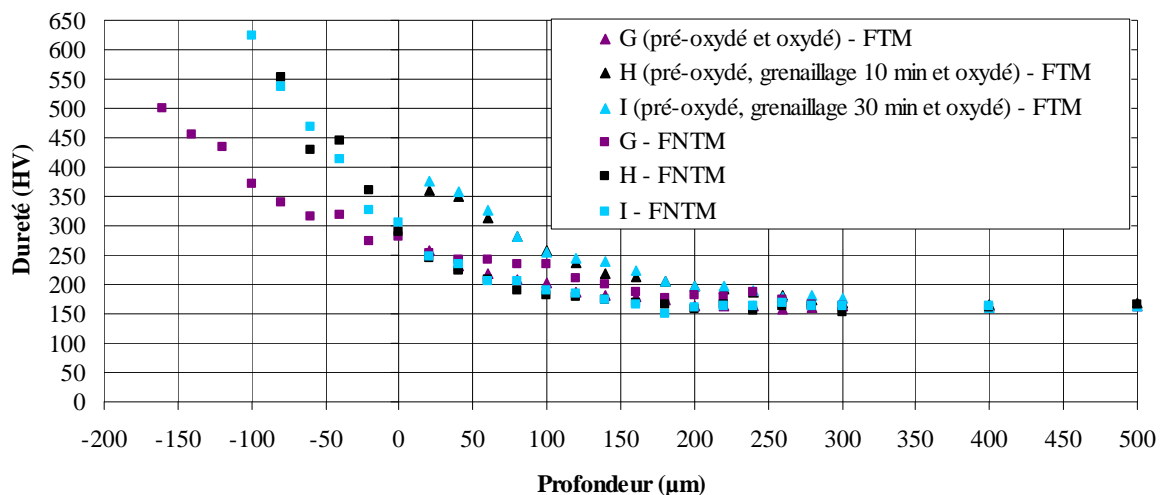


Figure 4.17 Profils de microdureté relevés sur la coupe transversale des échantillons G, H et I.

- Analyse comparative des microduretés associées aux différents groupes d'échantillon

A l'issue de l'analyse des résultats relatifs à chacun des groupes d'échantillons pris séparément, il est possible d'établir des comparaisons entre ces groupes afin de mettre en évidence l'influence des traitements successifs sur la microdureté et, si une corrélation est possible, sur la dissolution d'oxygène dans le solide.

La Figure 4.18 rassemble les profils obtenus coté FTM dans des conditions qui conduisent à une amplification maximale de la dureté (grenaillage 30 minutes) afin de mettre en évidence les tendances vers lesquelles évolue le comportement du matériau selon le traitement subi.

On constate tout d'abord une nette différence dans les profils de microdureté obtenus après un grenaillage seul ou après une pré-oxydation seule :

- les profondeurs affectées par les traitements diffèrent de près de 100  $\mu\text{m}$  (200  $\mu\text{m}$  pour D contre 300  $\mu\text{m}$  pour C),
- l'amplitude de la dureté en surface est plus élevée pour l'échantillon D (écart de plus de 100 HV), ce qui conduit dans ce cas à un gradient de microdureté plus prononcé.

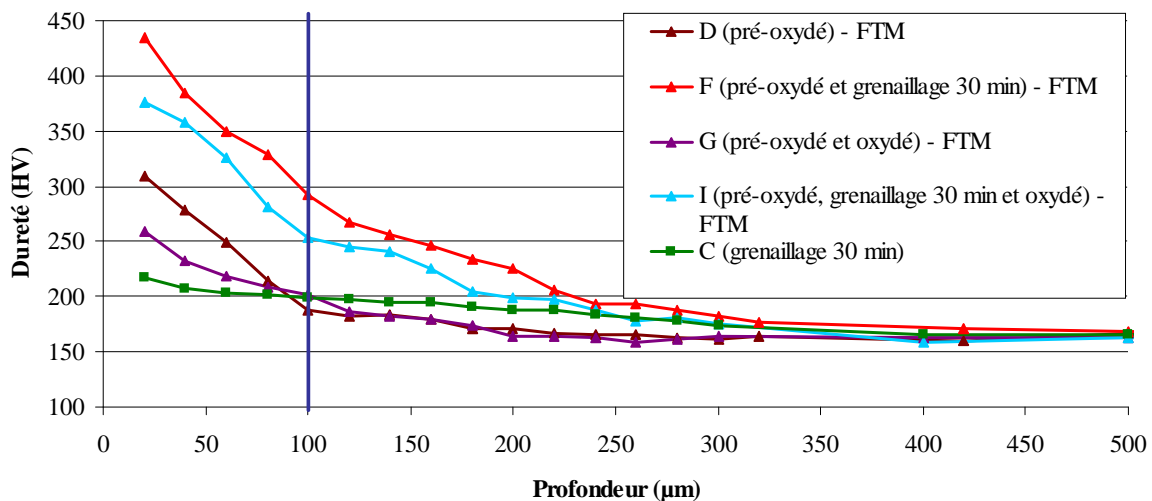


Figure 4.18 Analyse comparative des profils de microdureté des échantillons C, D, F, G et I.

Un point d'inflexion dans l'évolution des gradients de microdureté apparaît à une profondeur d'environ 100 - 130  $\mu\text{m}$  matérialisée par un trait vertical sur la Figure 4.18. Cette caractéristique du profil de microdureté relatif au grenaillage s'accroît avec le cumul des 2 traitements (échantillon F). Elle se maintient également lorsqu'on procède à une dernière oxydation (échantillon I) mais n'est plus présente distinctement dans l'échantillon G non traité mécaniquement.

Cette dernière constatation nous permet d'émettre l'hypothèse d'une répartition très variable du champ de contrainte issu du grenaillage, susceptible de renforcer la présence

d'oxygène dans le solide dans une zone comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  sous la surface traitée. Le paragraphe suivant doit nous permettre de conforter ou d'infirmer cette hypothèse.

### 3.2.2 Evolution du champ de contraintes résiduelles

- **Méthodologie**

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence l'influence des contraintes résiduelles sur le processus de diffusion de l'oxygène. Pour cela, différentes méthodes de détermination de contraintes ont été utilisées : la Méthode du Trou Incrémental (MTI) pour le champ de contrainte en profondeur et la Diffraction des Rayons X (DRX) pour les contraintes en surface. En raison de la présence de la couche d'oxyde de zirconium formée sur la surface des échantillons du groupe III, il n'a pas été possible d'utiliser ces deux méthodes pour ces échantillons (G, H et I). En revanche, la surface des échantillons des groupes I et II présente une rugosité et une planéité acceptables pour la DRX et ne présentent pas d'obstacle pour la mise en œuvre de la MTI. Par ailleurs, l'échantillon A n'a subi aucun traitement et présente donc un champ de contraintes très faible proche de 0 MPa (on rappelle que tous les échantillons de cette étude ont subi préalablement un traitement thermique de recuit de normalisation). Seuls les résultats relatifs aux échantillons B, C, E et F sont présentés dans la suite.

- **Détermination du champ de contraintes en volume par la Méthode du Trou Incrémental (MTI)**

Lors de la détermination des champs de contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental pour les échantillons pré-oxydés préalablement (échantillons E et F), il a été nécessaire de tenir compte de la variation du module de Young en fonction de la concentration en oxygène dissout (déterminée lors des observations MEB, voir Figure 4.7 et Figure 4.8). Cette évolution, prise en compte sous la forme d'une variation "en escalier", est représentée dans la Figure 4.19. Elle a été utilisée uniquement pour corriger les valeurs des contraintes obtenues par la méthode du trou incrémental.

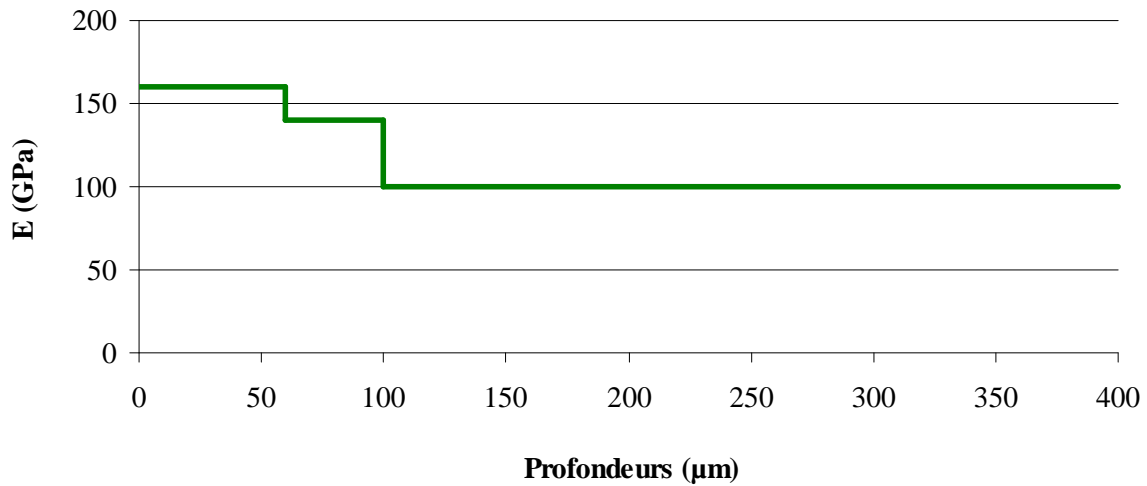


Figure 4.19 Evolution du module de Young avec la concentration d'oxygène diffusé, selon la profondeur, pour les échantillons pré-oxydés préalablement E et F.

Cette courbe a été obtenue en prenant en considération la profondeur affectée par la dissolution de l'oxygène (voir Figure 4.8) et les données bibliographiques concernant la variation du module de Young avec la concentration. En effet, pour une concentration maximale de  $464 \text{ kg/m}^3$ , le module de Young est de 160 GPa [57] alors que pour une concentration en oxygène nulle il est de 100 GPa [65]. On doit préciser que la correction, introduite par prise en compte de la variation du module de Young avec la profondeur, est relativement faible sur l'allure et les valeurs des contraintes résiduelles.

Les contraintes ont été déterminées selon deux directions principales à la surface de l'échantillon (voir Figure 4.20). Dans la suite, les résultats sont analysés selon chaque direction principale, d'abord pour les échantillons grenailés pendant 10 min (B et E), puis pour les échantillons grenailés pendant 30 min (C et F).

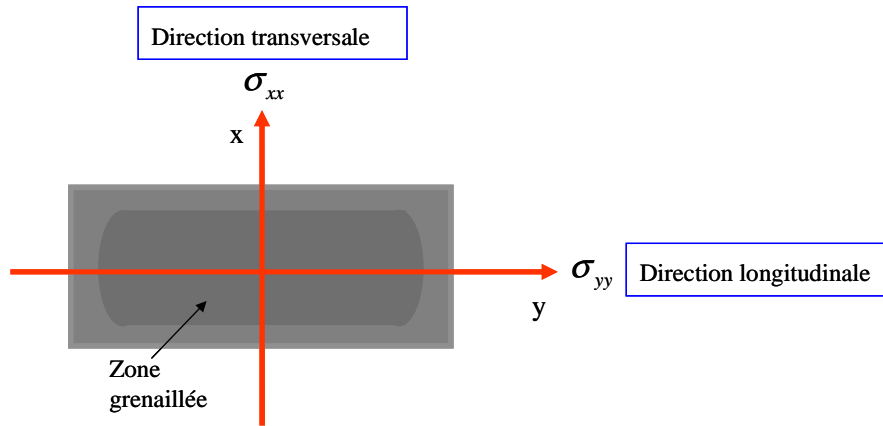


Figure 4.20 Contraintes résiduelles mesurées dans l'échantillon à l'aide de la Méthode du Trou Incrémental.

### Champs de contraintes résiduelles des échantillons grenillés pendant 10 min

Les Figure 4.21 et Figure 4.22 représentent les profils de contraintes résiduelles dans l'épaisseur des deux échantillons grenillés pendant 10 minutes (B : sans pré-oxydation et E : avec pré-oxydation), selon la direction longitudinale (Figure 4.21) et la direction transversale (Figure 4.22).

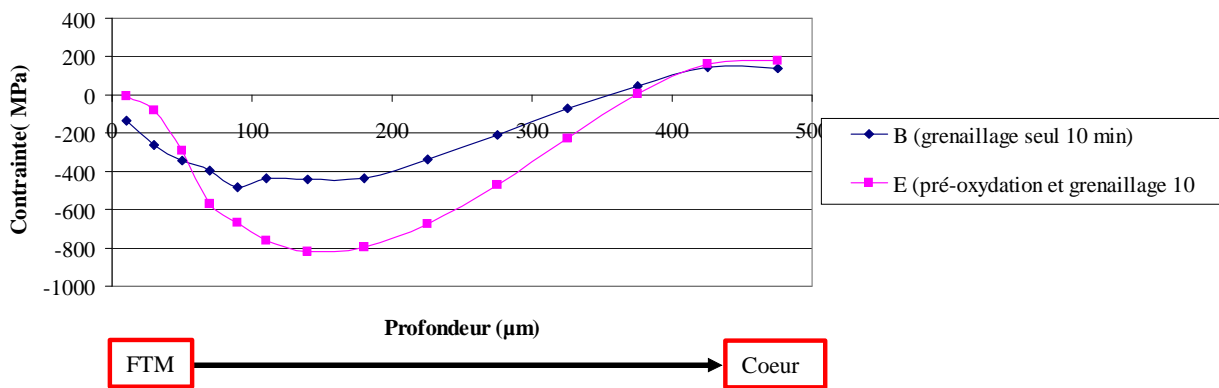


Figure 4.21 Profils de contraintes résiduelles  $\sigma_{xx}$  des échantillons grenillés pendant 10 minutes pour les échantillons B et E (respectivement sans et avec pré-oxydation).

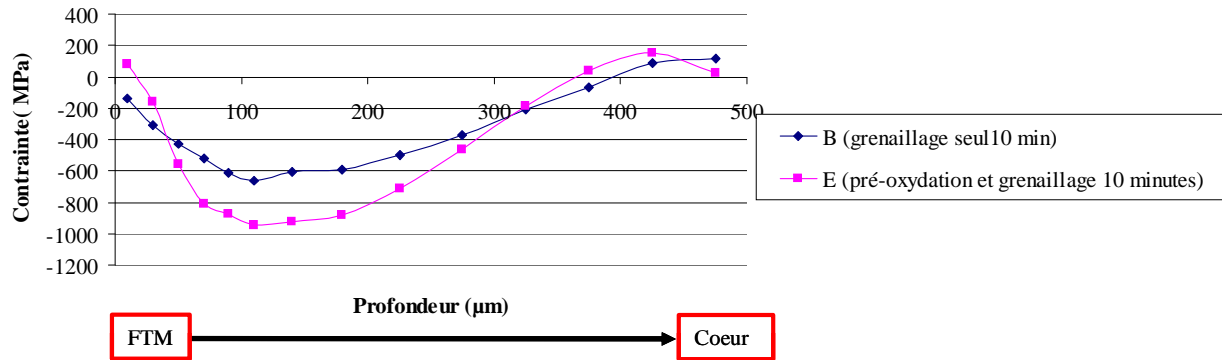


Figure 4.22 Profils de contraintes résiduelles  $\sigma_{yy}$  des échantillons grenailés pendant 10 minutes pour les échantillons B et E (respectivement sans et avec pré-oxydation).

L'allure des profils de contraintes résiduelles de ces deux échantillons est comparable. En effet, il est possible d'observer trois zones :

- dans les 100 premiers microns sous la surface : un gradient de contrainte négatif apparaît avec une augmentation rapide de l'amplitude des contraintes de compression ;
- sur une zone de 100 à 250  $\mu\text{m}$  : le gradient s'inverse progressivement ;
- au delà de 300  $\mu\text{m}$  : les contraintes redeviennent positives.

Cette allure classique des profils de contraintes résiduelles provient de la superposition de différentes contributions : mécanique (induite par le grenailage), thermique (issue des traitements thermique et mécanique), chimique (provoqué par la diffusion d'oxygène) ou bien microstructurale (conséquence du chargement mécanique du grenailage).

L'amplitude des variations de contraintes et les profondeurs de ces trois zones dépendent des sollicitations subies par l'échantillon. En effet, on remarque que le traitement de pré-oxydation a pour conséquence d'amplifier les maxima et minima : dans les 50 premiers microns les contraintes augmentent de 100 MPa alors que dans la zone en compression elles diminuent de 300 MPa par rapport à l'échantillon sans pré-oxydation. Par ailleurs, on remarque que les profils de contraintes dans les deux directions longitudinale et transversale sont équivalents, ce qui confirme que le grenailage et la diffusion de l'oxygène induisent des déformations quasi-isotropes. En effet, même si les niveaux de contraintes entre les deux directions présentent un écart d'environ 200 MPa, cet écart s'explique par le fléchissement des échantillons qui est une conséquence du grenailage : compte tenu de sa géométrie, un



échantillon ayant fléchi autour de l'axe  $y$  (comme indiqué dans la Figure 4.23) ne peut fléchir autour d'un autre axe, introduisant ainsi un niveau de contrainte plus élevé dans la direction transversale. Le flechissement naturel peut être associé aux rapports différents entre la longueur grenillée et l'épaisseur de l'échantillon, rapport qui est favorable à un flechissement autour de l'axe  $y$ .

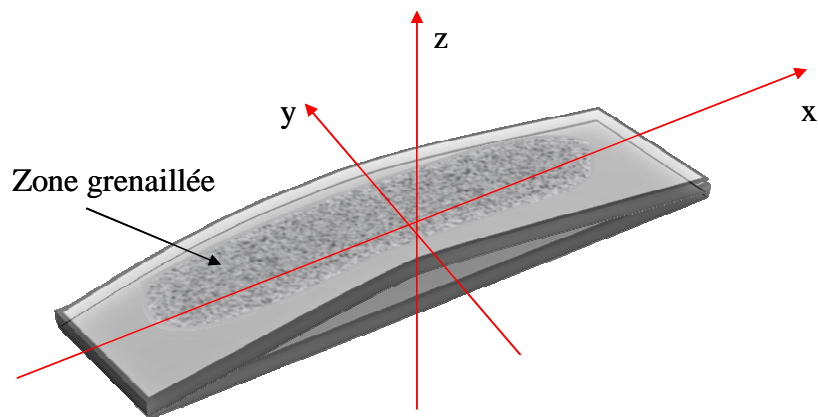


Figure 4.23 Schéma du flechissement des échantillons au cours du grenailage.

### Champs de contraintes résiduelles des échantillons grenillés pendant 30 min

La répartition des contraintes résiduelles introduites après un grenailage de 30 minutes (sur un échantillon vierge et un échantillon pré-oxydé) selon les directions longitudinale et transversale est présentée respectivement dans les Figure 4.24 et Figure 4.25. L'allure des profils de contraintes résiduelles reste similaire à celles des échantillons grenillés pendant 10 minutes (Figure 4.21 et Figure 4.22) avec les trois zones caractéristiques présentées dans le paragraphe précédent. On note cependant que l'augmentation de la durée du grenailage a légèrement amplifié les valeurs des contraintes de compression (600 MPa à 30 min de grenailage, contre 500 MPa environ à 10 min de grenailage).

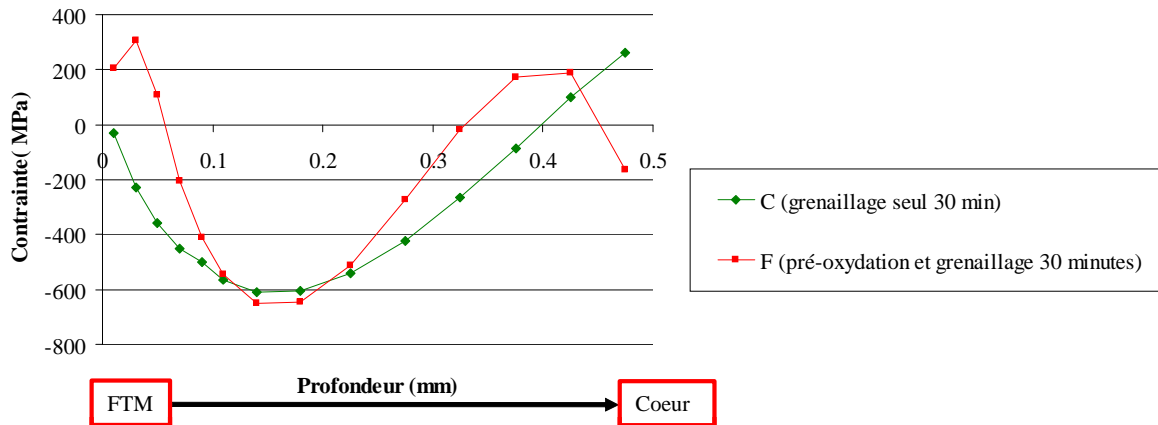


Figure 4.24 Profils de contraintes résiduelles  $\sigma_{xx}$  des échantillons grenailés pendant 30 minutes pour les échantillons B et E (respectivement sans et avec pré-oxydation).

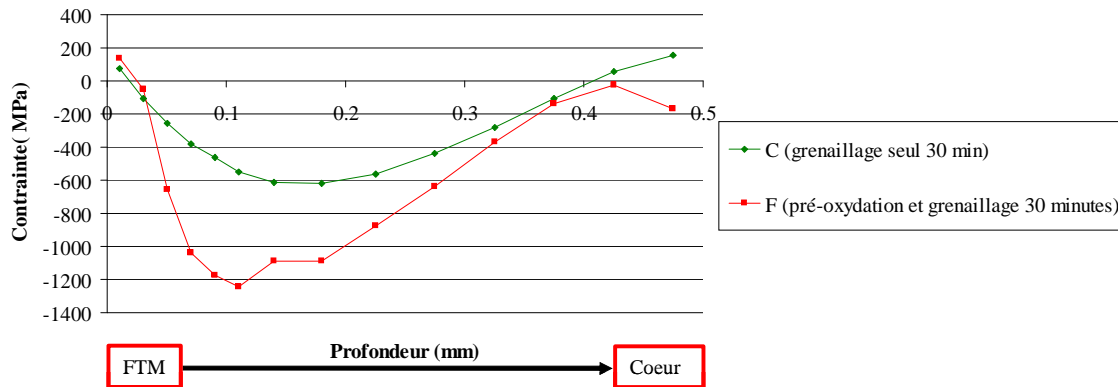


Figure 4.25 Profils de contraintes résiduelles  $\sigma_{yy}$  des échantillons grenailés pendant 30 minutes pour les échantillons B et E (respectivement sans et avec pré-oxydation).

L'amplitude maximale des contraintes résiduelles de l'échantillon pré-oxydé a sensiblement augmenté. Cette fois, les contraintes de traction (direction longitudinale) ont une amplitude maximale de 300 MPa, alors que les contraintes de compression atteignent -1200 MPa (contre -600 MPa pour l'échantillon non pré-oxydé).

Le pic d'intensité de contraintes remarqué en surface peut s'expliquer par un écrouissage maximal dans cette zone d'environ 50  $\mu\text{m}$  de profondeur, ce qui correspond à des valeurs de dureté supérieures à 400 HV (plus hautes valeurs de dureté observés sous la surface, voir Figure 4.18). Les déformations introduites par le grenailage dans cette zone ont provoqué un chargement mécanique déjà mis en évidence par les mesures de dureté (voir Figure 4.18), ce

qui traduit la présence de densités de dislocation élevées et de contraintes de traction conséquentes.

Pour l'échantillon pré-oxydé, il est possible de remarquer un décalage entre les profils de contraintes suivant les deux directions. En effet, on remarque que les contraintes de tractions sont plus importantes dans la direction longitudinale alors que ce sont les contraintes de compression qui sont les plus élevées dans la direction transversale. Ce comportement pourrait être lié aux conditions opératoires (en particulier le blocage de l'échantillon pendant les mesures (voir Chapitre 2, paragraphe 2.1.2), associé aux conséquences, sur la microstructure, d'une durée de grenailage plus importante ainsi qu'à l'accumulation d'oxygène sous la surface.

L'analyse des profils de contraintes résiduelles permet de confirmer que les échantillons ayant subi une pré-oxydation affichent des contraintes de traction en surface et un niveau élevé de contraintes de compression en profondeur. L'augmentation de la durée du grenailage renforce ce gradient. L'accumulation d'oxygène dans le solide lors de l'opération de pré-oxydation provoquerait un champ de contraintes susceptible d'accentuer les hétérogénéités de déformation issues ensuite du grenailage.

- **Détermination des contraintes résiduelles en surface par la Diffraction des Rayons X (DRX)**

Comme présenté dans la méthodologie employée pour la détermination des contraintes résiduelles, des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) (voir Chapitre 2 paragraphe 2.1.1) ont été réalisées sur les échantillons appartenant aux groupes I et II dans le but de valider la présence de contraintes en surface.

Plusieurs points de mesures ont été effectués pour  $2\theta = 111$  degrés correspondant à la famille de plans  $\{203\}$  selon les deux directions longitudinales et transversale  $\sigma_{long}$  et  $\sigma_{trans}$  (voir Figure 4.20).

Les deux figures suivantes (Figure 4.26 et Figure 4.27) illustrent l'évolution des valeurs de contraintes en fonction la durée de grenailage selon les directions longitudinale et transversale. Les échantillons non grenailés A et D présentent des contraintes de traction

alors que les échantillons grenailés B, C, E et F présentent des contraintes en compression. Pour les échantillons des groupes I et II, on constate que le grenailage introduit des contraintes de compression dont les valeurs semblent atteindre une limite dès les 10 premières minutes de grenailage (environ -250 MPa pour le groupe I et autour de -50 MPa pour le groupe II). Cependant on remarque que l'écart moyen dans les valeurs des contraintes introduites par le grenailage est plus faible pour les échantillons pré-oxydés (200 MPa) que pour les échantillons uniquement grenailés (500 MPa). Il semble que tout se passe comme si la présence d'oxygène dans la sous-couche (cas du groupe II) réduisait la valeur de la contrainte de compression introduite en surface par le grenailage. La contrainte de +100MPa obtenue sur l'échantillon A peut être associée à une fine couche de métal enrichie en oxygène. En effet, cet enrichissement provoque une extension du réseau cristallin du zirconium le long d'une interface rugueuse et sur une profondeur très faible, ce qui peut conduire à un état apparent de tension. Il en est de même pour l'échantillon D sur une profondeur équivalente (2 à 3 microns observables par DRX).

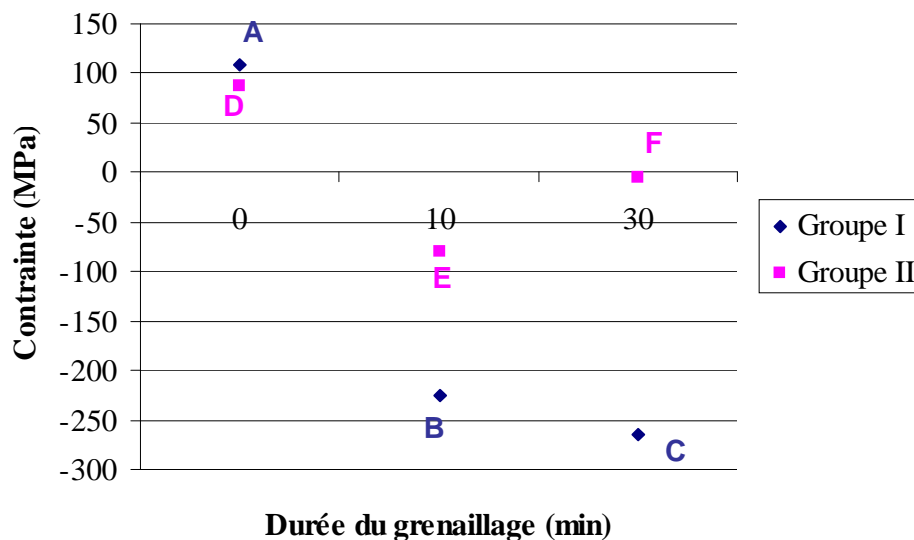


Figure 4.26 Evolution des contraintes  $\sigma_{xx}$  en surface selon la direction longitudinale des échantillons des groupes I et II en fonction de la durée de grenailage.

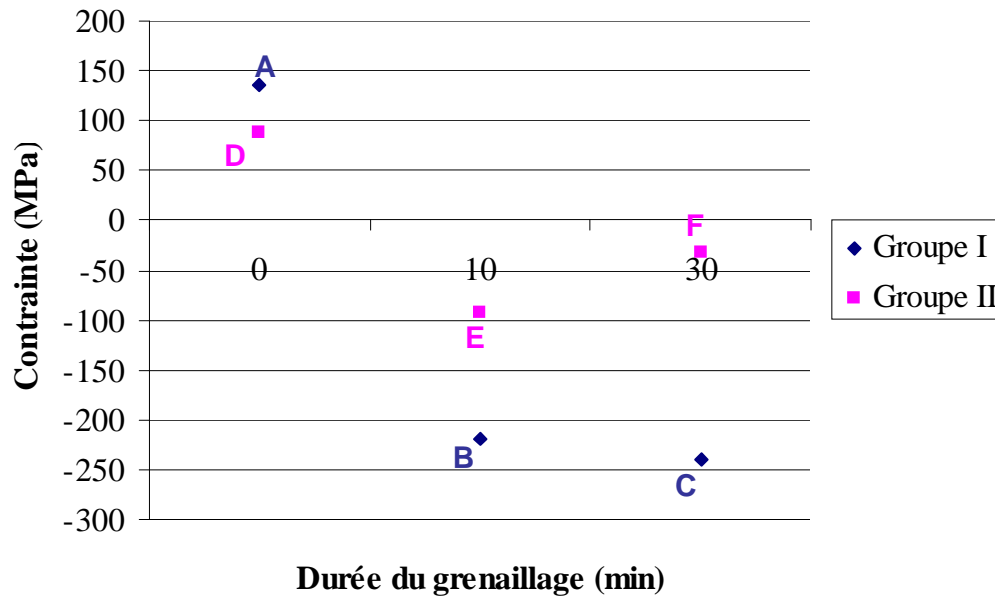


Figure 4.27 Evolution des contraintes  $\sigma_{yy}$  en surface selon la direction transversale des échantillons des groupes I et II en fonction de la durée de grenailage.

Puisque les informations obtenues par les deux méthodes de détermination de contraintes résiduelles utilisées dans ce travail (MTI et DRX) ne concernent pas les mêmes profondeurs de l'échantillon, il reste très difficile d'en comparer les résultats. Néanmoins, il est possible de remarquer que les valeurs obtenues par DRX confirment les tendances observées par MTI : les échantillons pré-oxydés et grenailés présentent, en surface, des contraintes de compression plus faibles que ceux qui n'ont pas été pré-oxydés.

### 3.3 Analyse de l'influence de la composition chimique sur le comportement du matériau

Dans un premier temps, des mesures de la composition chimique des échantillons étudiés permettent d'obtenir l'évolution du taux d'oxygène au sein du matériau. Puis dans un second temps, des mesures de prise de masse sur les échantillons du groupe I placés dans un environnement oxydant permettront d'étudier la réactivité de ces échantillons sans pré-oxydation.

### 3.3.1 Détermination du profil de diffusion par Spectroscopie de Décharges Luminescente (SDL)

Afin de connaître la répartition en oxygène dans le substrat ayant subi différents traitements thermochimiques et mécaniques, il est utile d'étudier sa composition chimique. Cette analyse peut également nous renseigner sur la relation existant entre composition chimique et microdureté.

Pour cela, la technique SDL a été utilisée (voir les conditions d'analyse dans le Chapitre 2, paragraphe 2.2.2) sur deux échantillons : l'échantillon A (référence du plan d'expériences) et l'échantillon H (10 min de grenailage, groupe III). Il n'a pas été possible de réaliser les mesures sur les échantillons B et C en raison d'une trop forte rugosité, la méthode SDL étant très sensible à l'état de surface du matériau analysé. L'intérêt de déterminer la concentration d'oxygène dans le cas de l'échantillon H réside surtout dans la possibilité de suivre l'impact des trois traitements mécano-chimique subi par cet échantillon sur la composition chimique et ensuite de comparer avec l'échantillon de référence A. Comme la vitesse d'érosion est d'environ 2  $\mu\text{m}/\text{min}$ , il a été possible d'estimer la teneur en oxygène sur une profondeur maximale de 80  $\mu\text{m}$  (voir les limites de la technique énoncées dans le Chapitre 2, paragraphe 2.2.2).

La Figure 4.28 montre les profils de concentration en oxygène pour les deux échantillons analysés. Chaque courbe correspond à la moyenne de deux mesures réalisées sous deux points différents d'un même échantillon. La profondeur atteinte par l'oxygène est très faible dans le cas de l'échantillon A (inférieure à 5  $\mu\text{m}$ ) et nettement plus importante dans le cas de l'échantillon H (jusqu'à 70  $\mu\text{m}$  sur la Figure 4.28). En ce qui concerne l'échantillon H, nous constatons une pente monotone décroissante qui ne rejoint pas tout à fait l'asymptote horizontale matérialisée par la concentration dans l'échantillon A. L'échantillon A contient des traces d'oxygène dans les 5 premiers microns sous la surface qui peuvent provenir de l'exposition à l'air à la suite du traitement thermique de normalisation.

En ce qui concerne l'échantillon H et pour une profondeur inférieure à 7  $\mu\text{m}$ , le zirconium a pu être transformé en  $\text{ZrO}_2$ . Sur la surface traitée, les profils commencent à 26% massique, ce qui correspond à la teneur en oxygène d'une zircone stoechiométrique. Pour des

profondeurs supérieures à 7  $\mu\text{m}$ , la teneur en oxygène est trop faible pour entraîner la formation d'oxyde, on parle alors de diffusion de l'oxygène dans le zirconium (inférieurs à 6,5 % massique [66]). Cette profondeur matérialise donc approximativement l'interface oxyde/métal (traits rouge sur la Figure 4.28). La proportion d'oxygène chute sensiblement dans les 20 premiers microns sous l'interface oxyde/métal, puis évolue faiblement au-delà de 20  $\mu\text{m}$  pour tendre vers les valeurs de l'échantillon A de référence. Pour ces profondeurs supérieures à 7  $\mu\text{m}$ , l'allure du profil de l'échantillon H est classique et révèle une zone riche en oxygène à l'intérieur du métal.

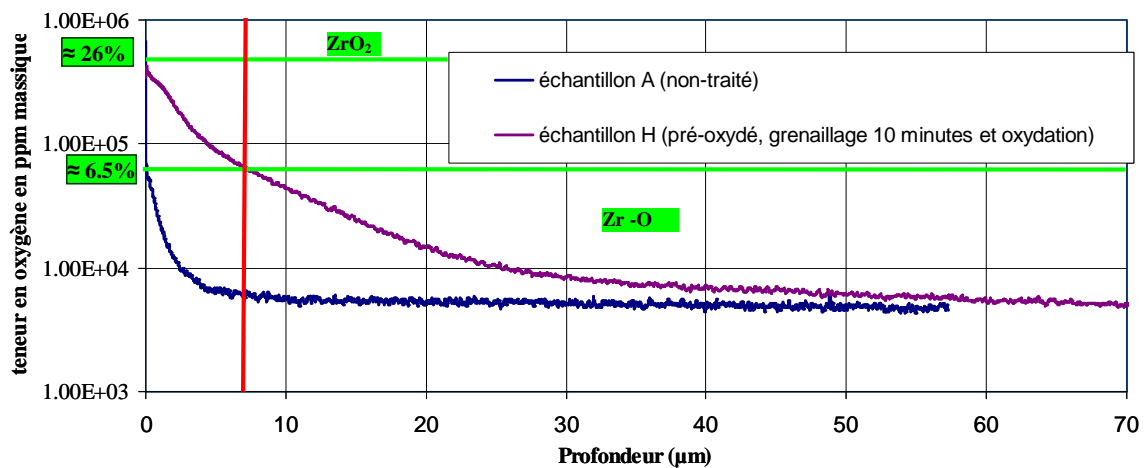


Figure 4.28 Comparaison des profils de concentration en oxygène obtenus pour les échantillons A et H.

Le graphe présenté à la Figure 4.29 montre l'allure caractéristique d'une fonction erfc (courbe en trait plein) représentative d'un profil de diffusion standard avec une ordonnée logarithmique.

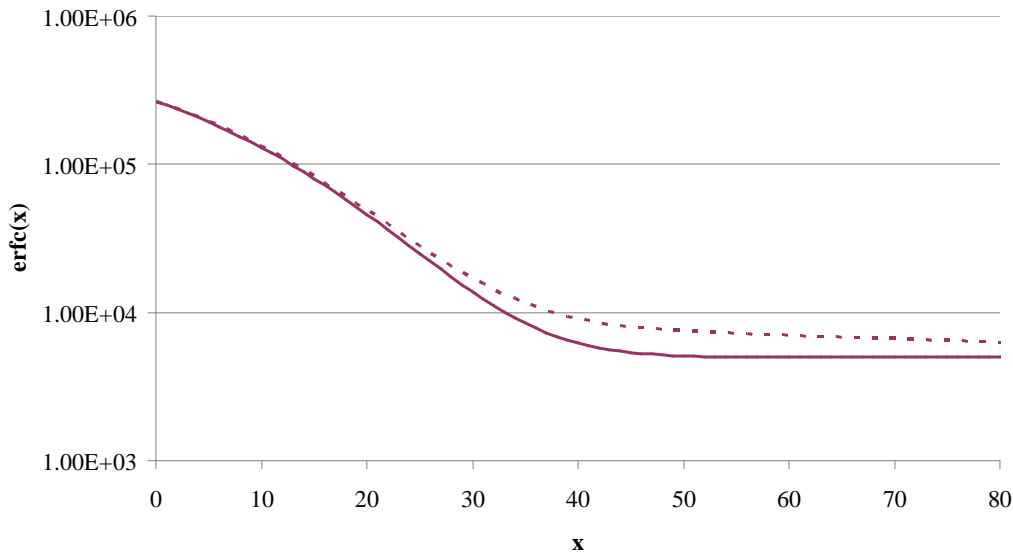


Figure 4.29 Courbe représentative d'une fonction  $erfc$  (trait plein) et d'une combinaison entre 2 fonctions  $erfc$  (trait pointillé).

On constate que le profil de l'échantillon H sous l'interface n'est pas exactement décrit par ce type de fonction. En effet, il faudrait ajouter à cette première fonction une seconde fonction  $erfc$  pour retrouver l'allure complète du profil expérimental (courbe en trait pointillé sur la Figure 4.29, permettant une analyse qualitative des processus activés). Ceci est dû au fait que nous sommes en présence d'un profil résultant de l'enchaînement de deux processus de diffusion successifs. La pré-oxydation a laissé après enlèvement de la couche d'oxyde par rectification une répartition en oxygène qui correspond à la partie du profil situé au delà de 30  $\mu\text{m}$  de profondeur. L'oxydation suivante a produit la partie du profil situé entre 7 et 30  $\mu\text{m}$  car elle a duré seulement 30 minutes. Compte tenu de la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Zr à cette température, il est normal de constater une pénétration sur cette profondeur.

### 3.3.2 Prise de masse des échantillons grenailés

- Conditions expérimentales permettant d'étudier la cinétique d'oxydation des échantillons grenailés

Des oxydations isothermes sous 200 mbar de pression d'oxygène, à une température régulée de 650 °C pendant 30 minutes ont été menées sur les échantillons appartenant au



groupe I. Au cours de l'oxydation, les échantillons A, B et C font l'objet du suivi de prise de masse. Celle-ci résulte à la fois de la croissance de l'oxyde et de la dissolution d'oxygène dans le métal. La durée de ce traitement (30 minutes) a été établie afin de conserver le plus longtemps possible l'état mécanique introduit par le grenailage (une restauration mécanique minimale du matériau).

#### ■ Prise de masse des échantillons grenailés

L'évolution de la prise de masse en fonction de la durée d'oxydation est présentée dans Figure 4.30. La prise de masse des trois échantillons du groupe I suit une allure parabolique caractéristique de la cinétique d'oxydation du zirconium à haute température sur de courtes durées (voir Chapitre 2, paragraphe 2.2.1). Le régime parabolique atteint dès les premières minutes est caractéristique d'une oxydation dont l'étape limitante est la diffusion de matière.

La meilleure résistance à l'oxydation (cinétique de prise de masse la plus faible possible) est obtenue par l'échantillon C (grenailé pendant 30 minutes), suivi de l'échantillon B (grenailé pendant 10 minutes) puis de l'échantillon non-grenailé A. On remarque ainsi que plus le grenailage dure longtemps, plus la prise de masse est faible.

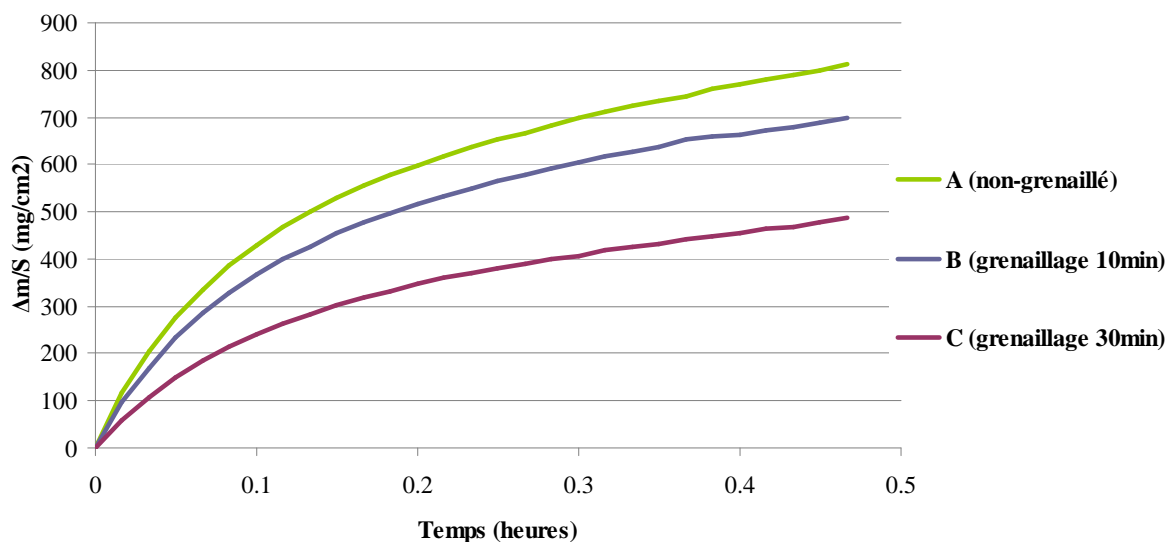


Figure 4.30 Cinétiques de la prise de masse des échantillons A (non-grenailé), B (grenailage 10 min) et C (grenailage 30 min) oxydés 30 minutes à  $650^\circ\text{C}$  sous une pression régulée de 200 mbar d'oxygène.

La cinétique d'oxydation étant gouverné par la diffusion, son ralentissement consécutif au grenailage peut avoir plusieurs origines :

- dans le métal au voisinage de l'interface, nous avons constaté une élévation de la microdureté du matériau. La taille de grain n'étant pas affectée par le traitement mécanique de surface (voir Figure 4.11), cette élévation relève d'une augmentation de la densité de dislocation et/ou des contraintes résiduelles. Si une augmentation de la densité de dislocation aurait tendance à faciliter la diffusion de l'oxygène (augmentation des courts-circuits de diffusion) les contraintes résiduelles peuvent, au contraire, agir comme un frein au transport de l'oxygène dans le métal ;
- dans l'oxyde, le traitement mécanique peut modifier la croissance de la couche en affectant la nature de l'oxyde formé (apparition par exemple d'une phase quadratique qui par ailleurs est favorisée par des contraintes de compression élevées) ;
- à l'interface métal/gaz, une modification des conditions d'adsorption pourraient être associées aux traitements mécaniques ;
- d'autres origines potentielles peuvent être invoquées comme la rugosité ou la présence d'une couche nanostructurée déterminée par le traitement mécanique de surface.

Après les premières secondes d'oxydation durant lesquelles le métal est directement en contact avec le gaz, l'hypothèse qui nous apparaît la plus pertinente est la première compte tenu du niveau des contraintes relevées au voisinage de l'interface dans nos observations.

Nous tenterons d'étayer cette hypothèse dans le paragraphe 4 de ce chapitre lors d'un examen comparatif synthétique des résultats issus de nos différentes analyses à la fois expérimentales et numériques.

### **3.4 De retour à la modélisation...**

Afin de pouvoir jeter un regard de principe sur la forme du profil de concentration d'oxygène dans la profondeur du matériau, une modélisation de la diffusion a été réalisée en prenant comme paramètres d'entrée les données obtenues par l'expérimentation.

La géométrie est représentée par un barreau de 500  $\mu\text{m}$  de profondeur sur lequel nous avons considéré un profil de diffusion initial sur une profondeur d'environ 250  $\mu\text{m}$

comparable aux constatations expérimentales de dureté. Une précontrainte a été appliquée à ce barreau similaire à celle mesurée expérimentalement par la méthode du trou incrémental pour un grenailage de 30 minutes (Figure 4.31).

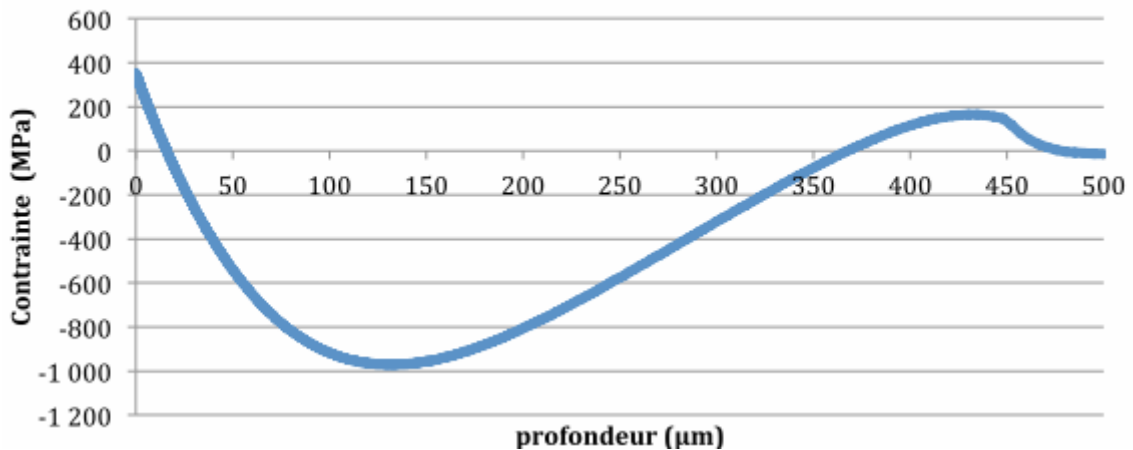


Figure 4.31 Profil de contrainte résiduelle imposée sur le barreau

La diffusion pendant une centaine de jours ( $10^7$  s) a été simulée. Le temps total de diffusion a été pris volontairement élevé de manière à pouvoir permettre de mettre en évidence des tendances. En effet, à une température de 650 °C la contrainte résiduelle d'origine mécanique introduite par le grenailage diminuerait drastiquement après un temps d'exposition aussi long. Dans cette étude, seuls les phénomènes de diffusion ont été pris en compte (et non pas ceux de l'oxydation).

Trois simulations de diffusion ont été effectuées :

- diffusion simple régie par la loi de Fick (expression du flux  $\vec{J}_1$  dans le Tableau 3-1) ;
- diffusion couplée avec uniquement le terme en gradient de contrainte (expression du flux  $\vec{J}_2$  dans le Tableau 3-1) ;
- diffusion couplée avec le terme en gradient de contrainte et celui en contrainte (expression du flux  $\vec{J}_4$  dans le Tableau 3-1).

Dans la Figure 4.32 nous présentons l'évolution du profil d'oxygène dissout après  $10^7$  s de diffusion. Rappelons la forme que le profil de cette contrainte a : elle démarre avec une valeur

positive et arrive à un minimum, négatif, vers 130  $\mu\text{m}$  de profondeur. Elle présente un gradient négatif sur les premiers 130  $\mu\text{m}$  suivi d'un gradient positif sur la plage 130  $\mu\text{m}$  – 430  $\mu\text{m}$ .

En analysant les résultats présentés sous forme de profils de concentration dans la Figure 4.32, on peut mettre en évidence plusieurs tendances. Tout d'abord, on peut remarquer qu'aussi bien la formulation couplée en gradient de contraintes que celle couplée en contraintes et gradient de contraintes montrait un ralentissement de la diffusion. Plus encore, ces courbes montrent une inversion du flux de matière. La matière ne diffuse plus vers la profondeur du matériau, dirigée par le gradient de concentration mais "à rebours" vers la surface libre. C'est un effet dû à la forme particulière de la contrainte "en cloche". En effet le gradient de contraintes négatif sur les premiers 130  $\mu\text{m}$  inverse le flux.

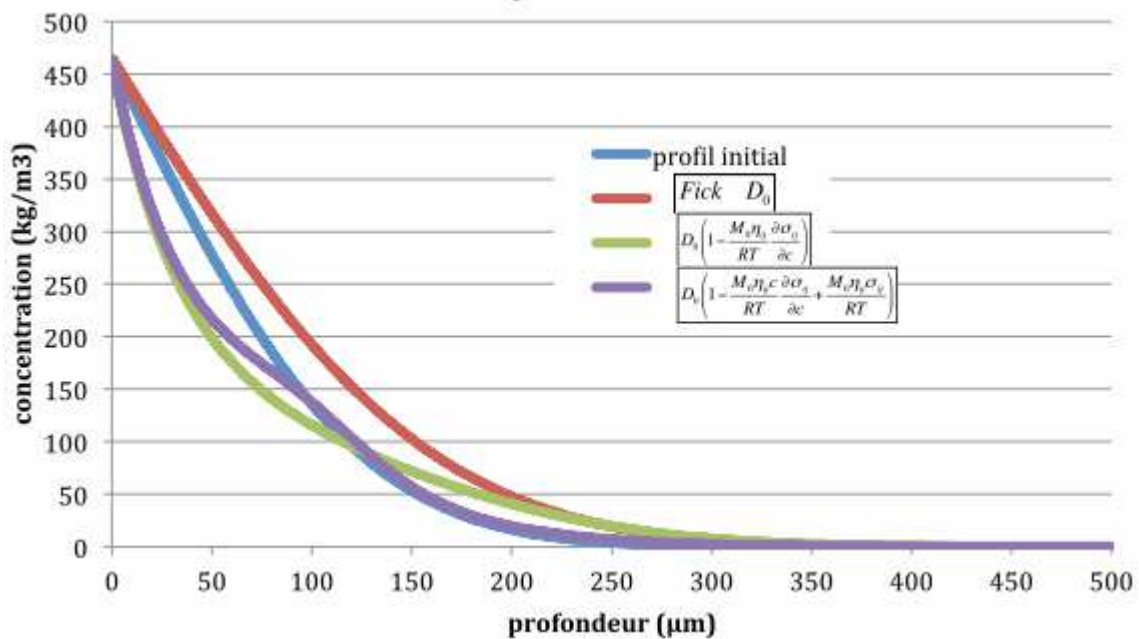


Figure 4.32 Profil d'oxygène dissout en fonction de la formulation

Il est à remarquer que la formulation complète montre une inflexion du profil de concentration similaire à celui de la dureté constaté expérimentalement vers 100  $\mu\text{m}$  de profondeur. On constate ainsi qu'une tendance à former un plateau est mise en évidence. Cette ressemblance entre l'expérimental et le numérique est à prendre avec des précautions car nous ne sommes pas dans les mêmes ordres de grandeur du temps de diffusion. Néanmoins, la ressemblance de l'allure de la courbe de concentration calculée avec celle de

dureté mesurée, ainsi que l'endroit où se trouve cette inflexion tend à nous montrer que des phénomènes sont peut-être corrélés. Un approfondissement de cet aspect devrait être confirmé par l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans des plaques d'aluminium grenillées à des basses températures auxquelles les contraintes résiduelles demeurent stables dans le temps.

## 4 Synthèse comparative et discussion

Rappelons tout d'abord les conclusions significatives résultant de chacune des grandeurs observées.

L'examen micrographique des différents échantillons sous leur surface traitée met en évidence :

- une profondeur affectée par l'oxygène dans le métal de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  sous l'action du traitement de pré-oxydation seul ;
- une augmentation de la taille des grains sous l'effet du traitement thermique (passage de 10  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ ) ;
- aucune conséquence du traitement mécanique sur la variation de la taille de grains dans l'épaisseur de l'échantillon (pas de raffinement de grain par le grenailage).

Les différents profils de microdureté révèlent :

- une dépendance de cette grandeur à la fois vis à vis de la concentration en oxygène (même lorsque l'oxygène est présent dans des proportions très faibles) et vis à vis de l'écrouissage engendré par le traitement mécanique ;
- une profondeur affectée par les différents traitements pouvant atteindre 300  $\mu\text{m}$  ;
- entre 100 et 150  $\mu\text{m}$  sous la surface traitée, les profils de dureté subissent une inflexion qui est d'autant plus prononcée que l'échantillon a été préalablement écroui.

L'analyse des profils de contrainte résiduelle met en évidence un écrouissage important du zirconium sous l'effet du grenailage, et ce d'autant plus que ce traitement est long. Le champ de contrainte dans le métal se répartit sur une profondeur d'environ 300  $\mu\text{m}$  sous la surface traitée selon un profil de type "cloche" ce qui génère un gradient négatif proche de la surface suivi d'un gradient positif au delà d'une profondeur comprise entre 100 et 150  $\mu\text{m}$ . Les contraintes sont comprises entre +200 MPa (en surface) et -1000 MPa (en profondeur).

Les profils de concentration en oxygène traduisent bien les deux étapes de diffusion successives qui se sont produites dans un même échantillon. La première est la pré-oxydation qui conduit à une profondeur de pénétration de l'oxygène d'environ 250  $\mu\text{m}$ . Cette étape est suivie d'une ablation de matière par rectification qui enlève les premiers 100  $\mu\text{m}$  de métal

enrichi ne laissant qu'un maximum d'environ 1000 ppm massique d'oxygène (1% massique) sur la nouvelle surface libre. Cette rectification est suivie d'un grenailage. La deuxième étape de diffusion est celle relative à l'oxydation finale qui réintroduit l'oxygène sur une profondeur d'environ 25  $\mu\text{m}$ .

Les cinétiques d'oxydation montrent une croissance d'oxyde d'allure parabolique. Ce comportement indique que la diffusion est l'étape limitante du processus. Le traitement mécanique de surface ralentit la prise de masse du matériau, et ce d'autant plus que le grenailage est long.

Le retour sur la modélisation, favorisé par un certain nombre de nouvelles données expérimentales, indique que le profil de contraintes de type "cloche" tend à ralentir la progression de l'oxygène dans le métal. Cette progression s'inverse si la contrainte est directement prise en compte dans le couplage diffusion-contrainte et le profil tend alors vers une inflexion positionnée à environ 130  $\mu\text{m}$  sous la surface traitée.

Que révèlent ces conclusions partielles, du rôle du pré-chargement en oxygène, de celui du traitement mécanique subi par la surface et de leurs interactions sur le transport de l'oxygène ?

Le traitement mécanique durcit fortement le matériau sous la surface traitée. Ce durcissement est étroitement lié à la fois à la composition du solide et à son taux d'érouissage : un même traitement mécanique produit une élévation d'autant plus importante de la dureté que le solide est riche en oxygène.

Ce durcissement combiné à un enrichissement en oxygène fait apparaître plusieurs domaines dans l'épaisseur de zirconium affectée par les traitements successifs, comme l'illustre la Figure 4.33 :

- Une première couche d'environ 100 à 130  $\mu\text{m}$  sous la surface traitée (trait vertical violet sur les figures), extrêmement dure et enrichie en oxygène, qui conduit à un gradient de contrainte négatif susceptible de freiner le transport d'oxygène vers le cœur du matériau.
- Une plage de profondeur située entre 100  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ , qui présente une inflexion de la courbe de dureté. Elle coïncide avec un changement de pente du gradient de contrainte

résiduelle, qui conduit, dans les simulations à une allure comparable du profil de concentration calculé en tenant compte du couplage contrainte/diffusion.

- Au delà de 250  $\mu\text{m}$ , une couche dans laquelle on voit la dureté et les contraintes résiduelles s'atténuer progressivement.

Nous avons constaté par ailleurs que la cinétique d'oxydation est substantiellement ralentie par le grenailage. Ce ralentissement est d'autant plus important que les échantillons sont grenailés uniquement sur une face c'est-à-dire moins de la moitié de la surface qui s'oxyde. Par la simulation présentée au paragraphe 3.4 de ce chapitre on a montré que le gradient négatif de la contrainte sur les premiers 130  $\mu\text{m}$  agit comme une couche capable de freiner, voire d'inverser la diffusion de l'oxygène. Cependant, il est nécessaire de réaliser des expériences complémentaires sur des temps plus longs afin de confirmer cette hypothèse. Il n'est pourtant pas exclu que d'autres phénomènes, complémentaires à la réaction d'oxydation et qui impliquent la présence de contraintes, se produisent avec un impact sur la prise de masse (relations d'épitaxie entre oxyde et métal, ondulations lors de la formation de la couche, influence de la densité de dislocations sur la diffusion en volume, adsorption de l'oxygène à l'interface métal/gaz, etc.).

Dans les conditions utilisées dans nos expériences d'oxydation (durée d'oxydation, température d'oxydation) et avec les outils mis en œuvre pour caractériser le comportement du matériau, il est encore difficile de conclure sur une influence irréfutable des contraintes résiduelles sur les processus de dissolution d'oxygène (et implicitement sur la formation de la couche d'oxyde). Néanmoins la constatation expérimentale d'une inflexion du profil de dureté, juste à l'endroit où la contrainte change de gradient, ainsi que la mise en évidence d'une même inflexion sur le profil de concentration simulé avec prise en compte du couplage diffusion/contrainte (sur de temps plus longs cependant), semble soutenir l'hypothèse d'un rôle déterminant des contraintes volontairement imposées par un traitement mécanique judicieusement choisi.



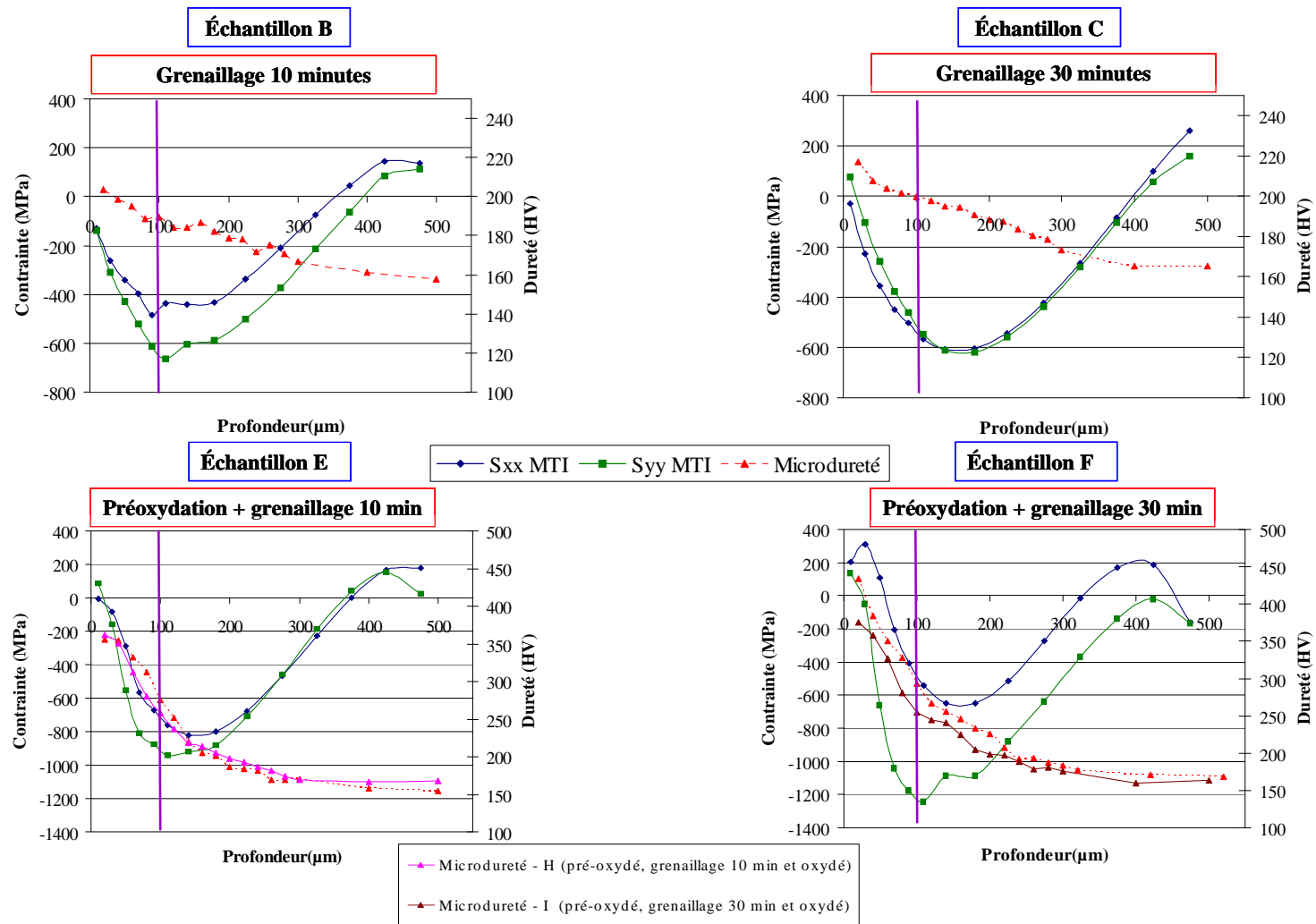


Figure 4.33 Corrélation entre les analyses mettant en évidence l'état mécanique des échantillons grenailés : a) échantillon B ; b) échantillon C ; c) échantillon E (et microdureté H) ; d) échantillon F (et microdureté I).

# Conclusions générales

Le travail développé dans cette thèse a pour objet la mise en évidence des interactions entre un champ de contraintes mécaniques et un champ de composition dans un processus de diffusion de matière au sein d'une solide déformable réactif, phénomène activé dans des processus tels que l'oxydation (pour un certain nombre de métaux et alliages) et dans des procédés de traitements superficiels thermo-chimiques (ex. : nitruration, cémentation) ou mécaniques (attrition de surface).

Notre travail a évolué chronologiquement de l'étude paramétrique numérique (avec mise en évidence d'une possible influence mesurable du champ de contraintes sur le processus de diffusion) vers la mise en œuvre expérimentale d'une démarche destinée à révéler le rôle moteur des contraintes dans la diffusion de matière.

Une étude bibliographique des travaux portant sur ces interactions a tout d'abord été entreprise afin de dégager un certain nombre de pistes d'investigations susceptibles de nous permettre de concrétiser notre projet.

Peu de publications portent directement sur cette question, mais nombreuses sont celles qui abordent l'oxydation des métaux, les traitements superficiels ou encore la perméation de l'hydrogène au regard du comportement mécanique du solide concerné. Elles nous ont permis de formaliser une approche spécifique dans la conduite de notre projet. Ainsi, le processus d'oxydation a été retenu pour mettre en œuvre la diffusion de matière dans un solide et le zirconium pur a été identifié comme un matériau candidat à l'ensemble de nos

expérimentations. Afin de mettre en évidence dans de bonnes conditions les différents phénomènes activés et faciliter ainsi les analyses, il s'est avéré important de :

- générer un champ de contraintes résiduelles au voisinage de la surface oxydée,
- enrichir préalablement le métal en oxygène pour accentuer la profondeur affectée par la diffusion,
- développer au sein du matériau des gradients de composition et de contraintes sur des profondeurs comparables.

Partant de ces éléments, les outils nécessaires à la conduite de ce projet et surtout accessibles au laboratoire ont été identifiés, afin de nous permettre :

- la caractérisation des champs de contraintes dans la configuration d'un prétraitement mécanique et d'un post-traitement d'oxydation, sur une profondeur maximale de 300  $\mu\text{m}$  (Méthode du Trou Incrémental et Diffraction de Rayons X) ;
- la caractérisation du champ de composition du solide traité sur une profondeur voisine (Spectroscopie à Décharge Luminescente et MEB équipée d'une sonde) ;
- l'examen de l'état métallurgique et mécanique du solide traité (microdureté, micrographie optique et MEB) ;
- les différentes oxydations, qu'elles soient destinées au prétraitement thermo-chimique ou à l'oxydation proprement dite (Analyse Thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée) ;
- la simulation des phénomènes activés à l'échelle de l'expérimentation (Méthode des Eléments Finis).

Le procédé destiné à enrichir le Zirconium en oxygène s'appuyant sur un équipement de thermogravimétrie, il était nécessaire d'identifier ensuite la technique permettant "d'implanter" un champ de contraintes résiduelle au voisinage d'une surface dans une profondeur voisine de celle correspondant à la dissolution de l'oxygène. Plusieurs solutions étant envisageables (choc laser, traction d'un matériau à géométrie spécifique, attrition), une modélisation du processus de diffusion de l'oxygène sous champ de contrainte a été entreprise en vérifiant les conséquences de différents profils de contraintes sur le comportement mécano-chimique du solide. Cette étape nous a conduit à retenir le grenailage en raison de la forme particulière du profil de contrainte résiduelle que cette technique produit dans le solide. En effet, les simulations mettent en évidence une répartition spécifique de la concentration en

oxygène dans le métal lorsque ce champ de contrainte est appliqué et maintenu sur une période suffisante.

Outre le fait d'identifier le procédé utile à notre projet, la simulation, reposant sur un modèle de couplage diffusion/contrainte développé depuis plusieurs années au laboratoire, nous a permis tout à la fois :

- de mettre en évidence les possibles rôles pris par les différentes déformations susceptibles d'être activées lors d'un processus diffusif,
- d'expérimenter une approche multidimensionnelle totalement originale de la simulation de la croissance d'une couche d'oxyde.

Ainsi, nous avons constaté que, comme dans un processus thermo-diffusif où le gradient thermique opposé au gradient de composition peut inverser le sens de diffusion de la matière, les déformations mécaniques peuvent "forcer" la matière à se concentrer en un lieu spécifique du solide selon le profil de contrainte imposé comme une condition initiale du système étudié.

A l'interface entre métal et oxyde, le raccordement des réseaux peut provoquer une expansion ou une compression de la zone du substrat adjacente et ainsi modifier significativement à la fois l'évolution des contraintes dans l'oxyde et dans le métal au cours d'un processus d'oxydation. Nous avons pu ainsi montrer que la croissance d'une couche d'oxyde peut conduire à un accroissement progressif de la contrainte dans l'oxyde au voisinage de l'interface substrat/oxyde, susceptible d'amener ensuite une fissuration de cette couche, lorsqu'une épaisseur critique est atteinte.

Partant d'une interface ondulée, morphologie caractéristique de l'oxydation du zirconium et ses alliages, la modélisation a également mis en évidence une tendance à la persistance de cette ondulation au cours de la croissance de la zircone, lorsque les contraintes sont prises en considération, et une tendance à disparaître rapidement, si les contraintes n'interviennent pas dans les calculs. La prise en compte des contraintes dans les modèles décrivant la formation d'un oxyde de zirconium apparaît dans ce cas incontournable. Ce développement de la simulation multidimensionnelle de la croissance d'un oxyde est totalement original puisqu'il repose sur l'hypothèse d'une interface virtuelle mobile entre substrat et oxyde.

Enfin, une étude expérimentale du comportement à l'oxydation d'un échantillon de zirconium dont la surface a été prétraitée thermo-chimiquement et mécaniquement a été entreprise. Elle a conduit à la mise en évidence d'un certain nombre de mécanismes relatifs à la fois :

- aux conséquences des prétraitements sur la déformation du solide au voisinage immédiat de la surface traitée,
- les interactions qui s'établissent entre contraintes et diffusion au cours de l'oxydation d'échantillons préalablement prétraités.

L'ensemble des analyses réalisées dans notre approche expérimentale de ces couplages mécano-chimiques met en évidence une contribution forte du traitement mécanique de grenailage sur la diffusion chimique. Toutefois, de par la complexité des phénomènes activés (métallurgiques, thermomécaniques etc.), qui accompagnent ce type de traitement superficiel, il est encore difficile de conclure de façon irrévocable sur l'action motrice des contraintes dans la diffusion d'oxygène au sein du zirconium.

L'analyse thermogravimétrique confirme un net ralentissement de la prise de masse d'un échantillon de Zr lorsque celui-ci a été préalablement grenailé, et ce d'autant plus que la durée du grenailage est longue.

Les profils de microdureté révèlent des informations qui combinent plusieurs sources : concentration en oxygène, écrouissage (dislocations) et contraintes résiduelles. Sur les échantillons uniquement pré-oxydés la dureté dépend exclusivement de la concentration en oxygène qui modifie localement les caractéristiques du matériau et, éventuellement, des contraintes d'origine chimique introduites par l'expansion du métal enrichi en oxygène. La microdureté des échantillons grenailés dépend, quant à elle, de l'écrouissage et éventuellement des contraintes résiduelles introduites par ce traitement. La microdureté des échantillons pré-oxydés et ensuite grenailés, dépend de la concentration en oxygène, de l'écrouissage du matériau et éventuellement des contraintes résiduelles qu'elles soient d'origine mécanique ou chimique. Dans tous ces cas de figure, les contraintes mécaniques sont présentes mais ne sont pas seules à influencer la diffusion.

La forme particulière des profils de dureté des échantillons enrichis en oxygène présente systématiquement une inflexion à une profondeur qui correspond à celle où le profil de

contraintes résiduelles change de gradient. Lorsque ce profil de contraintes (caractérisés expérimentalement par la méthode du trou incrémental) est introduit comme paramètre d'entrée dans un calcul de diffusion couplé à la mécanique, on aboutit à un profil de concentration qui présente lui aussi une inflexion au même endroit que la courbe de dureté obtenue expérimentalement. On ne peut pas affirmer avec certitude que cette inflexion du profil de dureté est due à une variation locale de la concentration car la caractérisation par SDL ne nous a pas permis d'aller aussi loin dans la profondeur du matériau.

Pour aller plus loin il est nécessaire de lever un certain nombre d'indéterminations ou d'éléments bloquants parmi lesquels on peut retenir :

- la technique d'enlèvement de la couche d'oxyde encore insuffisamment précise, qui actuellement affecte la profondeur de la zone enrichie en oxygène ;
- le gradient de contraintes nécessite d'être optimisé (accentuer son importance).
- la profondeur limitée sur laquelle l'oxygène est présent ;
- l'impossibilité de détermination du profil de contraintes résiduelles par MTI sur les échantillons oxydés ;
- les techniques de mesure des profils de concentration en oxygène sur des profondeurs encore limitées ;
- la technique retenue pour enrichir le métal en oxygène.

Les solutions susceptibles d'améliorer la procédure expérimentale sont les suivantes :

- une amélioration de l'enlèvement de la couche d'oxyde par un retrait de haute précision ;
- l'optimisation du processus de grenailage afin d'obtenir un gradient de contraintes important mais sans changer la taille de grains ;
- l'optimisation de la technique d'implantation de l'oxygène dans le Zirconium par une nouvelle technique de pré-oxydation empêchant le plus possible la formation de la couche d'oxyde et permettant une dissolution conséquente d'oxygène dans le volume du métal ;
- l'adaptation de la méthode du trou incrémental afin de pouvoir effectuer des mesures de contraintes sur les échantillons oxydés ;
- le choix d'une autre technique de mesure de la concentration capable de suivre le profil plus en profondeur ;
- le choix d'un traitement thermique impliquant moins de contraintes expérimentales

- la modification de la nature du gaz (hydrogène, azote) utilisé et/ou du substrat (aciers alliages d'aluminium etc...) permettant l'étude des phénomènes à des températures plus basses (effet amoindri de la relaxation des contraintes).

Ces futures démarches devraient nous permettre, d'une part, d'améliorer les modèles numériques utilisés pour la simulation de la diffusion sous contraintes (extension à un comportement élasto-plastique endommageable), et d'autre part, d'ouvrir la voie à de nouvelles applications portant sur le couplage diffusion/contraintes mécaniques.

# Annexes

## Notations

$a$	paramètre de maille	nm
$A_{in}, B_{in}$	coefficients de calibration	sans unité
$b$	distance parcourue par un saut d'un atome	m
$B$	mobilité	$\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$
$c$	molalité	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
$c_V$	concentration en oxygène	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C$	concentration de l'espece diffusante	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_m$	concentration d'oxygène dans le métal	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_{ox}$	concentration d'oxygène dans l'oxyde	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_0$	concentration initiale de l'espece diffusante	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C(x,t)$	concentration selon la direction $x$ et le temps $t$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$d$	diamètre	m
$d_e$	diagonale de l'empreinte	$\mu\text{m}$
$d_{hkl}$	distance interréticulaire associée à la famille de plan $\{hkl\}$	nm
$d_0$	distance interréticulaire dans un matériau libre de contraintes	nm
$D$	coefficient de diffusion	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_a$	coefficient d'autodiffusion	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{app}$	coefficient de diffusion apparent	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{met}$	coefficient de diffusion du métal	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{ox}$	coefficient de diffusion de l'oxyde	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_T$	coefficient de thermodiffusion (diffusivité thermique)	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D^0$	facteur de fréquence	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$e$	épaisseur	$\mu\text{m}$
$E$	module de Young	Pa
$E_0$	l'énergie de migration d'un défaut au sein d'un cristal parfait	eV
$E(T)$	module de Young en fonction de la température	Pa
$f$	facteur de corrélation	sans unité
$g$	facteur de géométrie	sans unité
$G$	énergie libre de Gibbs (enthalpie)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$h$	vecteur directeur	sans unité
$H$	profondeur	m
$HV$	dureté Vickers	HV
$i$	incrément	sans unité
$j$	composante flux de matière selon une direction	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$\vec{j}$	flux de matière	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$\vec{j}_{th}$	composante thermique du flux de matière	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$\vec{J}_1, \vec{J}_2, \vec{J}_3, \vec{J}_4$	flux de matière selon differents expressions	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$



$k_B$	constante de Boltzmann	$J \cdot K^{-1}$
$L$	longueur du maillage	$\mu m$
$M$	nombre de particule par unité d'espace	$kg \cdot m^{-3}$
$M_A$	masse molaire de la molecule A	$g \cdot mol^{-1}$
$M_B$	masse molaire de la molecule B	$g \cdot mol^{-1}$
$M_I$	potentiel de diffusion	mV
$M_I(0, C)$	potentiel de diffusion à contrainte nulle	mV
$M_0$	masse molaire	$g \cdot mol^{-1}$
$n$	nombre total d'incrément	sans unité
$N$	nombre d'atome par unité de volume	$m^{-3}$
$p$	pression	Pa
$P$	charge	gf
$P_{ij}$	tenseur des moments	$N \cdot m$
$Q_A$	énergie d'activation	$kJ \cdot mol^{-1}$
$Q_i$	énergie d'interaction	$kJ \cdot mol^{-1}$
$R$	constante des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
$s_{ijkl}$	tenseur d'élasticité	$Pa^{-1}$
$S$	surface de l'échantillon	$cm^2$
$S_T$	coefficient de Soret	sans unité
$S_1, S_2$	constantes élastiques	$MPa^{-1}$
$t$	temps	s
$T$	température	K
$T_T$	température dependant du niveau de la contrainte	K
$x, y, z$	directions (axes)	m
$x_1, y_1$	directions (axes)	m
$v$	vitesse des atomes dissous	$m \cdot s^{-1}$
$v_A$	vitesse moyenne de la molecule A	$m \cdot mol^{1/2} \cdot s^{-1}$
$v_B$	vitesse moyenne de la molecule A	$m \cdot mol^{1/2} \cdot s^{-1}$
$V$	volume d'activation	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
$\alpha(T)$	coefficient de dilatation thermique en fonction de la température	$^{\circ}C$
$\Delta C$	différence de concentrations	$kg \cdot m^{-3}$
$\Delta d$	variation homogène de la distance interréticulaire	sans unité
$\Delta h_i$	incrément dans la profondeur du trou	m
$\Delta m$	prise de masse	g
$\Delta t$	incrément temporel	s
$\Delta x$	incrément d'espace	$\mu m$
$\epsilon_{ij}^{ch}$	tenseur de déformation chimique	sans unité
$\epsilon_{\phi\psi, hkl}$	déformation locale des plans $\{hkl\}$ dans un repère d'Euler	sans unité
$\epsilon_{in}^{\prime}, \epsilon_{in}^{\prime\prime}, \epsilon_{in}^{\prime\prime\prime}$	déformations correspondants aux directions principales $x, y$ et $z$	MPa
$\eta_{lh}$	échange de distance entre atomes	$me \cdot V \cdot mol^{-1}$
$\eta$	coefficient d'expansion chimique	$m^2 \cdot kg^{-1}$
$\eta_{ij}$	coefficients d'expansion chimique	$m^2 \cdot kg^{-1}$
$\theta$	position angulaire d'une raie de diffraction	sans unité
$\theta_i$	angle	degrés
$\lambda$	longueur d'onde du rayonnement X	sans unité
$\mu$	potentiel chimique	$J \cdot mol^{-1}$

$\rho_h$	distance du saut mesurée selon la direction $h$	m
$\rho_0$	masse volumique	kg·m <sup>-3</sup>
$\sigma$	contrainte autour d'une dislocation	MPa
$\sigma_a$	contrainte appliquée	MPa
$\sigma_c$	contrainte critique	MPa
$\sigma_{ij}, \sigma_{kl}$	tenseurs des contraintes mécaniques	MPa
$\sigma_{long}$	contrainte selon la direction longitudinale	MPa
$\sigma_{trans}$	contrainte selon la direction transversale	MPa
$\sigma_{xx}$	contraintes selon la direction $x$	MPa
$\sigma_1, \sigma_2$	contraintes selon les directions 1 et 2	MPa
$\varphi, \psi$	angles	degrés
$\phi$	potentiel d'interaction atome-atome	eV
$\nu$	coefficient de Poisson	sans unité
$\nu_v$	fréquence des vibrations atomiques	s <sup>-1</sup>
$\nu_0$	fréquence de déplacement de l'atome sur les places disponibles	s <sup>-1</sup>

## Articles et communications

### Journaux internationaux à comité de lecture

- N. Creton, V. Optasanu, S. Garruchet, L. Raceanu, T. Montesin, L. Desgranges, S. Dejardin, *Internal Interface Strains Effects on  $UO_2/U_3O_7$  Oxidation Behaviour*, **Defect and Diffusion Forum**, Vol. 297-301, 2010, pp. 519-524.
- L. Desgranges, H. Palancher, M. Gamaléri, J.S. Micha, V. Optasanu, L. Raceanu, T. Montesin, N. Creton, *Influence of the  $U_3O_7$  domain structure on cracking during the oxidation of  $UO_2$* , **Journal of nuclear materials**, Vol. 402, No. 2-3, 2010, pp. 167-172.
- L. Raceanu, V. Optasanu, T. Montesin, N. Creton, *Pre-Stressed Sub-Surface Contribution on Bulk Diffusion in Metallic Solids*, **Defect and Diffusion Forum**, Vol. 309 – 310, pp. 149-154, doi 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.149.

### Publication dans des actes de congrès internationaux

- L. Raceanu, V. Optasanu, T. Montesin, N. Creton, *Pre-Strained surface contribution on volume diffusion in stressed solids*, **Materials with complex behaviour II, Springer Book**, en preparation (4th International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, ACE-X 2010, juillet 2010, Paris).

### Communications orales dans des congrès internationaux

- L. Raceanu, V. Optasanu, N. Creton, T. Montesin, L. Desgranges, *Stress-diffusion coupling in  $UO_2$* , **EuroCorr The European Corrosion Congress**, Nice, 6-10 september 2009.
- L. Raceanu, V. Optasanu, T. Montesin, N. Creton, *Pre-Strained surface contribution on volume diffusion in stressed solids*, **4<sup>th</sup> International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, ACE-X 2010**, Paris, 8 et 9 juillet 2010.

### Communications orales dans des congrès nationaux

- L. Raceanu, T. Montesin, L. Desgranges, V. Optasanu, *Rôle de la contrainte mécanique sur l'interface interne du système  $UO_2/U_3O_7$* , **40èmes Journées d'Étude sur la cinétique Hétérogène**, Saint-Étienne, 1 et 2 avril 2009.
- V. Optasanu, L. Raceanu, T. Montesin, N. Creton, *Influence de la précontrainte sur un processus de diffusion en volume dans un solide déformable*, **Journées d'Étude sur la Cinétique Hétérogène**, Puy en Velay, 31 mars et 1er avril 2010.
- L. Raceanu, T. Montesin, V. Optasanu, *Influence de la précontrainte sur un processus de diffusion en volume dans un solide déformable*, **11èmes Journées des Écoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot**, Besançon, 6 et 7 Mai 2010.

## Posters dans des congrès internationaux

- N. Creton, V. Optasanu, S. Garruchet, L. Raceanu, T. Montesin, L. Desgranges *Internal interface strains effects on  $UO_2/U_3O_7$* , **EuroCorr The European Corrosion Congress**, Nice, 6-10 September 2009.

## Posters dans des congrès nationaux et séminaires

- L. Raceanu, T. Montesin, V. Optasanu, *Modélisation du couplage mécano-diffusif dans un processus d'oxydation : application au cas du système  $UO_2/U_3O_7$* , **10èmes Journées des Écoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot**, Dijon, 14-15 mai 2009.

# Références

- 1 H. Mehrer, N. A. Stolwijk, *Heroes and Highlights in the History of Diffusion*, **Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application**, 11, pp 1-32 (2009).
- 2 C. Tujin, *On the history of models for solid state diffusion*, **Diffusion in Materials, DIMAT 96**, pp 11-18 (1996).
- 3 J. Philibert, *One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein Before and Beyond*, **Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application**, 4, pp 6.1-6.19 (2006).
- 4 T. N. Narasimhan, *The dichotomous history of diffusion*, **Physics Today**, 62, 7, pp. 48-53.
- 5 H. Mehrer, *History and Bibliography of Diffusion*, **Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**, 155, 1, 1-23, DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0\_1 (2007).
- 6 J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, **Les Editions de Physique** (1985).
- 7 H. Mehrer, *Continuum Theory of Diffusion*, **Springer Series in Solid-State Sciences**, 155, I, pp. 27-36, DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0\_2 (2007).
- 8 A. Fick, *Ueber Diffusion*, **Annalen der Physik**, **170**, **1**, pp. 59-86, (1855).
- 9 <http://gaia.pge.utexas.edu/papers/Fick%20Revisited1.5.pdf>
- 10 H. Mehrer, *Random Walk Theory and Atomic Jump Process*, **Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**, 155, 1, 39-41, DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0\_1 (2007).
- 11 [http://www.bbk.ac.uk/boyle/boyle\\_papers/bp09\\_docs/bp9\\_196v-197r.htm](http://www.bbk.ac.uk/boyle/boyle_papers/bp09_docs/bp9_196v-197r.htm)
- 12 W. C. Roberts-Austen, *Bakerian Lecture on the Diffusion in Metals*, **Phil. Trans. Roy. Soc. A** 187, 383, pp. 383 – 403 et pp. 404 – 415 (1896).
- 13 J. Philibert, *Loi d'Arrhenius et activation thermique*, [e-materials.ensiacet.fr/domains/d03/files/arrhenius.doc](http://e-materials.ensiacet.fr/domains/d03/files/arrhenius.doc), (2002).
- 14 S. Fayolle, *Thermodiffusion de particules chargées*, **Thèse de Doctorat Université de Bordeaux1**, 2007.
- 15 H. Mehrer, *Solutions of the Diffusion Equation*, **Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**, 155, 1, 55-67, DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0\_1 (2007).
- 16 L. Boltzmann, *Wiedemann's Annalen*, **Annalen der Physik**, 289, pp. 959-964 (1894).
- 17 C. Matano, *On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System)*, **Japan J. Phys.**, 8, pp. 109 (1933).

- 18 H. Mellottée, *Combustion des métaux, prévention et lutte*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 20 p.
- 19 F. Antoni Le Guyadec, *Approche mécano-chimique de l'oxydation du Zircaloy-4*, **Thèse I.N.P.G** (1990).
- 20 W. Bollman, *Crystal defects and crystalline interfaces*, **Springer** (1970).
- 21 R. Bonnet, *Etude expérimentale et théorique du joint entre deux phases cristallines*, **Thèse de Doctorat**, Université de Grenoble (1974).
- 22 H. Li, M. G. Glavicic, J. A. Szpunar, *A Model of Texture Formation in ZrO<sub>2</sub> Films*, **Material Science and Engineering A**, 366, 164-174, (2004).
- 23 V. I. Stelkov, A. D. Vasilev, A. M. Medikova, *Diffusion under stress along grain boundaries in concentration gradients*, **Fizika i himiâ obrabotki materialov**, 2, pp. 102-105 (1986).
- 24 F. Nardou, L. Ranaivoniarivo, M. Billy, *Influence de la géométrie de l'échantillon sur l'oxydation du FeCrAl*, **J. Phys. Chem.**, 85, 7-8, pp. 813-819 (1988).
- 25 P. Marcus, *Rôle des surfaces et des interfaces dans la corrosion sous contraintes*, **Corrosion sous contraintes. Phénoménologie et mécanismes**, pp. 101-128 (1990).
- 26 G. Beranger, J. C. Colson, F. Dabosi, *Rôle des contraintes en corrosion*, **Corrosion des matériaux à haute température**, pp. 227-269 (1985).
- 27 E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, *The Kinetics of Oxidation of High Purity Nickel*, **J. electrochem. Soc.**, 102, pp. 128-140 (1954).
- 28 J. Rousselet, *Influence d'une prédéformation et des impuretés S et C sur la résistance à l'oxydation d'un alliage Ni76Cr16Fe8 (Inconel 600)*, **Métaux, Corrosion, Industrie**, pp. 767, 769, 770, 773, (1989-1990).
- 29 W. S. Gorsky, *X-ray examination of transformations in the Cu-Au alloy*, **Phys. Z. Sowjetunion**, 8, pp. 457 (1935).
- 30 A. H. Cottrell, B. A. Bilby, *Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron*, **Proc. Phys. Soc.**, London Sect., A, pp.49-62 (1949).
- 31 J. S. Koehler, *Diffusion of Lattice Defects in a Stress Field*, **Phys. Rev.** 181, pp.1015-1019 (1969).
- 32 G. Alefeld, J. Völk, G. Schauman., *Elastic Diffusion Relaxation*, **Phys. Stat. Sol.** 37, pp.337-351 (1970).
- 33 F. Larché, J. W. Cahn, *A linear theory of the thermochemical equilibrium of solids under stress*, **Acta Metall.**, 21, pp. 1051-1063 (1973).
- 34 F. Larché, *Equilibre et diffusion dans les solides a composants multiples sous contraintes*, **Thèse Académie de Montpellier** (1974).
- 35 F. Larché, J. W. Cahn, *A nonlinear theory of the thermochemical equilibrium of solids under stress*, **Acta Metall.**, 26, pp. 53-60 (1977).
- 36 F. Larché, J. W. Cahn, *The effect of self-stress on diffusion in solids*, **Acta Metall.**, 30, pp. 1835-1845 (1982).
- 37 F. Larché, J. W. Cahn, *The interactions of composition and stress in crystalline solids*, **Acta Metall.**, 33, 3, pp. 331-357 (1985).
- 38 F. Larché, J. W. Cahn, *Phase changes in a thin plate with non-local self-stress effects*, **Acta Metall. Mater.**, 40, 5, pp. 947-955 (1992).

- 39 A. M. Simon, Z. J. Grzywina, *On the Larché-Cahn theory for stress-induced diffusion*, **Acta Metall. Mater.** 40, 12, pp. 3465-3473 (1992).
- 40 S. Y. Hu, L. Q. Chen, *Diffuse-interface modeling of composition evolution in the presence of structural defects*, **Comp. Mater. Sci.** 23, pp. 270-282 (2002).
- 41 A. Adrover, M. Gioana, L. Capobianco, P. Tripodi, V. Violante, *Stress-induced diffusion of hydrogen in metallic membranes: cylindrical vs planar formulation I*, **J. Alloy. Compd.** 358, pp. 268-280 (2003).
- 42 A. Adrover, M. Gioana, L. Capobianco, P. Tripodi, V. Violante, *Stress-induced diffusion of hydrogen in metallic membranes: cylindrical vs planar formulation II*, **J. Alloy. Compd.** 358, pp. 157-167 (2003).
- 43 D. L. Beke, I. A. Szabo, Z. Erdélyi, G. Opposits, *Diffusion-induced stresses and their relaxation*, **Mater. Sci. Eng. A** 387-389, pp. 4-10 (2004).
- 44 A. Adrover, M. Gioana, L. Capobianco, V. Violante, *Effects of self-stress on hydrogen diffusion in Pd membranes in the coexistence of  $\alpha$  and  $\beta$  phases*, **J. Alloy. Compd.** 368, pp. 287-297 (2004).
- 45 F. Yang, *Interaction between diffusion and chemical stress*, **Mater. Sci. Eng. A** 409, pp. 153-159 (2005).
- 46 C. H. Wu, *Stress-driven diffusion in a evolving elastic circular tube of single component solid with vacancies*, **Int. J. Fract.** 147, pp. 227-234, DOI 10.1007/s10704-007-9168-0 (2007).
- 47 S. Garruchet, T. Montesin, H. Sabar, M. Salazar, G. Bertrand, *Prise en compte des contraintes mécaniques dans la modélisation de la cinétique d'oxydation d'un métal*, **Proceedings du CMM 7**, Casablanca, Maroc (2005).
- 48 S. Garruchet, *Modélisation de phénomènes locaux : vers leur prise en compte dans la simulation de la cinétique d'oxydation d'un métal*, **Thèse de Doctorat Université de Bourgogne** (2006).
- 49 C. Berthinier, S. Dejardin, V. Optasanu, T. Montesin, P. Naas, G. Moll, A. Thomas, F. Buy, C. Roger, T. Grunenwald, *Perméation de  $H_2$  dans les métaux : vers un couplage diffusion-contrainte*, **Communication Poster présentée au CFM**, Besançon (2011).
- 50 T. Christiansen, K. V. Dahl, M. A. J. Somers, *Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress*, **Mater. Sci. Tech.**, 24-2, pp. 167, (2008).
- 51 T. L. Christiansen, M. Somers, *Low-temperature gaseous surface hardening of stainless steel: the current status*, **Int. J. Mat. Res.**, 100, pp. 1361-1377 (2009).
- 52 Z. Honggang, Q. Jianmin Qu, M. Cherkaoui, *Finite element analysis of oxidation induced metal depletion at oxide-metal interface*, **Comp. Mater. Sci.**, 48, pp 842-847 (2010).
- 53 J. B. Leblond, D. Dubois, *A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels*, **Acta Met.**, 331, pp. 1459-1478 (1983).
- 54 I. Moro, *Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80*, **Thèse de Doctorat Université de Toulouse** (2009).
- 55 B. Pieraggi, R. A. Rapp, F. J. J. van Loo, J. P. Hirth, *Interfacial dynamics in diffusion-driven phase transformations*, **Acta Metall. Mater.** 38, 9, pp. 1781-1788 (1990).
- 56 I. Desvignes, *Contraintes mécaniques, cohérence interfaciale et cinétique dans l'oxydation des métaux : application d'une modélisation au zirconium*, **Thèse de Doctorat Université de Bourgogne** (1999).

- 57 J. Favergeon, *Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et des alliages. Conséquences cinétiques, texturale et mécaniques. Apports expérimentaux et de modélisation*. **Thèse de Doctorat Université de Bourgogne** (2001).
- 58 F. Desserrey, *Comportement mécano-chimique du nickel vis à vis de l'oxygène à haute température. Aspects expérimentaux et prévisionnels*, **Thèse de Doctorat Université de Bourgogne** (2002).
- 59 A. M. Huntz, M. Andrieux, R. Molins, *Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of NiO films and the nickel purity I. Oxidation mechanism and microstructure of NiO films*, **Mater. Sci. Eng.**, A 415, pp. 21–32 (2006).
- 60 K. Messaoudi, A. M. Huntz, L. Di Menza, *Residual Stresses in Alumina Scales. Experiments, Modeling, and Stress-Relaxation Phenomena*, **Oxid. Met.**, 53, pp. 49-75 (2000).
- 61 A. M. Huntz, S. Daghigh, A. Piant, J. L. Lebrun, *Evidence of stress relaxation in thermally grown oxide layers — experiments and modelling*, **Mater. Sci. Eng.**, A248, pp. 44–55 (1998).
- 62 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).
- 63 N. Pétigny, *Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ: texture, phase, contrainte*, **Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne** (1999).
- 64 G. Carlot, *Diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage et de l'hydruration*, **Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I** (2000).
- 65 R. Tricot, *Zirconium et hafnium*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, (1994).
- 66 J. Debuigne, *Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal*, **Thèse de Doctorat, Université de Paris** (1966).
- 67 R. F. Domagala, D. J. McPherson, *System zirconium-oxygen*, **J. Metals**, Transactions of the AIME, pp. 238-246 (1954).
- 68 P. Bossis, *Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces*, **Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble** (1999).
- 69 L. Gosmain, *Contraintes mécaniques et réactivité lors de l'oxydation des alliages Zy-4 et Zr1%NbO - Analyses in-situ par diffraction des rayons X*, **Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne** (2001).
- 70 J. P. Abriata, J. Garcés, R. Versaci, *The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system*, **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, 7, 2, pp. 116-12 (1986).
- 71 B. Cox, J. P. Pemsler, *Diffusion of oxygen in growing zirconia films* **J. Inst. Metals**, 28, pp. 73-78 (1968).
- 72 E. de Paula, E. Silva, J. Com-Nougé, G. Béranger, P. Lacombe, *Relation entre la cinétique de vieillissement après déformation du zirconium- $\alpha$  et la diffusion anisotrope de l'oxygène à courte distance*, **Scripta Metallurgica**, 5, 9, pp. 795-800 (1971).
- 73 K. Veevers, W. B. Rotsey, K. U. Snowden, *Applications related phenomena in zirconium and its alloys*, **ASTM STP**, 458 (1969).



- 74 I. G. Ritchie, H. E. Rosinger, A. Atrens, *Anelastic relaxation and the diffusion of oxygen in alpha-zirconium*, **J. Nucl. Mater.**, 62, pp. 1-8 (1976).
- 75 D. David, G. Amsel, P. Boisot, G. Beranger, **J. electrochem. Soc.** 122, pp. 388 (1969).
- 76 M. Dechamps, *Contribution à l'étude des interactions solide-gaz. Cas de l'oxydation du zirconium, du titane et titane-zirconium sous pression réduite d'oxygène*, **Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud** (1972).
- 77 M. Davis, K. R. Montgomery, J. Standing, **J. Inst. Metals**, 89, pp.172 (1960).
- 78 B. Cox, C. Roy, **Electrochem. Technol.** 4, pp. 121 (1966).
- 79 G. Beranger, P. Lacombe, **J. Nucl. Mater.** 16, pp. 190 (1965).
- 80 I. G. Ritchie, A. Atrens, *The diffusion of oxygen in alpha-zirconium*, **J. Inst. Metals**, 67, 3, pp. 254-264 (1977).
- 81 R. Stevens, *Zirconia ans Zirconia Ceramics*, **Magnesion Elektron Publication**, No 1 13 (1986).
- 82 P. Kofstad, *High temperature corrosion*, **Elsevier Science Publishing**, London-New-York, (1988).
- 83 B. Cox, C. Roy, *Transport of Oxygen in Oxide Films on Zirconium determined by the nuclear reaction  $^{17}\text{O} (^3\text{H},\alpha)^{16}\text{O}$* , **Canadian Report**, AECL-2350, (1965).
- 84 B. Cox, A. Donner, *The morphology of thick oxide films on zircaloy-2*, **J. Nucl. Mater.**, 47, pp. 72-78 (1973).
- 85 B. Cox, *The zirconium – zirconia interface*, **Journal of Australian Institute of Metals**, 29, pp. 50-66 (1969).
- 86 H. E. Evans, D. J. Norfolk, T. Swan, *Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layers*, **Journal of Electrochemical Society: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY**, 125 (7), pp. 1180-1185 (1978).
- 87 C. Dollins, M. Jursich, *A model for the oxidation of zirconium based alloys*, **J. Nucl. Mater.**, 113, pp. 19-24 (1983).
- 88 J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier, H. Weidinger, *Raman spectroscopy study of the tetragonal-to-monoclinic transition in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of the  $\text{O}^{18}$* , **Zirconium In the Nuclear Industry, 9th international symposium**, ASTM STP 1132, C.M. Eucken and A.M. Garde, Eds, American Society of Testing Materials, Philadelphia, pp. 416-436 (1991).
- 89 E. M. Levin, H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, **Am. Ceram. Soc. Bull, INC.**, 3, pp. 76-77 (1975).
- 90 A. Métivier, *Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale des poudres de zircone pures et dopées*, **Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble** (1992).
- 91 H. Tomaszewski, K. Godwod, *Influence of oxygen partial pressure on the metastability of undoped zirconia dispersed in alumina matrix*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 15, pp. 17-23 (1995).
- 92 S. Block, J. A. H. Da Jordana, G. J. Piermarini, *Pressure-temperature phase diagram of zirconia*, **Am. Ceram. Soc. Bull**, 68, 9, pp. 497-499 (1985).
- 93 J. Godlewski, *Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau : influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde*, **Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne** (1990).

- 94 G. David, R. Geschier, C. Roy, *Etude de la croissance de l'oxyde sur le zirconium et le zircaloy-2*, **J. Nucl. Mater**, 38, pp. 329-339 (1971).
- 95 D. H. Bradhurst, P. M. Heuer, *The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of Zircaloy-2*, **J. Nucl. Mater**, 37, pp. 35-47 (1970).
- 96 O. Gebhardt, A. Hermann, G. Bart, H. Blank, F. Garzarolli, I. L. Ray, *Investigation of in-pile grown corrosion films on Zirconium-based alloys*, Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh International Symposium, **American Society for Testing Materials (ASTM) special technical publication**, pp. 218-241 (1996).
- 97 B. Hutchinson, B. Lehtinen, *A theory of the resistance of Zircaloy to uniform corrosion*, **J. Nucl. Mater**, 217, 3, pp. 243-249 (1994).
- 98 P. Boisot, G. Béranger, R. Penelle, *Etude quantitative des textures développées par la zircone formée par oxydation à 850°C du zirconium polycristallin*, **Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris**, 271 (C), pp. 257-260 (1970).
- 99 A. I. Evstyukhin, I. I. Korobkov, V. V. Osipov, *Intermetallic compounds of zirconium and their influence on the corrosion properties of zirconium alloys*, **Atomic Energy**, 28, 3, pp. 262-267 (1970).
- 100 N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 17 p.
- 101 A. Niku-Lari, J. Lu, J. F. Flavenot, *Measurement of residual stress distribution by the incremental hole-drilling method*, **Advances in surface treatments**, 4, pp. 199-217 (1978).
- 102 J. L. Daudon, *Thermogravimétrie*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 21 p.
- 103 J. P. Laude, P. Chapon, *Spectrométrie de décharge lumineuse (GDOS et GDMS)*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 18 p.
- 104 G. Anciaux, *Simulation multi-échelles des solides par une approche couplée dynamique moléculaire/éléments finis. De la modélisation à la simulation haute performance. Informatique*, **Thèse Université de Bordeaux 1** (2007).
- 105 J. P. Nougier, *Méthodes de calcul numérique*, **Editions Masson**, 3, 328 p. (1993).
- 106 O. C. Zienkiewicz, Y. K. Cheung, *The finite element method for analysis of elastic isotropic and orthotropic slabs*, **Proc. Inst. Civ. Eng.**, 28, 471-88 (1964).
- 107 M. Fivel, *Plasticité cristalline et transition d'échelle : de l'atome au monocristal*, **Colloque National MECAMAT**, Aussois (2006).
- 108 K. J. Bathe, *Finite Element Procedures*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1037p (1996).
- 109 M. Rappaz, M. Bellet, M. Deville, *Modélisation numérique en science et génie des matériaux*, **Traité des Matériaux**, tome 10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 551p (1998).
- 110 M. Bonnet, A. Frangi, *Analyse des solides déformables par la méthode des éléments finis*, **ed. de l'École polytechnique**, 1, 298p (2006).
- 111 N. Creton, V. Optasanu, T. Montesin, S. Garruchet, L. Desgranges, *A thermodynamic approach of the mechano-chemical coupling during the oxidation of uranium dioxide*, **Diffus. Defect Data Pt.**, A 289-292, pp. 447-454 (2009).

- 112 L. Desgranges , H. Palancher, M. Gamaléri, J. S. Micha, V. Optasanu, L. Raceanu, T. Montesin, N. Creton, *Influence of the  $U_3O_7$  domain structure on cracking during the oxidation of  $UO_2$* , **J. Nucl. Mater.**, 402, 2-3, pp. 167-172 (2010).
- 113 N. Creton, V. Optasanu, S. Garruchet, L. Raceanu, T. Montesin, L. Desgranges, S. Dejardin, *Internal Interface Strains Effects on  $UO_2/U_3O_7$  Oxidation Behaviour*, **Defect Diffus Forum**, 297-301, pp. 519-524 (2010).
- 114 L. Quémard, L. Desgranges, V. Bouineau, F. Valdivieso, M. Pijolat, N. Millot, J. C. Niepce, G. Baldinozzi, A. Poulesquen, *Fragmentation du combustible nucléaire  $UO_2$  en environnement oxydant : Etude cinétique et phénoménologique*, **Matériaux 2006**, Dijon, France (2006).
- 115 K. K. Bae, B. G. Kim, Y. W. Lee, H. S. Yang, Park, *Oxidation behavior of unirradiated  $UO_2$  pellets*, **J. Nucl. Mater.**, 209, pp. 274–279 (1994).
- 116 J. Godlewski, P. Bouvier, G. Lucazeau, L. Fayette, *Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr-based alloys*, **ASTM-STP**, 1354, pp. 877-887 (1998).
- 117 A. Adrover, M. Giona, L. Capobianco, P. Tripodi, V. Violante, *Stress-induced diffusion of hydrogen in metallic membranes: cylindrical vs. planar formulation*, **J. Alloys Compd.**, 358, pp. 268-280 (2003).
- 118 J. Favergeon, T. Montesin, G. Bertrand, *Mechano-chemical aspects of high temperature oxidation: a mesoscopic model applied to zirconium alloys*, **Oxid. Met.**, 64, pp. 253-279 (2005).
- 119 A. K. Jha, S. Manwatkar, K. Sreekumar, *Hydrogen-induced intergranular stress corrosion cracking (HI-IGSCC) of 0.35C-3.5Ni-1.5Cr-0.5Mo steel fastener*, **Eng. Failure Anal.**, 17-4, pp. 777-786 (2010).
- 120 L. Quémard, L. Desgranges, V. Bouineau, M. Pijolat, G. Baldinozzi, N. Millot, J. C. Niepce, A. Poulesquen, *On the origin of the sigmoid shape in the  $UO_2$  oxidation weight gain curves*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 29, pp. 2791–2798 (2009).
- 121 G. Rousseau, L. Desgranges, J. C. Niepce, G. Baldinozzi, J. F. Berar, *A detailed study of  $UO_2$  to  $U_3O_8$  oxidation phases and the associated rate-limiting steps*, **J. Phys. IV**, 118, pp. 127-134 (2004).
- 122 R. J. McEachern, P. Taylor, *The effect of rare-earth fission products on the rate of  $U_3O_8$  formation on  $UO_2$* , **J. Nucl. Mat.**, 254, pp. 87-121 (1998).
- 123 L. Desgranges, H. Palancher, M. Gamaléri, J. S. Micha, V. Optasanu, L. Raceanu, T. Montesin, N. Creton, *Influence of the  $U_3O_7$  domain structure on cracking during the oxidation of  $UO_2$* , **J. Nucl. Mater.**, 402, pp. 167-172 (2010).
- 124 P. Taylor, E. A. Burgess, D.G. Owen, *An X-ray diffraction study of the formation of  $\beta-UO_{2.33}$  on  $UO_2$  pellet surfaces in air at 229 to 275°C.*, **J. Nucl. Mater.**, 88, pp. 153-160 (1980).
- 125 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*, **Acta Mater.**, 48, pp. 1505–1515 (2000).
- 126 W. Breitung, *Oxygen self and chemical diffusion coefficients in  $UO_{2\pm x}$* , **J. Nucl. Mater.**, 74, pp. 10–18, (1978).
- 127 M. Dodé, B. Touzelin, *Direct study in X-rays in controlled atmosphere of equilibrium of uranium oxides oxidation from 1150 till 1200 °C*, **Inorg. Chem. Rev.**, 9, pp. 139–152 (1972).

- 128 V. Retel-Guicheret, F. Trivaudey, M. L. Boubakar, P. Thevenin, *Elastic and viscoplastic pellets fragmentation modeling using an axisymmetrical 1D finite element code*, **Nucl. Eng. Des.**, 232, pp. 249–262 (2004).
- 129 H. R. Hoekstra, A. Santoro, S. Siegel, *The low temperature oxidation of  $UO_2$  and  $U_4O_9$* , **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 18, pp. 166 – 178 (1961).
- 130 Y. Saito, **Nihon Kinzoku Gakkai-shi**, 39, pp. 760 – 765 (1975).
- 131 G. C. Allen, N. R. Holmes, *A mechanism for the  $UO_2$  to  $\alpha$ - $U_3O_8$  phase transformation*, **J. Nucl. Mater.**, 223, pp. 223-231 (1995).
- 132 H. R. Hoekstra, A. Santoro, S. Siegel, *The low temperature oxidation of  $UO_2$  and  $U_4O_9$* , **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 18, pp. 166-178 (1961).
- 133 Y. F. Ma, J. Y. Li, *Magnetoelastic domains and magnetic field-induced strains in ferromagnetic shape memory alloys by phase-field simulation*, **Appl. Phys. Lett.**, 90, doi:10.1063/1.2918127 (2007).
- 134 J. C. Niepce, G. Watelle, *Structural transformation of the brucite hydroxides type decomposition reaction*. **J. Chim. Phys.**, 87, pp.1285–1306 (1990).
- 135 C. Valot, D. Ciosmak, M. Lallemand, *Spatiotemporal dynamics in the oxidation of groups IV-V metals: study of zirconium*, **Solid State Ionics**, 101, pp.769-774 (1997).
- 136 S. Garruchet, T. Montesin, H. Sabar, M. Salazar, G. Bertrand, *An interfacial thermodynamic model for the oxidation kinetics of a metal: epitaxial stress effects*, **Mater. Sci. Forum**, 461-464, pp. 611-618 (2004).
- 137 C. Wagner, **J. Electrochem. Soc.**, 103, 571 p. (1956).
- 138 W. Bollman, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, **Springer-Verlag**, Berlin (1970).
- 139 K. Ammar, B. Appolaire, G. Cailletaud, F. Feyel, S. Forest, *Finite element formulation of a phase field model based on the concept of generalized stresses*, **Comput. Mater. Sci.**, 45, pp. 800 – 805 (2009).
- 140 J. Godlewski, *Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau : influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde*, **Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne**, (1990).
- 141 A. Denis, E. A. Garcia, *Diffusion in a semi-infinite system with a moving interphase considering density change: application to the oxidation of zirconium*, **J. Nucl. Mater.** 96, pp. 127-140 (1981).
- 142 P. Bossis, *Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces*, **Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble** (1999).
- 143 M. Parise, *Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium. Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal/oxyde*, **Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris** (1996).
- 144 N. Pétigny, *Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte*, **Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne** (1999).
- 145 L. Gosmain, *Contraintes mécaniques et réactivité lors de l'oxydation des alliages Zy-4 et Zr1%NbO. Analyses in-situ par diffraction des rayons X*, **Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne**, (2001).

- 146 N. B. Pilling, R. E. Bedworth, *The oxidation of metals at high temperatures*, **J. Inst. Metals**, 29, pp. 529-591 (1923).
- 147 L. B. Freund, *Evolution of waviness on the surface of a strained elastic solid due to stress-driven diffusion*, **J. Solids Structures**, 32, pp. 911-923 (1995).
- 148 I. Demoulin, D. Ciosmak, M. Lallemand, *Ondulation de l'interface metal/oxide dans le cas des alliages Ti-Zr*, *Journal de Physique IV*, 3, pp. 115-122 (1993).
- 149 J. Barralis, L. Castex, G. Maeder, *Précontraintes et traitements superficiels*, **Techniques de l'Ingénieur**, traité Matériaux métalliques, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 49 p.
- 150 CETIM, *Le grenailage de précontrainte*, note technique n°15 du CETIM, CETIM Senlis (1976).
- 151 D. Li, H.N. Chen, H. Xu, *The effect of nanostructured surface layer on the fatigue behavior of a carbon steel*, **Applied Surface Science** 255, pp. 3811-3816 (2009).
- 152 J. Lu, *Traitements de surface mécaniques*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 15 p.
- 153 I. Lillamand, *Evolution d'une couche grenillée sous sollicitations thermiques et mécaniques, cas de la fatigue oligocyclique*, **Thèse ENSAM** (1998).
- 154 G. Liu, J. Lu, K. Lu, *Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening*, **Materials Science and Engineering**, A286, pp. 91-95 (2000).
- 155 G. Amsel, D. David, G. Béranger, P. Boisot, *Applications métallurgiques de microanalyse par l'observation directe de réactions nucléaires*, **Revue de Physique Appliquée**, 3, pp. 373-386 (1968).
- 156 T. A. Hayes, M. E. Kassner, D. Amick, R. S. Rosen, *The thermal stability of surface deformed zirconium*, **J. Nucl. Mater.**, 246, pp. 60-69 (1997).
- 157 J. Lu, *Fatigue des alliages ferreux*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 24 p.
- 158 D. Charquet, *Traitements thermiques du zirconium et hafnium*, **Techniques de l'Ingénieur**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 7 p.
- 159 A. Cornet, J. P. Deville, *Physique et Ingénierie des Surfaces*, **Edition EDP Sciences**, 336 p (1998).
- 160 D. Tabor, *The hardness of metals*, **Oxford University Press**, 175 p (2000).