



HAL
open science

Aspects mécaniques de l'oxydation haute température du zirconium : modélisation des champs de contrainte et suivi expérimental multi technique des endommagements

David Fettré

► To cite this version:

David Fettré. Aspects mécaniques de l'oxydation haute température du zirconium : modélisation des champs de contrainte et suivi expérimental multi technique des endommagements. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2017. Français. NNT : 2017COMP2335 . tel-01792652

HAL Id: tel-01792652

<https://theses.hal.science/tel-01792652v1>

Submitted on 15 May 2018

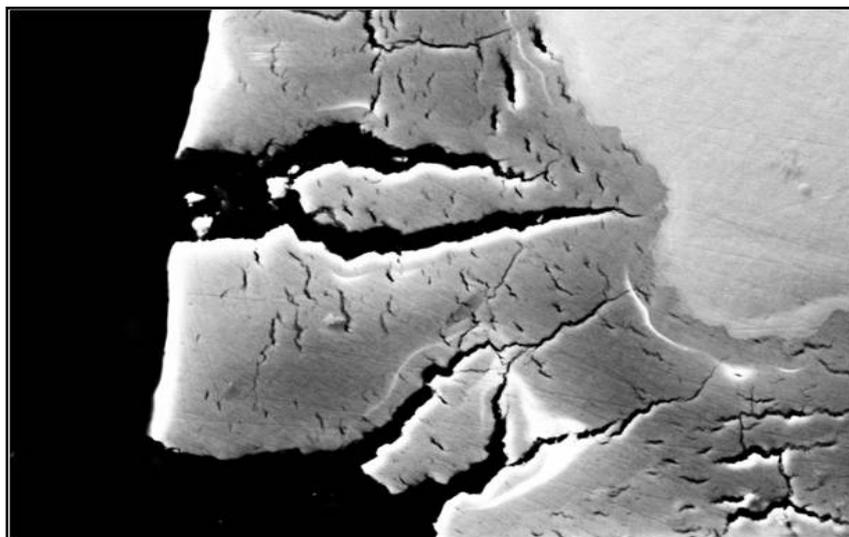
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par **David FETTRÉ**

Aspects mécaniques de l'oxydation haute température du zirconium : modélisation des champs de contrainte et suivi expérimental multi technique des endommagements

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 12 janvier 2017

Spécialité : Mécanique et Matériaux : Unité de recherche en
Mécanique - Laboratoire Roberval (UMR-7337)

D2335



Université de Technologie de Compiègne
Ecole Doctorale

Spécialité : Mécanique et Matériaux

Aspects mécaniques de l'oxydation haute température du zirconium : modélisation des champs de contrainte et suivi expérimental multi technique des endommagements

David FETTRÉ

soutenance le 12 janvier 2017

Jury

Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD	Professeur Université de La Rochelle	Rapporteur
Véronique PERES	Maître de recherche Ecole des Mines de Saint-Etienne	Rapporteur
Vincent JI	Professeur Université Paris-Sud	Examineur
Tony MONTESIN	Professeur Université de Bourgogne	Examineur
Marion RISBET	Maître de Conférences Université de Technologie de Compiègne	Examineur
Salima BOUVIER	Professeur Université de Technologie de Compiègne	Directrice de thèse
Jérôme FAVERGEON	Professeur Université de Technologie de Compiègne	Co-directeur de thèse

Thèse préparée au sein du Laboratoire Roberval, UMR 7337

Résumé

La croissance de la couche d'oxyde en oxydation haute température induit la génération de contraintes dans le système métal/oxyde pouvant être responsable d'un endommagement de ce film d'oxyde lui faisant ainsi perdre son caractère protecteur vis-à-vis du substrat métallique. L'étude se base sur l'essai de déflexion par oxydation monofaciale (DTMO) du système Zr/ZrO₂: l'asymétrie de contraintes dans une lame mince créée par la protection d'une de ses faces, génère la courbure de celle-ci du côté de l'oxyde formé, étant sujet à de fortes contraintes de compression internes.

Une campagne d'essais servira de référence pour la confrontation avec un modèle semi-analytique de comportement élasto-viscoplastique décrivant l'essai de DTMO en isotherme. Le modèle prend en compte les différentes déformations affectant le système métal/oxyde (notamment le fluage et les déformations chimiques). Les paramètres matériaux identifiés sont ensuite utilisés dans des modèles d'oxydation symétrique qui représentent des cas d'applications réelles pour la détermination des champs de contraintes. Ces prédictions sont confrontées aux observations de la microstructure et à une étude de l'endommagement des couches de zircone. Le phénomène de transition cinétique liée à l'apparition de l'endommagement γ est mis en évidence par une analyse expérimentale multi technique. Un suivi par émission acoustique permet d'identifier des classes de signaux liées aux différents régimes de la cinétique d'oxydation du zirconium et deux tendances à la transition cinétique sont observées en thermogravimétrie et sont différenciées par la suite par des comportements différents à l'écaillage.

Mots-clés : oxydation haute température, zirconium, champ de contrainte, endommagement, transition cinétique.

Abstract

The oxide scale growth in high temperature oxidation leads to generation of stresses in the oxide/metal system. It could be responsible of the damage of this oxide film causing the loss of its protective character toward the metallic substrate. The study is based on the Deflection Test in Monofacial Oxidation (DTMO) of Zr/ZrO₂ system: the protection of one face of a thin foil creates a stress asymmetry. It leads to the sample curvature on the oxide scale side due to internal high compressive stresses on it.

A test campaign is held as a reference for a comparison with an elasto-viscoplastic semi-analytical model describing the DTMO in isotherm. This model considers the different deformations affecting the metal/oxide system (notably creep and chemical deformations). The identified material parameters are then used in symmetric oxidation models which represent real application cases for stress field determination. These predictions are confronted to microstructure observations and to an analysis of the damage in zirconia scale. The breakaway phenomenon linked to damage initiation

in the oxide scale is highlighted with an experimental multi-technical analysis. With an acoustic emission monitoring, we identify clusters of signals linked to the different oxidation kinetics regimes and with thermogravimetry, two tendencies at breakaway are observed and are differentiated afterward with different behaviours at spalling.

Keywords: high temperature oxidation, zirconium, stress field, damage, breakaway.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire Roberval de l'Université de Technologie de Compiègne. Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse Salima Bouvier et Jérôme Favergeon. Tout au long de ces trois années, ils m'ont fait confiance dans mes travaux, me laissant une grande autonomie. Nos discussions ont été très enrichissantes et m'ont apporté les éléments techniques et scientifiques qui ont pu faire progresser mon étude globale.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury : Véronique Pérès et Jean-Luc Grosseau-Poussard, mes rapporteurs de thèse; qui ont accepté d'examiner ce travail, et mes examinateurs Marion Risbet, Vincent Ji et Tony Montesin qui ont également bien voulu juger ce travail. Je les remercie tous pour l'intérêt porté à l'étude réalisée.

Ensuite, je voudrais remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au quotidien au laboratoire pour leur bonne humeur et les moments d'échange : Valérie, Marion, Nathalie, Sabine, Aurélie, Walid, Fahmi, Zoheir, Kamel, Delphine, Pierre. Merci à Isabelle aussi pour toute l'aide apportée pour la mise en place des essais.

Je veux remercier aussi Marie Demizieux, avec qui ce fut un réel plaisir de travailler pour la modélisation de son système d'étude. Je me permets également de remercier ses encadrantes au CEA Laure Martinelli et Clara Desgranges. Cela a représenté une grande motivation de collaborer sur cette thématique commune. Un merci également à Elena Fedorova pour nos échanges sur le modèle.

Un grand merci à tous les sportifs du midi avec qui j'ai eu le plaisir de partager de bons moments de convivialité : les badistes, les footex du jeudi midi (Fred, Sebastian, Emile, Gui-Dav, Kévin,...)

Je remercie bien sûr également mes collègues doctorants les anciens comme les nouveaux, tout ceux avec qui j'ai eu l'occasion de partager de bons moments au laboratoire ou en dehors : Pierre et Anthony (les incontournables "anciens" pour les discussions toujours très animées et les soirées Pic de 30 minutes...). D'ailleurs, grand merci à Anthony qui en tant qu'ancien chargé de TP, m'avait donné cette envie de poursuivre en thèse par le partage de son expérience personnelle. Merci à Céline, Blanche, Khalil pour nos petites pauses bavardage très sympathiques et à Sitou pour la bonne ambiance dans le bureau. Merci également à Solène, Alan, Lucile, Dorick, Xavier, Guillaume, Thibaut, Anaïs, Nicolas, Eduard... Au delà de tous ces très bons moments, je les remercie tous pour leur aide et les connaissances partagées qui ont permis d'élargir ma culture scientifique des matériaux et d'utiliser de nouveaux outils techniques.

Une petite pensée pour les étudiants que j'ai encadrés en Travaux Pratiques ou en projets. Ca a été très intéressant d'échanger avec eux, je pense notamment à Alexis, Paul et Josselin.

Une pensée pour les anciens amis UTCéens, Fabien, Julie, Pauline, Mathieu, Mourad, Morgane qui avaient quitté Compiègne mais qui sont revenus aux sources pour quelques soirées.

Un merci également à Benji, qui a également bien aidé aux moments de décompression de fin de journée, en plus des soirées houblonnées, les instants FIFA, les parties de cartes...

Un grand merci à Florian, Yann et Rémy pour tout le bon temps passé ensemble à l'UTC et en dehors : nos sorties restaurant du midi, les nombreuses discussions footballistiques, les soirées jeux de société... Vous avez grandement participé à rendre ces trois dernières années compiégnoises fort agréables. Et je n'oublie pas, ce fut un privilège et un honneur d'être votre cobaye pour vos expérimentations en réalité virtuelle.

Et évidemment, je voulais remercier Benoît pour tous les moments partagés, pas seulement au cours de la thèse mais aussi depuis notre arrivée à l'UTC il y a 8 ans. c'était super cool et pas sûr que j'en sois arrivé là sans ton soutien, ton aide, nos discussions à la fois scientifiques et personnelles, la bonne ambiance de tous les jours, tout ce qu'on a fait à côté (le sport, les innombrables soirées, bouffes, jeux, Pic), des moments mémorables qui vont rester de très bons souvenirs.

Une pensée pour mes deux sœurs Laura et Anaïs, qui ne savaient pas vraiment ce que je faisais, mais cela n'a pas d'importance. Je remercie de tout cœur mes parents également pour leur soutien, ma maman qui a bien voulu m'aider pour mes répétitions de soutenance. Je suis très heureux d'ailleurs qu'ils aient tous les deux pu assister à ma soutenance.

Finalement, je voudrais remercier Julie avec qui j'ai traversé ces trois années de thèse. Elle m'a soutenu dans les bons et moins bons moments et a toujours cru en moi. Je la remercie pour tout le bonheur qu'elle m'apporte tous les jours.

Sommaire

Introduction	9
Chapitre 1 : Etude bibliographique	13
1. Présentation générale : le zirconium	14
2. Propriétés mécaniques et physicochimiques du système Zr/ZrO ₂	15
3. Oxydation à haute température du Zirconium	17
3.1. Régime pré-transitoire	18
3.1.1. Cinétique	18
3.1.2. Morphologie de la couche d'oxyde	19
3.2. Transition cinétique	22
3.3. Régime post-transitoire	23
4. Sources de déformations associées à l'oxydation haute température	24
4.1. Méthodes de détermination des déformations et contraintes	24
4.2. Déformations élastiques	26
4.3. Déformations viscoplastiques	27
4.4. Déformations de croissance	28
4.5. Déformations chimiques	31
4.6. Déformations d'épitaxie	32
4.7. Déformations thermiques	33
4.8. Bilan	33
5. Modélisation de l'oxydation à haute température	34
5.1. DTMO : un essai de validation des modèles mécaniques	34
5.2. Modèles de la littérature	35
6. Endommagement des couches d'oxyde	39
6.1. Mécanique de la rupture et de l'endommagement	39
6.1.1. Mécanique de la rupture	40
6.1.2. Mécanique de l'endommagement	42
6.2. Détection de l'endommagement : Suivi par Emission Acoustique	43
6.2.1. Principe du suivi par Emission Acoustique	43
6.2.2. Emission Acoustique en Oxydation haute température	45
7. Conclusion	48

Chapitre 2 : Étude de la déflexion par oxydation

asymétrique d'une lame mince 51

1.	Introduction	52
2.	Principe de l'essai de déflexion.....	52
3.	Description de l'étude	53
3.1.	Matériau.....	53
3.2.	Dispositif utilisé	53
3.2.1.	Déflexion	53
3.2.2.	Suivi par Emission Acoustique	54
3.3.	Techniques d'analyse : observations	55
3.3.1.	Microscopie Optique.....	55
3.3.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'EDX	55
3.3.2.1.	Principe de fonctionnement	56
3.3.2.2.	Paramètres de l'étude.....	57
4.	Préparation des échantillons	57
4.1.	Préparation de la lame.....	57
4.2.	Protection d'une face de la lame.....	58
4.2.1.	Pulvérisation cathodique.....	58
4.2.2.	Observations après application du revêtement	59
5.	Conditions d'expérience	60
6.	Résultats	62
6.1.	Essai de déflexion	62
6.2.	Essais de déflexion à différentes températures	63
6.3.	Essais de déflexion pour différentes épaisseurs de lame	65
6.4.	Suivi de l'endommagement par émission acoustique	66
6.4.1.	Etude préliminaire	66
6.4.2.	Résultats	68
6.5.	Observations post-essai des lames de déflexion.....	69
6.5.1.	Observations du revêtement platine	70
6.5.2.	Observations de la couche d'oxyde	71
7.	Conclusion.....	77

Chapitre 3 : Modélisation de l'essai de déflexion d'une lame mince 79

1. Introduction	80
2. Approche pour la modélisation	80
2.1. Théorie	80
2.1.1. Modélisation de la croissance de la couche d'oxyde	80
2.1.2. Géométrie du système	81
2.1.3. Hypothèses de calcul.....	82
2.1.4. Mise en équation du système et définition du modèle	82
2.2. Contribution des différentes déformations	83
2.2.1. Déformations élastiques et viscoplastiques	83
2.2.2. Déformations de croissance	85
2.2.2.1. Déformations de croissance basées sur le Rapport Pilling-Bedworth	85
2.2.2.2. Déformation de croissance anisotrope utilisant le modèle de Parise	85
2.2.2.3. Déformation de croissance isotrope d'après le modèle de Clarke (Clarke, 2003)	86
2.3. Développement du calcul	88
2.3.1. Bilame en flexion	88
2.3.2. Éléments de calcul	89
2.3.2.1. Expression des déformations par différences finies	89
2.3.2.2. Discrétisation spatiale de la zone affectée par les déformations chimiques	89
2.3.2.3. Relation d'Odqvist.....	90
2.3.2.4. Gradient de contraintes dans l'oxyde	90
2.3.3. Développement	91
2.3.3.1. Bilan des déformations dans l'oxyde :	91
2.3.3.2. Bilan des déformations dans le métal :	91
2.3.3.3. Equation d'équilibre des forces et des moments :	92
2.4. Une microstructure fonction de l'état de contraintes	94
2.4.1. Etat de contraintes dans l'oxyde :	94
2.4.2. Etat de contraintes dans le métal :	95
2.5. Bilan	96
3. Résultats et discussion	97
3.1. Etude de convergence du modèle analytique.....	98
3.1.1. Pas de temps.....	98
3.1.2. Nombre d'éléments pour la discrétisation de la géométrie.....	99
3.2. Analyse de sensibilité des paramètres du modèle	100
3.2.1. Effet des différents modèles de déformations de croissance	100
3.2.1.1. Modèle Parise et al. (Parise et al., 1998).....	101
3.2.1.2. Modèle Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923).....	101

3.2.1.3.	Modèle Clarke (Clarke, 2003)	102
3.2.2.	Effet du fluage sur la relaxation de contraintes.....	103
3.2.2.1.	Dans le métal	103
3.2.2.2.	Dans l'oxyde.....	105
3.2.3.	Sensibilité à la température	106
3.3.	Prédictions du modèle	107
3.3.1.	Evolution de la déflexion	107
3.3.2.	Distribution des contraintes dans le film d'oxyde	108
3.3.3.	Distribution des contraintes dans le substrat métallique	109
3.3.4.	Bilan :.....	110
3.3.5.	Rappels de Résistance des Matériaux (RDM)	110
3.3.6.	Confrontation du modèle aux essais expérimentaux	112
3.4.	Analyse numérique de l'essai de DTMO	114
3.4.1.	Épaisseur initiale de la lame	114
3.4.2.	Longueur initiale de la lame	114
3.4.3.	Effet du revêtement platine	115
3.4.4.	Bilan.....	116
3.5.	Extension du modèle pour un système couche d'oxyde triplex.....	116
3.5.1.	Géométrie du système	116
3.5.2.	Résolution.....	117
3.5.3.	Résultats.....	117
3.5.4.	Bilan.....	118
4.	Conclusion.....	119

Chapitre 4 : Etude de l'endommagement de la couche d'oxyde en oxydation symétrique

121

1.	Introduction	122
2.	Analyses en thermogravimétrie.....	122
2.1.	Principe du dispositif utilisé	122
2.2.	Préparation des échantillons.....	123
2.3.	Conditions d'expérience	124
2.4.	Résultats.....	125
2.4.1.	Cinétique d'oxydation	125
2.4.2.	Régime pré-transitoire	126
2.4.3.	Régime post-transitoire.....	127
2.4.4.	Transition cinétique	128
2.5.	Bilan :	130

3.	Observations des couches d'oxyde en Microscopie Electronique à Balayage.....	130
3.1.	Préparation et observations.....	130
3.2.	Analyse des micrographies.....	131
3.3.	Mesures d'épaisseur.....	134
3.4.	Scénario de fissuration de la couche d'oxyde	135
3.4.1.	Retards d'oxydation	135
3.4.2.	Fissuration en phase post-transitoire	136
3.5.	Bilan :	138
4.	Ecaillage de la couche d'oxyde.....	139
4.1.	Observations	139
4.2.	Traitement d'image	140
4.3.	Microscopie interférométrique.....	141
4.3.1.	Principe de fonctionnement.....	141
4.3.2.	Paramètres de l'étude.....	141
4.3.3.	Résultats.....	142
4.4.	Profilomètre 3D	143
4.4.1.	Principe de fonctionnement.....	143
4.4.2.	Paramètres de l'étude.....	143
4.4.3.	Résultats.....	144
4.5.	Lien avec la fissuration intra-couche	144
4.6.	Bilan	146
5.	Suivi par émission acoustique d'une oxydation symétrique	147
5.1.	Instrumentation EA.....	147
5.2.	Oxydation catastrophique.....	147
5.3.	Résultats et discussion.....	150
5.4.	Observations des lames oxydées.....	154
5.4.1.	Paramètres de l'étude.....	154
5.4.2.	Résultats.....	154
5.5.	Bilan	155
6.	Conclusion.....	156

Chapitre 5 : Modélisation des champs de contraintes générées en oxydation symétrique du Zirconium pur 159

1.	Introduction	160
2.	Approche pour la modélisation	160
2.1.	Description du modèle.....	160
2.2.	Méthode de résolution	162
3.	Résultats des simulations	163

4.	Analyse de sensibilité des paramètres du modèle.....	165
5.	Modélisation de l'ondulation de l'interface	167
5.1.	Mesures d'épaisseur	167
5.2.	Construction de l'interface métal/oxyde ondulée.....	170
5.3.	Prédictions des champs de contraintes : cas d'une interface métal/oxyde ondulée	172
6.	Lien entre endommagement et état de contraintes dans la couche d 'oxyde	173
6.1.	Niveaux de contraintes	173
6.2.	Evolution de l'état de contraintes	175
6.3.	Retards d'oxydation	176
7.	Conclusion.....	176
	Conclusions et Perspectives.....	179
	Références bibliographiques	185
	Annexe A : Blancs Emission Acoustique, caractérisation des signaux assimilables au bruit instrumental.....	191
	Annexe B : Détermination de l'évolution d'épaisseur de la couche d'oxyde	193
	Annexe C : Simulation par Eléments Finis d'un bilame en thermo-élasticité	197
	Annexe D : Développement du calcul de la loi de comportement	201
	Annexe E : Reproductibilité des essais d'oxydation avec suivi Emission Acoustique	207
	Liste des tableaux.....	211
	Liste des figures	213

Introduction

De nombreux secteurs industriels (nucléaire, aéronautique, aérospatial, automobile) mettent en jeu des équipements qui nécessitent l'utilisation des matériaux à haute température. Cette tendance est accentuée notamment avec les problématiques actuelles d'amélioration des rendements et de réduction de l'impact environnemental. Les matériaux en question sont soumis à des températures élevées et ainsi exposés à des phénomènes de corrosion haute température. Ces phénomènes affectent les propriétés des matériaux et leur tenue mécanique. La durée de vie des équipements industriels est alors réduite. L'objectif est donc de pouvoir comprendre le comportement mécanique des matériaux et d'estimer leur temps de dégradation (matériau sain jusqu'à sa ruine) en connaissance de leurs conditions d'utilisation (environnement, température). L'évaluation du degré d'endommagement de ces équipements représente un enjeu industriel majeur étant donné l'impact économique de ces détériorations (arrêt de production, réparation, mise en place de nouveaux matériaux).

Pour les matériaux métalliques, des conditions d'oxydation haute température vont induire la croissance d'une couche d'oxyde en surface du substrat par interactions entre l'espèce réactive de l'environnement et le métal. La couche d'oxyde formée assure avec plus ou moins d'efficacité un caractère protecteur vis-à-vis du substrat métallique. Cependant, l'état de contraintes généré au cours de l'oxydation peut être à l'origine d'un endommagement du film d'oxyde. Cet endommagement peut se manifester sous différentes formes (porosités, fissuration, écaillage) et mener à la dégradation de la tenue mécanique du film. Cette dégradation rend de nouveau vulnérable le métal sous-jacent mis à nu et conduit à une destruction progressive de la structure métallique sous l'effet de la corrosion. La communauté scientifique travaillant dans le domaine cherche donc à appréhender au mieux les phénomènes de corrosion haute température pour être en mesure de prédire en amont la dégradation des matériaux métalliques et agir sur le remplacement des pièces avant qu'il ne soit trop tard. Ces phénomènes de corrosion ne se limitent pas aux aspects physico-chimiques (diffusion des espèces) mais englobent également des aspects mécaniques avec l'évolution des champs de contraintes dans le système métal/oxyde.

Ce travail de thèse poursuivait plusieurs objectifs : comprendre les **mécanismes de genèse des contraintes dans les films d'oxyde**, comprendre les **mécanismes d'endommagement** des films d'oxyde en oxydation haute température au cours de l'isotherme et en phase de refroidissement, mettre en place les **techniques expérimentales** qui permettent de **caractériser ces comportements**, développer des **modèles mécaniques numériques** couplés (thermique, chimique, mécanique) pour la prédiction des champs de contraintes développés dans les films d'oxyde lors de l'isotherme, champs de contraintes contribuant à l'endommagement de ces films d'oxyde.

Ce projet de thèse s'inscrit dans la lignée de précédents travaux au laboratoire Roberval de l'Université de Technologie de Compiègne. Des travaux de thèses à composante expérimentale se sont récemment intéressés à l'analyse des contraintes mécaniques développées dans les films d'oxyde en oxydation haute température (Kurpaska, 2012). D'autre part, des travaux se sont focalisés

sur le développement de modèles numériques Eléments Finis d'endommagement pour les films d'oxyde (Li, 2011). Tout au long de ce travail de thèse, le couplage entre des investigations expérimentales et les modèles numériques a été renforcé. Les recherches au caractère fondamental menées au cours de ce travail de thèse ont pu être extrapolées à des problématiques industrielles. (modélisation appliquée au cas d'un acier T91 pour les circuits de refroidissement (Demizieux, 2015).

Le **système étudié est celui du zirconium/zircone (Zr/ZrO₂)**. Le zirconium est un métal principalement utilisé dans l'industrie nucléaire, sous forme d'alliages. Son usage dans le domaine nucléaire est lié au fait que le zirconium présente une bonne résistance à l'irradiation et une grande pénétrabilité des neutrons lents.

L'étude se base initialement sur le Test de Déflexion par Oxydation Monofaciale (DTMO), qui consiste à suivre *in-situ* l'évolution de la courbure d'une lame mince au cours d'un essai d'oxydation haute température. Cet essai fait partie des tests développés pour la validation des modèles descriptifs de l'oxydation haute température des métaux pour la prédiction des champs de contraintes. D'une part, des essais de déflexion sont mis en place ; d'autre part le modèle de comportement élasto-viscoplastique associé est développé. Il permet la détermination de l'évolution des contraintes générées au sein du système métal/oxyde. Les contraintes générées dans l'oxyde peuvent atteindre des intensités en compression élevées responsables d'un endommagement de la couche. L'objectif est donc de caractériser l'endommagement survenant dans le film d'oxyde et de mettre en évidence le phénomène de transition cinétique particulier à la cinétique d'oxydation du zirconium, phénomène lié à l'apparition de l'endommagement de la couche. L'estimation des champs de contraintes par le modèle d'oxydation symétrique permet de nous renseigner sur l'initiation possible d'endommagement dans la couche de zircone.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une **revue bibliographique** et reprend l'ensemble des travaux de la littérature en lien avec les aspects mécaniques (genèse des contraintes, endommagement) de l'oxydation à haute température du zirconium. Les propriétés physico-chimiques ainsi que les phases en présence du système métal/oxyde seront rappelées. La cinétique d'oxydation du zirconium ainsi que les mécanismes associés à la croissance de la couche d'oxyde seront détaillés (morphologie, endommagement). Puis les sources de déformations qui interviennent en oxydation haute température seront explicitées. Nous présenterons ensuite les approches existantes expérimentales (essai de Déflexion par Oxydation Monofaciale (DTMO)) et numériques (modèles prédictifs) pour la détermination des contraintes dans le système métal/oxyde. Enfin, nous mettrons en valeur l'apport de l'émission acoustique pour la détection de l'endommagement induit par ces contraintes en oxydation haute température.

Dans le deuxième chapitre, des **essais expérimentaux de DTMO** sont mis en place. Cette technique expérimentale permet de suivre *in-situ* l'évolution de la courbure d'une lame de métal lors de son oxydation. Elle permet de mettre en évidence le développement d'un champ de contraintes asymétrique dans le système bilame métal/oxyde au fur et à mesure de l'oxydation et la croissance du film d'oxyde sur la surface non protégée. Une campagne d'essais est proposée afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats (courbure de la lame) et de déterminer les facteurs d'influence sur la déflexion (température, épaisseur de lame). Un suivi par Emission Acoustique (EA) de l'essai et des observations en Microscopie des lames *post-mortem* contribuent à la détection et la caractérisation de l'endommagement initié dans le bilame métal/oxyde.

Le troisième chapitre est consacré à l'établissement d'un **modèle mécanique descriptif de l'essai de DTMO dans sa phase isotherme**. Après sommation de la contribution des différentes déformations dans le système métal/oxyde, un modèle semi-analytique élasto-viscoplastique est développé pour la détermination des champs de contraintes générés dans l'oxyde et le substrat métallique. Une comparaison de différents modèles, une étude de convergence ainsi qu'une analyse de sensibilité de différents paramètres seront menées. Enfin, les résultats de la simulation pour la déflexion de la lame sont confrontés aux essais expérimentaux pour l'identification des paramètres du modèle. Le champ de contraintes dans le système bilame métal/oxyde en flexion est par la suite déterminé.

Dans le quatrième chapitre, nous mettrons en évidence **l'endommagement apparaissant dans la couche d'oxyde au cours de l'oxydation par une analyse expérimentale multi-technique**. La génération de déformations liées à la croissance de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation à haute température a pour conséquence un niveau de contraintes au sein de cette couche pouvant excéder la contrainte mécanique à la rupture et provoquant son endommagement. Nous nous intéressons en particulier au phénomène de **transition cinétique** défini comme étant le moment d'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde notamment par un suivi par Emission Acoustique d'un essai d'oxydation symétrique. Une qualification et quantification du réseau de fissuration au sein de la couche aura pour objectif d'appréhender le processus de fissuration à partir de la transition cinétique.

Le cinquième et dernier chapitre consistera à la **prédiction des champs de contraintes développés dans les films d'oxyde dans le cas d'une oxydation symétrique**. Un modèle numérique est proposé ; la définition des lois de comportement associées au système métal/oxyde est réalisée à partir des paramètres identifiés grâce au modèle descriptif de l'essai de déflexion. Les ordres de grandeur calculés pour les contraintes seront comparés aux valeurs mesurées par méthodes expérimentales et l'évolution de ces contraintes est mise en relation avec l'apparition de l'endommagement dans la couche d'oxyde.

Enfin, une conclusion générale ainsi qu'une suggestion de perspectives possibles termineront ce mémoire de thèse.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

Sommaire

1.	Présentation générale : le zirconium	14
2.	Propriétés mécaniques et physicochimiques du système Zr/ZrO ₂	15
3.	Oxydation à haute température du Zirconium	17
3.1.	Régime pré-transitoire.....	18
3.2.	Transition cinétique	22
3.3.	Régime post-transitoire	23
4.	Sources de déformations associées à l'oxydation haute température	24
4.1.	Méthodes de détermination des déformations et contraintes	24
4.2.	Déformations élastiques	26
4.3.	Déformations viscoplastiques	27
4.4.	Déformations de croissance	28
4.5.	Déformations chimiques	31
4.6.	Déformations d'épitaxie	32
4.7.	Déformations thermiques	33
4.8.	Bilan	33
5.	Modélisation de l'oxydation à haute température	34
5.1.	DTMO : un essai de validation des modèles mécaniques	34
5.2.	Modèles de la littérature	35
6.	Endommagement des couches d'oxyde	39
6.1.	Mécanique de la rupture et de l'endommagement	39
6.2.	Détection de l'endommagement : Suivi par Emission Acoustique	43
7.	Conclusion.....	48

1. Présentation générale : le zirconium

Le système considéré dans le cadre de l'étude est le système zirconium/zircone (Zr/ZrO_2). Le zirconium est un métal principalement utilisé dans l'industrie nucléaire, sous forme d'alliages. Son usage dans le domaine nucléaire est lié au fait que le zirconium présente une bonne résistance à l'irradiation et une grande pénétrabilité des neutrons lents. Ainsi, le zirconium va être utilisé principalement pour la fabrication des gaines des crayons combustibles (Figure 1.1). Ceux-ci contiennent les pastilles d'uranium empilées et sont situés dans les réacteurs à eau pressurisée des centrales (Figure 1.2).

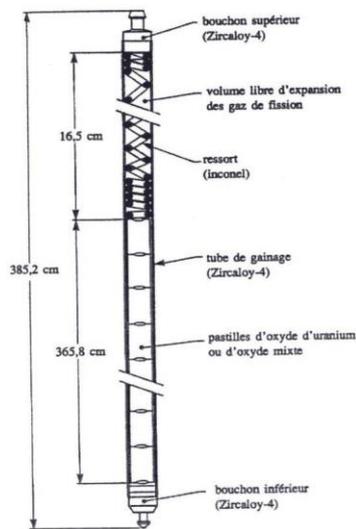


Figure 1.1 : Schéma détaillé d'un crayon combustible

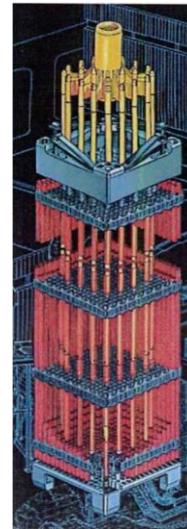


Figure 1.2 : Assemblage de crayons combustibles

Le zirconium possède également une assez bonne résistance à la corrosion et une bonne conservation de ses propriétés à haute température.

En réalité, le zirconium est rarement utilisé pur. Il se présente la plupart du temps sous forme d'un alliage. Les principaux alliages existants sont de type Zircaloy. Les alliages Zircaloy sont composés d'une solution solide zirconium et étain, et des éléments Fe et Cr sous forme de précipités intermétalliques. Ces alliages permettent de conserver une faible section de capture des neutrons thermiques et possèdent par ailleurs une meilleure tenue au fluage que le zirconium. Les variétés les plus utilisées sont le Zircaloy-4 et le Zircaloy-2 dont les compositions en éléments sont indiquées dans le Tableau 1.1 ci-dessous :

Tableau 1.1 : Compositions des alliages Zircaloy en % massique (Tricot, 1990)

Element	Zircaloy-2	Zircaloy-4
Sn	1,20 - 1,70	1,20 - 1,70
Fe	0,07 - 0,20	0,18 - 0,24
Cr	0,05 - 0,15	0,07 - 0,13
Ni	0,03 - 0,18	-
Fe + Cr + Ni	0,18 - 0,38	-
Fe + Cr	-	0,28 - 0,37

2. Propriétés mécaniques et physicochimiques du système Zr/ZrO₂

Le zirconium est un matériau non stable en conditions normales de pression et à haute température : il se forme en surface du métal un film d'oxyde protecteur, la zircone de formule chimique ZrO₂.

Au niveau des propriétés mécaniques du métal et de son oxyde, les valeurs existantes pour les différents paramètres varient selon les auteurs. Ces écarts pourraient être expliqués par des traitements thermiques et des états métallurgiques du système différents. L'anisotropie qui est notamment très forte pour la zircone pourrait également expliquer cette dispersion de résultats suivant les sources.

Parmi les données proposées pour le zirconium, on peut notamment trouver le Tableau 1.2 des propriétés mécaniques.

Tableau 1.2 : Propriétés du zirconium d'après Béranger *et al.* (Béranger *et al.*, 1990)

Propriétés (à 20°C)	Zr
Module d'Young	98000 MPa
Module de cisaillement	36500 MPa
Coefficient de Poisson	0,35
Coefficient de dilatation thermique	$5,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Conductivité thermique	$21,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
Diffusivité thermique	$11,8 \times 10^2 \text{ cm}^2\cdot\text{S}^{-1}$
Masse volumique	$6,50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

À noter que les éléments d'alliages n'ont que peu d'influence sur ces différentes propriétés. On retrouvera donc des valeurs comparables pour les propriétés des Zircalloys.

Au niveau de la microstructure, le zirconium peut présenter trois structures cristallines différentes selon les conditions de pression et de température (cf. diagramme en Figure 1.3) :

- une structure hexagonale compacte α stable jusqu'à 865°C,
- à 865°C : transformation allotropique en phase cubique β ,
- une 3^{ème} structure existante : phase ω hexagonale pour des contraintes en compression supérieures à 2 GPa à température ambiante.

Par ailleurs le point de fusion du zirconium est de 1850°C.

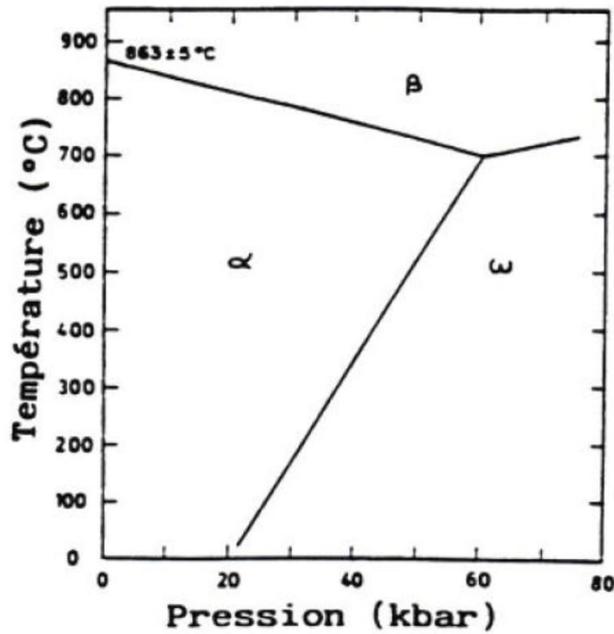


Figure 1.3 : Diagramme pression-température du zirconium (Levin *et al.*, 1974)

De l'autre côté, la zircone ZrO_2 est à même de posséder également 3 types de structures cristallines (sous pression standard) dont la géométrie du cristal de base est représentée en Figure 1.4. On trouve la zircone :

- α monoclinique pour une température inférieure à $1150^\circ C$
- β quadratique entre $1150^\circ C$ et $2370^\circ C$
- γ cubique au-dessus de $2370^\circ C$

En se référant au diagramme de phase présenté en Figure 1.5, il s'avère que les transitions de phase d'une microstructure à l'autre ne sont pas uniquement dépendantes de la température mais sont également liées à la pression.

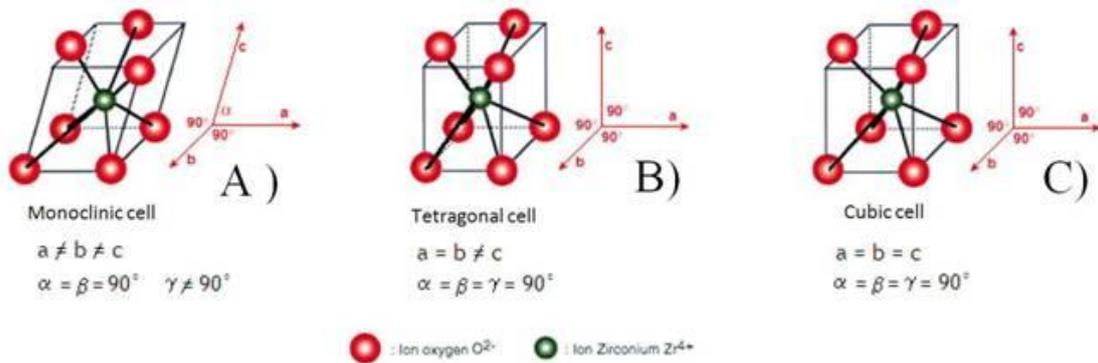


Figure 1.4 : Mailles des 3 microstructures de la zircone

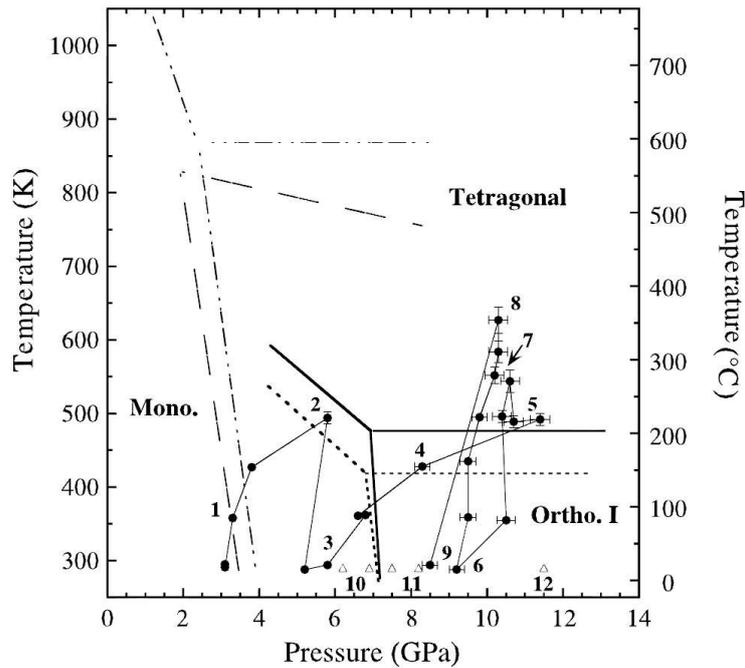


Figure 1.5 : Diagramme pression-température de la zirconite (Bouvier *et al.*, 2002)

3. Oxydation à haute température du Zirconium

L'oxydation à haute température du zirconium et de ses alliages a été largement étudiée pendant les dernières décennies. L'oxydation du zirconium à haute température induit la formation d'un film de zirconite selon la réaction bilan suivante :



Pour l'étude d'un système métal/oxyde, il est primordial de connaître l'évolution de la formation de la couche d'oxyde en fonction du temps. Celle-ci est déterminée la plupart du temps expérimentalement en utilisant une méthode thermogravimétrique. L'objectif de cette méthode est de déterminer la prise de masse au cours du temps d'un échantillon placé à haute température, cette prise de masse étant directement liée à la croissance de la couche d'oxyde. La courbe de prise de masse du zirconium (qui est représentative de sa cinétique d'oxydation) se caractérise par le type de courbe illustrée en Figure 1.6. Sous air, celle-ci se décompose en trois parties distinctes :

- le régime pré-transitoire
- la transition cinétique (= breakaway)
- le régime post-transitoire

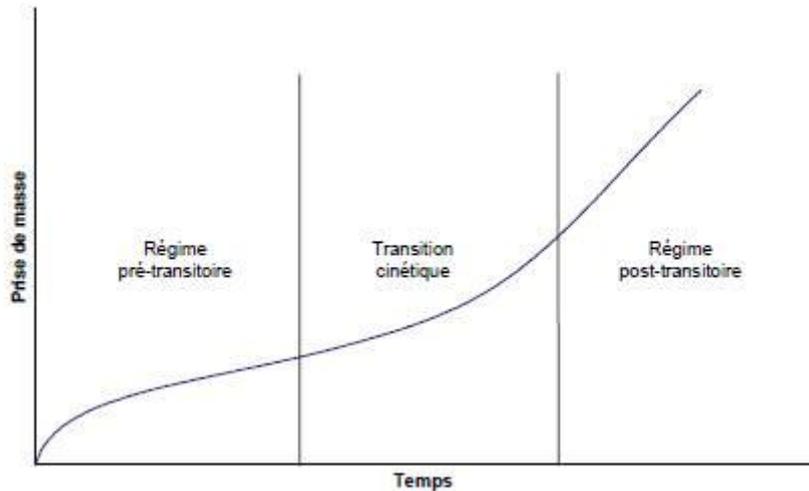


Figure 1.6 : Cinétique d'oxydation du zirconium

3.1. Régime pré-transitoire

3.1.1. Cinétique

Le régime pré-transitoire correspond au régime cinétique permanent rencontré au début de l'oxydation. Celui-ci suit une loi cinétique subparabolique, qui s'écrit sous la forme :

$$\frac{\Delta m}{S} = k \times t^{\frac{1}{n}} \quad 2 < n < 3, \quad (1.2)$$

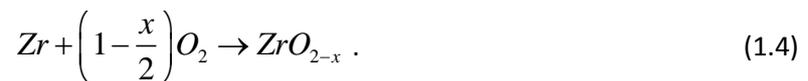
avec $\frac{\Delta m}{S}$ la prise de masse surfacique, k un coefficient, t le temps et n un paramètre matériau.

Elle correspond à la croissance interne d'une couche dense. Cox (Cox, 1976) résume les différentes valeurs de n obtenues dans la littérature. Ces valeurs varient de $n=2$ (régime parabolique) à $n=3$ (régime cubique) et se situent le plus souvent entre 2 et 3, on parle alors de régime subparabolique. L'idée a été émise que l'on aurait une variation du coefficient n (en l'occurrence une diminution) au cours du temps. Plusieurs études ont tenté de déterminer les différents facteurs influençant la valeur du coefficient n et donc le type de régime (conditions d'oxydation, métal, microstructure...). Deux hypothèses sont avancées principalement. Premièrement, la diffusion se faisant aux joints de grains, la croissance des grains avec le temps d'oxydation entraîne naturellement une réduction du nombre de courts-circuits de diffusion et donc une diminution de la vitesse d'oxydation. Deuxièmement, d'après Dollins et Jurisch (Dollins and Jurisch, 1983), le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde est dépendant de l'état des contraintes de la couche d'oxyde. Les fortes contraintes de compression dans la zircone générées au cours de l'oxydation vont donc diminuer la vitesse d'oxydation et inversement les contraintes de traction augmentent la diffusion de l'oxygène. Dollins et Jurisch (Dollins and Jurisch, 1983) proposent cette expression du coefficient de diffusion avec intervention de la contrainte :

$$D_0 = 1,05 \times 10^{-3} \exp(-29300/RT) \exp(-V\sigma_h / KT) \quad \text{avec } \sigma_h = 6,9 \times 10^3 X, \quad (1.3)$$

où D_0 représente le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, avec R la constante des gaz parfaits, T la température, V le volume d'activation, σ_h la contrainte hydrostatique et X la distance par rapport à l'interface oxyde/gaz.

Au fur et à mesure de la réaction, on a donc une augmentation des contraintes en compression et une réduction des chemins de diffusion. Le facteur limitant de l'oxydation est la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde. Il se forme donc un film d'oxyde sous-stœchiométrique. L'équation globale de la réaction d'oxydation mise en jeu s'écrit :



L'oxyde créé est de couleur noire, épais et sans fissure. Il sera une couche interne protectrice et joue le rôle de barrière contre les espèces oxydantes.

3.1.2. Morphologie de la couche d'oxyde

Ondulation de l'interface métal/oxyde

Plusieurs auteurs ont mis en avant l'ondulation de l'interface entre le métal et l'oxyde dès le régime pré-transitoire. Des oscillations de l'interface de période de l'ordre du micromètre sont mesurées. Dans le cas d'une diffusion aux joints de grains (températures inférieures à 400°C), Parise (Parise, 1996) explique cette ondulation par un coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde différent selon la taille des grains et donc un processus de germination des cristallites croissants à des vitesses différentes. Bossis *et al.* (Bossis *et al.*, 2000) justifie cette ondulation par des propriétés de transports différentes dans les cristallites et l'ensemble cristallin notamment par la présence de courts-circuits de diffusion, de précipités, et également par l'hétérogénéité du métal et la différence d'orientation des grains.

Autre possibilité évoquée est que, du fait des fortes contraintes de compression, une ondulation de l'interface pourrait apparaître pour relaxer une partie de ces contraintes (Bossis, 1999). Cette ondulation a alors des conséquences sur les contraintes induites dans le matériau. En effet, il en résulte un accroissement local des contraintes normales à l'interface. Dans le métal, de fortes contraintes de traction sont générées au niveau des retards d'oxydation. A l'inverse, dans l'oxyde, au niveau des retards d'oxydation, on trouve de fortes contraintes de compression (Figure 1.7). Ces contraintes n'auraient que peu d'influence loin de l'interface (Parise, 1996).

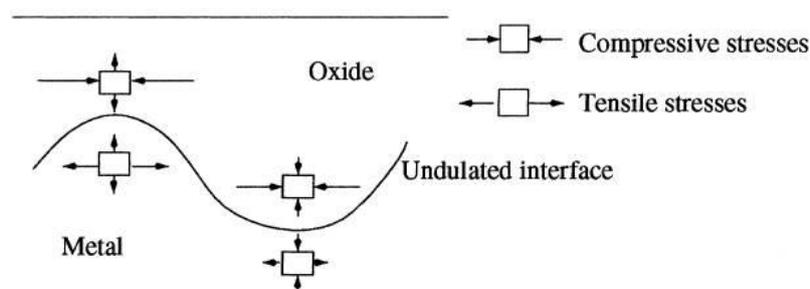


Figure 1.7 : Etat de contraintes lié à l'ondulation de l'interface métal/oxyde (Parise *et al.*, 1998)

Microstructure

De nombreuses études ont permis de décrire la microstructure de la couche d'oxyde formée. Plusieurs types de microstructures sont observés dans l'épaisseur de la couche.

Des observations au Microscope Electronique en Transmission montrent en couche externe une microstructure à grains colonnaires. Anada and Takeda (Anada and Takeda, 1996) mesurent des grains de 20 à 40 nm de largeur et de 100 à 300 nm de hauteur. Dans une zone plus proche de l'interface métal/oxyde, la taille et la forme des grains évoluent. On les retrouve sous forme de grains équiaxes de 10 à 20 nm de diamètre. La phase identifiée pour cette couche externe est de la zircono monoclinique.

Au niveau de l'interface métal/oxyde, la phase de l'oxyde identifiée est la phase quadratique. D'autres méthodes plus appropriées ont été utilisées pour identifier cette microstructure comme la spectroscopie Raman (Kurpaska, 2012). Cette technique de caractérisation des matériaux a l'avantage d'être une technique d'analyse non destructive et non intrusive. Un laser de résolution spatiale de 1 μm sert à l'examen local du matériau. L'expérimentation peut être effectuée *in-situ* en cours d'oxydation. La méthode consiste à diriger un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon et ensuite d'étudier la lumière diffusée, en mesurant l'intensité. Le mécanisme (Figure 1.8) est le suivant : un photon incident est détruit et va libérer de l'énergie qui va être utilisée pour créer un photon diffusé et générer des vibrations dans l'échantillon. Cela induit un changement de fréquence d'une partie de la lumière diffusée. Ainsi, l'enregistrement final est la courbe représentant l'intensité en fonction de la fréquence des modes Raman (Figure 1.9).

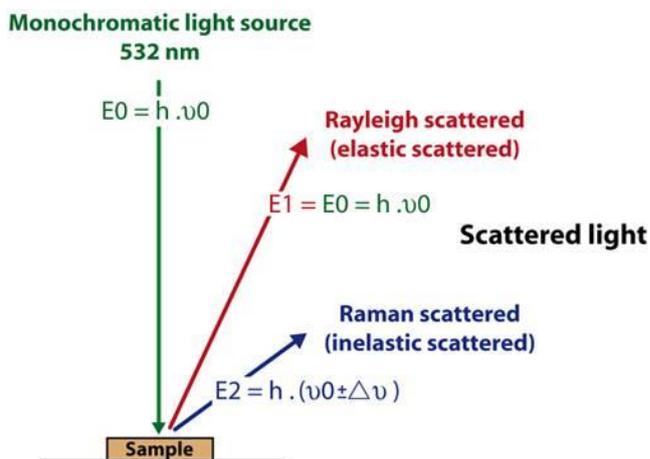


Figure 1.8 : Principe de la spectroscopie Raman

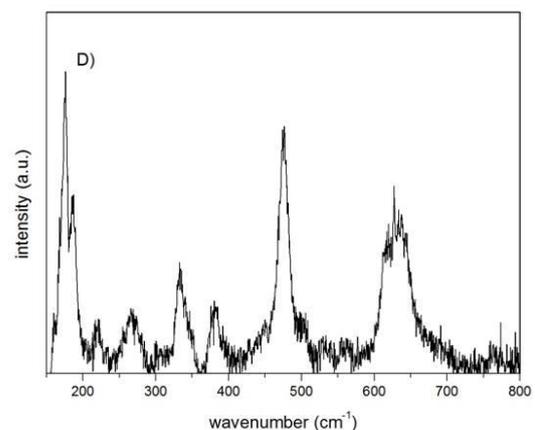


Figure 1.9 : Exemple de spectre Raman (Kurpaska, 2012)

Les informations recueillies par la technique de spectroscopie Raman permettent de caractériser l'état du système étudié, à savoir :

- Fréquence du pic : composition du matériau
- Changement de fréquence des pics Raman : état de déformation et de contrainte
- Polarisation du pic : symétrie et orientation du cristal
- Largeur du pic : désordre structural du cristal
- Intensité du pic : pourcentage des différentes phases dans la structure

Kurpaska (Kurpaska *et al.*, 2013) s'est focalisé sur les pics identifiés comme représentatifs de la phase quadratique. En observant l'intensité des pics en fonction du temps d'oxydation, il a pu mettre en évidence que la zone proche de l'interface métal/oxyde comporte une grande quantité de zircon quadratique. En s'éloignant de l'interface et donc à mesure que le temps d'oxydation augmente et que la couche totale d'oxyde s'épaissit, l'intensité des pics diminue traduisant la diminution de la proportion de la phase quadratique de la zircon dans la couche externe.

Godlewski (Godlewski, 1990) et Bouvier (Bouvier, 2000) déterminent une formule pour le calcul du pourcentage de la phase quadratique de zircon dans l'oxyde :

$$\text{Godlewski} \quad \% \text{ZrO}_{2(t)} = \frac{I(282)_{(t)}}{I(282)_{(t)} + I(179)_{(m)} + I(190)_{(m)}}, \quad (1.5)$$

$$\text{Bouvier} \quad \% \text{ZrO}_{2(t)} = \frac{I(282)_{(t)}}{I(282)_{(t)} + 1,8 \times I(179)_{(m)}}, \quad (1.6)$$

où $I(\lambda)_{(i)}$ représente l'intensité du pic de longueur d'onde $\lambda \text{ cm}^{-1}$, avec i désignant soit la phase quadratique pour $i=t$ ou la phase monoclinique pour $i=m$.

A partir de ces expressions, la Figure 1.10 transcrit l'évolution de la teneur en phase quadratique dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Comme décrit précédemment, nous pouvons distinguer une sous-couche d'environ $0,2 \mu\text{m}$ proche de l'interface riche en zircon quadratique. Puis, on trouve une sous-couche de $2 \mu\text{m}$ avec un mélange de zircon monoclinique et une concentration décroissante en phase quadratique. A plus de $2 \mu\text{m}$ de l'interface métal/oxyde, la couche d'oxyde est exclusivement composée de zircon monoclinique.

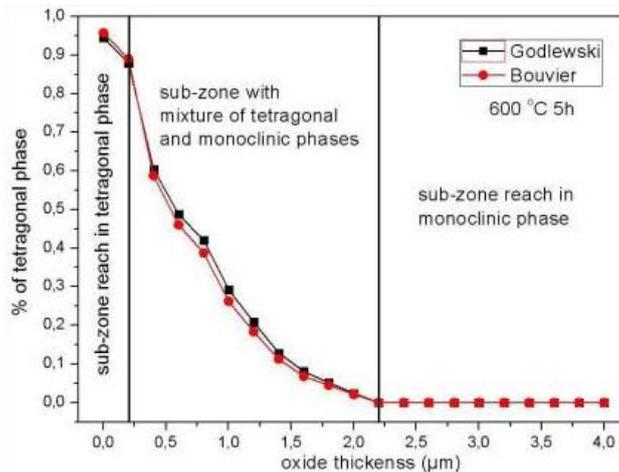


Figure 1.10 : Pourcentage de phase quadratique dans l'épaisseur d'oxyde (Kurpaska, 2012)

En étudiant le diagramme de phase de la zircon (Figure 1.5), on remarque que la phase quadratique de la zircon ne peut être stable que pour des pressions élevées. Les contraintes de compression fortes existantes au niveau de l'interface métal/oxyde favorisent la stabilisation de la phase quadratique dans la première sous-couche proche de l'interface. D'autres éléments peuvent avoir un effet positif vis-à-vis du maintien de la zircon quadratique :

- la taille des grains : la zircone quadratique a naturellement une structure plus compacte et donc une énergie de surface plus faible. Plus la taille des grains est faible, plus la zircone quadratique pourra être stabilisée.
- les dopants : la présence d'impuretés, de précipités intermétalliques et de dopants tels les cations métalliques Fe^{3+} et Cr^{3+} agissent comme barrière contre la propagation des fissures.

3.2. Transition cinétique

Suite à ce régime pré-transitoire, le processus d'oxydation connaît une transition cinétique. La transition cinétique (en anglais "breakaway") marque le début d'une accélération de la cinétique d'oxydation. Cette transition a été mise en évidence par Bradhurst et Heuer (Bradhurst and Heuer, 1970). L'interprétation de cette transition cinétique est encore discutée au sein de la communauté scientifique ou plusieurs scénarii sont proposés :

- une dégradation du film d'oxyde faisant perdre le caractère protecteur de la couche d'oxyde
- une rupture mécanique de la couche d'oxyde à l'interface
- une transformation de la phase quadratique en monoclinique entraînant de la porosité

Ces différentes possibilités seraient alors responsables d'une accélération de l'oxydation d'où la transition cinétique. Gosmain (Gosmain, 2001) résume dans un schéma (Figure 1.11) l'ensemble des mécanismes possibles responsables de l'apparition de la transition cinétique.

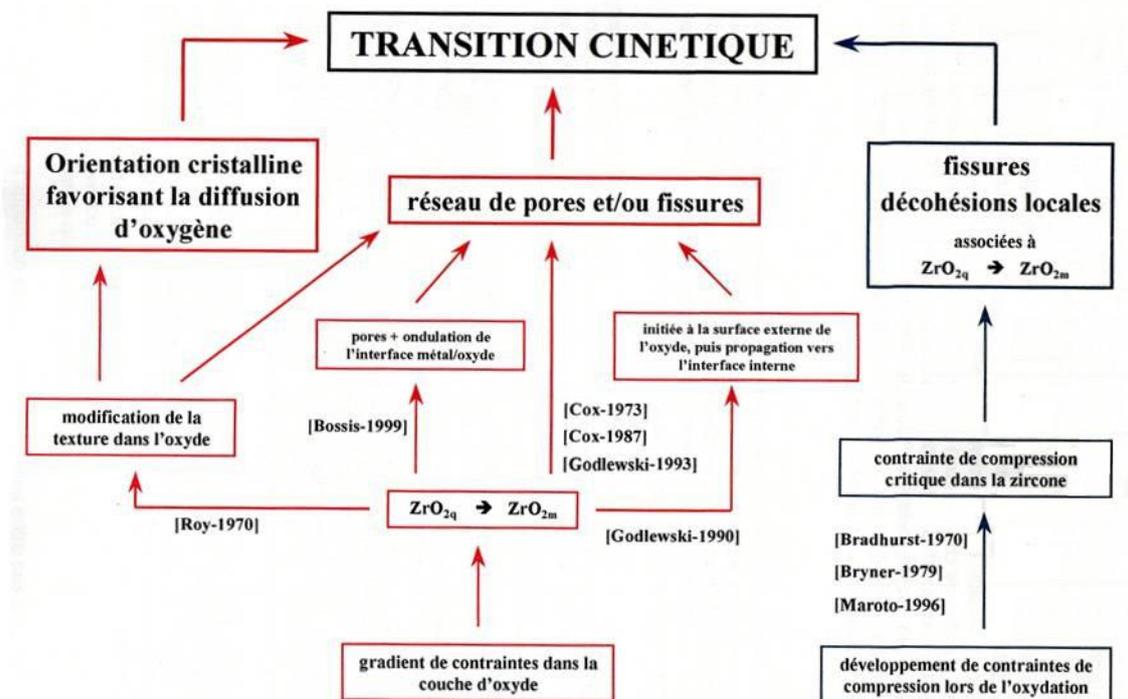


Figure 1.11 : Mécanismes liés à l'apparition de la transition cinétique (Gosmain, 2001)

Plusieurs auteurs (Bossis *et al.*, 2000), (Tupin, 2002), (Busser, 2009) s'accordent à dire que la transition cinétique correspond au moment d'apparition des premières fissures dans la couche de zircone. Cette fissuration provient d'un besoin de la couche de zircone de relaxer les contraintes de compression devenues trop importantes (supérieures à la contrainte critique de résistance en compression). L'apparition de ces fissures parallèles à l'interface métal/oxyde est assimilée à des phénomènes d'instabilité type micro-flambement qui se produisent localement.

En plus des fissurations observées au Microscope Electronique à Balayage, Bossis (Bossis, 1999) évoque également dans sa thèse, la présence d'une porosité fine dans la couche d'oxyde. Celle-ci est observée en Microscopie Electronique à Transmission. Cette porosité se présente sous deux formes : (i) des pores filiformes d'un diamètre inférieur à 10 nm et d'une longueur de plusieurs dizaines de nanomètres, appelés « wormholes » qui se trouvent entre 300 nm et 1 μm parallèle à l'interface, et qui sont interconnectés ; (ii) des pores circulaires d'un diamètre de 2 à 5 nm. L'apparition de cette porosité fine marque également le stade de la transition cinétique comme la fissuration. Ces deux phénomènes conduisent à un accès plus rapide de l'oxydant au métal, notamment au niveau des zones de retards du front d'oxydation. Par conséquent, il y a un rattrapage des retards d'oxydation qui se traduisent par un aplanissement de l'interface métal/oxyde. Un faible nombre d'études de la littérature s'intéressent à détecter et identifier le phénomène de transition cinétique. On recense peu d'analyse fine pour l'obtention d'informations quantitatives sur la fissuration dans la couche d'oxyde.

D'autres auteurs attribuent la transition cinétique à la déstabilisation de la zircone quadratique ($\beta\text{-ZrO}_2$) et sa transformation en ZrO_2 monoclinique ($\alpha\text{-ZrO}_2$) à l'interface métal-oxyde (Godlewski) (Godlewski *et al.*, 2000). Les contraintes de compression devenues insuffisantes, la zircone quadratique se transformerait, ce qui induirait la formation de porosités. Cette hypothèse avancée est discutable ((Barberis, 1995), (Petigny *et al.*, 2000)) car aucune diminution de la fraction de phase quadratique n'est observée au cours de la transition cinétique.

3.3. Régime post-transitoire

L'évolution de la vitesse d'oxydation devient alors constante, l'évolution de la prise de masse surfacique devient linéaire ce qui correspond au régime post-transitoire. La vitesse d'oxydation est rapide du fait d'un accès facilité des espèces diffusantes à l'interface métal/oxyde. Cela est rendu possible grâce à la fissuration de la couche de zircone au cours de la transition cinétique et l'apparition d'une zircone beaucoup plus poreuse. Bossis (Bossis, 1999) avance deux explications possibles quant à l'évolution linéaire de la courbe de prise de masse en régime post-transitoire : soit une répétition cyclique de la phase pré-transitoire de manière déphasée, soit un régime stationnaire de diffusion avec une épaisseur d'oxyde constante. Durant la phase post-transitoire, les fissures se développent dans le matériau et sont réparties périodiquement dans l'épaisseur. La fin du régime post-transitoire conduit à l'écaillage de la couche d'oxyde.

La Figure 1.12 reprend les différents éléments caractéristiques de la structure du système Zr/ZrO_2 après oxydation : une interface métal/oxyde ondulée, une zircone quadratique stabilisée proche de

l'interface métal/oxyde, et la présence de zircone monoclinique poreuse en couche externe et des fissures développées au droit des retards d'oxydation dans la couche d'oxyde.

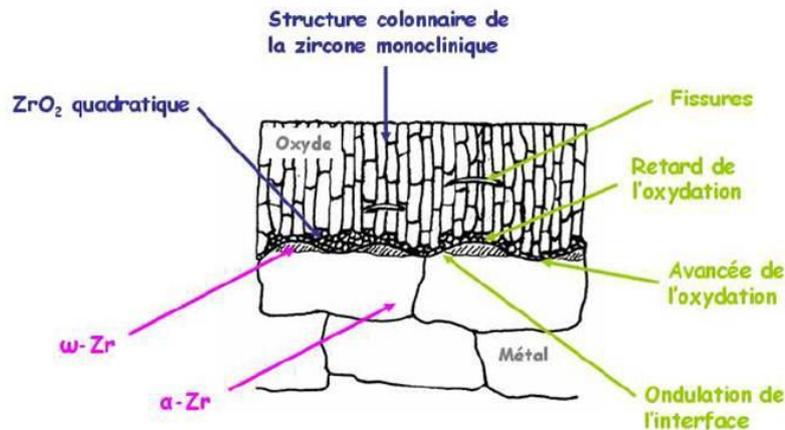


Figure 1.12 : Microstructure du système métal/oxyde (Favergeon, 2001)

4. Sources de déformations associées à l'oxydation haute température

Le processus d'oxydation haute température du zirconium va générer des contraintes au sein du substrat métallique et de la couche d'oxyde formée. Pour quantifier ces contraintes, on s'intéresse ici plus particulièrement aux différents types de déformations induites par la réaction.

- Déformations élastiques
- Déformations viscoplastiques
- Déformations de croissance
- Déformations chimiques
- Déformations d'épitaxie
- Déformations thermiques

4.1. Méthodes de détermination des déformations et contraintes

Pour déterminer les champs de contraintes et de déformations dans les systèmes métal/oxyde, les méthodes expérimentales employées sont notamment la diffraction par rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman déjà précédemment citée.

La détermination du champ de contraintes par la spectroscopie Raman est réalisée via l'analyse du décalage des fréquences des pics (Figure 1.13), synonyme de l'apparition de contraintes dans le matériau. Une augmentation de la fréquence du pic est associée à une contrainte de compression alors qu'une diminution correspond à une contrainte de traction.

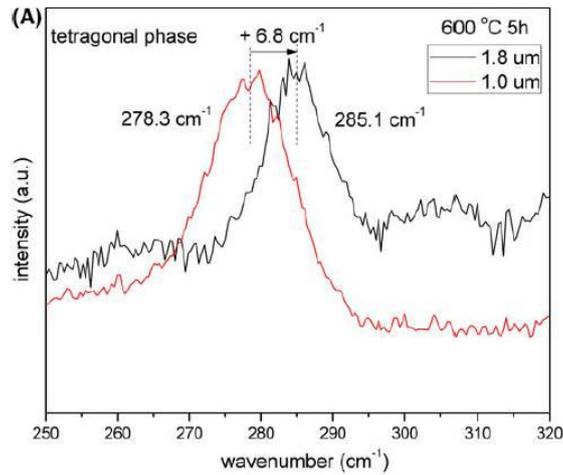


Figure 1.13 : Décalage des pics de Raman par application de contraintes au système (Kurpaska *et al.*, 2013)

DRX : En diffraction des rayons X, un matériau est bombardé par un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue. Un détecteur permet de mesurer l'intensité du rayonnement X diffracté et l'angle d'incidence (Figure 1.14). L'enregistrement final est la courbe représentant l'intensité des rayons X en fonction de l'angle de diffraction.

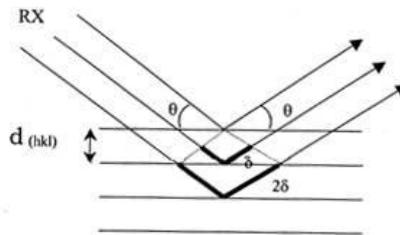


Figure 1.14 : Principe de la Diffraction des Rayons X

La technique de diffraction des rayons X consiste à utiliser les distances interréticulaires d_{hkl} comme jauges de déformation. En effet, le matériau va subir une déformation et cela va provoquer une variation des distances interréticulaires.

Parmi, les contraintes, il est important de distinguer les macrocontraintes d'ordre I et les microcontraintes d'ordre II et III puisque celles-ci auront des conséquences différentes sur les diagrammes de diffraction. Les macrocontraintes représentent l'état de contraintes global du matériau et correspondent à une déformation uniforme des grains. Cela entraîne une variation globale des distances interréticulaires et au niveau du diagramme de diffraction un déplacement de la raie de diffraction associée à une famille de plans (Figure 1.15 et Figure 1.16). En revanche, les microcontraintes proviennent des déformations associées aux désorientations cristallines entre grains et des déformations dues à la présence de défauts ponctuels. Ainsi, les variations des distances interréticulaires sont différentes d'un grain à l'autre, ce qui se traduit sur le diagramme de diffraction par un élargissement du pic.

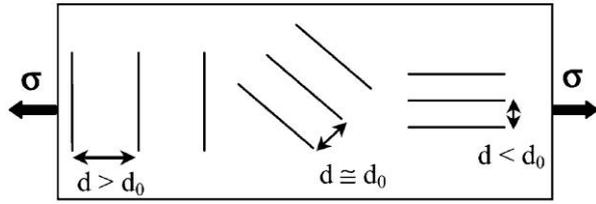


Figure 1.15 : Variation des distances interréticulaires

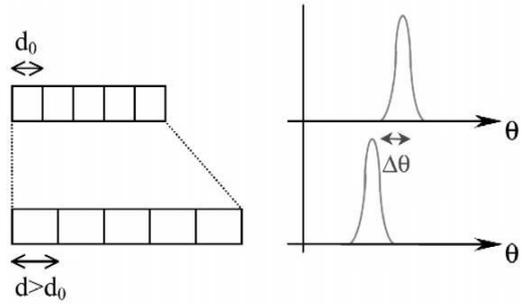


Figure 1.16 : Décalage de raie de diffraction

Pour déterminer la distance interréticulaire des plans cristallins, on utilise la relation de Bragg (1.7) que l'on va différencier pour obtenir l'expression de la déformation des plans réticulaires (1.9).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (1.7)$$

avec :

- d_{hkl} : distance interréticulaire
- n : ordre de réflexion
- θ : demi-angle de déviation
- λ : longueur d'onde des rayons X

$$2 \cdot \Delta d = -d_0 \cdot \cotan \theta_0 \cdot \Delta 2\theta, \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_{hkl} = \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right) = \left(\frac{\Delta d}{d_0} \right)_{(hkl)} = - \left(\frac{1}{2} \right) \cotan \theta_0 \cdot \Delta 2\theta_{hkl}, \quad (1.9)$$

avec Δd équivalent à la variation de la distance interréticulaire suite à l'effet de la contrainte mécanique, ε_{hkl} la déformation des plans réticulaires, l'indice 0 correspond à l'état initial des variables.

4.2. Déformations élastiques

En considérant un comportement élastique isotrope de notre matériau, les déformations élastiques sont exprimées suivant la loi de Hooke :

$$\varepsilon_{ij}^{el} = \frac{1}{E} \left[(1 + \nu) \sigma_{ij} - \nu (\sigma_{kk}) \delta_{ij} \right], \quad (1.10)$$

avec :

- E est le module de Young
- ν le coefficient de Poisson,
- ε_{ij}^{el} la composante ij du tenseur de déformation élastique,
- σ_{ij} la composante ij du tenseur de contraintes
- δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

4.3. Déformations viscoplastiques

Les déformations viscoplastiques décrivent l'écoulement de la matière par fluage. Ces déformations sont irréversibles et entraînent une relaxation des contraintes prolongée après l'application d'un chargement. Pour caractériser la déformation en fluage de systèmes métalliques, des lois de comportement existent. Elles sont représentatives des différents mécanismes de fluage (fluage par mouvement des dislocations, fluage par diffusion) qui sont susceptibles d'intervenir au sein du matériau. Elles s'expriment toutes sous la forme d'une loi puissance de type Norton. Cette loi fait intervenir la contrainte normale et une loi d'Arrhenius fonction de la température.

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = A(T) \times \sigma^N \text{ ou } \dot{\varepsilon}^{vp} = A \times \sigma^N \exp(-Q/RT), \quad (1.11)$$

- N est l'exposant de Norton et dépend du mécanisme de fluage
- A(T) une constante qui dépend de la température,
- Q l'énergie d'activation,
- R la constante des gaz parfaits et
- T la température.

Cette relation n'est valable que pour une contrainte appliquée uniaxiale. Dans un cas tridimensionnel, la loi Odqvist peut être utilisée :

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} = \frac{3}{2} \times \left(\frac{\sigma_{eq}}{\lambda} \right)^N \times \frac{\underline{\underline{\sigma'}}}{\sigma_{eq}}, \quad (1.12)$$

- λ et N sont des constantes caractéristiques du mécanisme viscoplastique
- σ_{eq} est la contrainte équivalente de von Mises
- $\underline{\underline{\sigma'}}$ est le déviateur du tenseur des contraintes

Pour rappel, l'expression de la contrainte équivalente de von Mises σ_{eq} et du déviateur du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma'}}$ sont données par:

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2)} \quad (1.13)$$

$$\text{et } \underline{\underline{\sigma'}} = \underline{\underline{\sigma}} - \frac{1}{3} \text{trace}(\underline{\underline{\sigma}}) \underline{\underline{I}}. \quad (1.14)$$

Fluage par mouvement des dislocations

Des essais de fluage à 500°C sur du Zirconium ont été menés par El Tahhan *et al.* (El Tahhan *et al.*, 2004) pour déterminer l'évolution de la vitesse de déformation en fluage selon la contrainte appliquée. La Figure 1.17 illustre le résultat de l'expérience.

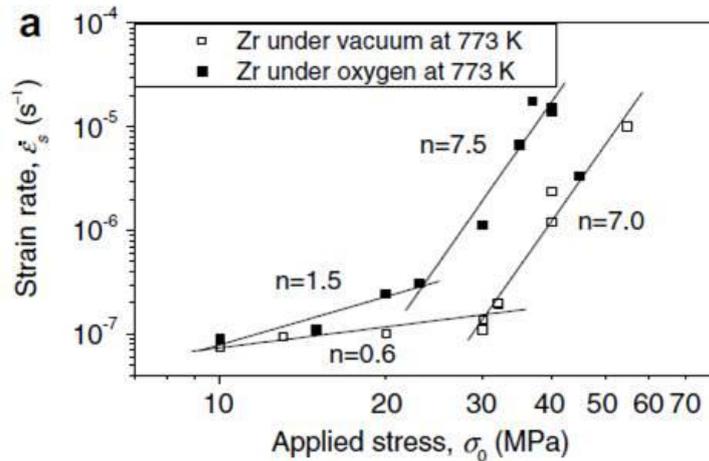


Figure 1.17 : Essais de fluage à 500°C sur Zirconium : évolution de la vitesse de déformation en fluage en fonction de la contrainte appliquée (El Tahhan *et al.*, 2004)

La courbe obtenue se découpe en deux domaines distincts représentés par des droites dont les pentes correspondent à l'exposant N de la loi de Norton. Cet exposant va être directement lié au mécanisme de fluage mis en jeu. Pour de faibles intensités de contraintes, la pente de la droite est faible (le coefficient directeur est de $1 \pm 0,5$). On assimile cette partie de la courbe à un phénomène de glissement des dislocations dans le matériau. En revanche, pour le deuxième domaine de la courbe, soit la deuxième droite, la pente de la droite est plus importante (l'exposant N varie entre 7 et 9). Le mécanisme de fluage associé à ce domaine est une montée des dislocations. Ce mécanisme de fluage intervient pour de fortes contraintes appliquées au système.

Fluage par diffusion

Pour des températures d'utilisation plus élevées, le fluage est alors contrôlé par la diffusion des lacunes dans l'oxyde. Dans le cas de diffusion intra-granulaire, on parle de fluage Nabarro-Herring. Cette expression se présente sous la forme d'une loi puissance (comme la loi Norton), la différence vient de l'expression de la constante viscoplastique en fonction de paramètres matériau.

$$\dot{\epsilon}^{vp} = K \frac{\sigma D}{d^2} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.15)$$

avec D , le coefficient de diffusion des lacunes, d la taille de grains, K une constante, σ la contrainte normale appliquée, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

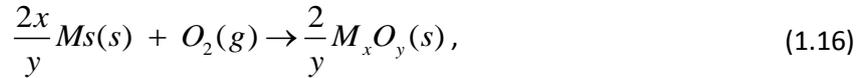
4.4. Déformations de croissance

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'explication et la quantification des déformations de croissance au sein de la couche d'oxyde formée en oxydation haute température.

Modèle Pilling-Bedworth

Le modèle de Pilling Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923) est le premier modèle développée pour décrire les déformations de croissance. Ces déformations de croissance reposent sur une différence

du volume occupé par l'oxyde nouvellement formé par rapport à celui occupé initialement par le métal. La valeur du rapport de Pilling Bedworth (RPB) permet de quantifier ces déformations de croissance. Celui-ci est calculé comme étant le rapport du volume d'oxyde formé sur le volume de métal. Ainsi, en considérant la réaction stœchiométrique suivante,



l'expression du rapport Pilling-Bedworth est définie telle que :

$$R_{PB} = \frac{\bar{V}_{M_xO_y}}{x \cdot \bar{V}_M}, \quad (1.17)$$

où \bar{V}_M et $\bar{V}_{M_xO_y}$ représentent respectivement le volume molaire du métal et de l'oxyde.

La déformation de croissance ε_G est alors calculée de la manière suivante :

$$\varepsilon_G = R_{PB}^{\frac{1}{3}} - 1 \quad \text{avec } \varepsilon_G = \varepsilon_{G,xx} = \varepsilon_{G,yy} = \varepsilon_{G,zz}, \quad (1.18)$$

Si $R_{PB} > 1$ alors des contraintes de compression s'exercent sur l'oxyde et inversement si $R_{PB} < 1$ des contraintes de traction s'appliquent. Pour notre système considéré Zr/ZrO₂, le rapport de Pilling-Bedworth est égal à 1.56, la couche de zircone se retrouve donc en compression.

Cependant, l'utilisation de ce modèle se révèle n'être valable que pour certaines hypothèses assez restrictives. Premièrement, la déformation du matériau est considérée isotrope, ce qui ne s'avère pas réellement le cas dans le processus de formation d'oxyde : Il y a une direction libre de contraintes favorable à la croissance et deux directions qui seront à l'origine des contraintes (Figure 1.18). Deuxièmement, le mécanisme de diffusion doit être anionique. Cela pose bien évidemment problème pour le cas des systèmes à mécanisme de diffusion cationique. Dans notre cas, l'hypothèse est vérifiée puisque que le zirconium obéit au type de mécanisme correspondant.

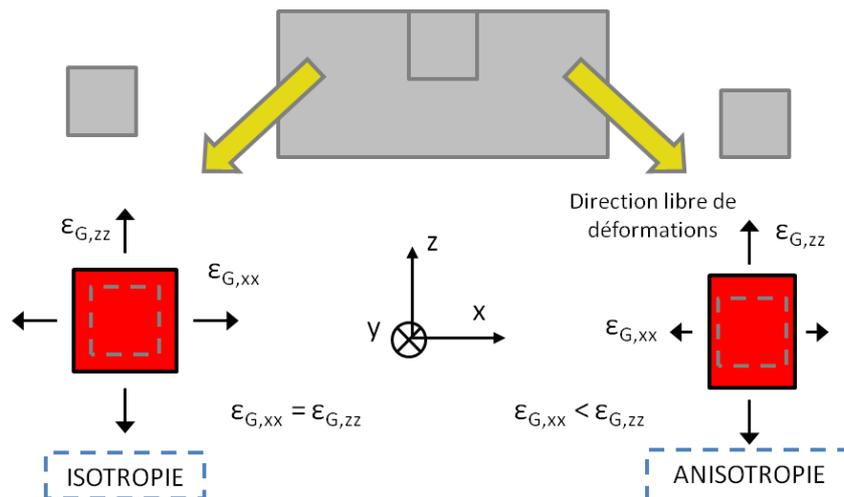


Figure 1.18 : Schéma explicatif de la différenciation du cas isotrope/anisotrope de la déformation de croissance

Les valeurs obtenues expérimentalement comparées à celle calculées illustrent la limite de ce rapport Pilling-Bedworth. Pour de précédents essais numériques (Huntz *et al.*, 2002), les valeurs de contraintes obtenues dans le film d'oxyde atteignent la dizaine de GPa, ce qui n'est pas en

adéquation avec la stabilité mécanique de la couche. La quantification de la contrainte générée dans le film d'oxyde par le rapport de Pilling-Bedworth n'apparaît donc pas exacte mais permet uniquement de donner l'information sur le signe des contraintes générées dans le film d'oxyde.

Ainsi, plus récemment des alternatives ont été proposées pour expliquer la génération des déformation de croissance dans la couche d'oxyde et contourner les limites du modèle précédent.

Rhines et Wolf (Rhines and Wolf, 1970) :

Rhines et Wolf (Rhines and Wolf, 1970) considèrent qu'il se produit un changement de volume aux joints de grain qui sont perpendiculaires à la surface libre. Une diffusion anionique aux joints de grain s'opère entraînant la formation de nouveaux grains d'oxydes localement. Ainsi, le nouvel oxyde est formé intérieurement à la couche d'oxyde et cela entraîne une augmentation des dimensions latérales. Cette expansion latérale de l'oxyde est directement responsable des déformations de croissance et de la génération de contraintes mécaniques.

Stott et al. (Stott and Atkinson, 1994) :

L'explication de la déformation de croissance par Stott et Atkinson (Stott and Atkinson, 1994) est tout à fait compatible avec les idées exprimées dans les modèles de Pilling Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923) et Rhines et Wolf (Rhines and Wolf, 1970). Ils considèrent que l'oxydation se déroule via les courts circuits de diffusion aux joints de grain, provoquant un changement de volume de l'oxyde. Les contraintes sont générées à l'intersection entre les joints de grain perpendiculaires à l'interface et seraient donc réparties périodiquement à l'interface métal/oxyde.

Tolpygo et al. (Tolpygo et al., 1998) :

Le modèle de Tolpygo et al. (Tolpygo et al., 1998) donne de l'importance à l'évolution de la taille des grains d'oxyde et de la largeur des joints de grain au cours de l'oxydation. La relation suivante exprime la taille du grain (D) en fonction du temps suivant la loi :

$$D(t) = \left(D_0^m + \beta \cdot t \right)^{\frac{1}{m}}, \quad (1.19)$$

où β est une constante, D_0 est la taille initiale des grains d'oxyde, m est l'exposant de croissance des grains dont la valeur est généralement comprise entre 2 et 4.

La déformation de croissance qui a lieu au niveau des joints de grain, est définie alors comme le rapport du volume d'oxyde croissant le long d'un joint de grain (V_{jdg}) sur le volume des grains d'oxyde (V_{grain}) :

$$\varepsilon_G = \frac{V_{jdg}}{V_{grain}} = \frac{\Delta x(t) D h_{ox}(t)}{h_{ox}(t) D^2}, \quad (1.20)$$

avec Δx la largeur des joints de grains, D le rayon du grain d'oxyde, h_{ox} l'épaisseur d'oxyde.

Clarke (Clarke, 2003) :

A ce jour, le modèle de Clarke (Clarke, 2003) semble le plus abouti parmi tous les modèles proposés. Il se base sur la microstructure ainsi que sur des informations macroscopiques et fait intervenir dans

l'expression de la déformation de croissance l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde h_{ox} au cours de l'oxydation.

$$\frac{d\varepsilon_{G,xx}}{dt} = \frac{Ar\theta}{ab(2\Delta x)} \frac{dh_{ox}}{dt}, \quad (1.21)$$

- $\varepsilon_{G,xx}$: déformation de croissance latérale
- A : section transverse des cations insérés
- r : rapport flux cationique/anionique
- θ : angle joint de grain/normale à l'interface
- a : distance moyenne entre dislocations
- b : norme vecteur Burgers
- $2\Delta x$: épaisseur joints de grain

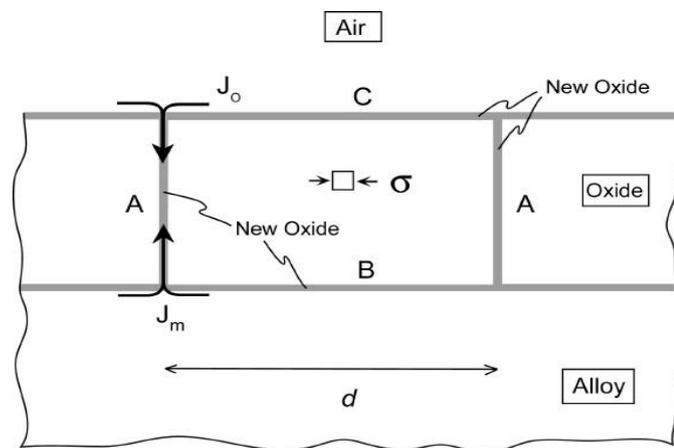


Figure 1.19 : Modèle de déformation de croissance de Clarke : croissance de l'oxyde au niveau des joints de grain

Panicaud *et al.* (Panicaud *et al.*, 2006) résumant cette formule en intégrant une variable notée D_{ox} dépendant des paramètres microstructuraux précédemment cités :

$$\frac{d\varepsilon_{G,xx}}{dt} = D_{ox} \frac{dh_{ox}}{dt}. \quad (1.22)$$

Clarke considère que la génération des contraintes de croissance provient également de l'oxyde qui se développe au niveau des joints de grain. Il explique que cela serait dû au fait que des espèces anioniques ou cationiques resteraient piégées au niveau des dislocations au joints de grain et formeraient donc un germe d'oxyde. Compte tenu de la croissance de l'oxyde à cet endroit, on assiste à une montée des dislocations qui va ainsi générer la déformation de croissance. L'hypothèse faite pour que ce modèle soit valide est que l'on suppose qu'il existe des flux de diffusion internes et externes aux grains.

4.5. Déformations chimiques

Les déformations chimiques correspondent aux déformations engendrées par la diffusion des espèces chimiques. Généralement, elles sont plutôt faibles et donc de second ordre par rapport aux

autres types de déformations, mais comme c'est le cas pour le titane et l'hafnium, elles sont relativement élevées pour le zirconium.

Le zirconium obéit à un mécanisme de diffusion de type anionique, c'est-à-dire que l'espèce diffusée est l'oxygène. Ainsi, la diffusion se fait par transport de l'oxygène de l'environnement gazeux vers l'interface. Ce mécanisme est contraire à une diffusion cationique, où dans ce cas-là, l'espèce diffusée est le métal. Ces deux types de mécanisme de diffusion sont explicités sur la Figure 1.20 :

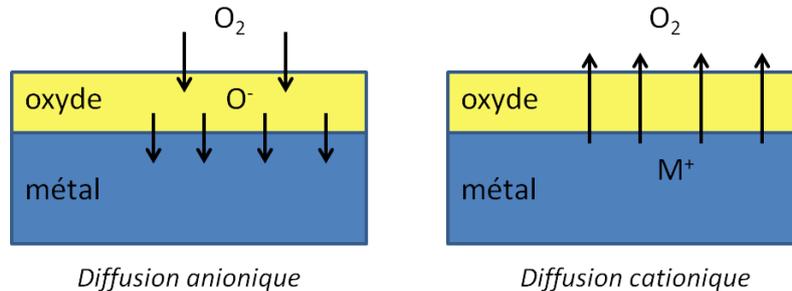


Figure 1.20 : Mécanisme de diffusion anionique et cationique

Les déformations chimiques sont particulièrement élevées pour le zirconium, car, du fait du caractère anionique, une partie de l'oxygène consommé part en solution dans le substrat métallique. Jusqu'à 29% d'oxygène va pouvoir être dissout dans la phase α du zirconium.

Cette dissolution se déroule aux joints de grain pour les faibles températures ($< 500^\circ\text{C}$) et en volume pour les fortes températures ($> 700^\circ\text{C}$). Entre ces deux valeurs, la diffusion est mixte.

Cette dissolution de l'oxygène dans la phase α du zirconium ($\alpha\text{-Zr}$) entraîne une dilatation de la maille hexagonale et génère les déformations chimiques dans la partie du substrat métallique affectée par cette dissolution d'oxygène ($< 1 \mu\text{m}$ de l'interface métal/oxyde). Ces dernières sont calculées en utilisant :

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij,m}^{ch}}{\partial c_v} = \frac{\eta_{ij,m}}{\rho_0}, \quad (1.23)$$

où $\eta_{ij,m}$ sont les coefficient d'expansion chimique, $\varepsilon_{ij,m}^{ch}$ sont les déformations chimiques dans le métal et c_v est la concentration en oxygène dans le métal proche de l'interface oxyde/métal.

4.6. Déformations d'épitaxie

L'oxyde se formant à partir du réseau cristallin du métal ne possède pas forcément les mêmes paramètres de maille ou/et la même structure cristalline. Les déformations d'épitaxie proviennent donc de l'incompatibilité du réseau cristallin entre le métal et l'oxyde. Il apparaît justifié d'admettre l'hypothèse que ces déformations d'épitaxie sont uniquement supportées par l'oxyde. Le substrat métallique n'est pas affecté par ce type de déformations.

Ainsi il est nécessaire dans la couche d'oxyde de créer des déformations pour un réarrangement du réseau cristallin. Selon l'orientation de la surface du métal, la couche d'oxyde va croître selon une orientation cristallographique particulière. Ce phénomène n'est présent que pour la partie de la couche d'oxyde située au plus près de l'interface. Ces déformations d'épitaixie n'ont plus d'influence au niveau de la couche externe.

Ces relations d'épitaixie entre le métal et l'oxyde ont notamment été mises en évidence par l'intermédiaire de goniométries de texture pour permettre l'identification des plans cristallographiques (Favergeon (Favergeon, 2001)). Plusieurs travaux ont eu pour but d'évaluer ces valeurs de déformations d'épitaixie à l'interface métal/oxyde. La méthode de Bollmann (Bollmann, 1972) utilise le formalisme du "réseau-O", tend à déterminer la distribution des dislocations interfaciales et des vecteurs de Burgers admissibles. Ne s'appliquant qu'aux réseaux cationiques, Bonnet (Bonnet, 1974) propose une généralisation de la méthode de Bollmann pour étudier des systèmes pouvant présenter des structures cristallines assez différentes. Pieraggi *et al.* (Pieraggi *et al.*, 1994) et plus récemment Kurpaska *et al.* (Kurpaska *et al.*, 2011) utilisent cette généralisation pour déterminer respectivement les déformations d'épitaixie du système Ni/NiO et Zr/ZrO₂.

4.7. Déformations thermiques

Les déformations thermiques sont directement liées à la différence du coefficient de dilatation thermique alpha entre le métal et l'oxyde. Cette dilatation différentielle va donc être source de contraintes mécaniques dans le matériau. Ces contraintes naissent évidemment à partir du moment où on a un différentiel thermique.

Pour un refroidissement d'une température allant de 600°C jusqu'à la température ambiante, Kurpaska *et al.* (Kurpaska *et al.*, 2013) et Huntz (Huntz, 1988) ont été en mesure d'estimer la contrainte normale moyenne générée dans la couche d'oxyde :

$$\Delta\sigma_{th} = \frac{E_{ox}\Delta T(\alpha_m - \alpha_{ox})}{1 + 2\frac{h_{ox}}{h_m} \times \frac{E_{ox}}{E_m}}, \quad (1.24)$$

avec les indices ox et m désignant respectivement l'oxyde et le substrat métallique, E le module d'Young du matériau, α le coefficient de dilatation thermique, h l'épaisseur de la couche considérée et T la température.

4.8. Bilan

Les déformations décrites dans cette section peuvent s'exercer sur un système métal/oxyde au cours de l'oxydation à haute température. Dans le but de déterminer l'état de contraintes générées dans la couche d'oxyde et le substrat métallique, il est primordial de définir la contribution des différentes déformations dans le système. La connaissance des lois de comportement mécanique et des propriétés intrinsèques des matériaux est cependant nécessaire.

5. Modélisation de l'oxydation à haute température

5.1. DTMO : un essai de validation des modèles mécaniques

La DTMO signifie littéralement Deflection Test in Monofacial Oxidation. Le principe de ce test consiste à observer la déflexion d'une lame mince du métal considéré. Celle-ci est fixée à l'une de ses extrémités et l'une de ses faces est protégée de l'oxydation par un film de platine pulvérisé.

Cette expérience se déroulant sous conditions de haute température, la partie non-protégée va s'oxyder. Etant donné les contraintes générées dans la couche d'oxyde, une courbure de l'échantillon se produit (Figure 1.21 et Figure 1.22).

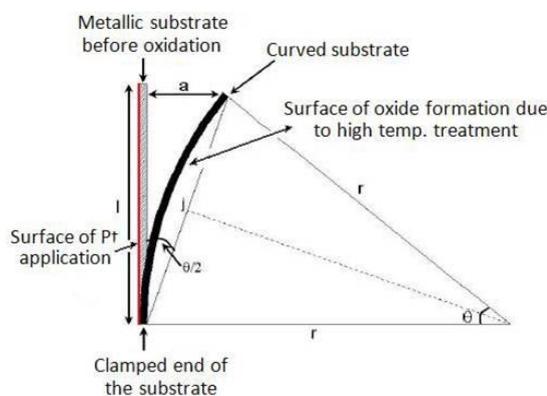


Figure 1.21 : Essai DTMO

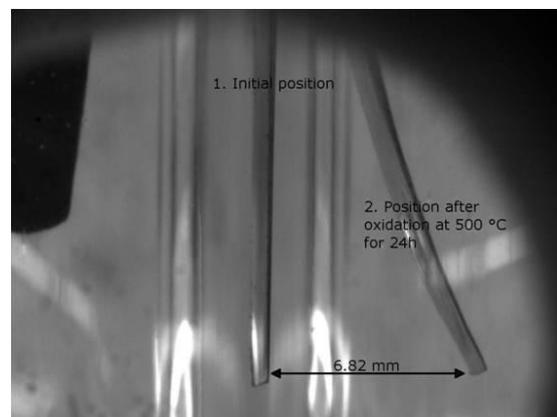


Figure 1.22 : Déflexion de lame mince (Kurpaska, 2012)

A partir de ce protocole expérimental, on peut réaliser un enregistrement des micro-déviations par l'intermédiaire d'un appareillage hypersensible afin de procéder à un suivi de l'évolution de la flèche lors de la croissance de l'oxyde et ainsi déterminer via un modèle mécanique les contraintes créées par l'oxydation isotherme.

Cette méthode d'expérimentation a pour avantage de mesurer le niveau de contraintes en fonction du temps d'oxydation et d'obtenir des mesures continues. Le test de déflexion est une méthode globale contrairement à la spectroscopie Raman qui est une méthode locale.

Le test a été initialement développé par Stoney (Stoney, 1909) en 1909. Mais, l'intérêt de la méthode ne se révèle que dans les années 1950 après qu'Evans (Evans and Winterbottom, 1948) détermine que la croissance du film d'oxyde génère des contraintes après oxydation. Plusieurs auteurs ont eu recours au test de déflexion de lame asymétrique pour estimer les contraintes générées au sein du système métal/oxyde au cours de l'oxydation haute température. Parmi eux, on peut citer les travaux de Pawel *et al.* (Pawel *et al.*, 1963) sur le système Ta/Ta₂O₅ à 500°C sous oxygène, ceux de Howes-Richardson (Howes and Richardson, 1969) sur un alliage Fe₂₈Cr avec formation d'un film Cr₂O₃ après oxydation entre 750°C et 1050°C et ceux d'Antoni *et al.* (Antoni *et al.*, 1991) sur du Zircaloy-4 entre 400 et 500°C. Les travaux de Huntz *et al.* (Zhao and Huntz, 1984), (Huntz *et al.*, 2002), (Huntz *et al.*, 2007), (Huntz *et al.*, 2008a), (Huntz *et al.*, 2008b) représentent une étude conséquente de l'utilisation de l'essai de déflexion par oxydation monofaciale. Des essais sont

réalisés pour des systèmes métal/oxyde variés (différents alliages Fer, Nickel), testés sous différentes atmosphères (air, argon, oxygène) et différents type de revêtement protecteur sont utilisés (SiO₂, Al₂O₃). A la même période, Donchev *et al.* (Donchev *et al.*, 2005) et Schulte and Schütze (Schulte and Schütze, 1999) ont étudié des alliages Fer-Chrome. Przybilla *et Schütze* (Przybilla and Schütze, 2002a), (Przybilla and Schütze, 2002b) quant à eux se sont intéressés à un alliage Titane-Aluminium et au Nickel pur. Plus récemment et posant les prémises de nos travaux, Kurpaska (Kurpaska, 2012) étudie la déflexion d'une lame de Zirconium pur. Demizieux (Demizieux, 2015) a utilisé cette technique de déflexion protégée d'une lame d'acier martensitique T91 pour la détermination des contraintes dans les couches de spinelle, magnétite et hématite formées.

5.2. Modèles de la littérature

Plusieurs auteurs ont modélisé le processus d'oxydation des métaux de façon à prédire les contraintes dans le système métal/oxyde au cours de l'essai de DTMO.

Historiquement, Stoney (Stoney, 1909) est le premier à avoir développé un modèle analytique décrivant l'essai de déflexion. Celui-ci reposait cependant sur des hypothèses très simplificatrices avec la considération d'un comportement élastique et des modules d'Young de l'oxyde et du métal identiques.

Evans (Evans and Winterbottom, 1948), Brenner and Senderoff (Brenner and Senderoff, 1949) et Przybilla (Przybilla, 2000) ont proposé des expressions des contraintes σ_{ox} (MPa) dans l'oxyde. Ici, la contrainte calculée est une contrainte normale moyenne dans l'oxyde, aucun gradient n'est mis en évidence à travers l'épaisseur de la couche d'oxyde. La contrainte normale moyenne dans l'oxyde est exprimée en fonction des modules d'Young E de l'oxyde et du métal, des épaisseurs h respectives des deux couches et de la courbure κ calculée de la lame à partir de la mesure de déflexion ($\kappa = 2D/L^2$).

Tableau 1.3: Expression analytiques des contraintes dans l'oxyde suivant différents auteurs

Auteurs	Expression de la contrainte σ_{ox} (MPa)
Evans (Evans and Winterbottom, 1948)	$\sigma_{ox} = -\frac{E_m h_m (h_m + h_{ox}) \kappa}{6h_{ox}} \quad (1.25)$
Brenner et Senderoff (Brenner and Senderoff, 1949)	$\sigma_{ox} = -\frac{E_m h_m (h_m + h_{ox}) \kappa}{6h_{ox}} - \frac{(E_{ox} - E_m) \kappa}{6h_{ox}} \frac{h_m^3}{(h_m + h_{ox})} \quad (1.26)$
Przybilla (Przybilla, 2000)	$\sigma_{ox} = -\frac{E_m h_m^3 \kappa}{6(1-\nu_m) h_{ox} (h_m + h_{ox})} - \frac{E_{ox} h_{ox}^2 \kappa}{6(1-\nu_{ox}) (h_m + h_{ox})} \quad (1.27)$

Pour la résolution du système, d'autres auteurs [Evans (Evans, 1995), Huntz *et al.* (Huntz *et al.*, 2002), Maharjan *et al.* (Maharjan *et al.*, 2012) s'intéressent à la position de l'axe neutre pour la couche d'oxyde et pour le métal. En considérant que la section reste plane lors de la flexion, à partir de

l'information sur la position de l'axe neutre dans chacune des couches, il est possible de déterminer les contraintes dans l'oxyde et le substrat métallique.

Ainsi, en se référant à la Figure 1.23, pour l'oxyde, si la position de l'axe neutre se situe en dehors de la couche d'oxyde, toute l'épaisseur du film d'oxyde est en compression. En revanche, s'il est à l'intérieur, alors la partie de l'oxyde extérieure à l'axe neutre sera en traction alors que la partie intérieure restera en compression.

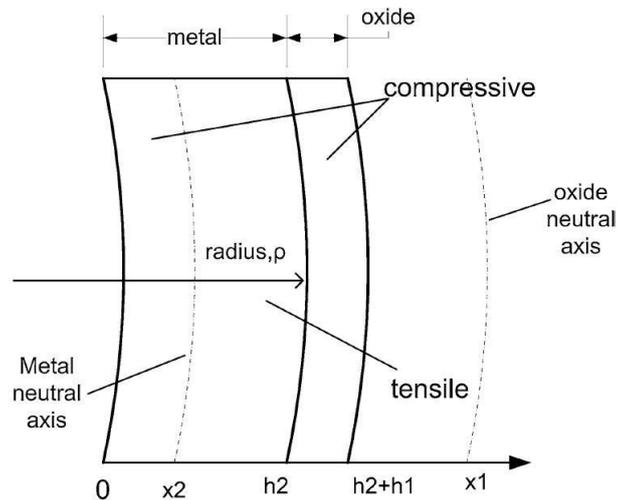


Figure 1.23 : Système métal/oxyde en flexion et positionnement de l'axe neutre de l'oxyde (Maharjan *et al.*, 2012)

A partir des équations d'équilibre des forces et moments, ils calculent le déplacement de l'axe neutre au cours de l'oxydation. Les résultats indiquent que l'axe neutre de l'oxyde se situe à l'extérieur de la couche. Ainsi cela a pour conséquence que la couche d'oxyde est en compression dans son intégralité. En revanche, l'axe neutre du métal se trouve à l'intérieur de la couche et a tendance à se déplacer en direction de l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Dans le substrat métallique, on trouve alors des contraintes compression entre la face non-oxydée et l'axe neutre du métal et des contraintes de traction entre l'axe neutre du métal et l'interface métal/oxyde.

Les différents auteurs ne considèrent pas dans leurs systèmes d'équations les mêmes contributions de déformations dans le système métal/oxyde. Evans (Evans, 1995) se limite à une contribution élastique et de déformations non-linéaires viscoplastiques pour estimer les contraintes au cours de l'essai de DTMO. Le modèle considère la situation où des contraintes compressives se développent dans l'oxyde et des contraintes de traction dans le métal. A cause de la forte dépendance non-linéaire de la vitesse de fluage à la contrainte, Evans [8] a estimé les contraintes pour deux situations spécifiques (métal avec une faible ou forte résistance au fluage).

Huntz *et al.* (Huntz *et al.*, 2002) effectuent la simulation en intégrant la déformation de croissance de l'oxyde calculée à partir du rapport Pilling-Bedworth. Pour le système examiné Ni/NiO, les valeurs de contraintes obtenues sont trop élevées (-30 GPa) par rapport à l'expérimental. Cet ordre de grandeur des contraintes ne garantit pas l'intégrité mécanique du film d'oxyde et montre donc l'inadéquation de l'utilisation du rapport Pilling-Bedworth avec le problème. Dans la suite, ils se basent alors sur une déformation de croissance anisotrope (déformation latérale dans le plan de l'interface métal/oxyde faible par rapport à la déformation dans la direction de croissance du film libre de déformations). Le calcul de l'évolution des contraintes dans l'oxyde au cours du temps révèle de fortes contraintes en

début d'oxydation atteignant -400 MPa puis une diminution progressive associée au phénomène de fluage (Figure 1.24).

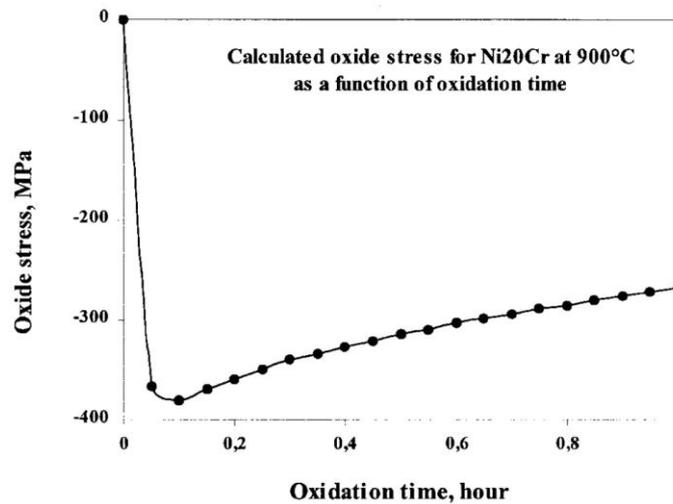


Figure 1.24 : Evolution de la contrainte normale moyenne dans l'oxyde d'après calcul de Huntz *et al.* : système Ni/NiO à 900°C (Huntz *et al.*, 2002)

Maharjan *et al.* (Maharjan *et al.*, 2012) prennent également bien en compte les déformations de croissance induites par la formation de l'oxyde. Cependant, parmi les modèles existants de déformations de croissance de l'oxyde, Marhajan *et al.* (Maharjan *et al.*, 2012) s'appuient sur celui de Clarke (Clarke, 2003) où la vitesse de déformation de croissance augmente linéairement avec la vitesse de croissance de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation isotherme. Ainsi, l'oxyde subit des déformations de croissance et de fluage alors que le métal subit uniquement des déformations de fluage. Une étude de sensibilité est réalisée sur le paramètre de déformation de croissance M_{ox} pour une identification aux courbes de déflexion expérimentales de Huntz *et al.* (Huntz *et al.*, 2002). Marhajan *et al.* (Maharjan *et al.*, 2012) déterminent la distribution des contraintes normales moyennes dans l'épaisseur de la couche d'oxyde et du substrat métallique. Aucun gradient significatif n'est observé dans l'épaisseur du film. Pour le métal, une évolution de la contrainte est bien présente (état de compression et de traction) respectant le calcul de la position de l'axe neutre à l'intérieur du métal.

Sur un système équivalent Ni/NiO, Ruan *et al.* (Ruan *et al.*, 2012) résolvent le problème de déflexion en déterminant la forme de l'expression de la déformation totale en utilisant la théorie de l'analyse de la flexion des plaques :

$$\varepsilon_m^{tot}(z,t) = \varepsilon_0(t) + k(t)z, \quad (1.28)$$

$$\varepsilon_{ox}^{tot}(z,t) = \varepsilon_0(t) + k(t)z, \quad (1.29)$$

où ε_0 est la déformation en surface inférieure du substrat métallique, k représente la courbure du système, et z la position dans l'épaisseur.

Tout comme Maharjan *et al.* (Maharjan *et al.*, 2012), Ruan *et al.* (Ruan *et al.*, 2012) s'appuient sur le modèle de Clarke et considèrent une déformation élastique et du fluage au sein du substrat métallique et de l'oxyde. Ruan *et al.* (Ruan *et al.*, 2012) exploitent l'évolution de la contrainte moyenne calculée dans la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation et la comparent au modèle de Przybilla (Przybilla, 2000) et au modèle d'Evans (Evans, 1995) (Figure 1.25). Przybilla

(Przybilla, 2000) considère le problème avec une solution élastique tandis qu'Evans met en avant une solution associée au fluage. Il ressort de cette comparaison que le comportement élastique du système est très influent en début d'oxydation puis c'est le phénomène de fluage qui devient prédominant quand le temps d'oxydation augmente. Ruan *et al.* (Ruan *et al.*, 2012) complètent leur étude par une analyse de sensibilité des paramètres intervenant dans son modèle dans le cas d'oxydation de courte durée (une heure), tels que l'épaisseur du substrat métallique, le module d'Young, le coefficient M_{ox} caractérisant la microstructure dans l'expression de la croissance de l'oxyde. Ce paramètre phénoménologique M_{ox} peut être déterminé via un ajustement de la courbe du modèle avec les courbes expérimentales de déflexion ou de mesures de contraintes via DRX ou spectroscopie Raman.

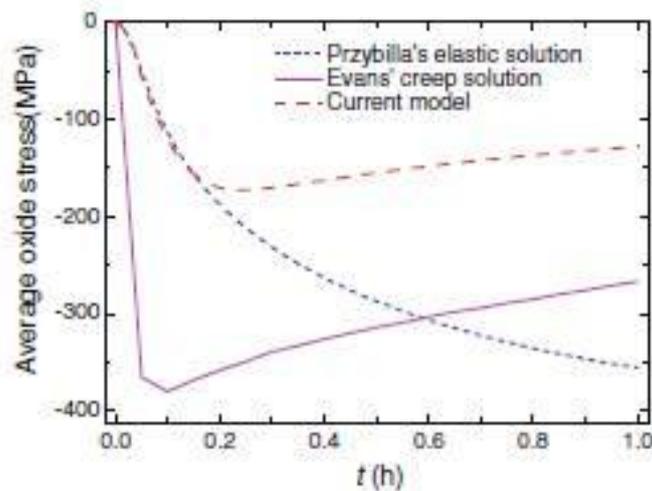


Figure 1.25 : Evolution de la contrainte moyenne dans l'oxyde pour un système Ni/NiO : comparaison des modèles de Ruan *et al.*, Evans et Przybilla *et al.* (Ruan *et al.*, 2012)

Panicaud *et al.* (Panicaud, 2004), (Panicaud *et al.*, 2006), (Panicaud *et al.*, 2008) et Grosseau-Poussard *et al.* (Grosseau-Poussard *et al.*, 2013) traitent le cas d'oxydation de systèmes Fe/Fe₃O₄/Fe₂O₃ en mettant en place pour la modélisation des contraintes dans l'oxyde une méthodologie asymptotique (paramètres déterminés pour des cas de calcul aux limites, temps d'oxydation courts ou longs) puis d'un processus d'optimisation (méthode inverse pour la détermination des paramètres). Un système d'équations différentielles décrivant le comportement mécanique du système métal/oxyde est résolu pour déterminer l'expression des contraintes dans les deux couches. La méthode d'optimisation s'avère la plus précise pour la mise en parallèle des courbes de contraintes dans l'oxyde prédites par le modèle et les courbes obtenues via les points expérimentaux de contraintes mesurées. Le paramètre microstructural M_{ox} , paramètre propre à la déformation de croissance et le paramètre de viscoplasticité de l'oxyde A_{ox} , sont déterminés.

Dans le cas du système Zr/ZrO₂, Antoni *et al.* (Antoni *et al.*, 1991) proposent une modélisation des essais de déflexion à 450°C longues durées à des temps excédant celui de la transition cinétique. La réponse élastique est effective de façon très brève (8 heures) jusqu'à atteindre la limite d'élasticité en compression ($\approx -1,8$ GPa). Les prédictions du modèle sont alors en accord avec les courbes expérimentales. Puis intervient la déformation plastique de l'oxyde jusqu'à la transition cinétique. Le métal sous-jacent reste quant à lui en élasticité la contrainte calculée au bout de 8 heures d'oxydation n'étant que de 12 MPa. L'utilisation d'une loi de plasticité pour l'oxyde de type

$\dot{\varepsilon}_{pl} = A|\sigma|^B \dot{\sigma}$ est considérée pour la transcription du comportement et l'ajustement de la courbe de déflexion au cours de la suite de l'oxydation jusqu'à apparition de l'endommagement.

Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998) discrétisent les couches d'oxyde spatialement d'un échantillon cylindrique de Zircaloy-4. En considérant pour sa modélisation des contributions de type élastique et viscoplastique pour le métal et l'oxyde et en plus des déformations de croissance anisotropes pour l'oxyde, de fortes contraintes de compression dans l'oxyde et de faibles contraintes en traction dans le métal sont calculées. Une modélisation par éléments finis est effectuée pour la mise en évidence de l'impact de l'ondulation de l'interface métal/oxyde sur l'état de contraintes local.

Barberis *et al.* (Barberis *et al.*, 2009) considèrent des déformations additives dans le système métal/oxyde parmi lesquelles des déformations en fluage, des déformations de croissance calculées suivant une expansion volumique anisotrope et des déformations dues à la formation d'hydrures (présence de l'élément hydrogène dans le cas d'humidité de l'air qui interagit avec le métal). Leur modèle prédit une formation d'oxyde sous des contraintes de compression constantes à l'interface métal/oxyde et une fissuration naissante dans la couche d'oxyde quand les contraintes passent localement en traction.

Busser (Busser, 2009) construit un modèle d'oxydation 2D sous le code calcul MECOX 2D faisant intervenir les déformations liées à la fissuration radiale. Un gradient de contraintes se développe dans l'oxyde au cours de l'oxydation, la contrainte moyenne reste compressive et en dessous de 1GPa mais des contraintes de traction peuvent être générées en peau externe de l'oxyde.

Bilan :

Les différents modèles précédemment exposés ont pour but de modéliser l'évolution des contraintes dans divers systèmes métal/oxyde avec des approches de résolution variées. En s'intéressant au système Zr/ZrO₂, une confrontation entre une modélisation de l'essai de déflexion avec les essais expérimentaux correspondants permettrait de déterminer les champs de contraintes dans le système métal/oxyde. L'ensemble des déformations présentes dans le système métal/oxyde doivent bien être considérées, de façon à décrire l'état de contraintes à travers l'épaisseur dans le substrat métallique et le film d'oxyde au cours de l'oxydation.

6. Endommagement des couches d'oxyde

6.1. Mécanique de la rupture et de l'endommagement

Deux approches ont été envisagées dans l'étude de la dégradation des matériaux. Pour la première, il s'agit d'appréhender le problème au niveau global en se basant sur la mécanique de la rupture. La deuxième approche est basée sur la mécanique de l'endommagement, le but est de considérer des approches locales pour déceler l'amorçage et le développement des zones endommagées. Contrairement à la mécanique de la rupture qui se place du point de vue macroscopique, on se place pour la mécanique de l'endommagement à l'échelle du point matériel.

6.1.1. Mécanique de la rupture

La mécanique de la rupture considère une approche globale et des critères globaux sont alors utilisés pour statuer sur la propagation d'une fissure existante. Le milieu est considéré comme quasi-élastique, on trouve uniquement une zone plastique en fond de fissure. Le mode I d'ouverture de fissure (Figure 1.26) étant défini comme le plus critique, la ténacité de ce mode, c'est-à-dire la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte du mode I, correspond à la valeur où la fissure se propage.

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{\pi \cdot a} \times f, \quad (1.30)$$

où K_{IC} représente le facteur d'intensité de contraintes critique du mode I, σ la contrainte appliquée normale au plan de fissure, a est la longueur du défaut initial et f un facteur dépendant de la géométrie.

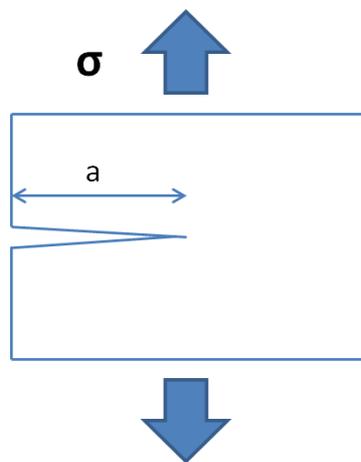


Figure 1.26 : Mode de propagation I d'une fissure : contrainte de traction normale appliquée au plan de fissure

De façon équivalente, du point de vue énergétique, le taux de restitution d'énergie G équivaut à l'énergie dépensée par la structure pour permettre l'accroissement de la surface fissurée. En atteignant une valeur critique, la fissure peut se propager. La formule d'Irwin (Irwin, 1997) relie ce taux de restitution d'énergie au facteur d'intensité de contraintes :

$$G = \frac{1-\nu^2}{E} (K_I^2 + K_{II}^2) + \frac{1+\nu}{E} K_{III}^2, \quad (1.31)$$

où K_i représente le facteur d'intensité de contraintes critique du mode i , E le module d'Young, ν le coefficient de Poisson.

Suite à la fissuration de la couche d'oxyde développée au cours de l'oxydation haute température en phase isotherme, l'endommagement peut alors se traduire par des processus de relaxation de contraintes au niveau de l'interface métal/oxyde avec par exemple le décollement et l'écaillage de la couche d'oxyde. Ce stade ultime se produit durant la phase de refroidissement correspondant à une génération de contraintes de compressions très importantes.

La croissance de l'oxyde induit des contraintes internes, une décohésion de la couche est observée là où se situent les défauts. Par accumulation des contraintes, ces zones de décohésion s'élargissent et la compression provoque un flambement de la couche. L'oxyde est alors trop fin pour relaxer les

contraintes par décohésion et froissement, des fissures sont initiées et entraîne l'écaillage laissant le métal à nu.

Brancherie and Favergeon (Favergeon and Brancherie, 2011) expliquent que ce mécanisme d'écaillage peut survenir de deux manières distinctes : soit par flambement, soit par fissuration (Figure 1.27).

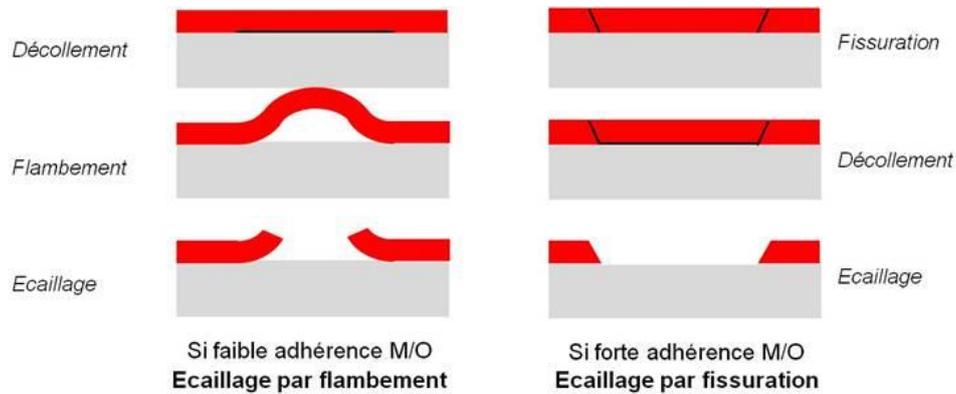


Figure 1.27 : Mécanismes de l'écaillage de la couche d'oxyde par flambement et fissuration (Favergeon and Brancherie, 2011)

Dans le cas du flambement, cela suppose que la porosité ou les concentrations de contraintes peuvent conduire à un décollement local de la couche d'oxyde. Sous l'effet des contraintes de compression, la couche d'oxyde peut subir un flambement qui va mener à sa rupture pour une déformation critique déterminée par la relation ci-dessous (Evans, 1983) :

$$\varepsilon_{c,l} = \frac{1,22}{1 - \nu_{ox}^2} \left(\frac{e_{ox}}{R} \right)^2, \quad (1.32)$$

avec e_{ox} l'épaisseur de l'oxyde, ν_{ox} le coefficient de Poisson de l'oxyde et R le rayon de la zone décollée.

L'adhérence entre le métal et l'oxyde au niveau de l'interface va avoir une influence sur la propagation des fissures. D'après Evans (Evans, 1983), si l'adhérence est très faible et si la ténacité de l'interface métal/oxyde est inférieure à la ténacité de l'oxyde, il y aura notamment propagation de fissures le long de l'interface. Ces fissures vont avoir alors tendance à accélérer le phénomène d'écaillage. Les facteurs fragilisant l'interface sont notamment l'accumulation de lacunes à l'interface, la formation et coalescence de porosités stables, la présence d'impuretés... Une expression de déformation critique ε_c conduisant à l'écaillage est déterminée par Zhang and Shores (Zhang and Shores, 1993) :

$$\varepsilon_c = 3,6 \left(\frac{e_{ox}}{R} \right)^2, \quad (1.33)$$

où e_{ox} est l'épaisseur de la couche d'oxyde et R représente le rayon de la zone affectée par la perte d'adhérence.

Dans le cas de la fissuration, où on a une adhérence à l'interface métal/oxyde forte, les fissures se propagent dans la couche d'oxyde ; un décollement se crée au niveau de l'interface métal/oxyde et

s'en suit donc un détachement de l'écaille. La déformation critique ε_c correspond à la déformation nécessaire pour l'initiation de fissures dans la couche d'oxyde (Favergeon and Brancherie, 2011) :

$$\varepsilon_c = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{e_{ox} E_{ox} (1 - \nu_{ox})}}, \quad (1.34)$$

avec γ_0 l'énergie de formation d'une fissure à l'interface métal/oxyde, e_{ox} l'épaisseur d'oxyde, E_{ox} son module d'Young et ν_{ox} son coefficient de Poisson. Il peut alors être déterminé le différentiel de température critique à partir duquel l'écaillage par fissuration va se produire :

$$\Delta T_c = \frac{\varepsilon_c}{\alpha_m - \alpha_{ox}}, \quad (1.35)$$

où α_m et α_{ox} sont les coefficients de dilatation thermique respectifs du métal et de l'oxyde.

6.1.2. Mécanique de l'endommagement

Li (Li, 2011) fait l'état d'une modélisation numérique de l'endommagement des couches en proche surface du système Zr/ZrO₂, le but de ce modèle est de décrire les scénarii de rupture des couches d'oxyde (fissuration traversante et décollement de la couche). En lieu et place du facteur d'intensité de contrainte et du taux de restitution d'énergie, la mécanique de l'endommagement nécessite une description détaillée des champs de contraintes, des déformations et de l'endommagement dans les zones sollicitées c'est-à-dire les entailles et les pointes de fissure.

A l'état initial, le matériau est en phase élastique, aucune fissure n'est présente, on peut le définir comme sain, puis vont s'initier et se propager des microfissures de plus en plus nombreuses. Après, on assiste à une coalescence des microfissures pour former des macrofissures, ce qui va mener enfin à la ruine de l'éprouvette. Pour ajouter des défauts initiaux dans la couche d'oxyde, une méthode probabiliste est employée avec la mise en place d'une distribution aléatoire des défauts suivant la relation suivante :

$$\sigma_c^{ox} = \sigma_{c_0}^{ox} + \text{écart-type} + \chi, \quad (1.36)$$

- σ_c^{ox} contrainte limite à rupture locale
- $\sigma_{c_0}^{ox}$ contrainte limite à rupture moyenne
- χ variable aléatoire loi Gaussienne centrée réduite

La présence de ces défauts initiaux va avoir une influence sur l'endommagement. Il est possible de quantifier cette densité surfacique de défauts au cours du temps par une variable d'endommagement. Les zones endommagées sont modélisées par des fissures cohésives ou zones de localisation, c'est-à-dire des zones dans lesquelles se concentrent les déformations. Li (Li *et al.*, 2010) s'appuie sur la méthode à discontinuités fortes, ou autrement nommée, la SDA (Strong Discontinuity Approach) ou la E-FEM (Embedded-Finite Element Method). Cette méthode (Brancherie, 2003), (Ibrahimbegovic and Brancherie, 2003), permet de suivre l'évolution du comportement du matériau de son état sain jusqu'à son endommagement total. La méthode permet notamment de cibler la localisation des déformations et des discontinuités de déplacement. C'est une méthode dite limiteuse de localisation qui permet donc d'éviter la dépendance au maillage. L'introduction des discontinuités, correspondant à l'initiation des microfissures, est déterminée par

des critères d'endommagement locaux, telle qu'une contrainte critique à rupture. Puis la discontinuité devient une fissure cohésive traversant l'élément. Au niveau de la modélisation de l'interface métal/oxyde, un modèle d'interface préalablement défini par Alfano and Grisfield (Alfano and Crisfield, 2001) est mis en œuvre. Des éléments d'interface de type éléments cohésifs permettent de traduire la décohésion des couches d'oxyde avec le métal de base.

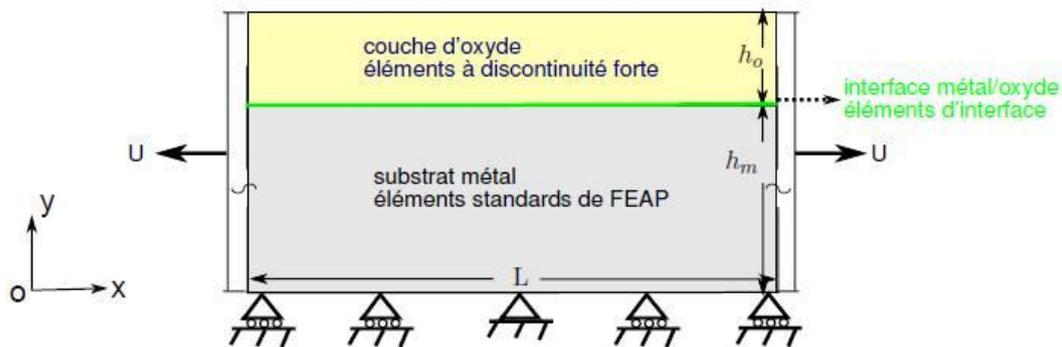


Figure 1.28 : Modélisation numérique par éléments finis du système par Li (Li et al., 2010)

La modélisation proposée par Li (Li, 2011) (Figure 1.28) est donc un premier grand pas quant à la détermination et le suivi de l'endommagement dans les couches en proche surface du système Zr/ZrO₂.

6.2. Détection de l'endommagement : Suivi par Emission Acoustique

6.2.1. Principe du suivi par Emission Acoustique

La norme AFNOR NFA 09350 définit l'Émission Acoustique (EA) comme le phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires résultant des micro déplacements locaux internes au sein d'un matériau soumis à des sollicitations. Le suivi par émission acoustique a l'avantage d'être une technique non-destructive permettant le suivi *in-situ* de l'évolution de l'endommagement d'un matériau sollicité. L'utilisation de cette technique va servir à l'étude des phénomènes physiques et mécanismes impliqués au cours de l'endommagement du matériau. Cette technique peut s'adapter à plusieurs conditions environnementales. Elle présente de plus l'avantage de nécessiter d'appareillages et d'équipements (chaîne d'acquisition, capteurs) relativement peu coûteux.

En oxydation haute température, le suivi par Emission Acoustique permet notamment de mettre en évidence les phénomènes d'endommagement qui apparaissent dans la couche d'oxyde. Ces phénomènes traduisent une fissuration, délaminage, rupture interfaciale... autant de mécanismes représentant des sources potentielles d'émission acoustique. L'onde élastique générée par l'endommagement se propage dans le matériau et en surface. Celle-ci est alors détectée et enregistrée par un capteur piézo-électrique placé à la surface, qui a pour but de transformer les

ondes mécaniques en signaux électriques. Ces signaux passent par un préamplificateur et sont traités par un logiciel installé sur la chaîne d'acquisition. Deux types de signaux d'émission acoustique sont distingués : l'émission continue et l'émission discontinue.

- L'émission continue correspond à l'émission de signaux acoustiques stationnaires de faible énergie (10^{-13} à 10^{-10} aJ) et de faible amplitude (25-35 dB_{EA}). Ces signaux sont la conséquence d'évènements généralement microscopiques peu énergétiques mais très fréquents dans le temps (mouvements de dislocations lié à la déformation plastique des matériaux). Du fait de leurs faibles amplitudes (<35 dB_{EA}), ces signaux apparaissent sous forme d'un bruit de fond.
- L'émission discontinue également appelée émission par salves correspond à l'émission discrète avec des signaux d'amplitude moyenne et d'énergie importante (10^{-11} à 10^{-4} aJ). Ces signaux sous forme d'ondes amorties sont représentatifs de phénomènes tels que la propagation des fissures, la fissuration, l'écaillage, Ainsi, chaque salve enregistrée est assimilée à un événement physique dans le matériau et la forme de la salve est directement liée aux caractéristiques de cet événement. L'exploitation des paramètres de salves permet alors l'identification des différents mécanismes d'endommagement. La plupart de ces paramètres sont définis par rapport au seuil d'acquisition. Ce seuil d'acquisition représente un niveau d'amplitude en dessous duquel aucun signal ne sera enregistré par le système d'acquisition. Ce seuil est généralement fixé à une valeur légèrement supérieure au bruit de fond.

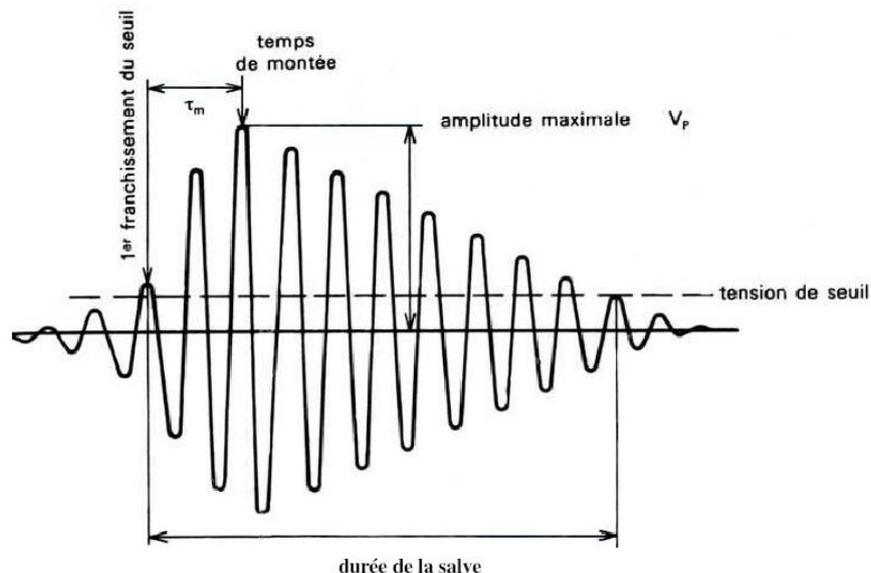


Figure 1.29 : Exemple de salve d'émission acoustique (Favergeon and Brancherie, 2011)

La Figure 1.29 représente un exemple de salve d'émission acoustique à partir de laquelle sont identifiés l'ensemble des paramètres suivants :

- **Amplitude** : elle est égale à l'amplitude de la crête maximale, son unité est le décibel (dB).
- **Seuil d'acquisition** : il est fixé selon de dispositif et l'environnement expérimental, il distingue les salves de l'émission continue.
- **Durée** : elle correspond au temps entre le premier et le dernier dépassement de seuil d'acquisition (μ s).

- **Temps de montée** : c'est le temps qui sépare le premier dépassement de seuil, de l'amplitude maximale du signal (unité : microseconde (μs)).
- **Nombre de coups** : il équivaut au nombre de franchissements de seuil sur la durée du signal.
- **Nombre de coups au pic** : il correspond au nombre de franchissements de seuil par le signal entre le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale.
- **Energie absolue** : elle est définie par $E_{abs}(T) = \int_T^1 |A^2| dt$ (avec A l'amplitude)
L'unité de l'énergie absolue E_{abs} est l'attojoule (aJ), $1 \text{ aJ} = 10^{-18} \text{ J}$.
- **Energie** (Unité Arbitraire (U.A.)) : $E(T) = \int_T A dt$
- **Fréquence moyenne** : c'est le nombre de coups d'une salve divisé par sa durée (kHz).

Hormis le seuil d'acquisition, d'autres paramètres sont réglés pour obtenir un signal représentatif des évènements acoustiques :

- **Hit Definition Time (HDT)** : il permet de déterminer la fin de la salve. A un franchissement de seuil, la constante de temps est déclenchée. Elle est reconduite si un nouveau franchissement est détecté pendant la période. Sinon la salve est clôturée. Ce paramètre est fixé le plus court possible pour éviter de considérer deux salves différentes comme une seule salve.
- **Hit Lockout Time (HLT)** : il correspond au temps d'aveuglement après l'enregistrement d'une salve. Aucune autre salve n'est enregistrée au cours de cette période. Cela permet d'exclure les réflexions et échos possibles.
- **Peak Definition Time (PDT)** : il permet de déterminer le pic de plus forte amplitude et le temps de montée de la salve. La constante de temps débute au premier dépassement de seuil. Elle est reconduite si un nouveau maximum de pic d'amplitude est détecté.

6.2.2. Emission Acoustique en Oxydation haute température

Le suivi par émission acoustique en oxydation haute température est principalement mis en place pour détecter les phénomènes d'endommagement apparaissant dans la couche d'oxyde et mettre en évidence les phénomènes d'oxydation catastrophique. Comme le capteur qui permet le passage d'un signal mécanique à un signal électrique n'est pas utilisable en conditions de haute température, une pièce de transition appelée guide d'onde est utilisée pour l'acquisition de l'activité acoustique *in-situ*. Plusieurs auteurs ont utilisé des guides d'onde constitués de fils de platine dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1 mm. Une des extrémités du fil de platine est soudée avec l'échantillon, l'autre est couplée à un support métallique qui joue le rôle d'un intermédiaire entre le fil et les capteurs d'émission acoustique. D'autres auteurs ont choisi l'alumine comme matériau de guide d'onde. En effet, ce choix s'avère judicieux : l'alumine est un matériau inerte, la vitesse de propagation des ondes élastiques y est élevée (11500 m/s) et le matériau restitue de manière satisfaisante la forme des ondes.

Le Tableau 1.4 résume différents types de suivi par émission acoustique réalisés dans la littérature en oxydation haute température.

Tableau 1.4 : Suivi par Emission Acoustique réalisés en oxydation haute température

Auteurs	Système d'étude	Guide d'onde	Temps, T°, gaz	Type d'essai
Schütze (Schütze, 1985)	Acier réfractaire	Fil platine		Couplage essais de traction
Bruns et Schütze (Bruns and Schütze, 2001)	Ni / alliage TiAl	Fil platine	900°C	
Renusch et Schütze (Renusch and Schütze, 2007) (Renusch and Schütze, 2005)	Barrière thermique TBC	Fil platine	1050/1100° C, air	Cycles thermiques
Taniguchi et al (Taniguchi et al., 1997)	Acier bas carbone %m (Cu)	Guide alumine	800 °C à 1113 °C	
Przybilla et Schütze (Przybilla and Schütze, 2002a) (Przybilla and Schütze, 2002b)	alliage TiAl	Canne alumine	800/900°C	essais de déflexion
Favergeon et al (Favergeon et al., 2006)	Zr	Canne alumine	Oxygène, 500°C, 4h	Sollicitation mécanique (traction/ flexion)
Tran et al (Tran et al., 2010)	Ti	Alumine	750°C, 900°C	

Bruns et Schütze (Bruns and Schütze, 2001) étudient les propriétés mécaniques des couches d'oxydes formées après oxydation à 900°C du Nickel et d'un alliage à base de TiAl. Des fils platine sont utilisés comme guide d'onde et sont soudées aux deux extrémités de l'échantillon. Celui-ci est protégé contre l'oxydation mise à part une zone centrale. L'objectif est de suivre simultanément l'endommagement du substrat métallique (zone protégée) et des couches d'oxydes (zone non protégée) lors des essais mécaniques. Bruns and Schütze (Bruns and Schütze, 2001) localisent, la zone d'émission des signaux acoustiques grâce à l'utilisation de plusieurs capteurs. Des fissures sont observées dans la couche d'oxyde, perpendiculaires à l'interface métal-oxyde de l'échantillon. Suite à l'analyse des signaux, deux classes sont identifiées : une classe assimilée à la déformation plastique du substrat métallique (faible fréquence moyenne, énergie et amplitude) et une classe liée à l'endommagement des couches d'oxyde (haute fréquence moyenne, amplitude et énergie). L'activité acoustique est localisée dans les zones de la couche d'oxyde les plus endommagées.

Parry et al. (Parry et al., 2013) étudient le phénomène de transition cinétique pour un échantillon de Zircaloy-4 oxydé à 700°C. La transition cinétique détectée se caractérise en émission acoustique par une forte augmentation du nombre d'évènements. Le nombre de coups par heures passe de 40 à 1375 coups . Deux populations de signaux sont identifiées : une première population dite normale est présente tout au long de l'expérimentation. Son énergie est inférieure à 0,3 fJ. Cette population est assimilée d'après les auteurs à des phénomènes micromécaniques de fluage aux joints de grain. La seconde population enregistrée est la population dite post-transitoire. Elle naît du processus de

fissuration démarré à partir de la transition cinétique. Les signaux ont des énergies supérieures à 0,3 fJ. Ces deux populations sont différenciées et caractérisées suivant les paramètres d'amplitude, de fréquence centroïde, de durée et de fréquence de pic.

Tran *et al.* (Tran *et al.*, 2010) (Tran, M.-T., 2011), effectue une étude similaire sur la détection de la fissuration de la couche d'oxyde pendant l'oxydation d'échantillons de titane à 750 °C et à 900 °C. La Figure 1.30 illustre les deux types de population observés.

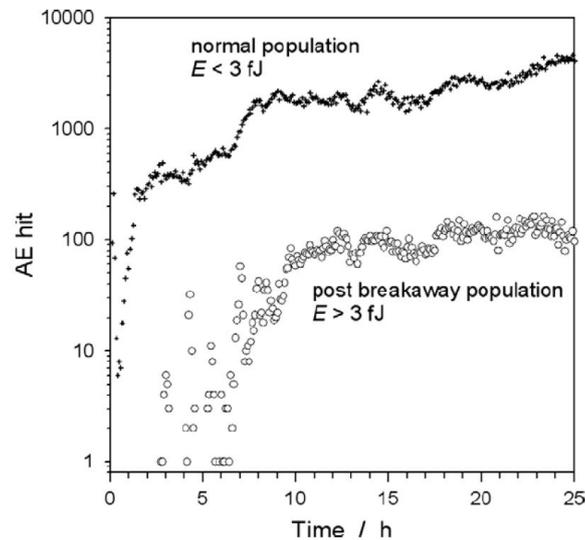


Figure 1.30 : Distinctions de deux populations de signaux EA identifiées après oxydation du titane à 900°C sous oxygène (Tran *et al.*, 2010)

Des études menées dans la littérature présentent un couplage de l'émission acoustique avec l'analyse thermogravimétrique. La mise en place de ce couplage est un réel challenge de par la difficulté de connexion entre le guide d'onde et la chaîne d'acquisition sans altérer la mesure de prise de masse de l'échantillon. Le suivi par Emission Acoustique couplée à une analyse thermogravimétrique présente l'avantage de corrélérer directement l'instant d'apparition de cette transition cinétique avec la courbe de prise de masse obtenue en thermogravimétrie.

Al Haj *et al.* (Al Haj *et al.*, 2015) étudient ainsi l'oxydation catastrophique du Zircaloy-4 à 900°C dans différentes atmosphères (exemple en Figure 1.31). Cette étude est rendue possible par l'instrumentation EA d'une thermobalance SETARAM et la conception d'une canne alumine servant à la fois de support pour l'échantillon et de guide d'onde pour la transmission des signaux acoustiques. Le bruit instrumental a pu être différencié des signaux acoustiques enregistrés. Plusieurs familles de salves sont distinguées. Des signaux sont enregistrés après la transition cinétique (domaine post-transitoire). Ils se caractérisent par une faible fréquence moyenne (< 200 kHz). Une autre famille de salves est enregistrée pendant le refroidissement. Les signaux sont plus énergétiques (100 aJ/salve en moyenne), ont une plus longue durée et un nombre important de coups (300 coups/salve en moyenne).

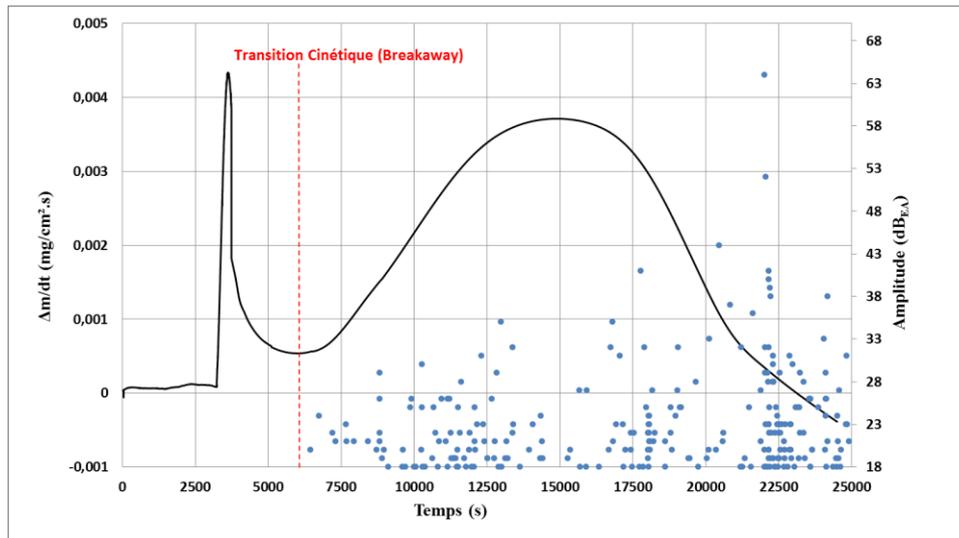


Figure 1.31 : Vitesse de prise de masse du Zircaloy-4 et amplitude des salves enregistrées au cours d'une oxydation sous [75% He + 21% O₂ + 4% N₂] (Al Haj *et al.*, 2015)

Ces études montrent la possibilité d'une instrumentation EA dans le cadre de l'oxydation à haute température.

7. Conclusion

En conclusion, l'oxydation haute température du zirconium a été un sujet largement traité dans la littérature.

L'oxydation à haute température du zirconium conduit à la formation d'un film d'oxyde protecteur de zircone ZrO₂. Les propriétés mécaniques et physicochimiques du système Zr/ZrO₂ sont présentées ainsi que la cinétique d'oxydation. Celle-ci se décompose en trois régimes (pré-transitoire, une transition cinétique et un régime post-transitoire). La phase de transition cinétique représente une étape clé dans la cinétique d'oxydation du zirconium au vu des mécanismes mis en jeu. Le niveau de contraintes élevées dans le film d'oxyde est responsable d'un endommagement de la couche. Ces phénomènes d'endommagement sont notamment mis en évidence par des méthodes de suivis par Emission Acoustique et des observations microscopiques des couches d'oxyde fissurées. Peu d'études se focalisent sur la détection de la transition cinétique et la caractérisation quantitative de la fissuration de la couche d'oxyde.

Pour la caractérisation mécanique des propriétés d'un système métal/oxyde lors d'un essai d'oxydation à haute température, l'essai de déflexion par oxydation monofaciale a été développé spécialement pour suivre *in-situ* l'évolution de la courbure d'une lame protégée unilatéralement et oxydée de l'autre et permet via un modèle mécanique de faire un lien entre la flèche mesurée et les contraintes générées au sein du système métal/oxyde. Celles-ci proviennent de différentes sources possibles de déformations : élastiques, viscoplastiques, de croissance, chimiques, épitaxiales et thermiques. Un certain nombre de modèles analytiques et numériques a été proposé pour différents systèmes métalliques soumis à une oxydation haute température pour la prédiction des contraintes générées dans le film d'oxyde et le substrat métallique. Les modèles proposés ne considèrent pas

cependant l'ensemble des sources de genèse des champs de contrainte dans les films d'oxyde, d'où l'idée de proposer un modèle regroupant l'ensemble de ces contributions. De plus, ils se limitent généralement à une contrainte moyenne dans la couche et ne prédisent pas l'état de contraintes au travers de l'épaisseur du film d'oxyde.

Dans ce contexte, nous mènerons une campagne d'essais expérimentaux de déflexion d'une lame mince asymétrique de zirconium couplés à un suivi par Emission Acoustique (Chapitre 2). Un modèle numérique élasto-viscoplastique descriptif de l'essai de déflexion pour notre système Zr/ZrO₂ est développé pour la prédiction des champs de contraintes développés dans les films d'oxyde (Chapitre 3). L'endommagement naissant dans la couche d'oxyde et conséquence des niveaux de contraintes générées est ensuite étudié via une analyse expérimentale multi-technique (Chapitre 4). Un modèle numérique s'appliquant à une oxydation symétrique d'un échantillon de zirconium est alors proposé finalement (Chapitre 5).

Chapitre 2 :

Étude de la déflexion par oxydation asymétrique d'une lame mince

Sommaire

1. Introduction	52
2. Principe de l'essai de déflexion.....	52
3. Description de l'étude	53
3.1. Matériau.....	53
3.2. Dispositif utilisé	53
3.3. Techniques d'analyse : observations	55
4. Préparation des échantillons	57
4.1. Préparation de la lame.....	57
4.2. Protection d'une face de la lame.....	58
5. Conditions d'expérience	60
6. Résultats	62
6.1. Essai de déflexion	62
6.2. Essais de déflexion à différentes températures	63
6.3. Essais de déflexion pour différentes épaisseurs de lame	65
6.4. Suivi de l'endommagement par émission acoustique	66
6.5. Observations post-essai des lames de déflexion.....	69
7. Conclusion.....	77

1. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à l'étude de la déflexion par oxydation asymétrique de lame mince sous air synthétique pour notre système Zr/ZrO₂. Tout d'abord, le principe de l'essai de déflexion sera explicité et permettra de dégager clairement l'objectif de la mise en place de ces essais. Nous décrirons l'ensemble des paramètres de l'étude et conditions expérimentales associées. Plusieurs essais de déflexion sont effectués de manière à assurer la répétabilité de l'essai et mettre en évidence l'influence de paramètres expérimentaux tels que la température d'oxydation et l'épaisseur de lame initiale. Les résultats obtenus seront commentés et seront une base pour la validation du modèle semi-analytique de l'essai proposé dans le Chapitre 3. Des observations complémentaires post-essai de la lame permettent de caractériser la couche d'oxyde formée. Un suivi par Emission Acoustique de l'essai nous renseigne par les signaux enregistrés sur un possible endommagement du système bilame.

2. Principe de l'essai de déflexion

Le Test de Déflexion par Oxydation Monofaciale (DTMO) consiste à suivre *in-situ* l'évolution de la courbure d'une lame mince au cours d'un essai d'oxydation haute température. Fixée à une extrémité, une des faces de la lame est recouverte au préalable d'un revêtement protecteur, laissant donc uniquement l'autre face s'oxyder lors de l'essai. Au cours de l'oxydation et du fait de la croissance de la couche d'oxyde sur cette face, des déformations sont générées dans le système métal/oxyde. Cet état de contraintes asymétrique créé au sein du système provoque ainsi une courbure de la lame et permet la mesure de la déflexion de la lame.

Initialement développé par Stoney (Stoney, 1909), l'essai de DTMO a été à plusieurs reprises utilisé dans des problématiques de corrosion à haute température (Huntz *et al.*, 2002), (Evans and Winterbottom, 1948; Howes and Richardson, 1969), (Huntz *et al.*, 2008a, 2002, 2008b), (Donchev *et al.*, 2005; Schulte and Schütze, 1999), (Kurpaska, 2012). En effet, il fait partie des tests développés pour la validation des modèles descriptifs de l'oxydation haute température des métaux. L'établissement de ces modèles mécaniques permet de déterminer l'évolution des contraintes générées au sein du système métal/oxyde. La proposition d'un modèle semi-analytique descriptif de l'essai sera détaillée dans le prochain chapitre.

L'étude de la déflexion par oxydation asymétrique d'une lame mince a l'avantage d'être un essai plutôt simple à mettre en œuvre et permet de donner une information globale et continue sur l'état de contraintes *in-situ* au sein de la couche d'oxyde. Cette technique diffère des méthodes renseignant plus sur les contraintes locales comme la spectroscopie Raman ou la Diffraction des Rayons-X (DRX). L'essai de déflexion a été dans des travaux antérieurs couplé à un suivi par Emission Acoustique. Les contraintes générées au cours de l'oxydation isotherme et lors du refroidissement sont amenées à entraîner un endommagement de la couche d'oxyde (Schütze, 1995). La déflexion nous renseigne sur l'état de contraintes dans le système métal/oxyde via un modèle descriptif. Le suivi par Emission Acoustique permet de détecter l'endommagement survenant dans la couche

d'oxyde. L'état de contraintes peut ainsi être mis en lien avec les signaux acoustiques émis *in-situ* liés à la fissuration dans la couche d'oxyde.

3. Description de l'étude

3.1. Matériau

Les échantillons utilisés pour les tests de déflexion sont issus d'une plaque de Zirconium pur (99,8% de pureté) d'épaisseur 1 mm (origine : Goodfellow™). La composition chimique du matériau est donnée dans le Tableau 2.1.

Element	C (ppm)	Hf (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	N (ppm)	O ₂ (ppm)	H (ppm)
Zr	250	2500	200	200	100	1000	10

Tableau 2.1 : Composition chimique du Zirconium pur de l'étude (en ppm)

3.2. Dispositif utilisé

3.2.1. Déflexion

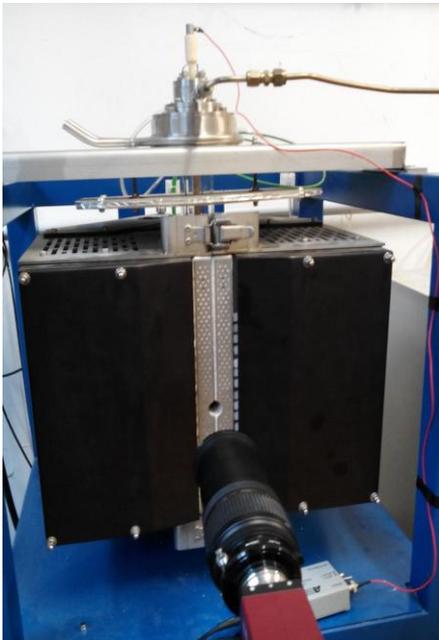


Figure 2.1 : Dispositif pour l'essai de déflexion, four à lampes, caméra CCD

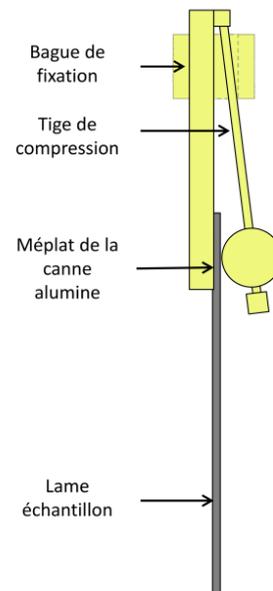


Figure 2.2 : Principe de fixation de l'échantillon à la canne alumine

Figure 2.1). Il s'agit d'un four ouvrant à deux volets, à l'intérieur duquel se trouve un tube en quartz. Dans cette enceinte d'analyse se trouve une canne alumine, au bout de laquelle sera fixé l'échantillon. Un gaz porteur circule dans le tube et permet donc un contrôle de l'atmosphère au cours de l'essai. La Figure 2.2 illustre le principe de fixation de l'échantillon sur la canne alumine. Une tige de compression en alumine associée à une masselotte vient appuyer sur l'éprouvette. Ce pincement est réalisé par une bague qui vient serrer la tige contre la canne alumine. Cet assemblage permet d'obtenir un excellent contact entre l'échantillon et la canne alumine, aspect fondamental pour une bonne transmission des ondes dans le contexte d'un suivi par émission acoustique.

Le suivi de l'évolution de la déflexion au cours de l'oxydation se fait par l'intermédiaire d'une caméra CCD placée au devant du four, focalisant sur l'orifice d'ouverture du four. La lame en conditions *in-situ* illuminée par le chauffage des lampes est visible par cet orifice. La caméra CCD utilisée est de type PIKE F421. Elle possède les propriétés suivantes : une résolution de 2048x2048 pixels avec une vitesse maximale de capture d'image de 16 images par seconde. Sur cette caméra est montée un objectif Tamron A061N permettant de zoomer de façon efficace à l'intérieur du four pour l'observation de la lame mince.

L'acquisition d'images est contrôlée par le logiciel Vic Snap. Il a été choisi d'enregistrer une prise d'image toutes les 5 minutes sur le temps total de l'essai de déflexion. Le traitement des captures d'image pour l'évolution de la déflexion est effectué par le logiciel ImageJ®. Les mesures sont calibrées connaissant le diamètre de l'orifice du four de 16 mm. Les clichés sont également assemblés de façon à visualiser en vidéo l'évolution de la déflexion au cours du temps. La position de l'extrémité libre de la lame est enregistrée pour l'ensemble des images capturées et permet de tracer ensuite la courbe d'évolution de la déflexion au cours du temps.

3.2.2. Suivi par Emission Acoustique

En parallèle, cet essai de déflexion est couplé à un suivi par Émission Acoustique (EA) pour détecter l'apparition d'endommagement au cours du cycle d'oxydation. La canne alumine servant comme support de fixation de la lame joue le rôle de guide d'onde pour la transmission des signaux acoustiques de la lame jusqu'au capteur piézoélectrique EA placé au sommet de la canne (Figure 2.3). Le capteur utilisé est de type Micro80 et est collé à la canne alumine (cyanoacrylate) pour éviter toute perte de contact entre la surface du capteur et celle du guide d'onde, et également assurer un couplage pérenne. Une cloche métallique recouverte de mousse à l'intérieur est ajoutée pour isoler le capteur EA des bruits extérieurs et bien le protéger.

L'ensemble du matériel utilisé pour ce suivi par émission acoustique est commercialisé par la société MISTRAS GROUP. L'enregistrement des données se fait via le logiciel AE Win® installé sur la chaîne d'acquisition et est démarré au même instant que le lancement du four. Le traitement des données est effectué via le logiciel Noesis®.

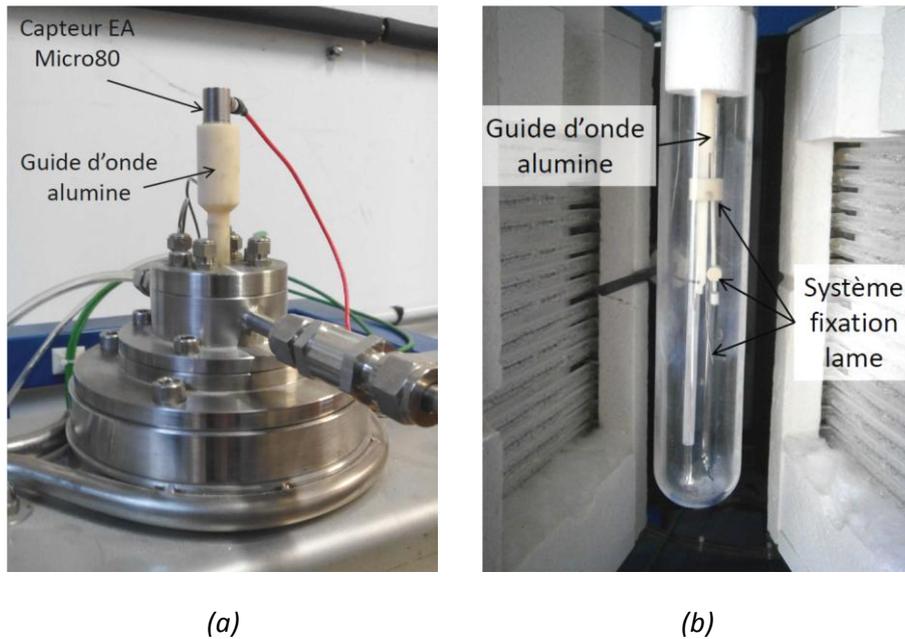


Figure 2.3 : Dispositif pour le suivi EA : (a) capteur piézoélectrique EA Micro80 et (a+b) guide d'onde alumine

3.3. Techniques d'analyse : observations

Post-essai, les lames de déflexion sont observées à différentes échelles de mesure par des observations en microscopie optique et en microscopie électronique à Balayage (MEB).

3.3.1. Microscopie Optique

La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 micromètre, cette résolution étant limitée par la diffraction de la lumière.

Le microscope utilisé pour l'étude est le modèle OLYMPUS BX41M.

3.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'EDX

La Microscopie Electronique à Balayage permet l'obtention d'images de surfaces à des agrandissements élevés. Ces images sont de hautes résolutions avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique permettant de visualiser les caractéristiques morphologiques de la surface des échantillons observés. L'ensemble des observations sur les différents échantillons a été réalisé à l'aide d'un Microscopie Electronique à Balayage de type MEB-FEG Zeiss Sigma™ (Figure 2.4).



Figure 2.4 : Microscope Electronique à Balayage de type MEB-FEG Zeiss Sigma™, laboratoire Roberval - UTC.

3.3.2.1. Principe de fonctionnement

Le Microscope Electronique à Balayage conventionnel se compose principalement des éléments suivants : un canon à électrons et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant l'installation des échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images.

Le MEB-FEG (acronyme anglais de *Field Emission Gun*) a l'avantage par rapport à un MEB classique de posséder une plus grande stabilité et une meilleure brillance lors de l'observation du fait de l'efficacité supérieure de sa source d'électrons.

La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Un faisceau électronique d'un diamètre de quelques nanomètres vient balayer une partie de la surface de l'échantillon. Un détecteur récupère alors de manière synchrone le signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Les électrons irradiant la surface de l'échantillon pénètrent dans le matériau dans un volume appelé "poire d'interaction". La profondeur et le volume de cette poire dépendent du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Trois types de rayonnements peuvent être émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon :

- Les émissions d'électrons secondaires (SE) : de faible énergie, ils sont arrachés en proche surface de l'échantillon par choc inélastique, ils donnent des informations sur la topographie de surface du matériau.
- Les **électrons rétrodiffusés** (BSE) : ce sont des électrons primaires réémis qui ont conservé une forte énergie après collision avec les noyaux des atomes de l'échantillon. La détection des électrons rétrodiffusés permet notamment la construction d'une image sensible aux espèces chimiques de par une différenciation selon le numéro atomique de l'espèce.

- les **émissions de rayons X** (ou photons X) : ils sont émis par le retour à l'état fondamental des atomes excités lors de l'irradiation de la surface par les électrons ; ayant une énergie caractéristique de l'élément source, les photons X sont récupérés par une sonde EDS ("Energy Dispersive X-ray spectroscopy"), qui couplée au logiciel IDFix permet d'analyser quantitativement la composition chimique d'un échantillon grâce à l'établissement d'analyse ponctuelle, de cartographies élémentaires ou de profils de concentration.

3.3.2.2. Paramètres de l'étude

Les enrobages à froid des lames de déflexion sont préalablement métallisés à l'or pour rendre la surface conductrice. La tension d'accélération du faisceau d'électrons utilisée est de 15 kV. La distance de travail est calée à 10 mm du canon à électrons. Les observations MEB présentées sont réalisées avec le détecteur d'électrons secondaires (SE).

4. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour l'essai de déflexion requiert des précautions particulières pour ne pas influencer l'état de contraintes au sein du matériau.

4.1. Préparation de la lame

Pour cet essai de déflexion par oxydation monofaciale, la géométrie des échantillons est similaire à celle des travaux de Kurpaska (Kurpaska, 2012) et Przybilla (Przybilla, 2000) soit une longueur de 50 mm et une largeur de 5 mm. Les lames ont été découpées depuis la plaque d'origine à la micro-tronçonneuse (Struers Accutom-5). La vitesse d'avance de coupe définie est minimale (0,005 mm/s) pour limiter l'échauffement du matériau sur les bords de coupe et réduire le développement de contraintes résiduelles liées à l'usinage. De plus, ces lames subissent un revenu à 600°C pendant une heure dans une atmosphère non protégée pour éliminer les contraintes résiduelles liées à la découpe de l'échantillon.

Elles sont ensuite polies mécaniquement au papier SiC jusqu'à obtenir une épaisseur de 250 µm. Le polissage est effectué sur polisseuse semi-automatique (Struers® Labo-Pol 4) jusqu'au papier SiC 4000. La force appliquée sur les échantillons reste faible pour limiter l'écrouissage en surface de l'échantillon. Entre chaque grade de papier de polissage, l'état de surface est contrôlé au microscope optique (OLYMPUS BX41M). Quand l'épaisseur de lame se rapproche de la valeur cible, le polissage est effectué manuellement avec papier fin, de façon également à obtenir une épaisseur constante sur toute la longueur de la lame. Cette préparation est très délicate. Il est très difficile d'obtenir cette épaisseur constante sur toute la longueur et parvenir à une bonne précision. La manipulation des échantillons est d'autant plus complexe qu'il faut faire bien attention au cours du polissage à ne pas fléchir les lames qui sont de très fine épaisseur. Le contrôle de l'épaisseur est réalisé à l'aide d'un micromètre électronique (FACOM®, précision 0,002 mm). Pour chacune des lames, l'épaisseur est mesurée en 5 points. Une erreur moyenne de 10 µm est mesurée par rapport aux valeurs cibles

d'épaisseur. Les échantillons sont ensuite nettoyés au bain ultrason 10 minutes à l'éthanol puis à l'acétone.

4.2. Protection d'une face de la lame

L'asymétrie de contraintes est créée par la dépose sur l'une des faces d'un revêtement protecteur permettant la protection de cette face, la croissance d'oxyde se produisant ainsi uniquement sur l'autre face. Différentes solutions de protection d'une face de la lame contre l'oxydation sont proposées dans la littérature pour les essais de déflexion par oxydation asymétrique :

- l'aluminisation par cémentation en caisse (Donchev *et al.*, 2005) ;
- la formation d'une couche d'oxyde protectrice (Al_2O_3 , Cr_2O_3 ou SiO_2) formée après une pré-oxxydation sous gaz « inerte » à haute température (Demizieux, 2015 ; Huntz *et al.*, 2002);
- le dépôt platine (Pt) de quelques centaines de nm sur la surface de la lame métallique (Kurpaska, 2012).

C'est cette dernière solution que nous retiendrons avec le dépôt de platine pur (99,9%). Ce revêtement platine est déposé par pulvérisation cathodique assistée à l'Argon jusqu'à obtenir un film d'environ 250 nm d'épaisseur.

4.2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé permettant le revêtement d'échantillons. Elle présente l'avantage d'obtenir une bonne adhésion du revêtement avec le substrat métallique.

Dans une enceinte fermée mise sous pression, le porte-échantillon joue le rôle d'anode tandis que la cible Platine est la cathode. Sous l'effet d'un courant continu imposé entre les deux électrodes, le gaz introduit, ici de l'Argon, est ionisé formant ainsi un plasma. Les ions présents dans le plasma sont attirés par la cathode, soit la cible Platine. Celle-ci, suite à ce bombardement énergétique des particules du plasma va se séparer par éjection de clusters en surface. Ces clusters sont alors dispersés dans toute l'enceinte et vont former une couche mince sur l'échantillon à revêtir.

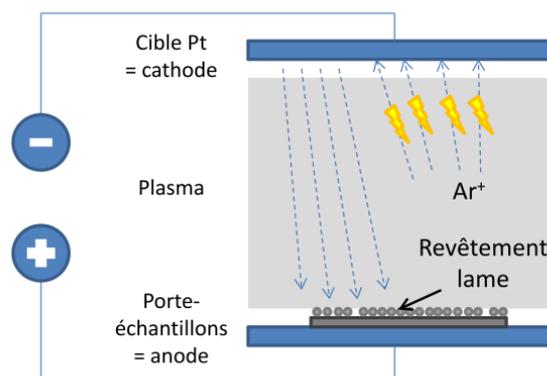


Figure 2.5 : Principe de la pulvérisation cathodique

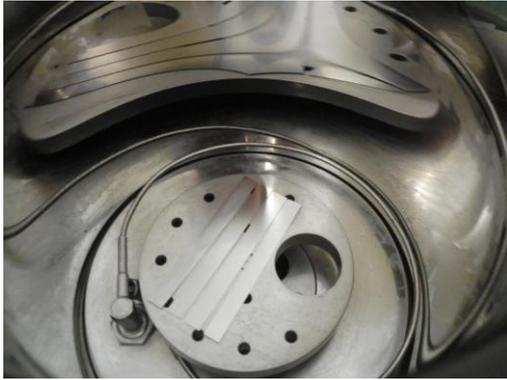


Figure 2.6 : Métalliseur pour la pulvérisation cathodique de dépôt platine sur les lames de Zirconium

La pulvérisation cathodique du film platine a été réalisée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université de Picardie Jules Verne. L'équipement utilisé est la Cressington Sputter Coater 108. L'enceinte, à l'intérieur de laquelle les lames sont disposées, est mise sous vide primaire. Une fuite d'argon est créée. Afin d'obtenir un dépôt de platine pur (99.9 %) d'une épaisseur d'environ 250 nm, le temps de pulvérisation calculé est de 4×300 s à une pression égale à 0,06 mbar/min et une intensité de 40 mA. Les lames ainsi revêtues peuvent être soumises au test de déflexion par oxydation asymétrique.

4.2.2. Observations après application du revêtement

Après revêtement d'une des deux faces de la lame, il apparaît assez simple de les différencier, puisque la surface recouverte de platine présente un aspect net et brillant. Une observation en microscopie optique présentée en Figure 2.7 confirme la différence de faciès entre les deux surfaces.

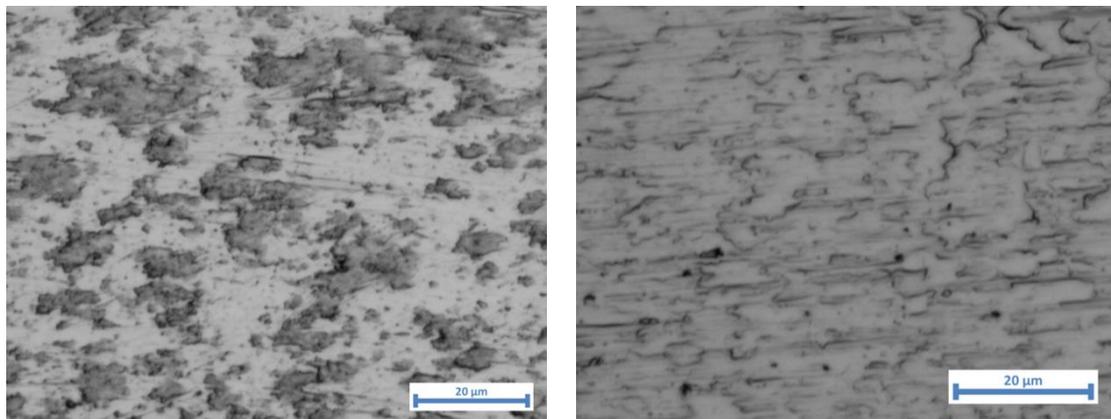


Figure 2.7 : Observations en microscopie optique des surfaces de lame après revêtement (a) côté substrat métallique (b) côté revêtement platine

Nous confirmons la présence de platine par une observation MEB couplée à une analyse EDX de la surface revêtue de la lame. La Figure 2.8 représente les deux points de mesure EDX, réalisés à deux agrandissements différents. Le Tableau 2.2 donne la composition en éléments de l'échantillon de surface analysée. Parmi les éléments identifiés, on retrouve bien du platine, la quantification EDX donne une proportion de platine à hauteur de 80% massique/65% atomique. On retrouve également dans des proportions moindres du zirconium, de l'oxygène et de l'hafnium, éléments constitutifs du substrat métallique, situé en dessous du revêtement. En effet, le volume de la poire d'interaction est d'environ $1 \mu\text{m}^3$. L'épaisseur théorique du revêtement platine est de 250 nm. Ainsi, l'interaction des

électrons bombardés atteignent les particules du métal sous-jacent. L'analyse EDX est bien en accord avec la dépose du revêtement platine. Cependant, cela ne permet pas de déterminer l'épaisseur de ce revêtement.

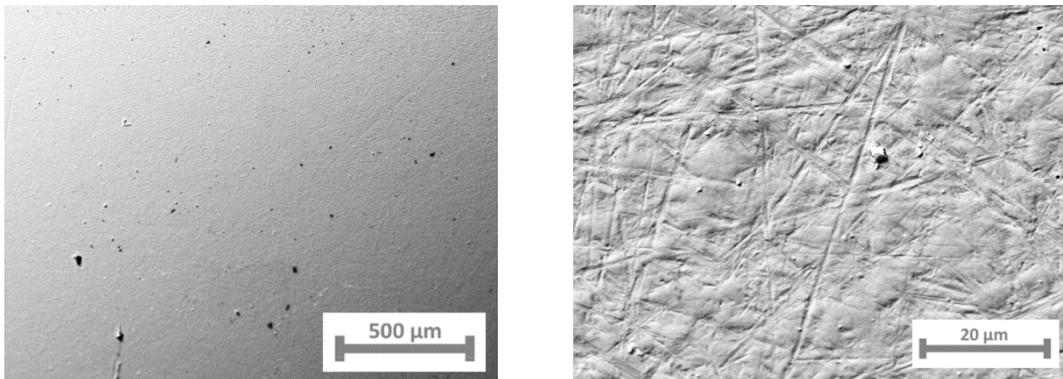


Figure 2.8 : Observations MEB de la surface de la lame revêtue, zone ciblée pour l'analyse EDX

Tableau 2.2 : Composition en éléments (massique et atomique) par analyse EDX de la face revêtue platine.

Element		O	Hf	Zr	Pt
X 2500	%masse	0,2	0,64	19,08	80,08
	%atomique	1,93	0,57	32,92	64,59
X 100	%masse	0,21	0,86	17,93	81,00
	%atomique	2,10	0,76	31,20	65,93

Il est à noter que l'observation de la lame sur la tranche pour mesurer en coupe l'épaisseur du revêtement platine est assez délicate. Du fait de la faible épaisseur de ce dernier, cela ne permet pas de distinguer clairement la couche de platine. Une cartographie EDX apparaît également trop peu précise pour délimiter cette couche très fine. On se fie alors à l'épaisseur théorique calculée en fonction de l'intensité du courant et du temps de pulvérisation. Par la suite, une étude numérique viendra déterminer l'influence de l'épaisseur de ce revêtement sur la déflexion (Chapitre 3).

5. Conditions d'expérience

Les Tests de Déflexion en Oxydation Monofaciale sont réalisés initialement pour des durées de 24 heures à la température de 500°C. Des essais complémentaires seront effectués à 400°C et 600°C pour noter l'influence de la température.

Le cycle de température imposé et programmé sur le contrôleur de l'armoire de commande du four est défini par :

- une montée en température de la température ambiante à la température cible de 500°C avec une vitesse de rampe de 30°C/min
- un palier isotherme de la durée d'essai définie
- une descente en température jusqu'à l'ambiante à une vitesse de rampe de 15°C/min

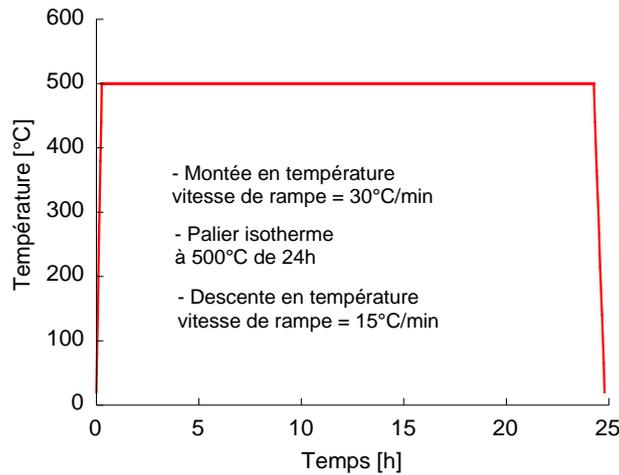


Figure 2.9 : Cycle de température

Le gaz environnant circulant dans l'enceinte de l'échantillon est de l'air synthétique. Par manque de précision du débitmètre associé au four, le débit est contrôlé via la fréquence de bullage en sortie d'enceinte. Celle-ci est réglée identique à celle observée en sortie de thermobalance (voir Chapitre 4) pour un débit programmé de 30 mL/min à 500°C.

Pour garantir la reproductibilité de l'essai de déflexion, plusieurs tests sont réalisés avec des épaisseurs de lames de 250 µm à 500°C. Ensuite, nous effectuerons des essais à différentes températures pour montrer son effet sur la déflexion. Une épaisseur de lame de 150 µm est utilisée (suite aux difficultés de préparation pour l'obtention de l'épaisseur). Enfin, nous procédons à des tests avec différentes épaisseurs de lame pour dénoter l'impact sur la déflexion. L'ensemble des essais de déflexion effectués est résumé dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Descriptif des essais de déflexion effectués

Nom de l'essai	Epaisseur de la lame (µm)	Température (°C)	Durée palier isotherme
I6	250 µm	500°C	24h
I1	250 µm	500°C	24h
I2	250 µm	500°C	24h
E3	250 µm	500°C	24h
E4	150 µm	500°C	24h
J1	150 µm	450°C	24h
I5	150 µm	400°C	24h
M3	300 µm	500°C	24h

6. Résultats

La campagne d'essais effectués représente une base de données expérimentale en vue de la validation du modèle mécanique développé par la suite (Chapitre 3). Ces essais permettent de mettre en évidence l'évolution de la déflexion au cours du temps, et d'étudier l'influence de certains paramètres sur cette déflexion (épaisseur de la lame métallique, température d'oxydation).

Par commodité, la lame est placée systématiquement dans le même sens, soit le revêtement platine du côté de la canne alumine, l'oxyde se forme sur la face située à droite en regardant le système. La déflexion de la lame est directement en lien avec l'état de contraintes du système bilame, soit les contraintes générées au cours de l'oxydation dans le substrat métallique et la couche d'oxyde. Dans le cas du système étudié, des contraintes de compression seront générées dans l'oxyde, le sens positif (+) sera le sens qui correspond au sens de mouvement de la lame durant l'oxydation.

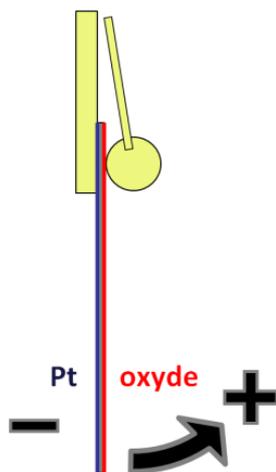


Figure 2.10 : Disposition de la lame, sens de déflexion observée

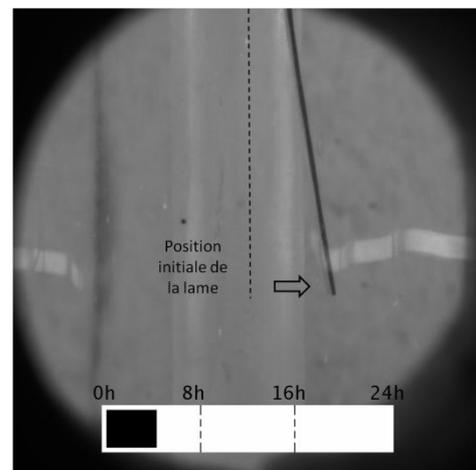


Figure 2.11 : Déflexion d'une lame mince

6.1. Essai de déflexion

La Figure 2.12 représente les résultats d'essai de déflexion de lame mince d'épaisseur 250 μm , pour une température d'oxydation de 500°C pendant 24h. Une augmentation significative de la déflexion est observée dans les premiers stades de l'oxydation (3-4 premières heures). Cette forte augmentation est due à la croissance initiale de la couche d'oxyde et la génération de contraintes de compression associées.

Un affaissement de la courbe est ensuite observé, jusqu'à obtenir un régime quasi-stationnaire. Cette évolution est assimilée à une relaxation de contraintes dans le système métal/oxyde par les mécanismes de fluage ou/et d'apparition d'endommagement. Le suivi par Emission Acoustique permettra de nous rendre compte si un endommagement se produit au cours de la phase isotherme de l'oxydation et serait à l'origine d'une partie de la relaxation de contraintes dans le système.

Le sens du mouvement de la lame observée est en accord avec l'état de contraintes générées dans le système bilame. La croissance de l'oxyde s'accompagne de la naissance de déformations de croissance dans l'oxyde responsable de contraintes de compression dans la couche d'oxyde (le rapport Pilling-Bedworth du système Zr/ZrO₂ est supérieur à 1 (=1,56), d'où des contraintes de compression). D'après la théorie d'une poutre en flexion, cette couche en compression se situe bien du côté interne à la courbure et justifie bien la direction de déplacement de la lame au cours de l'essai de DTMO.

Les courbes obtenues pour les quatre essais suivent une tendance identique et ont un écart faible entre elles. Pour une valeur de déflection finale moyenne calculée de 5,90 mm, les résultats diffèrent d'environ ±10% sur cette valeur. On a une assez bonne répétabilité des essais. Une variation dans les conditions d'expérience est tout à fait possible et peuvent être la cause de ces légères différences. Ainsi, au moment de la préparation des lames minces, une légère différence d'épaisseur peut être mesurée ou la température cible de l'oxydation diffère de quelques degrés. Ces variations expérimentales s'ajoutent aux incertitudes de mesure découlant de la mesure de la déflection de l'extrémité de la lame sur les captures d'image.

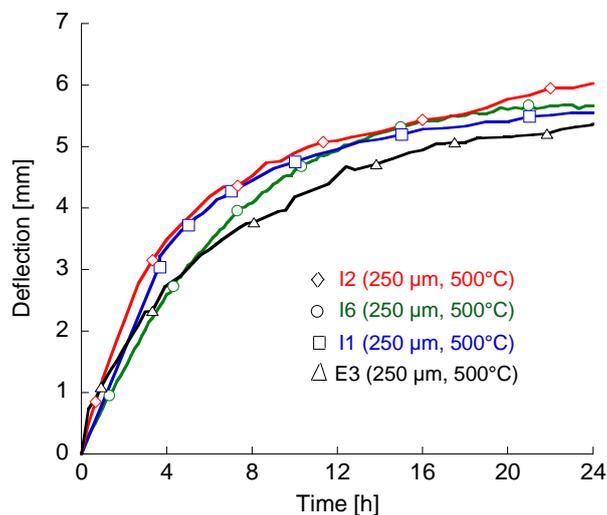


Figure 2.12: Résultats expérimentaux des essais de déflexion de lame mince (250 µm) sur du Zirconium à une température d'oxydation de 500°C pendant 24h.

6.2. Essais de déflexion à différentes températures

En effectuant des essais à différentes températures d'oxydation, l'objectif était d'observer dans quelle mesure celle-ci influait sur l'évolution de la déflection. Les essais sont réalisés sur lame mince de 150 µm pendant 24h à des températures de 500°C, 450°C et 400°C. Les résultats explicités en Figure 2.13 montrent clairement que plus la température augmente, plus la déflection est importante. Cela se traduit par des pentes initiales (jusqu'à 3-4h) en forte augmentation avec la température. Pour les températures d'essai de 450°C et 500°C, l'extrémité de la lame sort du champ de la caméra et ne permet plus la mesure de la déflection (4h pour 500°C et 14h pour 450°C). Il est donc difficile d'exploiter l'évolution de la courbe avec le temps mis à part les pentes de début d'oxydation. On explique l'augmentation significative de ces pentes de déflection par une épaisseur de film d'oxyde

formé croissante avec la température d'oxydation. Pour la température d'essai de 450°C, on dénote qu'après 8h d'oxydation, la courbe a tendance à s'affaisser alors que pour l'essai à 400°C celle-ci semble suivre une droite tout au long des 24h d'oxydation. Cela montre une différence de comportement associé au fluage du matériau : les déformations viscoplastiques dans le système bilame augmentent avec la température (cf. loi Norton/loi Nabarro-Herring, Eq. (1.11) et (1.15)). Le phénomène de relaxation de contraintes est plus marqué pour l'essai à 450°C.

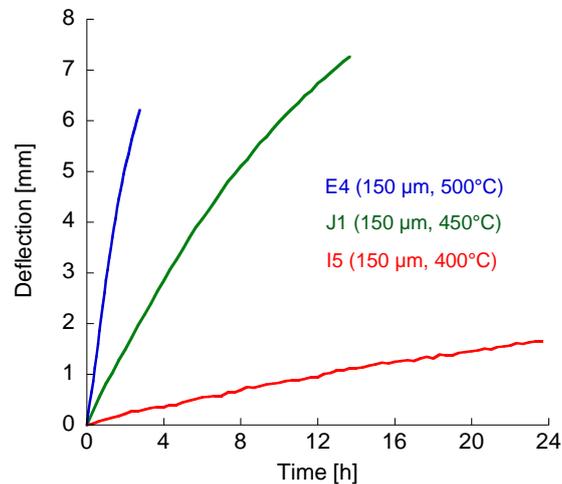


Figure 2.13: Résultats expérimentaux des essais de déflexion de lame mince (150 µm) sur du Zirconium Pur pendant 24h, influence de la température d'oxydation (400°C-450°C-500°C).

En observant les lames de déflexion post-essai, il est possible de déterminer à partir du profil de la lame un ordre de grandeur de la déflexion finale. La Figure 2.14 est une reconstitution d'images prises au microscope optique de la lame J1 défléchie. A partir d'un relevé de coordonnées de points sur la longueur de la lame, le profil de la lame défléchie est tracé en Figure 2.15. Une déflexion finale d'environ 14 mm est mesurée pour la lame E4 oxydée à 500°C et d'environ 12 mm pour la lame J1 oxydée 24h à 450°C. Cette méthode s'avère dans notre cas utile pour la déflexion des lames E4 et J1 dont on n'a pas pu suivre l'évolution de la déflexion une fois que la lame était sortie de la fenêtre optique du four. Cela nous permet d'extrapoler le déplacement de la lame au delà du champ d'observation et statuer la déflexion finale après refroidissement. Pour ces deux essais, on a une augmentation de la déflexion de la lame après le moment où celle-ci n'est plus visible. Cependant, il est difficile d'interpoler l'évolution de la déflexion entre les deux états (sortie du champ de la caméra et mesure finale de la courbure de la lame). L'impact du refroidissement sur la déflexion de la lame n'est notamment pas connu. Des mesures de profils sont effectuées pour chacune des lames testées (Figure 2.16). Les profils mesurés ont une évolution quadratique en fin d'essai et *a priori* en cours d'oxydation également. Ce profil est caractéristique d'un état de poutre en flexion. Ainsi, même si l'extrémité de la lame n'est plus observable, il serait possible par extrapolation de remonter à la valeur de déflexion de la lame à partir d'une mesure de profil sur une section de lame encore dans le champ d'observation.



Figure 2.14 : Profil de la lame de déflexion J1 (150 µm, 450°C) reconstitué

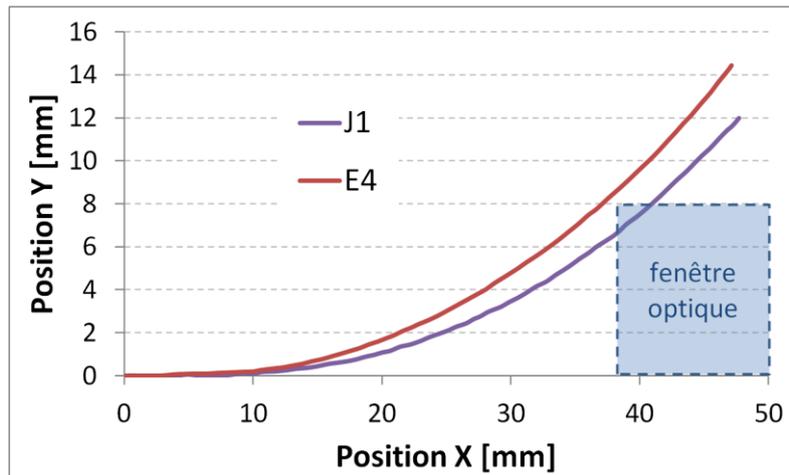


Figure 2.15 : Profil de la lame de déflexion E4 (150 µm, 500°C) et J1 (150 µm, 450°C)

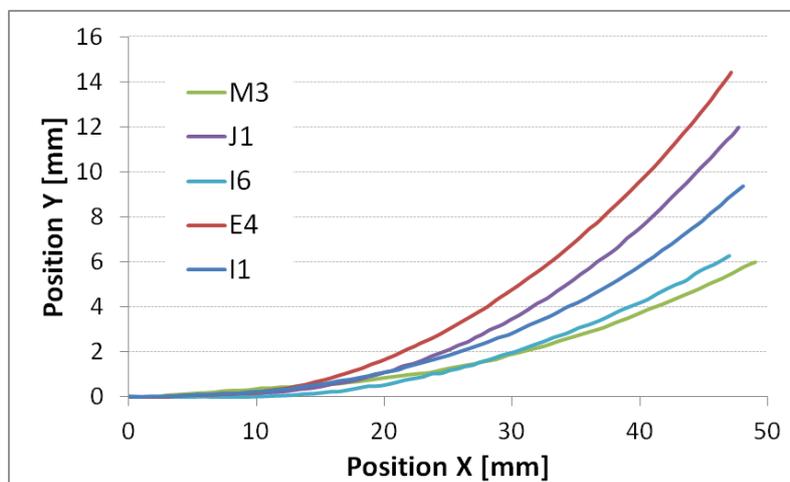


Figure 2.16 : Profil des lames après déflexion

6.3. Essais de déflexion pour différentes épaisseurs de lame

Des essais ont été menés pour observer l'influence de l'épaisseur initiale de la lame métallique sur l'évolution de la déflexion. La Figure 2.17 compare les résultats obtenus pour des lames d'épaisseur 150 µm, 250 µm et 300 µm pour un temps d'oxydation de 24h à 500°C. La lame d'épaisseur la plus fine (150 µm) subit une déflexion très rapide sur les deux premières heures d'oxydation au point de n'être plus visible dans la fenêtre d'observation du four. Pour les deux autres épaisseurs testées, la déflexion est plus modérée et reste dans le champ d'observation tout au long de l'essai. Plus l'épaisseur de la lame augmente, plus la pente initiale de la courbe de déflexion diminue. La déflexion finale de la lame après 24h est d'environ 5,5 mm pour la lame de 250 µm alors qu'elle n'est que de 3 µm pour la lame de 300 µm.

Ainsi, le rapport épaisseur d'oxyde sur l'épaisseur du métal de base agit sur les valeurs de déflexion mesurées. Une épaisseur de substrat métallique plus importante permettrait de rigidifier le système bilame et de limiter la courbure de la lame. L'état de contraintes généré dans le métal aurait une part

plus importante dans l'équilibre du système mécanique vis à vis de la couche d'oxyde soumise à de fortes contraintes de compression.

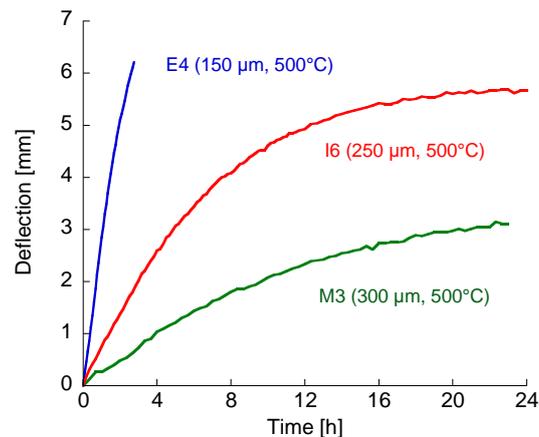


Figure 2.17: Résultats expérimentaux des essais de déflexion de lame mince de Zirconium Pur à une température d'oxydation de 500°C pendant 24h, influence de l'épaisseur de la lame (150 µm-250 µm-300 µm)

6.4. Suivi de l'endommagement par émission acoustique

Le suivi par Emission Acoustique mis en place en parallèle de l'essai de déflexion permet d'enregistrer et détecter les signaux assimilables à des phénomènes d'endommagement du système bilame, notamment au niveau de la couche d'oxyde formée au cours de l'isotherme à haute température.

6.4.1. Etude préliminaire

Préalablement au lancement des essais, il est important de vérifier et d'estimer la bonne transmission et détectabilité des signaux depuis l'échantillon jusqu'au capteur et de choisir les bons paramètres d'acquisition. L'ensemble des réglages utilisés est résumé dans le Tableau 2.4. Les valeurs de PDT (Peak Definition Time), HDT (Hit Definition Time), HLT (Hit Lockout Time) utilisées pour ces travaux sont inspirées de la thèse d'Al Haj (Al Haj, 2014). Le guide d'onde y est également une canne en alumine et l'échantillon est du zirconium.

Tableau 2.4 : Paramètres utilisés pour le suivi par Emission Acoustique.

Paramètres	Réglages
Système d'acquisition - Nombre de voies	PCI2-2
Nombre de voies utilisées pour l'essai	1
Type de capteur - Nombre	µ80 - 1
Fréquence de résonance (kHz)	250 - 325
Gamme de fréquence (kHz)	200-900
Filtres système (kHz)	100-1000 / 1000-1000
PDT/HDT/HLT (µs)	100/200/400
Préamplificateurs: filtres (kHz) / gain	2/4/6 20-1200
Gain (dB _{EA})	40
Seuil d'acquisition (dB _{EA})	36

Les essais d'atténuation du guide d'onde et du montage complet sont effectués via des tests de cassés de mine (dits simulations Hsu-Nielsen (NF EN 1330-9)) en plusieurs points de la canne alumine en s'éloignant au fur et à mesure du capteur. Un cassé de mine sera également réalisé au niveau de l'échantillon. Ces essais ont été réalisés par des experts de la société MISTRAS. La Figure 2.18 présente les résultats de ces simulations à mettre en relation avec le schéma (Figure 2.19) localisant les points testés.

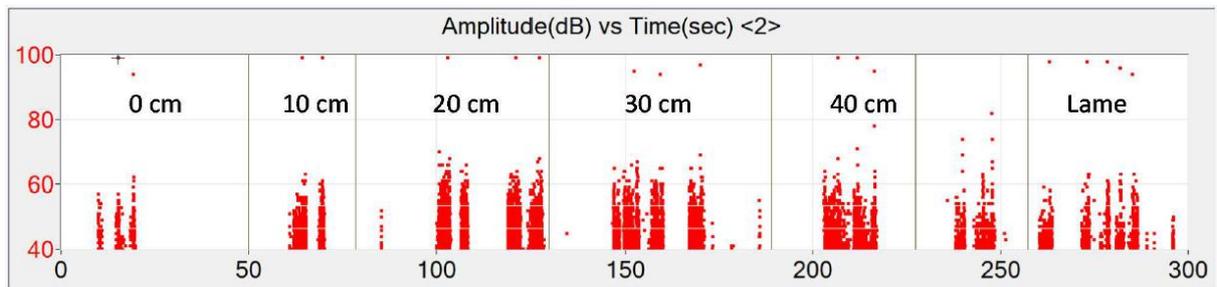


Figure 2.18 : Simulations de cassés de mine (dit Hsu-Nielsen) le long du dispositif, canne alumine et échantillon

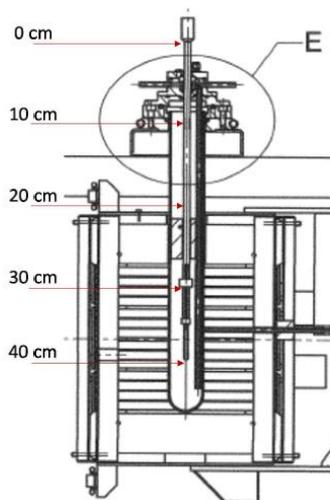


Figure 2.19 : Distance des différents points de cassés de mine effectués

Les cassés de mine au niveau des différentes parties du montage montrent une très faible atténuation, avec notamment une mesure à 97 dB pour un cassé en bout de lame. Cette très faible atténuation du signal (- 3 dB_{EA}) le long du système échantillon – guide d'onde – capteur nous permet de conclure d'une bonne détectabilité des phénomènes de faibles intensités pour les futurs essais.

Pour différencier les signaux associés à l'endommagement de la lame de zirconium de ceux du bruit environnant (four, guide d'onde), deux tests à blanc sont réalisés : le premier test est sous conditions d'essai identiques au cas réel, mais sans échantillon, c'est-à-dire uniquement le système de fixation. Ce premier essai permettra d'identifier les signaux liés au four et au guide d'onde suite au changement de température durant l'essai. Pour le second test, un échantillon est cette fois-ci présent, dans une atmosphère protectrice (gaz inerte Argon) pour éviter d'oxyder le matériau. Une légère oxydation est observée compte tenu de la part en oxygène qui est naturellement dissoute dans la phase α -Zr du métal en surface. Ce deuxième test permettra d'identifier les signaux éventuels liés à la déformation de l'échantillon à haute température sans formation du film d'oxyde.

L'analyse des blancs est détaillée en Annexe A. Les caractéristiques des signaux associés au bruit du four en continu sont notamment une fréquence de pic nulle et un temps de montée nul. Ces signaux peuvent ainsi être filtrés au cours de l'acquisition et les signaux enregistrés correspondront donc uniquement à l'endommagement du matériau.

6.4.2. Résultats

La Figure 2.20 illustre le suivi par émission acoustique de l'essai de déflexion de la lame I1 (250 μm , 500°C). L'évolution du nombre cumulé d'évènements acoustiques enregistrés tout au long du cycle de déflexion est mis en évidence. Une réponse similaire est observée pour l'ensemble des essais décrits dans le Tableau 2.3 hormis l'essai E4 (150 μm , 500°C) où le résultat est présenté en Figure 2.21.

Le traitement indique une activité acoustique enregistrée uniquement au cours de la phase de montée en température et au cours de la phase de refroidissement. Aucun évènement n'est identifiable au cours de la phase isotherme. Ces enregistrements laissent penser qu'aucun endommagement ne se produit dans le système. Il en résulterait que les contraintes générées notamment dans la couche d'oxyde n'atteindraient pas un niveau d'intensité suffisant au cours des 24h d'oxydation pour mener à l'endommagement de la couche.

De ce fait, en cas d'endommagement de la couche d'oxyde observé, celui-ci serait la conséquence du refroidissement de la lame. Au cours de cette phase, l'état de contraintes dans le système bilame diffère du palier isotherme avec l'apparition de déformations thermiques. On rappelle que celles-ci proviennent de la différence de coefficient d'expansion thermique du substrat métallique et de l'oxyde et donc du différentiel de température entre le palier isotherme et l'état ambiant.

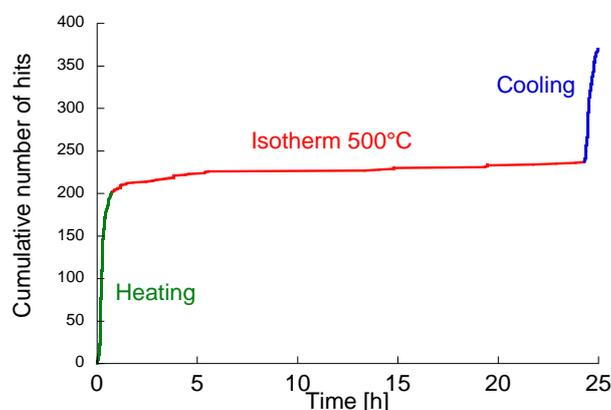


Figure 2.20: Suivi par Emission Acoustique de l'essai de DTMO : activité acoustique enregistrée au cours la phase de montée en température et du refroidissement.

Contrairement aux autres essais; une activité acoustique est détectée au cours du palier isotherme de l'oxydation de la lame E4 (150 μm , 500°C). L'enregistrement des amplitudes de signaux en Figure 2.21 montre une activité au moment de la montée en température comme dans les précédents essais mais surtout une quantité de signaux significative qui apparaissent à partir de 10h d'oxydation. La Figure 2.22 qui représente le nombre de hits cumulés en fonction du temps confirme cette observation. La Figure 2.22 révèle une forte augmentation du nombre d'évènements acoustiques à partir de 10h. Après 10 heures d'oxydation, un endommagement se produit donc dans le bilame. Les futures observations de la lame post-essai viseront à identifier le type d'endommagement

(endommagement de la couche d'oxyde, du revêtement platine, fissuration, écaillage...). La question est également de savoir pourquoi cet endommagement ne se produit que pour l'essai de déflexion de la lame E4. Celle-ci, d'une épaisseur de 150 μm et sous oxydation à 500°C, subit une déflexion initiale très rapide à tel point que l'extrémité de la lame n'est plus visible dans la fenêtre optique du four au bout de quelques heures. La courbure de la lame est très importante et serait liée à un niveau de contraintes élevé pouvant être à l'origine de l'initiation de l'endommagement de la lame.

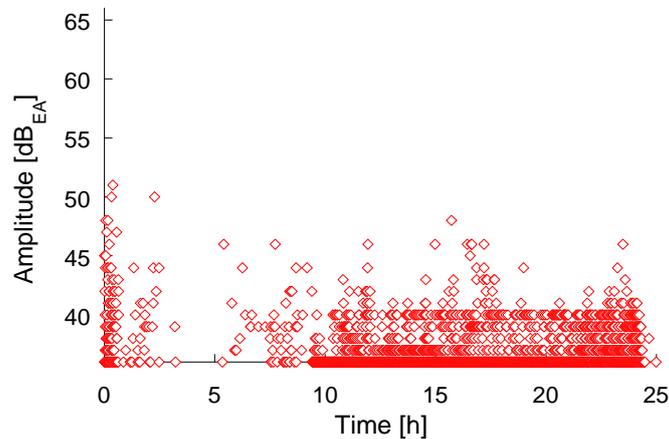


Figure 2.21: Suivi par Emission Acoustique de l'essai de DTMO de la lame E4 : activité acoustique enregistrée en phase isotherme.

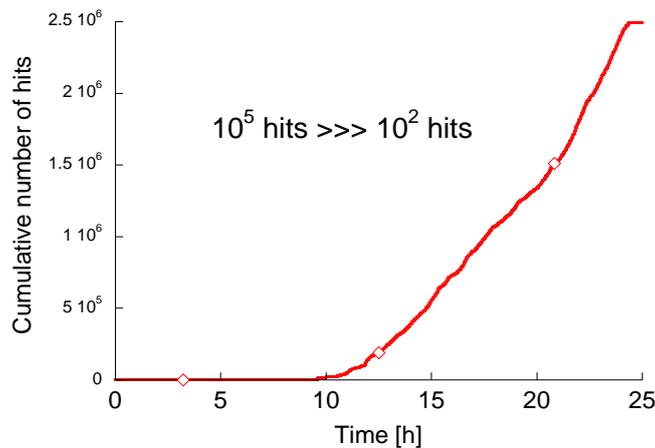


Figure 2.22: Suivi par Emission Acoustique de l'essai de DTMO de la lame E4 : activité acoustique enregistrée en phase isotherme.

6.5. Observations post-essai des lames de déflexion

Suite à ces essais de déflexion, les lames sont observées à différentes échelles pour vérifier d'une part la bonne tenue du revêtement platine et d'autre part caractériser la couche d'oxyde formée et examiner l'apparition éventuelle d'endommagement. Nous nous intéresserons aux différences observées entre les deux configurations.

6.5.1. Observations du revêtement platine

A première vue, l'observation macroscopique des lames de déflexion post-essai nous conforte sur le bon déroulement de l'essai (Figure 2.23). Une courbure de la lame est bien notable. La surface située à l'intérieure de cette courbure est de couleur noire caractéristique de l'oxyde de zirconium formé à haute température. L'autre surface métallique brillante confirme la bonne tenue mécanique du revêtement platine et la bonne protection de la surface contre l'oxydation. Nous observons ce résultat sur l'ensemble des lames de déflexion testés.

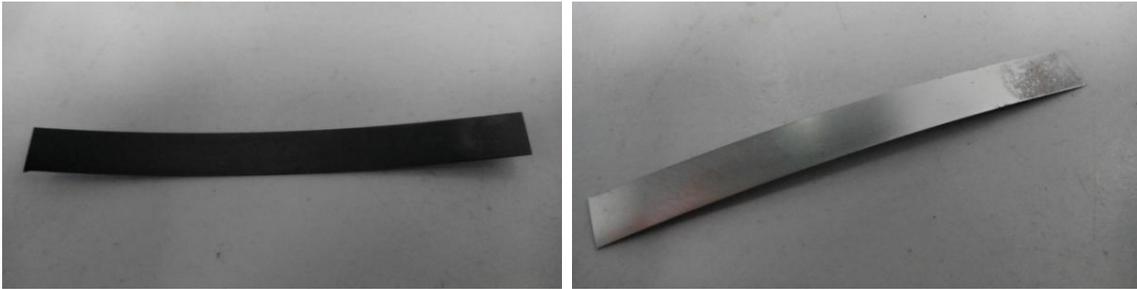


Figure 2.23: Lame de déflexion I6 après essai pendant 24h à 500°C, (a) face oxydée, (b) revêtement platine

Nous confirmons cette observation macroscopique par une observation MEB de la surface du revêtement platine. La Figure 2.24 représente la surface du revêtement pour la lame I2 (250 µm, 500°C). Aucun signe de fissuration ou d'endommagement n'est observé. Une analyse EDX complémentaire (Tableau 2.5) confirme bien la présence du revêtement platine à hauteur des mêmes pourcentages que l'analyse de la lame avant déflexion. Des analyses EDX à différents points de la surface montrent la bonne reproductibilité de la mesure.

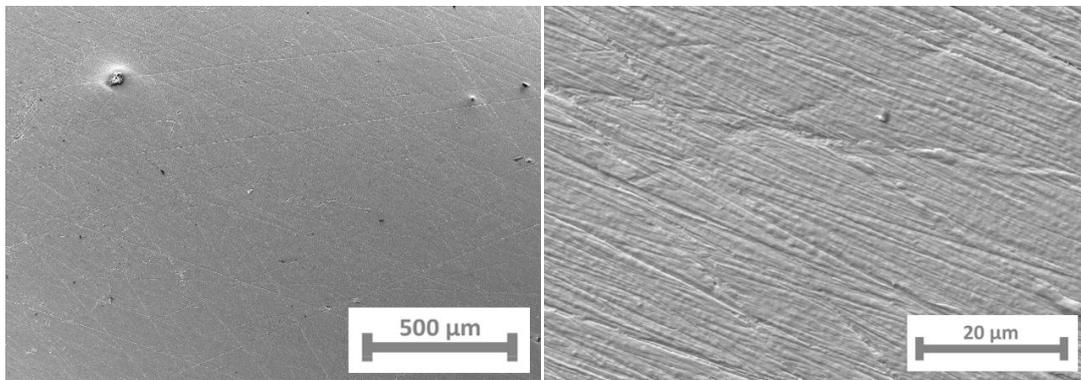


Figure 2.24 : Observation de la surface du revêtement platine de la lame de déflexion I2 (250 µm, 500°C) après oxydation, zones ciblées pour l'analyse EDX

Tableau 2.5 : Composition en éléments (massique et atomique) par analyse EDX de la face revêtue platine de la lame I2 après essai de déflexion

Element		O	Hf	Zr	Pt
X 2500	%masse	0	0,26	9,89	89,85
	%atomique	0	0,25	19,01	80,74
Element		O	C	Zr	Pt
X 100	%masse	0	0,7	10,46	88,84
	%atomique	0	9,23	8,26	72,51

L'observation de la surface du revêtement platine pour la lame de déflection E4 révèle toute autre chose. Nous distinguons sur les micrographies de la Figure 2.25 une fissuration du revêtement. Cette présence de fissures est observée sur une majorité de la surface. Le film de protection a donc été endommagé au cours du cycle d'oxydation. Des événements acoustiques ont été enregistrés à partir de 10h d'oxydation, cette fissuration du revêtement platine pourrait vraisemblablement en être la cause. Une courbure de la lame trop importante aurait pour effet donc l'endommagement du revêtement platine. Cela remet en question le caractère protecteur du film à partir du moment où celui-ci est endommagé. Dans notre cas, la déflection ne peut être observée que pour les 4 premières heures d'oxydation du fait des contraintes du montage. Le suivi par Emission Acoustique montre que le revêtement n'est pas endommagé après 4h d'oxydation. Ainsi, la partie de courbe de déflection expérimentale obtenue peut être confrontée au modèle élasto-viscoplastique descriptif de l'essai.

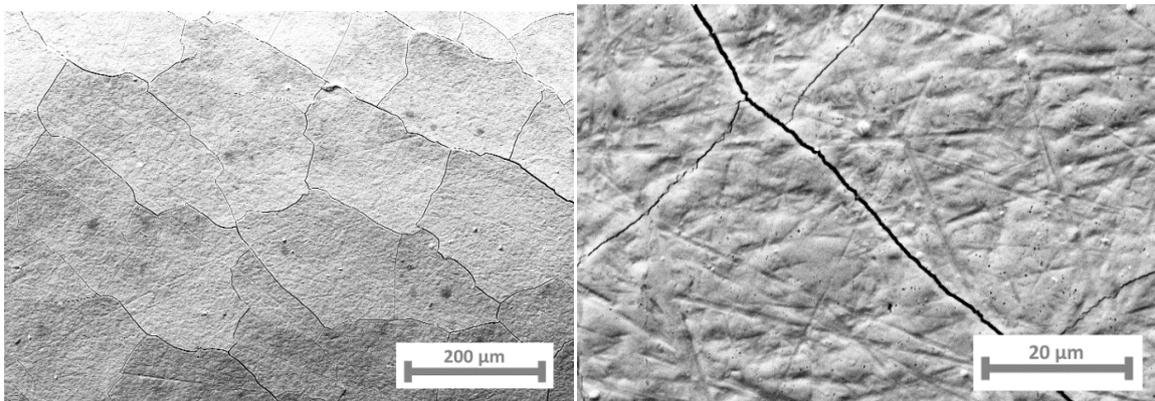


Figure 2.25 : Observation de la surface du revêtement platine de la lame de déflection E4 (150 µm, 500°C) après oxydation, fissuration et écaillage du revêtement

L'endommagement du revêtement pourrait induire une diffusion de l'oxygène à travers les fissures initiées. L'oxygène viendrait réagir avec le métal sous-jacent et oxyder la partie supérieure du substrat métallique. Ces conclusions sont à vérifier par une coupe transversale dans l'épaisseur de la lame. Mais en premier lieu, pour examiner cette hypothèse, une analyse EDX est effectuée afin de détecter la présence d'oxygène, les résultats sont reportés dans le Tableau 2.6. Une présence de l'élément oxygène en quantité non négligeable pourrait laisser penser qu'une couche d'oxyde s'est formée en deçà du revêtement platine craquelé.

Tableau 2.6 : Quantification en éléments (massique et atomique) par analyse EDX de la face revêtue platine de la lame E4

Element		O	Zr	Pt
X 2500	%masse	3,22	35,33	61,45
	%atomique	22,28	42,86	34,85

6.5.2. Observations de la couche d'oxyde

Les lames de déflection sont enrobées et polies de manière à observer au Microscope Electronique Balayage une coupe transversale de la lame dans son épaisseur et mettre en évidence la couche d'oxyde formée. Nous nous intéresserons notamment aux épaisseurs d'oxyde formées, la morphologie de la couche d'oxyde observée et à l'éventuel endommagement présent.

Les observations MEB mettent en évidence la présence de la couche d'oxyde du côté de la surface non protégée de la lame. Les Figure 2.26, Figure 2.27 et Figure 2.28 montrent la morphologie de la couche d'oxyde formée. La couche d'oxyde présente peu d'endommagement avec un faible nombre de fissures. Il a été vu que d'après le suivi par Emission Acoustique des essais de déflexion, l'activité acoustique n'est enregistrée qu'au cours de la phase du refroidissement. Ainsi tout endommagement observé dans la couche d'oxyde post-mortem a été initiée au cours de cette phase (la couche d'oxyde reste saine au cours de la phase isotherme). Les observations MEB mettent en évidence la présence de fissures longitudinales au niveau de l'interface métal/oxyde et à certains endroits de petites zones écaillées. Ces zones d'endommagement ne représentent qu'une faible proportion sur la longueur totale de la lame (<5%). Une ondulation de l'interface métal/oxyde est également mise en évidence, nous reviendrons sur ce phénomène d'ondulation de l'interface dans le Chapitre 4, quand nous nous intéresserons de plus près à l'étude de l'endommagement des couches d'oxyde.

Des mesures d'épaisseur d'oxyde formé sont effectuées pour toute la longueur de la lame de déflexion. L'objectif est de comparer si au cours de l'essai de déflexion, l'oxydation est uniforme que l'on soit proche de l'extrémité fixée ou au niveau de l'extrémité libre. La Figure 2.29 montre une l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde le long de la longueur de la lame pour l'essai. Au niveau de l'extrémité fixée, l'épaisseur formée après 24h d'oxydation est très faible, de 0,5 à 1 µm. A mesure que l'on s'éloigne de cette extrémité, l'épaisseur va augmenter et atteint sa valeur maximale de 2,5 µm au niveau de l'extrémité libre. Ainsi, la croissance de l'oxyde varie suivant la position le long de la longueur de la lame. Cette différence de vitesse de diffusion de l'oxygène dans la zircone pourrait être reliée à l'état de contraintes générés dans la couche d'oxyde. Les déformations de croissance générées dans la couche de zircone conduisent à des contraintes de compression en oxydation haute température (le rapport Pilling-Bedworth pour le zirconium est supérieur à 1). Dollins and Jurisch (Dollins and Jurisch, 1983) proposent une expression du coefficient de diffusion en fonction de l'état de contrainte local (Chapitre 1). Selon Dollins and Jurisch, les contraintes de compression ralentissent la vitesse de diffusion de l'oxygène le long des joints de grain de l'oxyde et inversement les contraintes de traction l'accélèrent :

$$D_0 = 1,05 \times 10^{-3} \exp(-29300 / RT) \exp(-V\sigma_h / KT), \text{ avec } \sigma_h = 6,9 \times 10^3 X, \quad (2.1)$$

où D_0 représente le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, avec R la constante des gaz parfaits, T la température, V le volume d'activation, σ_h la contrainte hydrostatique et X la distance par rapport à l'interface oxyde/gaz.

On se trouve ici dans une situation où les niveaux de contraintes varient suivant la position dans la longueur de la lame. Dans le cas de la déflexion, où la lame fléchit, d'après la résistance des matériaux, les intensités de contraintes seront les plus élevées au niveau de l'extrémité fixée et diminueront avec la distance à l'encastrement. L'épaisseur formée d'oxyde est donc bien plus faible proche de l'encastrement qu'au niveau de l'extrémité fixée.

Les épaisseurs mesurées sur la lame de déflexion sont comparées à l'épaisseur d'oxyde mesurée pour une oxydation symétrique d'un échantillon de zirconium. Une épaisseur d'oxyde relativement uniforme d'environ 2,8 µm est mesurée après 24h à 500°C (cf. Annexe B). On peut en déduire qu'il y a dans la couche de zircone des niveaux de contraintes en compression plus importants au cours de l'essai de déflexion qu'en oxydation symétrique.

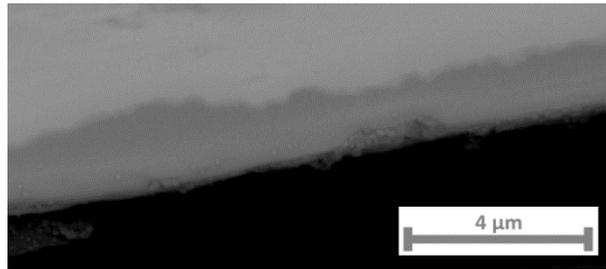


Figure 2.26 : Epaisseur d'environ 0,8 μm d'oxyde formé à 5 mm en partant de l'extrémité fixée - lame de déflection I6 (250 μm, 500°C)

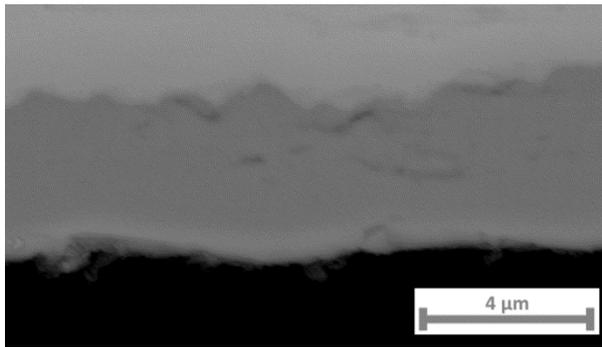


Figure 2.27 : Epaisseur d'environ 2 μm d'oxyde formé à 22 mm en partant de l'extrémité fixée lame de déflection I6 (250 μm, 500°C)

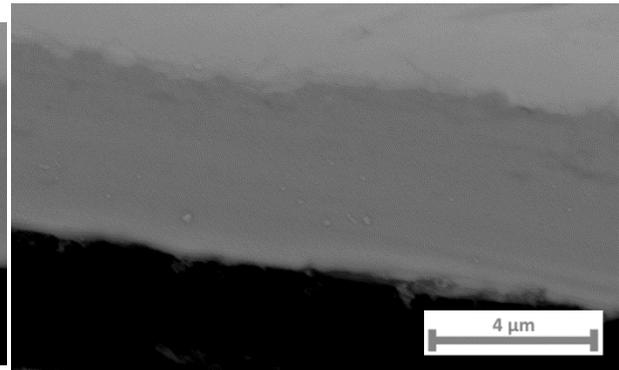


Figure 2.28 : Epaisseur d'environ 2,4 μm d'oxyde formé à 42 mm en partant de l'extrémité fixée lame de déflection I6 (250 μm, 500°C)

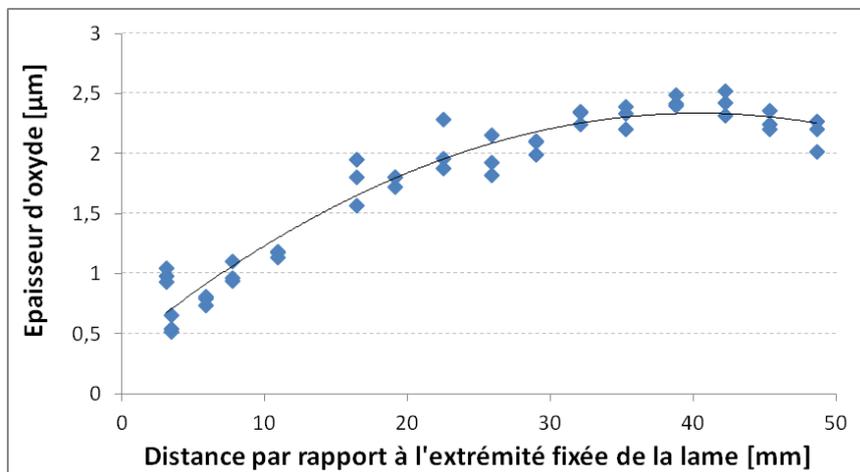


Figure 2.29 : Mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde le long de la longueur de la lame de déflection I6 (250 μm, 500°C)

L'observation de la lame de déflection E4 révèle également du côté intérieur à la courbure de la lame la présence d'une couche d'oxyde. En revanche, le côté correspondant à la face protégée par le revêtement platine, une couche d'oxyde est également détectée comme l'illustre la Figure 2.31.

Du côté non protégée de la lame, proche de l'extrémité libre, cette couche formée a une épaisseur moyenne d'environ 3 μm après 24h d'oxydation à 500°C. Une cartographie EDX de la zone (Figure 2.31) a permis de bien confirmer la présence des éléments Zr et O caractéristiques de l'oxyde dans la couche.

Du côté opposé, après fissuration, le revêtement n'a plus assuré son caractère protecteur vis-à-vis de l'oxydation. L'épaisseur moyenne d'oxyde mesurée proche de l'extrémité libre est de 7 μm . Cette épaisseur est supérieure à la couche formée sur la surface non-protégée (3 μm). La croissance d'oxyde sur la face initialement protégée n'a pourtant commencé qu'à partir de 10h d'oxydation et la fissuration du revêtement platine (d'après le début de l'activité acoustique enregistrée). La flexion du bilame génère des contraintes de traction au niveau de la face extérieure à la courbure. Cet état de contraintes est favorable à l'augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. On a donc une vitesse de croissance de la couche d'oxyde supérieure.

La courbe de déflexion n'est tracée pour cet essai que sur les premières heures d'oxydation, mais en connaissance de ces éléments, on pourrait approximer le comportement de la déflexion ensuite. Ainsi, jusque 10h d'oxydation, la déflexion devrait continuer d'augmenter avec la croissance de la couche d'oxyde. La courbe aurait peut être tendance à s'affaisser voire diminuer légèrement du fait d'une relaxation des contraintes conséquence des déformations viscoplastiques (pas d'endommagement car activité acoustique nulle avant 10h). A 10h d'oxydation, d'après le suivi EA, un endommagement survient que l'on attribue à la fissuration observée du revêtement platine. La perte du caractère protecteur de celui-ci entraîne la croissance d'une couche d'oxyde dans le métal sous-jacent. La vitesse de croissance y est supérieure du fait des contraintes de traction locales dans le métal liées à la courbure de la lame. Cette croissance de couche contrebalancerait avec la couche d'oxyde formée sur la face non-protégée. La croissance accélérée de la couche d'oxyde sous le revêtement fissuré entraînerait une diminution de la déflexion et à terme un retour de la lame vers sa position initiale.

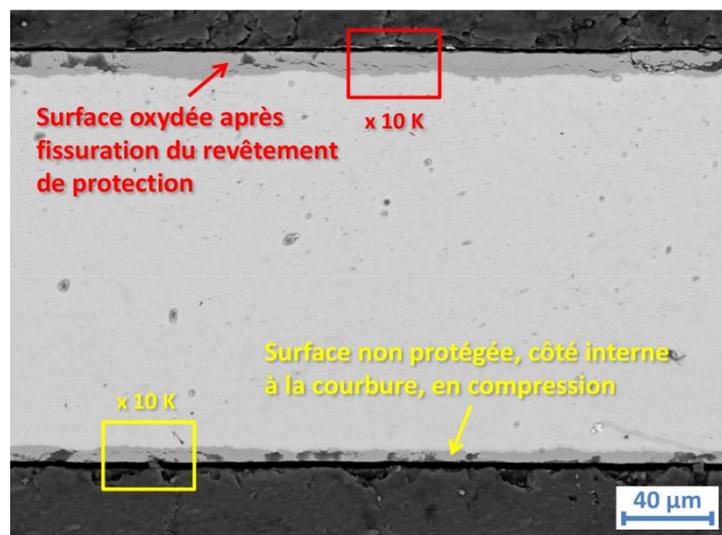


Figure 2.30 : Observation de l'épaisseur de la lame (lame de déflection E4 (150 μm , 500°C)), mise en évidence de couches d'oxyde de chaque côté, face non-protégée et face initialement protégée par le revêtement platine

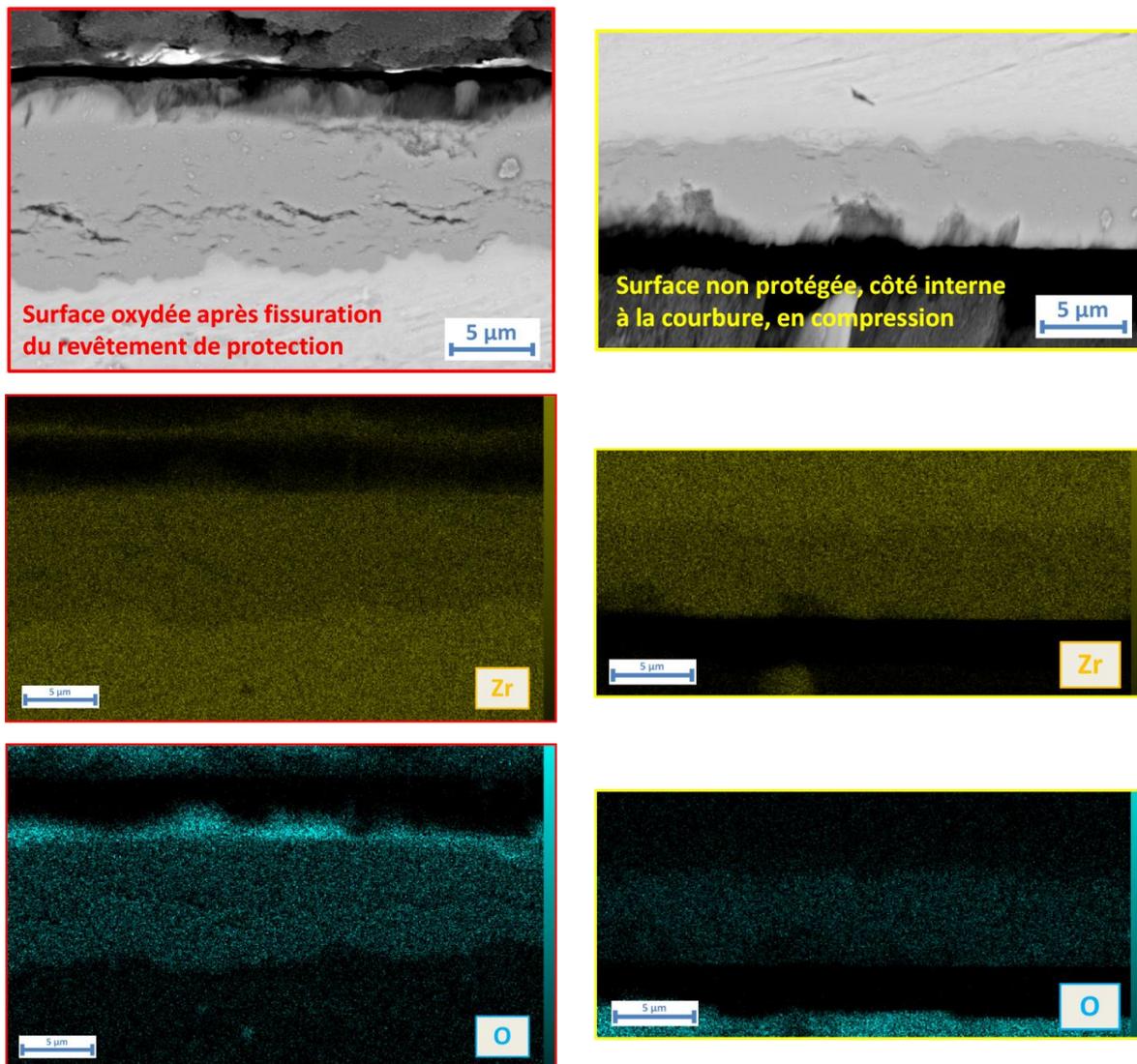


Figure 2.31 : Observations des couches d'oxyde formé du côté de la surface protégée (à gauche) et non-protégée (à droite), cartographie EDX pour la mise en évidence des éléments Zr et O constitutifs de la zircone lame de déflexion E4 (150 µm, 500°C)

En observant l'aspect général des couches d'oxyde, un endommagement est notable que ce soit au niveau de la couche d'oxyde formée sur la face non-protégée ou sur la face revêtue. Dans les deux couches, le type d'endommagement subi est identique. On observe une fissuration longitudinale sous forme de vaguelettes dans une zone proche de l'interface qui sont notamment visibles sur les micrographies à plus fort agrandissement. Un écaillage de la couche est visible. Cet écaillage se produit au niveau de l'interface métal/oxyde et fait suite à la pré-fissuration de la couche à ce niveau. Le suivi EA de l'essai indique une activité acoustique après les 10 heures d'oxydation. L'activité acoustique enregistrée à 10h d'oxydation est attribuée à la fissuration du revêtement platine. (épaisseur de la couche d'oxyde sous-jacente au revêtement consécutive). L'endommagement de la couche d'oxyde serait donc ultérieur à cette fissuration du revêtement. Dans le système Zr/ZrO₂, il est considéré que les fissures se développent à l'interface métal/oxyde (Bossis *et al.*, 2000) (*cf.* Chapitre 1). Du fait du caractère anionique de l'oxydation du zirconium, la localisation des fissures proche de l'interface métal/oxyde indique que celles-ci ont été initiées chronologiquement tard au cours du cycle d'oxydation. La fissuration du film d'oxyde se produit donc vraisemblablement à la fin de la phase isotherme et de façon certaine au refroidissement.

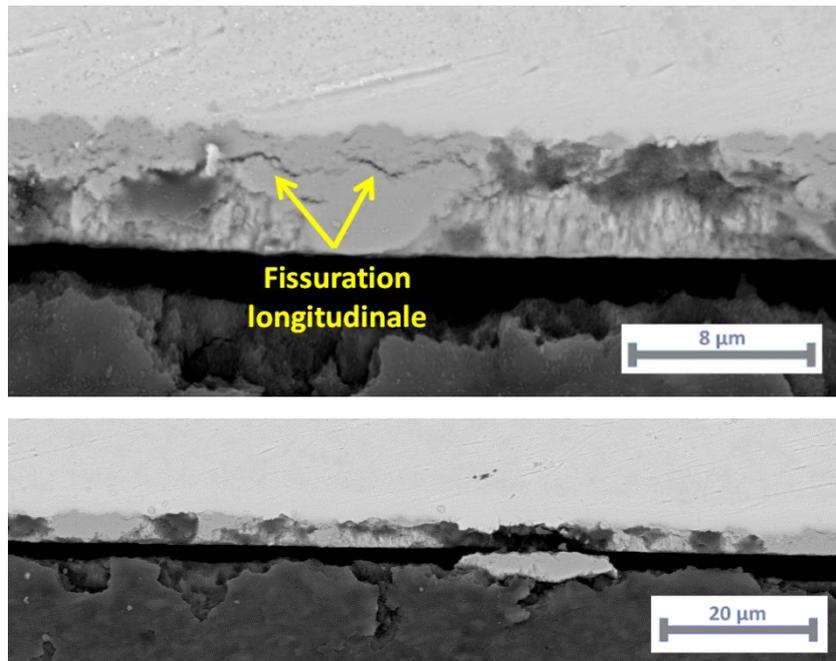


Figure 2.32 : Fissuration longitudinale de la couche d'oxyde au niveau de l'interface métal/oxyde et écaillage observé après essai de déflexion de la lame E4 (150 μm , 24h d'oxydation à 500°C)

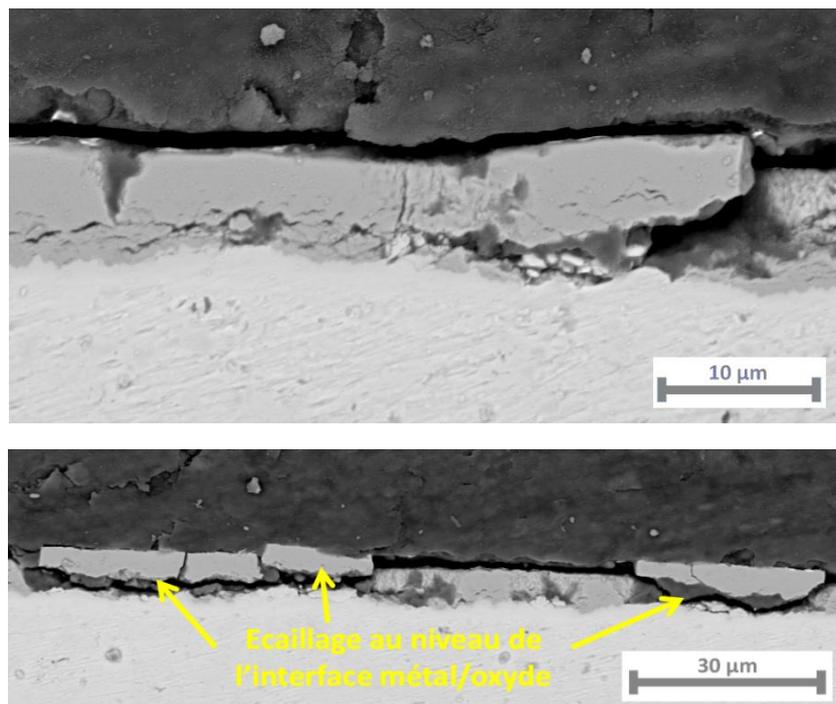


Figure 2.33 : Endommagement de la couche d'oxyde formée sur la surface sous-jacente au revêtement platine fissuré après essai de déflexion de la lame E4 (150 μm , 24h d'oxydation à 500°C)

Après observation de la lame J1, nous constatons également la présence d'une couche d'oxyde du côté protégé. Du fait d'un dysfonctionnement du protocole d'EA au cours de cet essai, le suivi de l'endommagement n'a pas pu être effectué. Si l'on considère cette couche d'oxyde formé, on se trouverait ici dans un cas identique à la lame E4 avec la perte du caractère protecteur du revêtement platine. La lame J1 a subi à l'instar de la lame E4 une courbure élevée au cours de l'essai de déflexion. La lame est sortie du champ d'acquisition de la caméra et a eu une déflexion maximale d'environ

12 mm d'après le profil de lame post-essai. Cette forte courbure serait la cause de l'endommagement du revêtement platine (fissuration comme dans le cas de la lame E4).

Ainsi, une condition est impérative pour garantir la validité de l'essai de déflexion par oxydation monofaciale et la conservation du caractère protecteur du revêtement : les courbures de lame au cours de l'essai d'oxydation ne doivent pas être trop élevées sous peine de causer une fissuration du revêtement.

7. Conclusion

Les Tests de Déflexion par Oxydation Monofaciale (DTMO) mis en œuvre dans ce chapitre sont une base pour la validation d'un modèle mécanique descriptif de l'oxydation haute température des métaux. Ce modèle développé dans le prochain chapitre a pour but de déterminer l'évolution des contraintes générées au sein du système métal/oxyde. La connaissance des champs de contraintes dans les films d'oxyde permet l'étude de leur tenue mécanique.

Divers essais ont été effectués de manière à mettre en évidence l'influence de certains paramètres comme la température et l'épaisseur initiale de la lame métallique sur la déflexion de la lame. La déflexion mesurée est liée à la croissance de la couche d'oxyde et à l'état de contraintes résultant. L'augmentation des contraintes de compression dans le film en début d'oxydation marque une déflexion rapide. La courbe s'affaisse ensuite, conséquence de l'effet du fluage sur la relaxation des contraintes.

Deux types de configurations ont pu être identifiés. L'essai de référence est effectuée sur une lame de 250 μm à 500°C. Le suivi par Emission Acoustique des essais nous montre que l'endommagement est nul au cours de l'isotherme et ne survient qu'au cours de la phase de refroidissement. La couche d'oxyde formée du côté non protégé présente très peu d'endommagement : une légère fissuration longitudinale est observée au niveau de l'interface métal/oxyde et quelques petites zones écaillées sont visibles mais en très faible proportion par rapport à la longueur totale de la lame. Cet endommagement est la conséquence des déformations thermiques qui interviennent au cours de la phase de refroidissement. L'état de contraintes évolutif le long de la longueur dans la couche d'oxyde influe sur la vitesse de diffusion de l'oxygène et donc de la croissance du film d'oxyde. Des mesures d'épaisseur ont pu mettre en évidence une croissance de l'oxyde variable dans la longueur de la lame. Pour certaines lames, où au cours de l'essai, la déflexion atteignait des valeurs qui ne permettaient plus son observation dans le champ d'acquisition de la caméra, le suivi par Emission Acoustique des essais nous a révélé une activité acoustique enregistrée au bout de 10h d'oxydation. L'endommagement se manifeste sous la forme de fissuration du revêtement platine. Ce dernier n'assure plus son caractère protecteur vis-à-vis de l'oxydation, en atteste la couche d'oxyde épaisse formée dans le métal sous-jacent. Ainsi, pour garantir la validité de l'essai de déflexion par oxydation monofaciale et la conservation du caractère protecteur du revêtement, les courbures de lame au cours de l'essai d'oxydation ne doivent pas être trop élevées sous peine de causer une fissuration du revêtement.

L'ensemble des informations expérimentales déterminées dans ce chapitre sont utiles et prises en compte pour la modélisation de l'essai de déflexion.

Chapitre 3 :

Modélisation de l'essai de déflexion d'une lame mince

Sommaire

1.	Introduction	80
2.	Approche pour la modélisation	80
2.1.	Théorie	80
2.2.	Contribution des différentes déformations	83
2.3.	Développement du calcul	88
2.4.	Une microstructure fonction de l'état de contraintes	94
2.5.	Bilan	96
3.	Résultats et discussion	97
3.1.	Etude de convergence du modèle analytique.....	98
3.2.	Analyse de sensibilité des paramètres du modèle	100
3.3.	Prédictions du modèle	107
3.4.	Analyse numérique de l'essai de DTMO	114
3.5.	Extension du modèle pour un système couche d'oxyde triplex.....	116
4.	Conclusion.....	119

1. Introduction

L'oxydation à haute température des métaux conduit généralement à la croissance d'un film d'oxyde à la surface du matériau. Différentes déformations induites par la croissance du film d'oxyde apparaissent et génèrent des contraintes que ce soit dans le film d'oxyde et dans le substrat métallique. Parallèlement, des processus de relaxation par fluage peuvent avoir lieu. Ainsi, l'ensemble des contraintes résiduelles dans le film d'oxyde conditionne l'intégrité du système métal/oxyde et peut alors mener à une relaxation de contraintes supplémentaire par endommagement, fissuration, écaillage... qui vont affecter le caractère protecteur du film d'oxyde. Une estimation précise des contraintes résiduelles dans l'oxyde est donc d'une importance primordiale dans l'étude de l'oxydation à haute température. Le Test de Déflexion par Oxydation Monofaciale (DTMO) précédemment décrit dans le Chapitre 2 permet justement de valider ces modèles descriptifs de l'oxydation haute température des métaux.

Ainsi, le chapitre présente le développement d'un modèle analytique pour la prédiction des contraintes pour un essai d'Oxydation Monofaciale dans sa phase isotherme. Nous décrivons premièrement l'approche utilisée pour la construction du modèle, puis la contribution des différentes déformations affectant le système métal/oxyde au cours de l'oxydation haute température. Ensuite, les prédictions du modèle pour la détermination des champs de contraintes générées dans l'oxyde et le substrat métallique seront exposées en utilisant les résultats des essais de déflexion. Une comparaison de différents modèles, une étude de convergence ainsi qu'une analyse de sensibilité de différents paramètres seront menées.

2. Approche pour la modélisation

2.1. Théorie

2.1.1. Modélisation de la croissance de la couche d'oxyde

L'essai de DTMO en phase isotherme est modélisé comme un bilame où les contraintes développées dans le métal et l'oxyde dues aux processus d'oxydation mènent au fléchissement de la poutre à mesure que le film d'oxyde croît au cours du temps.

L'évolution de l'épaisseur d'oxyde est déterminée par la cinétique de croissance du film d'oxyde. Dans le cas du Zirconium, il est rappelé que l'oxyde est formé à l'interface oxyde/métal suivant un mécanisme de diffusion anionique, où l'oxydation se fait par la diffusion des ions oxygène à travers l'interface oxyde/oxygène. L'évolution d'épaisseur de l'oxyde est définie par le modèle de Wallwork (Wallwork *et al.*, 1964) :

$$h_{ox} = 2 \cdot \gamma \cdot \sqrt{D_{ox} \cdot t}, \quad (3.1)$$

où h_{ox} est l'épaisseur d'oxyde, D_{ox} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone et t est le temps. γ est un paramètre matériau identifié par la mise en parallèle avec les mesures d'épaisseur de couche d'oxyde réalisées et dont les résultats sont résumés dans le chapitre précédent. Les données identifiées sont résumées dans le Tableau 3.1.

Quand l'oxyde se forme à l'interface oxyde/métal, le produit de la réaction d'oxydation a un volume molaire $V_{M,ox}$ différent du volume molaire du métal $V_{M,m}$. Cette différence provoque une déformation de croissance isotrope donnée par le rapport Pilling-Bedworth (R_{PB}) (Bedworth and Pilling, 1923) :

$$R_{PB} = \frac{V_{M,ox}}{V_{M,m}} . \quad (3.2)$$

Comme le volume molaire de la zircone est supérieur au volume molaire du Zirconium ($R_{PB} > 1$), l'évolution de l'épaisseur du métal h_m dépend de l'épaisseur initiale de la lame h_i , l'épaisseur d'oxyde h_{ox} et aussi le Rapport Pilling-Bedworth (R_{PB})

$$h_m = h_i - h_{ox} / \sqrt[3]{R_{PB}} . \quad (3.3)$$

Tableau 3.1 : Identification des paramètres pour la modélisation de la croissance de la couche d'oxyde

Paramètres	Valeur
γ	Identifié en Annexe B suivant T°
D_{ox}	$D_{ox} = 1,18.10^{-1} \times \exp(-152800 / RT)$ cf. Annexe B
h_i	250 μm
R_{PB}	1,56

2.1.2. Géométrie du système

La géométrie pour la modélisation reprend celle des lames minces utilisées pour les essais expérimentaux de déflexion. Les lames sont de longueur 50 mm pour 5 mm de largeur avec une épaisseur de 250 μm . Le système de coordonnées est défini tel que l'axe x est dans la longueur de la lame et l'axe z correspond à l'épaisseur (Figure 3.1). L'origine du repère est fixée au niveau de l'interface métal/oxyde.

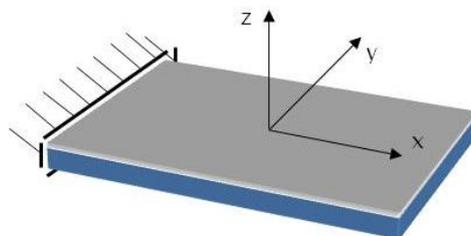


Figure 3.1: Géométrie et système de coordonnées

2.1.3. Hypothèses de calcul

Compte tenu de la très faible épaisseur de la lame mince (0.25 mm) comparée aux deux autres dimensions de la lame (50 et 5 mm), nous faisons l'hypothèse d'un état de contraintes planes. De plus, nous considérons que la réponse du matériau est isotrope dans le plan x-y (i.e. le plan interfacial) et les composantes de déformations en cisaillement restent négligeables. Le tenseur de contraintes et le tenseur de déformations peuvent être écrits :

$$\boldsymbol{\sigma}_i = \begin{pmatrix} \sigma_{xx,i} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy,i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\varepsilon}_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx,i} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy,i} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz,i} \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \varepsilon_{xx,i} = \varepsilon_{yy,i} \\ \sigma_{xx,i} = \sigma_{yy,i} \end{cases}, \quad (3.4)$$

où l'indice i dénote l'oxyde (i=ox) ou le métal (i=m). Le système de coordonnées x, y et z est explicité dans la Figure 3.1. Les lettres en gras désignent les tenseurs de second ordre.

Afin de confirmer l'hypothèse de calcul en contraintes planes, une modélisation éléments finis du bilame en thermo-élasticité est effectuée. Les résultats sont présentés en Annexe C. Après calcul on confirmera également que la courbure de notre système reste faible ($\ll 1$).

2.1.4. Mise en équation du système et définition du modèle

Dans le modèle actuel, nous considérons que les déformations totales $\boldsymbol{\varepsilon}_i^{tot}$ dans l'oxyde et dans le métal au cours de la phase isotherme de l'oxydation sont données par la somme de la déformation élastique, $\boldsymbol{\varepsilon}_i^{el}$, de la déformation viscoplastique, $\boldsymbol{\varepsilon}_i^{vp}$, de la déformation de croissance, $\boldsymbol{\varepsilon}_i^g$ et de la déformation chimique, $\boldsymbol{\varepsilon}_i^{ch}$, tel que :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{tot} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^g + \boldsymbol{\varepsilon}_m^{ch} && \text{dans l'oxyde} \\ \boldsymbol{\varepsilon}_m^{tot} &= \boldsymbol{\varepsilon}_m^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_m^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_m^{ch} && \text{dans le métal} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Les déformations épitaxiales sont négligées. La description des différentes déformations est explicitée ultérieurement.

Pour un bilame en flexion, la déformation normale ε_{xx} a la forme suivante :

$$\varepsilon_{xx,i} = \varepsilon_0 - \kappa \cdot z, \quad (3.6)$$

où ε_0 représente la déformation dans le plan $z=0$, κ la courbure de la lame dans la direction x et z la position dans l'épaisseur. L'évolution de la déformation est ainsi considérée linéaire dans l'épaisseur du bicouche. ε_0 et κ doivent être déterminés par la résolution du problème d'équilibre. L'équation d'équilibre des forces et des moments dans la direction x est donnée par

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot dz = 0 \\ \int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot z \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot z \cdot dz = 0 \end{array} \right. , \quad (3.7)$$

où h_{ox} est l'épaisseur d'oxyde et h_m l'épaisseur de métal. En utilisant l'Eq.(3.5) et la contribution des différentes déformations aux contraintes (voir les détails dans la prochaine section), nous nous retrouvons avec

$$\sigma_{xx,ox} = f(\varepsilon_{xx,ox}) \quad \text{et} \quad \sigma_{xx,m} = g(\varepsilon_{xx,m}). \quad (3.8)$$

Eqs (3.6), (3.7) et (3.8) mènent au système

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F_R \\ M_R \end{Bmatrix}. \quad (3.9)$$

En résolvant ce système, ε_0 et κ sont calculés et permettent de déterminer la déformation longitudinale (Eq.(3.6)) ainsi que la contrainte normale dans l'oxyde et le métal (Eq.(3.8)).

2.2. Contribution des différentes déformations

Les déformations apparaissant dans l'oxyde et le substrat métallique sont de différentes sources : des déformations élastiques, des déformations viscoplastiques (de fluage), des déformations thermiques du fait d'un coefficient d'expansion thermique différent entre l'oxyde et le métal, des déformations de croissance dues à la croissance de l'oxyde, des déformations chimiques liées à la diffusion des espèces chimiques (en général la dissolution de l'oxygène dans la matrice) au cours de la réaction d'oxydation, des déformations épitaxiales, c'est-à-dire l'accommodation du réseau cristallin de l'oxyde par rapport au métal.

2.2.1. Déformations élastiques et viscoplastiques

Le comportement élastique est considéré comme isotrope. Les déformations élastiques sont exprimées suivant la loi de Hooke :

$$\varepsilon_{ij}^{el} = \frac{1}{E} \left[(1 + \nu) \sigma_{ij} - \nu (\sigma_{kk}) \delta_{ij} \right], \quad (3.10)$$

où E est le module de Young, ν le coefficient de Poisson, ε_{ij}^{el} la composante du tenseur de déformation élastique, σ_{ij} la composante du tenseur de contraintes et δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Les déformations viscoplastiques sont calculées par un modèle de fluage. Deux types de lois de comportement sont utilisés selon le mécanisme de fluage associé au matériau. Quand un métal est chauffé à une température $T < 0.5 T_f$ (où T_f est la température de fusion) des mécanismes activés thermiquement comme le glissement des dislocations ont lieu. Dans le cas d'un état de contrainte uniaxiale (suivant la direction x), la vitesse de déformation viscoplastique associée obéit à la loi de puissance Norton, soit

$$\dot{\epsilon}_{xx,m}^{vp} = A_m \times \sigma_{xx,m}^{N_m} \exp(-Q_m / RT), \quad (3.11)$$

où $\dot{\epsilon}_{xx,m}^{vp}$ est la vitesse de déformation viscoplastique, $\sigma_{xx,m}$ la contrainte normale appliquée, R la constante des gaz parfaits, Q_m l'énergie d'activation, T la température, A_m un paramètre matériau et N_m l'exposant de Norton.

Dans leurs travaux expérimentaux sur le comportement en fluage des alliages de zirconium, Moulin *et al.* [15] ont identifié la vitesse de déformation viscoplastique comme fonction de la contrainte appliquée. Ils ont conclu que pour des contraintes inférieures à 25 MPa, l'exposant de Norton est proche de 1. Pour des contraintes plus élevées, l'exposant de Norton varie entre 7 et 9. Dans le travail présenté, afin de conserver un comportement linéaire pour l'analyse du problème, la valeur numérique pour N_m est prise égale à 1, le paramètre matériau A_m est identifié sur la base des données de Moulin *et al.* (Moulin *et al.*, 2007) en Figure 3.2.

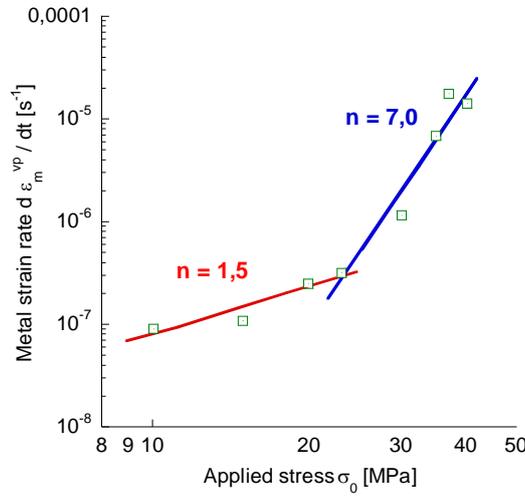


Figure 3.2 : Essais de fluage sur Zirconium Pur sous air synthétique à 500°C d'après Moulin *et al.* (Moulin *et al.*, 2007)

Dans le cas de l'oxyde, le mécanisme de fluage est contrôlé par la diffusion des lacunes, et peut être modélisé par la loi Nabarro-Herring pour un état de contrainte uniaxiale :

$$\dot{\epsilon}_{xx,ox}^{vp} = K_{ox} \cdot \sigma_{xx,ox} \cdot \exp\left(\frac{-Q_{ox}}{RT}\right), \quad (3.12)$$

où $\dot{\epsilon}_{xx,ox}^{vp}$ est la vitesse de déformation viscoplastique, $\sigma_{xx,ox}$ la contrainte normale appliquée, R la constante des gaz parfaits, Q_{ox} l'énergie d'activation, T la température, and K_{ox} est donné par des paramètres microstructuraux et est égal à $K_{ox} = k_{ox} \frac{D}{d^2}$, où k_{ox} est un paramètre matériau, D_{ox} le paramètre de diffusion des lacunes et d_{ox} est la taille moyenne de grain d'oxyde.

Les lois Norton et Nabarro-Herring ne sont valides que pour un contexte unidimensionnel. Une extension à un cas tridimensionnel est possible en utilisant la loi Odqvist :

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \frac{3}{2} \times \left(\frac{\sigma_{eq}}{\lambda}\right)^N \times \frac{\sigma'}{\sigma_{eq}}, \quad (3.13)$$

où $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{vp}$ est le tenseur vitesse de déformation viscoplastique associée au fluage, σ_{eq} la contrainte équivalente de von Mises, $\boldsymbol{\sigma}'$ le tenseur déviateur des contraintes de Cauchy, λ et N sont des paramètres matériau constants. Comme les deux lois de fluage sont des expressions de premier ordre (contrainte normale appliquée à l'exposant 1), l'exposant N de la loi Odqvist est égal à 1, soit :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{vp} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{\lambda} \times \boldsymbol{\sigma}' \quad (3.14)$$

Pour un état de contraintes uniaxial, l'égalité entre la loi Odqvist et la loi Norton est alors valable (cette méthode est aussi utilisée pour l'identification de paramètre avec la loi de Nabarro-Herring). λ est ainsi donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{vp} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{\lambda_m} \times \boldsymbol{\sigma}' \\ \frac{1}{\lambda_m} = A_m \times \exp(-Q_m / RT) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{vp} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{\lambda_{ox}} \times \boldsymbol{\sigma}' \\ \frac{1}{\lambda_{ox}} = K_{ox} \times \exp(-Q_{ox} / RT) \end{array} \right. \quad (3.15)$$

2.2.2. Déformations de croissance

Les déformations de croissance viennent de la croissance du film d'oxyde. Plusieurs modèles sont proposés pour décrire ces déformations de croissance. Dans la présente étude, 3 modèles différents sont considérés : (i) les déformations de croissance basées sur le rapport Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923) où l'hypothèse d'isotropie est prise pour la détermination des déformations de croissance ($\varepsilon_{xx,ox} = \varepsilon_{yy,ox} = \varepsilon_{zz,ox} = \varepsilon_{ox}$), (ii) les déformations de croissance basées sur le modèle de Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998) où les déformations de croissance sont supposées anisotropes, (iii) les déformations de croissance basées sur le modèle de Clarke (Clarke, 2003) où l'effet de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde est pris en compte. Les contraintes normales moyennes dans le film d'oxyde obtenues par les différents modèles sont discutées.

2.2.2.1. Déformations de croissance basées sur le Rapport Pilling-Bedworth

Sous l'hypothèse d'un tenseur de déformation de croissance isotrope, $\varepsilon_{xx,ox}^g = \varepsilon_{yy,ox}^g = \varepsilon_{zz,ox}^g = \varepsilon_{ox}^g$ (Figure 3.3a), la déformation de croissance ε_{ox}^g est calculée par (Bedworth and Pilling, 1923) :

$$\varepsilon_{ox}^g = R_{PB}^{\frac{1}{3}} - 1 \quad (3.16)$$

Ce modèle est valide uniquement pour un mécanisme de diffusion anionique ce qui est bien le cas pour notre système Zr/ZrO₂. Pour ce système, $R_{PB} = 1.56$, soit $\varepsilon_{ox}^g = 16\%$.

2.2.2.2. Déformation de croissance anisotrope utilisant le modèle de Parise

Ce modèle prend en compte l'anisotropie de la déformation de croissance dans les différentes directions x, y et z (voir Figure 3.3b). Les déformations de croissances sont supposées égales dans le plan parallèle à l'interface mais elles diffèrent dans la troisième direction, i.e. $\varepsilon_{xx,ox}^g = \varepsilon_{yy,ox}^g \neq \varepsilon_{zz,ox}^g$ (Figure 3.3b). Le tenseur des déformations de croissance est donné par

$$\left[\boldsymbol{\varepsilon}^g \right] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx,ox}^g & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx,ox}^g & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz,ox}^g \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad R_{PB} = (1 + \varepsilon_{xx,ox}^g)(1 + \varepsilon_{xx,ox}^g)(1 + \varepsilon_{zz,ox}^g). \quad (3.17)$$

Pour le système Zircaloy-4/ZrO₂, Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998) ont modélisé l'expérience de DTMO à 450°C en utilisant les déformations élastiques, de fluage et de croissance (comme donné dans l'Eq.(3.17)). Ils ont identifié les déformations $\varepsilon_{xx,ox}^g$ et $\varepsilon_{zz,ox}^g$ d'après la déflexion expérimentale et ont trouvé $\varepsilon_{xx,ox}^g = 0.5\%$, $\varepsilon_{zz,ox}^g = 54\%$. Ainsi, dans le modèle de Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998), la déformation de croissance est supposée être principalement selon la direction normale à l'interface oxyde/métal.

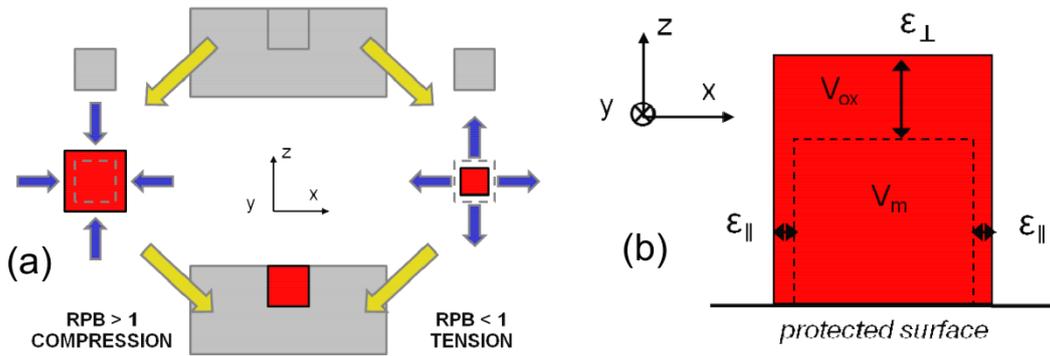


Figure 3.3: Le modèle de déformations de croissance par (a) Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923) et par (b) Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998).

2.2.2.3. Déformation de croissance isotrope d'après le modèle de Clarke (Clarke, 2003)

Ce modèle diffère des deux précédents car il fait intervenir la microstructure et l'évolution de l'épaisseur d'oxyde h_{ox} au cours de l'oxydation. Le modèle de Clarke (Clarke, 2003) suppose que le tenseur de déformation de croissance est isotrope et que ε_{ox}^g est donné par

$$\frac{d\varepsilon_{ox}^g}{dt} = M_{ox} \cdot \frac{dh_{ox}}{dt}, \quad (3.18)$$

où t est le temps et M_{ox} est un paramètre matériau. Ce dernier est identifié en utilisant le meilleur ajustement par rapport à la courbe de déflexion expérimentale pour des contraintes moyennes dans le film d'oxyde en deçà de 3 GPa.

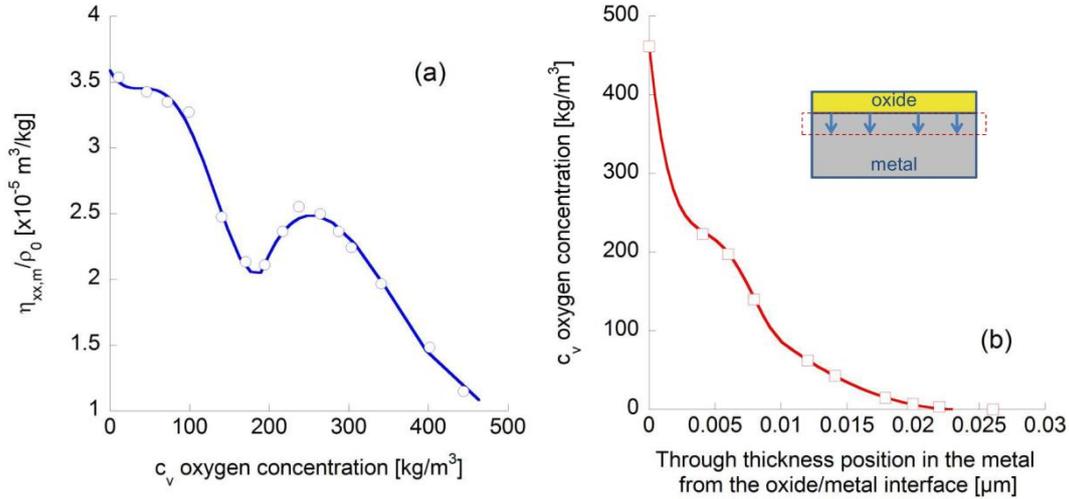


Figure 3.5: (a) Évolution du coefficient d'expansion chimique $\eta_{xx,m}$ (normalisé par la masse volumique du zirconium $\rho_0 = 6500 \text{ kg/m}^3$) avec la concentration en oxygène (b) Concentration en oxygène en fonction de la position dans l'épaisseur du métal à partir de l'interface oxyde/métal. Les résultats affichés concernent un échantillon de Zirconium pur oxydé à 600°C , d'après Favergeon (Favergeon, 2001).

La concentration maximale en oxygène est observée à l'interface et est égale à 464 kg/m^3 et décroît dans le volume avec la distance depuis l'interface. L'oxygène est présent dans le métal jusqu'à $0.025 \mu\text{m}$ de profondeur. Ainsi, les déformations chimiques affectent uniquement la région proche de l'interface oxyde/métal.

Dans l'oxyde, les déformations chimiques peuvent être négligées. Selon Favergeon (Favergeon, 2001), le coefficient d'expansion chimique normalisé dans l'oxyde $\frac{\eta_{xx,ox}}{\rho_0^{ox}} \approx 3.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ ($\eta_{xx,ox} = 0.02$, $\rho_0^{ox} = 5560 \text{ kg/m}^3$) est petit comparé à celui du métal (voir Figure 3.5a). De plus, Godlewski (Godlewski, 1990) a montré que le gradient de concentration en oxygène dans l'oxyde ($c_{v,ox}^{\max} - c_{v,ox}^{\min}$) n'excède pas 35 kg/m^3 tandis que dans le métal, c'est de l'ordre de 500 kg/m^3 (voir Figure 3.5). Ainsi, les déformations chimiques estimées dans l'oxyde suivant l'Eq.(3.19) restent faibles par rapport à celles obtenues pour le métal.

2.3. Développement du calcul

2.3.1. Bilame en flexion

Pour une poutre uniforme en flexion, le repère est choisi de sorte que le plan (x,y) soit aligné avec l'axe neutre tel que :

$$\varepsilon_{xx} = -\kappa z, \quad \text{avec } \varepsilon_{xx} = 0 \text{ quand } z = 0, \quad (3.21)$$

où κ est la courbure de la lame dans la direction x .

Ici, la position de l'axe neutre n'est pas connue, donc nous choisissons idéalement le système de coordonnées avec le plan (x,y) au niveau de l'interface métal/oxyde. L'axe neutre est considéré situé à une distance d_n dans la direction $\pm z$; d_n n'étant pas connue pour l'instant. On pose :

$$\bar{z} = d_n + z. \quad (3.22)$$

Par définition :

$$\varepsilon_{xx} = -\kappa \bar{z} \quad \text{avec } \varepsilon_{xx} = 0 \text{ quand } \bar{z} = 0. \quad (3.23)$$

Ainsi,

$$\varepsilon_{xx} = -\kappa [d_n + z] = -\kappa d_n - \kappa z. \quad (3.24)$$

Posons ε_0 la déformation dans le plan $z = 0$:

$$\varepsilon_0 = -\kappa d_n. \quad (3.25)$$

Ainsi :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_0 - \kappa z, \quad (3.26)$$

où ε_0 est la déformation dans le plan $z = 0$, et κ la courbure de la lame.

2.3.2. Eléments de calcul

2.3.2.1. Expression des déformations par différences finies

L'expression de certaines déformations sont sous forme différentielle. Le passage à une forme simple se fait via l'utilisation d'une méthode de différences finies. Ainsi, pour la déformation viscoplastique :

$$\begin{cases} \varepsilon^{vp}(t) = \varepsilon^{vp}(t - \Delta t) + \Delta t \times \dot{\varepsilon}^{vp}(t) \\ \varepsilon^{vp}(0) = 0 \end{cases} \Rightarrow \varepsilon^{vp}(t) = \Delta t \sum_{i=0}^t \dot{\varepsilon}^{vp}(i). \quad (3.27)$$

De même, pour l'expression des déformations de croissance selon le modèle de Clarke :

$$\begin{cases} \varepsilon^{cr}(t) = \varepsilon^{cr}(t - \Delta t) + \Delta t \times \dot{\varepsilon}^{cr}(t) \\ \varepsilon^{cr}(0) = 0 \end{cases} \Rightarrow \varepsilon^{cr}(t) = \Delta t \sum_{i=0}^t \dot{\varepsilon}^{cr}(i). \quad (3.28)$$

$$\varepsilon^{cr}(t) = \Delta t \sum_{i=0}^t M_{ox} \cdot \frac{dh_{ox}}{dt}(i). \quad (3.29)$$

2.3.2.2. Discrétisation spatiale de la zone affectée par les déformations chimiques

Pour l'expression des déformations chimiques, il est nécessaire de réaliser une discrétisation spatiale dans l'épaisseur du substrat métallique affectée par ces déformations chimiques. La zone concernée s'étend jusqu'à une position dans l'épaisseur du métal à partir de l'interface métal/oxyde noté h_{ch} : à cette position dans l'épaisseur, la concentration en oxygène atteint zéro. L'épaisseur totale est divisée en un certain nombre d'éléments, chacun ayant une épaisseur ep_{ch} . A chaque nœud de la zone est associé une concentration en oxygène elle-même liée à un coefficient d'expansion chimique. Ces valeurs sont déterminées par une interpolation polynomiale des courbes présentes en Figure 3.5. L'expression de la déformation chimique est dérivée suivant l'épaisseur. Les valeurs des déformations chimiques pour chaque position dans l'épaisseur sont déterminées par une méthode de différences finies.

$$\frac{\partial \varepsilon^{ch}}{\partial z} = \frac{\eta_{ij}}{\rho_0} \times \frac{\partial c_{at}}{\partial z} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon^{ch}(z) = \varepsilon^{ch}(z - \Delta z) + \Delta z \times \dot{\varepsilon}^{ch}(z) \\ \varepsilon^{ch}(z = h_{ch}) = 0 \end{cases}. \quad (3.30)$$

2.3.2.3. Relation d'Odqvist

La relation d'Odqvist utilisée pour l'expression des déformations viscoplastiques dans un cas tridimensionnel est donnée par :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{vp} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{\lambda} \times \boldsymbol{\sigma}', \quad (3.31)$$

où $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{vp}$ est le tenseur de vitesse de déformation viscoplastique de fluage, $\boldsymbol{\sigma}'$ le tenseur déviateur de contraintes de Cauchy, λ un paramètre matériau constant.

Comme nous considérons une hypothèse de contraintes planes, $\sigma_{zz} = 0$. Nous considérons l'isotropie de notre matériau dans le plan (x, y), ainsi $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$. Comme l'état de déformations est équivalent dans les deux directions x et y, il en résulte que $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$.

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} = 0 \end{cases} \rightarrow \boldsymbol{\sigma}' = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}\sigma_{xx} \end{pmatrix}. \quad (3.32)$$

On détermine ainsi l'expression de la déformation viscoplastique selon l'axe xx :

$$\varepsilon_{xx}^{vp}(t) = \Delta t \sum_{i=0}^t \frac{1}{2} \times \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx}(i). \quad (3.33)$$

2.3.2.4. Gradient de contraintes dans l'oxyde

Pour modéliser l'apparition d'un gradient de contraintes dans l'oxyde, nous utilisons l'explication schématique proposée par Busser dans ses travaux (Busser, 2009) (Figure 3.6). Du fait des déformations irréversibles associées aux déformations viscoplastiques, les dimensions du métal augmentent. Ainsi la longueur et la largeur de la lame augmentent. De cette façon, la surface sur laquelle le nouvel oxyde se forme augmente. Par conséquent, la déformation de croissance totale de l'oxyde nouvellement formé à l'instant t est égal à la somme de la déformation de croissance et la déformation viscoplastique subie par le métal à l'instant $t - \Delta t$, soit :

$$\varepsilon_{i,ox}^{cr,tot}(t) = \varepsilon_{i,ox}^{cr}(t) + \varepsilon_{i,m}^{vp}(t - \Delta t). \quad (3.34)$$

où i définit la direction longitudinale xx ou transverse yy.

En suivant ce mécanisme (explicité en Figure 3.6) de formation des couches d'oxyde au cours du temps, la partie de l'oxyde proche de l'interface est soumise à tout temps à des contraintes de compression alors que la peau externe va subir une diminution de l'intensité de contraintes en compression. Ces contraintes peuvent d'ailleurs à temps prolongés devenir des contraintes de traction.

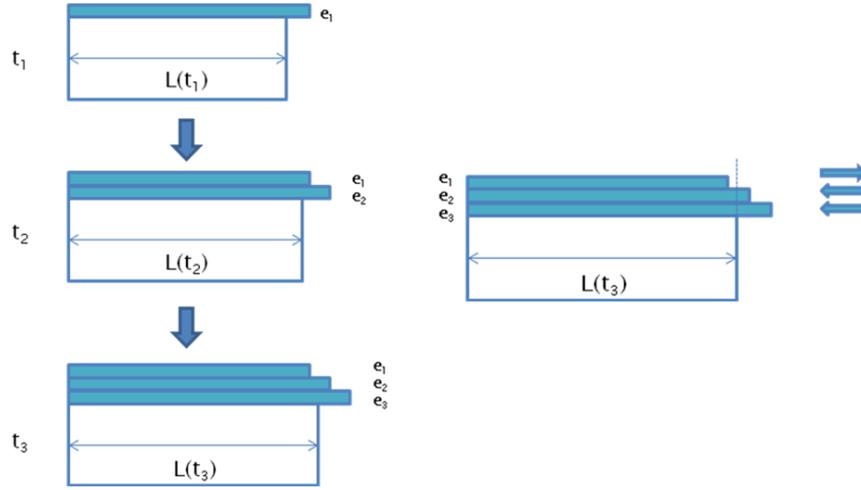


Figure 3.6: Génération du gradient de contraintes dans le film d'oxyde due aux déformations viscoplastiques irréversibles dans le métal.

2.3.3. Développement

2.3.3.1. Bilan des déformations dans l'oxyde :

Dans l'oxyde, la somme des déformations est égale à :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{tot} = \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{cr}. \quad (3.35)$$

En remplaçant les expressions des déformations, on obtient :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \sigma_{xx,ox}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(i) + \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{cr}, \quad (3.36)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \sigma_{xx,ox}(t) + \Delta t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(i) + \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{cr}, \quad (3.37)$$

permettant d'exprimer la contrainte normale dans l'oxyde tel que :

$$\sigma_{xx,ox}(t) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(i) - \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{cr}}{Z_{ox}}, \quad (3.38)$$

$$\text{avec } Z_{ox} = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} + \Delta t \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\lambda_{ox}}. \quad (3.39)$$

2.3.3.2. Bilan des déformations dans le métal :

De même, la somme des déformations dans le métal est tel que :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_m^{tot} = \boldsymbol{\varepsilon}_m^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_m^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_m^{ch}. \quad (3.40)$$

D'après les expressions des différentes déformations :

$$\varepsilon_{xx,m}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_m}{E_m} \sigma_{xx,m}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(i) + \varepsilon_{xx,m}^{ch}, \quad (3.41)$$

$$\varepsilon_{xx,m}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_m}{E_m} \sigma_{xx,m}(t) + \Delta t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(i) + \varepsilon_{xx,m}^{ch}. \quad (3.42)$$

La contrainte normale s'exprime alors :

$$\sigma_{xx,m}(t) = \frac{\varepsilon_{xx,m}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(i) - \varepsilon_{xx,m}^{ch}}{Z_m}, \quad (3.43)$$

$$\text{avec } Z_m = \frac{1-\nu_m}{E_m} + \Delta t \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\lambda_m}. \quad (3.44)$$

2.3.3.3. Equation d'équilibre des forces et des moments :

A partir de l'expression des contraintes dans l'oxyde et le métal déterminées ci-dessus, il est possible d'écrire l'équation d'équilibre des forces et des moments suivant l'axe x :

$$\begin{cases} \int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot dz = 0 \\ \int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot z \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot z \cdot dz = 0 \end{cases}. \quad (3.45)$$

Pour l'équation d'équilibre des forces :

$$\int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot dz = 0. \quad (3.46)$$

De même, pour l'expression des moments :

$$\int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot z \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot z \cdot dz = 0. \quad (3.47)$$

Le développement du calcul est explicité en Annexe D. A partir des équations précédentes, les coefficients de la matrice A, B, C, D peuvent être identifiés ainsi que les résultantes F_R et M_R , tel que :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F_R \\ M_R \end{Bmatrix} \text{ soit } \begin{cases} A \varepsilon_0 + B \kappa = F_R \\ C \varepsilon_0 + D \kappa = M_R \end{cases}, \quad (3.48)$$

avec

$$A = (Z_{ox})^{-1} \times h_{ox} + (Z_m)^{-1} \times h_m, \quad (3.49)$$

$$B = (Z_{ox})^{-1} \times -\frac{h_{ox}^2}{2} + (Z_m)^{-1} \times \frac{h_m^2}{2}, \quad (3.50)$$

$$C = (Z_{ox})^{-1} \times \frac{h_{ox}^2}{2} - (Z_m)^{-1} \times \frac{h_m^2}{2}, \quad (3.51)$$

$$D = -(Z_{ox})^{-1} \times \frac{h_{ox}^3}{3} - (Z_m)^{-1} \times \frac{h_m^3}{3}, \quad (3.52)$$

et

$$F_R = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \times h_{ox} - \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot dz \right) + (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \times h_m - \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot dz \right) h_m = h_i - h_{ox} / \sqrt[3]{R_{PB}}. \quad (3.53)$$

$$M_R = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \times \frac{h_{ox}^2}{2} - \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot z \cdot dz \right) - (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \times \frac{h_m^2}{2} - \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot z \cdot dz \right). \quad (3.54)$$

La résolution du système matricielle suivant s'effectue par itération au cours du temps, on obtient le couple $\{\varepsilon_0, \kappa\}$ à chaque pas de temps Δt jusqu'à t_{finale} .

On peut calculer les contraintes dans l'oxyde et dans le métal à chaque nouvelle itération. Celles-ci sont déterminées pour l'ensemble des positions dans l'épaisseur du bilame, en considérant dans l'oxyde, selon la position, la valeur de la déformation de croissance, ou dans le métal, selon la position, la valeur de la déformation chimique.

$$\sigma_{ox,xx}(z, t) = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\varepsilon_0(t) - \kappa(t) \times z - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) - \varepsilon_{ox,xx}^{cr}(z, t) \right), \quad (3.55)$$

$$\sigma_{m,xx}(z, t) = (Z_m)^{-1} \times \left(\varepsilon_0(t) - \kappa(t) \times z - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) - \varepsilon_{m,xx}^{ch}(z, t) \right). \quad (3.56)$$

Les contraintes normales moyennes dans le métal et dans l'oxyde sont calculées. Elles sont réinjectées dans l'expression des déformations viscoplastiques des couches respectives au pas de temps suivant.

Enfin, on détermine la valeur du déplacement maximal d observé de la lame lors d'un essai de déflexion :

$$d(t) = -\frac{1}{2} \kappa(t) L^2, \quad (3.57)$$

avec L la longueur totale de la lame.

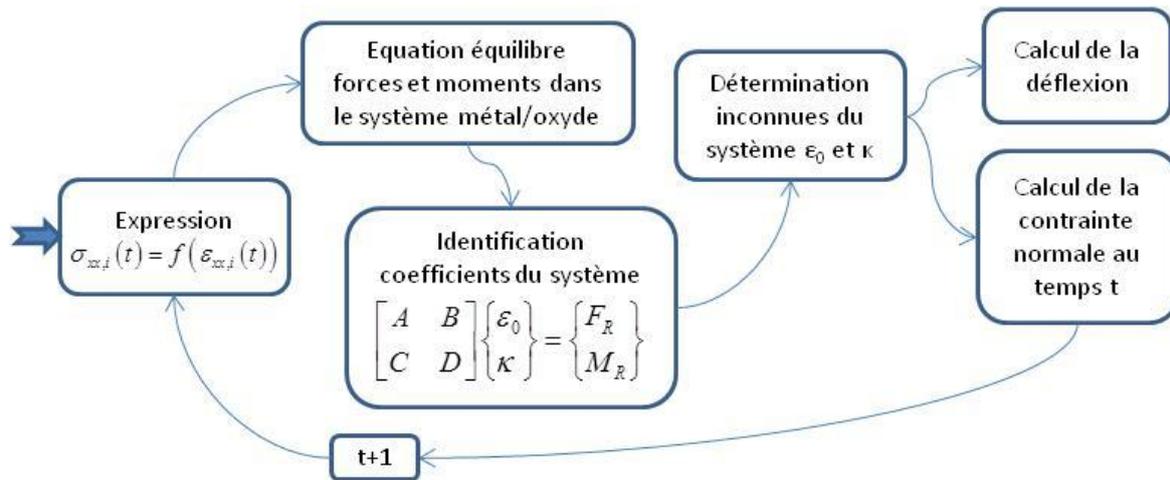


Figure 3.7 : Schéma de l'algorithme de calcul pour la prédiction des contraintes dans le système métal/oxyde au cours de l'essai de déflexion

2.4. Une microstructure fonction de l'état de contraintes

Plusieurs travaux de la littérature se sont intéressés à l'identification de la microstructure d'échantillons de zirconium après oxydation à haute température. Ils se sont intéressés aux phases en présence dans l'oxyde formé et dans le substrat métallique. La présence de ces phases peut nous renseigner sur l'état de contraintes présent dans le système métal/oxyde.

2.4.1. Etat de contraintes dans l'oxyde :

La Figure 3.8 représente une cartographie spatiale de la distribution de phase de la Zircone à l'échelle microscopique par micro-dispersion Raman issue des travaux de Kurpaska (Kurpaska *et al.*, 2015). L'analyse a été faite sur un échantillon oxydé à 600°C pendant 5 heures sur une surface rectangulaire d'intérêt de 75x3μm². Cette technique d'analyse permet de mettre en évidence clairement la localisation des phases à l'intérieur de la couche d'oxyde. A chaque gamme d'intensité de pics est attribuée une couleur représentative d'une phase de la zircone. Par exemple, aux pics d'intensité compris entre 250 et 290 cm⁻¹ correspond la phase quadratique de la zircone (Barberis, 1995).

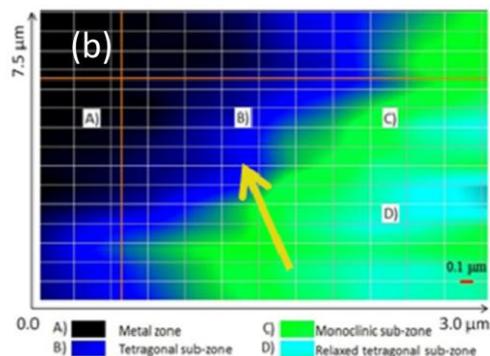


Figure 3.8: Cartographie spatiale de la distribution des phases de Zircone à l'échelle microscopique en utilisant la micro-dispersion Raman, Kurpaska (Kurpaska *et al.*, 2015).

Deux types de phase de l'oxyde sont majoritairement identifiés à partir de la cartographie :

- La phase (C) : correspondant à la zone verte et représentative d'une zone riche en Zirconium monoclinique α .
- La phase (B) : correspondant à la zone bleue foncée formant une couche continue riche en zirconium quadratique β proche de l'interface oxyde/métal. Le diagramme de phase de la zirconium (Figure 1.5) indique que la stabilité de la phase quadratique β requiert de fortes contraintes locales en compression.

Par cette identification des phases présentes dans la couche d'oxyde de zirconium formée, cela nous renseigne sur l'état de contraintes au sein même de cette couche avec la présence de fortes contraintes de compression au niveau de l'interface métal/oxyde ainsi que l'existence d'un gradient de contraintes à travers l'épaisseur à l'intérieur de l'oxyde.

2.4.2. Etat de contraintes dans le métal :

Dans le métal, la phase alpha du zirconium (α -Zr) prédomine. Cependant, des observations en Microscopie Electronique à Transmission effectuées proche de l'interface oxyde/métal, indique la présence de la phase ω -Zr (Figure 3.9), (Favergeon, 2001). D'après le diagramme de phase (Figure 1.3), cette phase du zirconium est stabilisée par la présence localement de contraintes élevées en compression. Cette zone du métal située proche de l'interface métal/oxyde étant sujette à la dissolution d'oxygène dans la maille hexagonale à hauteur de 29% at. serait par ces déformations chimiques ainsi générées soumise à de fortes contraintes de compression.

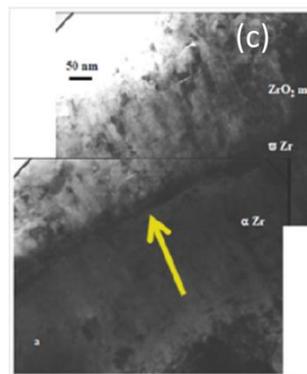


Figure 3.9 : Observation en Microscopie Electronique à Transmission (MET) d'une section transversale préparée à partir d'un échantillon de Zircaloy 4 oxydé à 600°C, présence de la phase ω -Zr d'après Favergeon *et al.* [12].

2.5. Bilan

La Figure 3.10 décrit la modélisation de l'essai de déflexion par oxydation monofaciale, en spécifiant les phases microstructurales observées expérimentalement et les types de déformations entrant en jeu dans le système métal/oxyde.

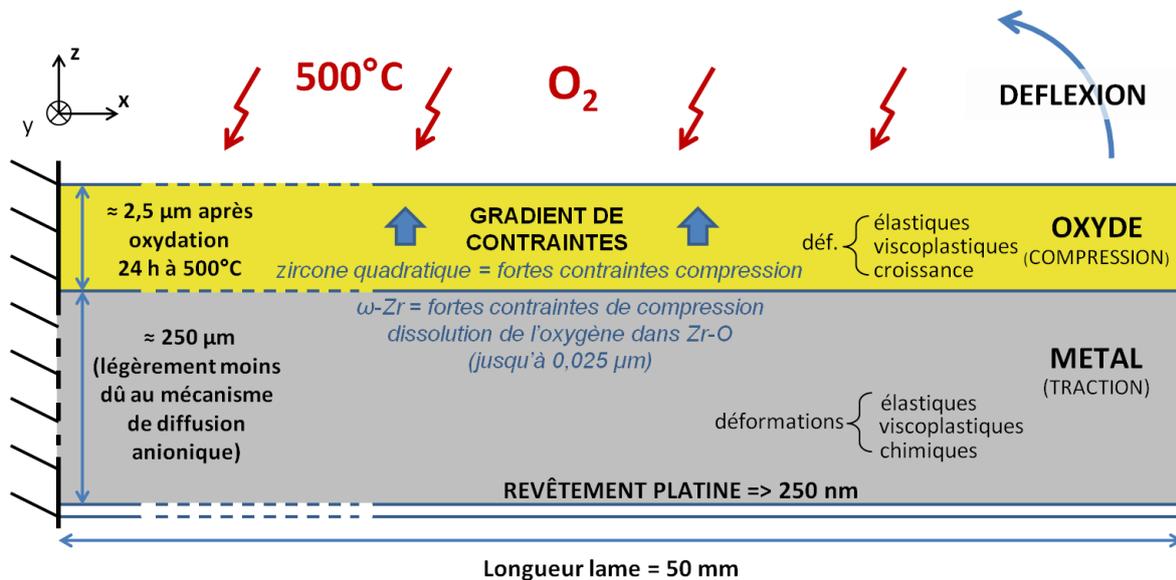


Figure 3.10: Schéma descriptif de l'essai de déflexion pour le système Zr/ZrO_2 , conditions de l'essai, éléments pour la modélisation (Fettre et al., 2015)

3. Résultats et discussion

Les paramètres matériau utilisés pour la modélisation sont donnés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Paramètres matériau pour la modélisation de l'essai de DTMO du Zirconium pur

Dimension	Définition	Valeur	Source
E_{ox}	Module de Young de l'oxyde	168 GPa	(Li, 2011)
E_m	Module de Young du métal	86,5 GPa	(Li, 2011)
ν_{ox}	Coefficient de Poisson de l'oxyde	0,31	(Li, 2011)
ν_m	Coefficient de Poisson du métal	0,32	(Li, 2011)
h_{ox}	Epaisseur du film d'oxyde	Calculée	(Kurpaska, 2012)
h_m	Epaisseur du substrat métallique	Calculée	(Kurpaska, 2012)
D_{ox}	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde	Calculée	(Debuigne and Lehr, 1963)
Q_{ox}	Energie d'activation de l'oxyde	152 800 J/mol	(Debuigne and Lehr, 1963)
Q_m	Energie d'activation du métal	201 500 J/mol	(Ritchie and Atrens, 1977)
R_{PB}	Rapport Piling-Bedworth	1,56	(Bedworth and Pilling, 1923)
$\epsilon_{xx,ox}^g$	Déformation de croissance parallèle à l'interface	0,5%	(Parise <i>et al.</i> , 1998)
$\epsilon_{zz,ox}^g$	Déformation de croissance perpendiculaire à l'interface	54%	(Parise <i>et al.</i> , 1998)
M_{ox}	Paramètre microstructural de déformation de croissance	fit	
K_{ox}	Paramètre viscoplastique de l'oxyde	fit	
A_m	Paramètre viscoplastique du métal	fit	
$\eta_{xx,m}$	Coefficient d'expansion chimique dans le plan parallèle à l'interface	donnée	(Boisot and Beranger, 1969)
$\eta_{zz,m}$	Coefficient d'expansion chimique perpendiculaire à l'interface	donnée	(Boisot and Beranger, 1969)
c_v	Concentration d'oxygène dans le métal proche de l'interface oxyde/métal	donnée	(Favergeon, 2001)
ρ_0^{ox}	Masse volumique de l'oxyde	5560 kg/m ³	(Favergeon, 2001)
ρ_0^m	Masse volumique du métal	6506 kg/m ³	(Favergeon, 2001)

3.1. Etude de convergence du modèle analytique

Préliminairement à l'obtention des prédictions du modèle, il est important de définir clairement les paramètres de calcul, que sont notamment le pas de temps utilisé et la discrétisation spatiale en éléments des différentes couches du système. Cette étude préalable de convergence nous permet de déterminer les paramètres minima requis pour obtenir une "solution exacte" (insensibilité au pas de discrétisation). On jugera la solution correcte pour une erreur relative inférieure à 2% sur la valeur de la déflexion calculée et 5% pour la contrainte locale σ_{xx} calculée, les solutions exactes étant calculées en réalisant le maillage le plus fin possible, c'est-à-dire en utilisant un pas de temps infiniment petit ou un très grand nombre d'éléments de discrétisation spatiale. En identifiant correctement ces valeurs limites pour lesquelles la solution est satisfaisante, le temps de calcul associé à la résolution du modèle semi-analytique est de ce fait réduit.

3.1.1. Pas de temps

La définition du pas de temps influe sur la solution du modèle. Le pas de temps intervient dans la mise en équation du problème au niveau de l'utilisation de la méthode des différences finies pour l'expression de certaines déformations (déformations de croissance modèle de Clarke, déformations viscoplastiques). Cette méthode de différences finies qui est une approximation d'une dérivée constante entre deux points consécutifs, suppose un pas de temps entre les valeurs voisines très rapproché. Ce nombre d'intervalles de temps va aussi correspondre au nombre d'éléments discrétisant la couche d'oxyde, puisqu'un élément d'oxyde est créé à chaque nouvel incrément de temps.

La Figure 3.11 et le Tableau 3.3 résument l'influence du pas de temps utilisé dans la résolution sur la valeur de la déflexion calculée. En affinant ce pas de temps, la valeur finale de la déflexion calculée au bout de 24 heures d'oxydation tend à converger vers la "solution exacte". On estime qu'à partir d'un nombre d'intervalles de temps de 1600 équivalent à un pas de temps de 0,015 h, la solution calculée est satisfaisante, l'erreur relative devient inférieure à 2%. Pour les futurs calculs et prédictions, nous pourrons utiliser ce pas de temps, jugeant qu'il est adéquat à l'obtention d'une solution considérée exacte.

Tableau 3.3 : Définition du pas de temps τ maximum pour la modélisation de l'essai de déflexion (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $N_{ch}=50$, $N_m=100$)

Nombre d'intervalles de temps	Déflexion [mm]	tau [h]	Erreur relative sur la déflexion calculée [%]
4800	4,8966	0,005	0
2400	4,9304	0,01	0,69
1600	4,9649	0,015	1,39
1200	4,9997	0,02	2,11
480	5,2116	0,05	6,43
240	5,5681	0,1	13,71
120	6,2825	0,2	28,30
48	8,4098	0,5	71,75

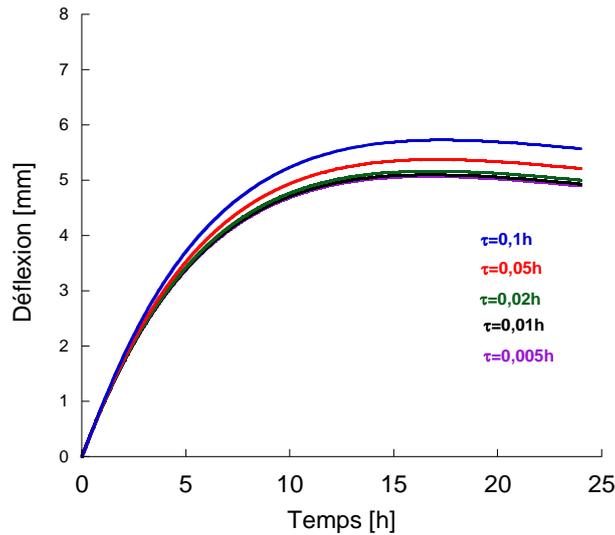


Figure 3.11 : Evolution de la valeur de la déflexion calculée en fonction du pas de temps utilisé pour la modélisation

3.1.2. Nombre d'éléments pour la discrétisation de la géométrie

Hormis la discrétisation temporelle qui relevait une importance notoire dans l'obtention d'une "solution exacte", la discrétisation spatiale de la géométrie du système doit également être examinée, l'idée est de quantifier le nombre d'éléments suffisant pour la discrétisation spatiale dans l'épaisseur du système métal/oxyde. La discrétisation spatiale de l'oxyde est quant à elle liée directement au choix du pas de temps. En revanche, la discrétisation spatiale pour le substrat métallique influe sur l'exactitude de la solution du problème. Pour la partie du substrat proche de l'interface métal/oxyde et affectée par les déformations chimiques, son épaisseur est discrétisée spatialement afin d'exprimer ces déformations sous forme de différences finies. Il est à rappeler qu'une position dans l'épaisseur du métal est liée à une concentration en oxygène et un coefficient d'expansion chimique liée à la valeur de la déformation. Compte tenu du fort gradient de la concentration en oxygène au niveau de la zone la plus proche de l'interface métal/oxyde, la discrétisation spatiale dans cette zone doit être choisie très fine pour le calcul de l'état de contraintes généré localement.

Tableau 3.4 : Définition du nombre d'éléments nécessaire à la modélisation pour la zone affectée par les déformations chimiques (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $n_{bt}=1600$, $N_m=100$)

Nombre d'éléments zone déformations chimiques (n_{ch})	Contrainte σ_{xx} dans le métal à l'interface métal/oxyde (MPa)	Erreur relative calculée sur la contrainte locale σ_{xx} [%]
1000	-1358,5	
500	-1356	0,18
200	-1348,4	0,74
100	-1336,3	1,63
75	-1328,3	2,22
50	-1312,7	3,37
25	-1267,9	6,67
10	-1143	15,86
5	-1094,1	19,46

Le Tableau 3.4 indique la contrainte calculée σ_{xx} dans le métal au niveau de l'interface métal/oxyde suivant le nombre d'éléments utilisés pour la discrétisation spatiale de la zone de déformations chimiques et l'erreur relative associée par rapport à une solution dite exacte. Pour obtenir un ordre de contraintes avec une erreur inférieure à 5%, 50 éléments conviennent pour avoir un résultat satisfaisant.

La partie du substrat métallique non affectée par les déformations chimiques est elle aussi discrétisée pour l'obtention du gradient de contraintes dans l'épaisseur générale de la couche. Le Tableau 3.5 montre l'influence du nombre d'éléments dans cette zone sur la valeur de la déflexion calculée. 50 éléments ont été nécessaires pour obtenir une solution avec une erreur relative à une solution exacte inférieure à 2%.

Tableau 3.5 : Définition du nombre d'éléments nécessaire à la modélisation pour le substrat métallique
(paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $n_{bt}=1600$, $n_{ch}=50$)

Nombre d'éléments métal (n_m)	Déflexion [mm]	Erreur relative sur la déflexion calculée [%]
1000	4,9352	
500	4,9385	0,07
250	4,9451	0,20
100	4,9649	0,60
50	4,9976	1,26
10	5,2539	6,46

A partir de cette étude, les paramètres de calcul pour la définition du pas de temps et du nombre d'éléments pour discrétiser la structure du bilame ont été déterminés afin d'obtenir une "solution exacte" et la moins coûteuse en temps de calcul :

- Pas de temps : $\tau=0,015 \text{ h}$, nombre intervalles de temps/nombre d'éléments pour la discrétisation spatiale de l'oxyde : $n_{bt}=1600$
- Nombre d'éléments de discrétisation spatiale de la zone de déformations chimiques selon z : $n_{ch}=50$
- Nombre d'éléments de discrétisation spatiale pour le reste du substrat métallique selon z : $n_m=50$

3.2. Analyse de sensibilité des paramètres du modèle

3.2.1. Effet des différents modèles de déformations de croissance

Plusieurs modèles de déformations de croissance ont été proposés et explicités précédemment dans ce chapitre et en revue bibliographique. Nous nous intéresserons à l'effet des trois modèles sur les résultats obtenus en déflexion et contraintes après résolution du modèle analytique. L'évolution de la déflexion de la lame et de la contrainte normale moyenne dans l'oxyde sont données pour une température de $T = 500^\circ\text{C}$ et un temps d'oxydation de 24 heures.

3.2.1.1. Modèle Parise et al. (Parise et al., 1998)

La Figure 3.12 représente les résultats obtenus pour la prise en compte de déformations de croissance de type Parise et al. (Parise et al., 1998) soit une déformation anisotrope. Le coefficient β_L correspond au coefficient d'expansion dans le plan de l'interface métal/oxyde (x,y). Il a été déterminé par la confrontation d'un modèle mécanique avec des essais de déflexion. Ce coefficient β_L est fixé à 0,005. Avec cette valeur, la déflexion de la lame calculée est bien de l'ordre de grandeur du millimètre mais reste cependant inférieure aux valeurs obtenues expérimentalement (<1 mm contre 6 mm expérimentalement). De ce fait, ce paramètre β_L peut être ajusté pour obtenir une courbe de déflexion approchant la courbe expérimentale. En fixant ce paramètre à 0,01 puis 0,02, les valeurs finales de déflexion calculées vont bien tendre vers une valeur supérieure (respectivement environ 2 mm et 4 mm). Cependant, considérant ce paramètre fixé à 0,02 (valeur pour laquelle la déflexion calculée est la plus proche de l'expérimental), les valeurs de contraintes normales dans l'oxyde atteignent des niveaux d'intensité irréalistes avec une contrainte maximale de 5 GPa en compression. De plus, on peut s'interroger sur l'évolution de cette contrainte au cours du temps. En effet, de l'état initial (t=0h) au premier incrément de temps où une fine épaisseur d'oxyde va être formée en surface du substrat métallique, la contrainte passe d'un état d'intensité nulle à sa contrainte maximale en compression, on a ensuite une relaxation de contraintes ensuite à mesure que l'oxydation se poursuit. Physiquement, cet état de contraintes n'est pas en adéquation avec le comportement mécanique de la couche d'oxyde. Des intensités de contraintes à ce niveau vont être la source d'un endommagement de la couche d'oxyde. Or cet endommagement ne peut apparaître qu'à partir du moment où une certaine épaisseur d'oxyde est formée. Ces résultats ne sont donc pas cohérents avec la réalité expérimentale. Le modèle de déformation de croissance proposé ici par Parise et al. (Parise et al., 1998) bien que physiquement intéressant du point de vue de l'anisotropie ne permet pas une modélisation de l'essai de déflexion correcte avec des évolutions et ordres de grandeur des contraintes normales moyennes dans l'oxyde trop importantes.

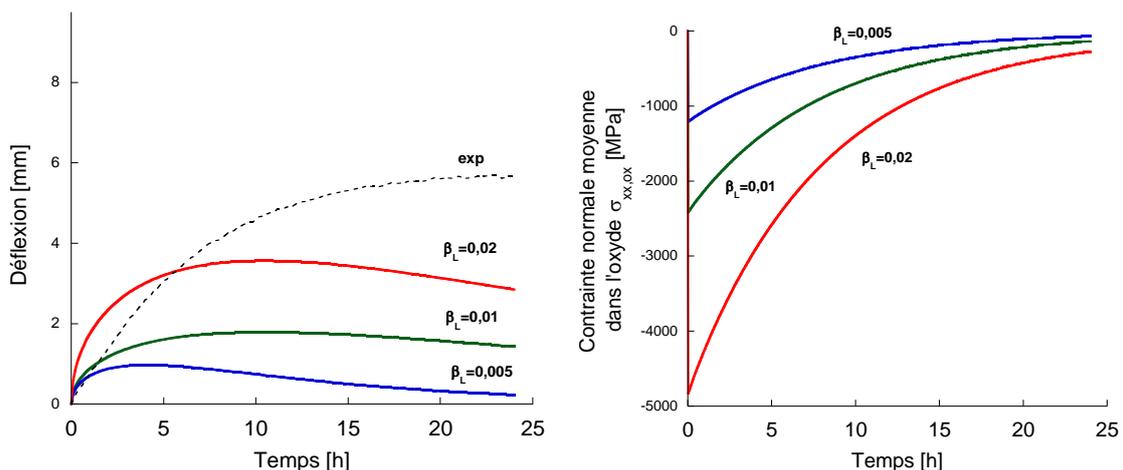


Figure 3.12 : (a) Courbes de déflexion (b) et de la contrainte moyenne normale dans l'oxyde en fonction du temps d'oxydation par utilisation du modèle de déformation de croissance de Parise et al. (Parise et al., 1998) (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

3.2.1.2. Modèle Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923)

Le constat réalisé pour l'utilisation du modèle de déformation de croissance de Pilling-Bedworth est similaire au cas du modèle de Parise et al. mais de façon plus marquée. Dans un premier temps, la

déflexion de la lame obtenue par le calcul excède très largement les valeurs expérimentales (>20 mm !). Les contraintes maximales en compression calculées dans l'oxyde sont de l'ordre de 35 GPa et donc irréalistes quant à la stabilité mécanique du film d'oxyde. Ce résultat confirme que l'information donnée par le rapport Pilling-Bedworth n'est en aucun cas quantitatif mais permet de juger uniquement quel type de contraintes seront générées dans l'oxyde (compression ou traction) suivant que ce rapport soit supérieur ou inférieur à 1.

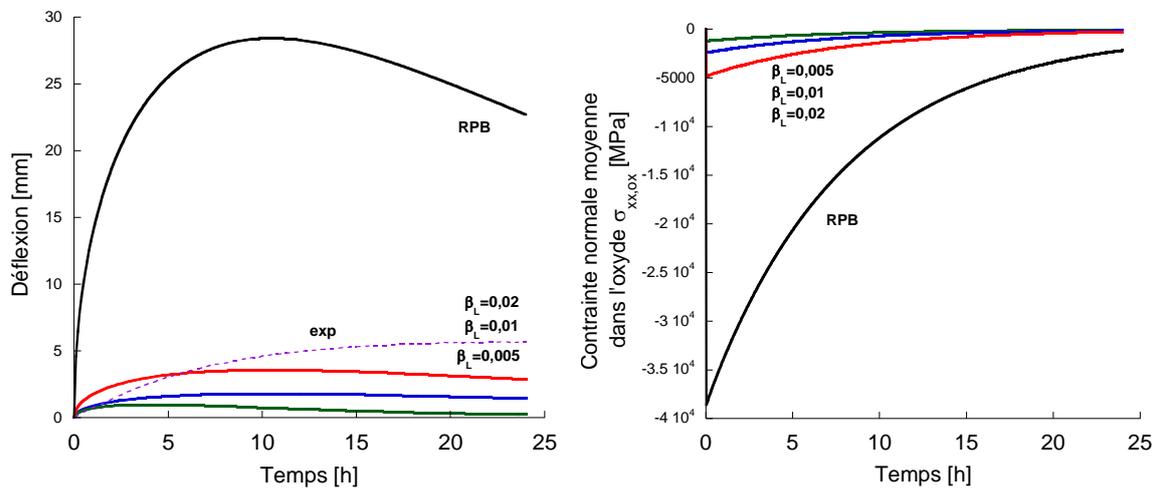


Figure 3.13 : (a) Courbes de déflexion (b) et de la contrainte moyenne normale dans l'oxyde en fonction du temps d'oxydation par l'utilisation du modèle de déformation de croissance de Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923) (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

3.2.1.3. Modèle Clarke (Clarke, 2003)

Le modèle de déformation de croissance proposé par Clarke (Clarke, 2003) comprend dans son expression un paramètre microstructural M_{ox} dont la valeur n'est pas connue et qui sera donc ajustée par rapport aux courbes expérimentales. La Figure 3.14 illustre l'influence de la valeur donnée à ce coefficient sur la valeur de la déflexion finale et les intensités de contraintes dans la couche d'oxyde, la forme des courbes gardant cependant une allure identique. Le modèle de Clarke diffère des deux précédents modèles testés par une évolution de la déformation de croissance avec l'épaisseur d'oxyde. Ainsi, une corrélation des résultats obtenus avec les courbes d'épaisseur d'oxyde mesurées est envisageable.

La déflexion de la lame augmente rapidement jusqu'à environ 7h d'oxydation. Cette première étape correspond à la croissance du film d'oxyde, qui est plus rapide dans les premiers stades de l'oxydation. La valeur du coefficient M_{ox} influe sur la pente initiale de cette première partie de la courbe de déflexion.

L'évolution de la déflexion subit ensuite un ralentissement jusqu'à atteindre un régime plus ou moins stationnaire. Ce phénomène pourrait indiquer l'apparition d'un processus de relaxation tel que le fluage, l'endommagement ou l'effet de fissures. La tendance observée et l'allure de courbes sont identiques quelle que soit la valeur du coefficient M_{ox} . La hauteur du palier qui correspond à la valeur de déflexion au bout de 24h d'oxydation diffère suivant les valeurs attribuées au coefficient M_{ox} . Ce coefficient M_{ox} agit uniquement sur la pente initiale de la courbe obtenue. En ajustant ce paramètre, il est alors possible de faire correspondre la courbe de déflexion calculée à la courbe expérimentale de DTMO.

Au niveau de la contrainte moyenne dans l'oxyde calculée, elle présente un profil différent de celle obtenue avec les précédents modèles, puisque la contrainte diminue progressivement dans les premières heures d'oxydation jusqu'à atteindre un minimum (ici environ 7h d'oxydation). La contrainte maximale en compression évolue de façon croissante avec le coefficient M_{ox} choisi. Une fois cette contrainte maximale atteinte, un phénomène de relaxation de contraintes intervient ensuite pour la suite de l'oxydation jusqu'au 24h. Une correspondance claire entre la déflexion calculée et cette évolution des contraintes dans l'oxyde existe puisque deux intervalles de temps ont pu être identifiés (0h-7h et 7h-24h) pour chacune des deux courbes d'évolution.

Le modèle de déformation de Clarke semble être celui qui présente les résultats les plus probants au niveau de l'allure des courbes de déflexion comparées à l'expérimental et d'une évolution des contraintes dans l'oxyde physiquement pertinente. Il sera ainsi retenu pour la modélisation de l'essai de DTMO.

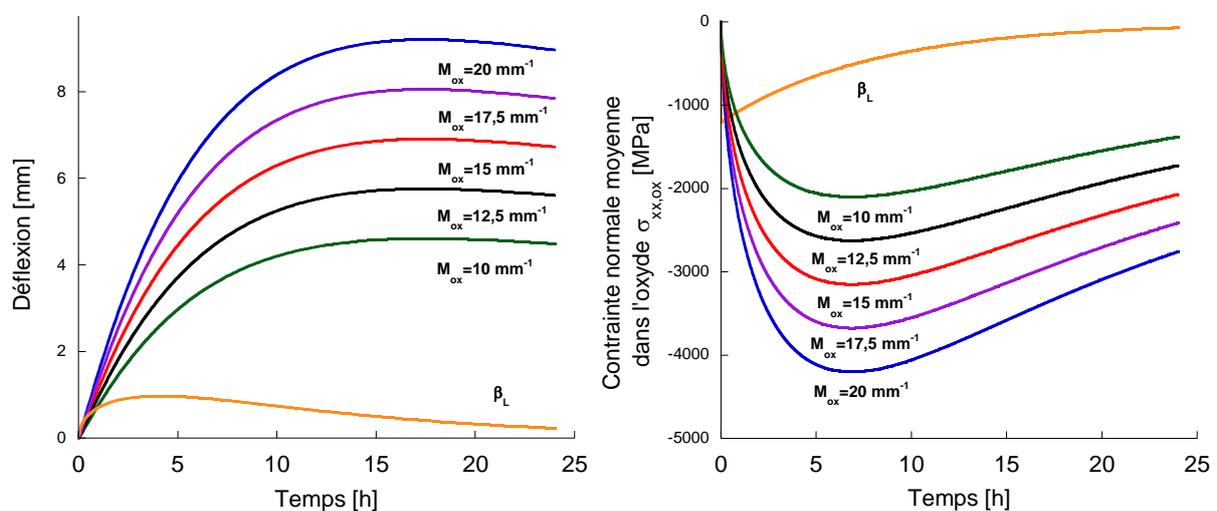


Figure 3.14 : (a) Courbes de déflexion (b) et de la contrainte moyenne normale dans l'oxyde en fonction du temps d'oxydation par l'utilisation du modèle de déformation de Clarke (Clarke, 2003) (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

3.2.2. Effet du fluage sur la relaxation de contraintes

A haute température et sous l'effet des contraintes générées dans le système bilame intervient un phénomène de fluage responsable d'une relaxation des contraintes au sein des couches. Le comportement viscoplastique dans le substrat métallique et dans l'oxyde est gouverné respectivement par une loi de Norton et de Nabarro-Herring, citées en Eq. (3.11) et Eq. (3.12). L'énergie d'activation est issue de Ritchie and Atrens (Ritchie and Atrens, 1977) pour le métal et de Debuigne (Debuigne and Lehr, 1963) pour le film d'oxyde. Les paramètres respectifs K_{ox} et A_m sont à identifier, leur influence directe sur la relaxation de contraintes sera analysée.

3.2.2.1. Dans le métal

L'influence de la variation du coefficient A_m sur la déflexion et les contraintes calculées est présentée sur la Figure 3.15. L'allure de la courbe de déflexion obtenue, ne semble pas être très sensible à la valeur du paramètre A_m , notamment quand celui-ci devient inférieur à $1.10^9 \text{ MPa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ où les courbes ont tendance à se superposer. L'augmentation de A_m au-delà de cette valeur se traduit par une légère

accentuation de la pente initiale (i.e. aux premières heures de l'oxydation). Pour A_m égal à $1.10^{10} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, le palier quasi-stationnaire observé traditionnellement pour la déflexion n'est pas marqué et la déflexion continue d'augmenter de façon linéaire jusqu'à la fin des 24h d'oxydation.

Pour l'identification de la valeur du paramètre viscoplastique du métal A_m , la vitesse de déformation viscoplastique calculée est confrontée à des mesures expérimentales. En se basant sur les essais de fluage du Zirconium pur dans les travaux de Moulin *et al.* (Moulin *et al.*, 2007), le paramètre matériau A_m doit être fixé de telle sorte que la vitesse de déformation viscoplastique soit d'après la Figure 3.2 de l'ordre de 10^{-7} s^{-1} , soit $10^{-4}/10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Il est à noter que la contrainte normale moyenne dans le métal reste très petite et n'excède pas 25 MPa ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'un fluage linéaire pour la loi de Norton ($N_m = 1$ dans l'Eq.(3.11) pour le métal). De ce fait, d'après la Figure 3.15c), les valeurs testées pour le paramètre A_m remplissent la condition sur la vitesse de déformation viscoplastique, mis à part pour $A_m=1.10^{10} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ où la vitesse calculée est supérieure et ne serait pas en adéquation avec les données expérimentales en fluage du zirconium pur. La valeur du paramètre $A_m=1.10^{10} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ apparaît une nouvelle fois un peu élevée quand on s'intéresse à l'évolution de la contrainte normale dans l'oxyde, notamment au niveau de l'interface oxyde/gaz en Figure 3.15b). La déformation viscoplastique du substrat métallique a un impact direct sur la valeur de la déformation de croissance (*cf.* modèle phénoménologique du gradient de contraintes dans la couche d'oxyde). Plus elle est élevée, plus le différentiel entre la déformation de croissance au niveau de l'interface métal/oxyde et la couche supérieure de l'oxyde sera important (Figure 3.15d) et plus le gradient de contraintes au sein de la couche d'oxyde sera important : la contrainte au niveau de l'interface métal/oxyde s'accroît rapidement de par l'augmentation de la déformation de croissance tandis que les contraintes diminuent à mesure que l'on s'éloigne de l'interface du fait d'une déformation de croissance totale plus faible. Ce phénomène peut s'avérer être très accentuée dans le cas d'un A_m grand au point d'obtenir un état de contraintes en traction au bout de 18h d'oxydation en peau externe de l'oxyde. Ces contraintes de traction calculées pourraient être à l'origine de l'ouverture de fissures localement, ce qui n'a pas été observé expérimentalement et qui n'a donc pas lieu d'être dans les résultats de la modélisation.

Concernant l'évolution de la contrainte normale dans l'oxyde, la variation du paramètre A_m joue sur le temps d'oxydation au bout duquel on atteint la contrainte maximale en compression. Ce temps sera raccourci pour une valeur de paramètre élevée (4h pour $A_m=1.10^{10} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et interviendra inversement plus tardivement pour des valeurs de paramètre plus faibles (7,5h pour $A_m=1.10^8 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les déformations viscoplastiques dans le substrat métallique jouent un rôle prépondérant sur l'évolution des contraintes dans la couche d'oxyde influant directement sur la déformation de croissance des couches successives d'oxyde formées au niveau de l'interface métal/oxyde.

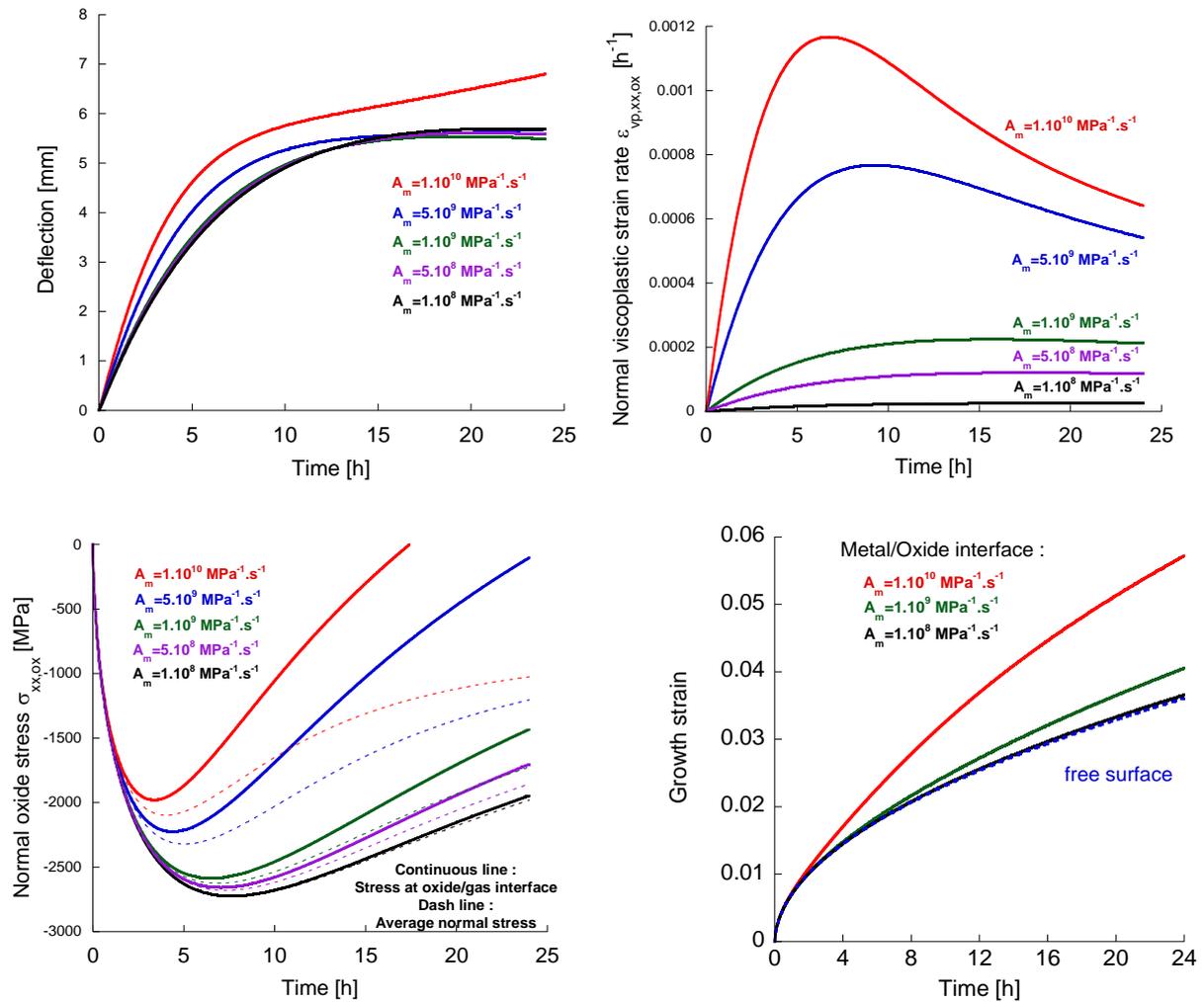


Figure 3.15 : Influence du paramètre viscoplastique A_m du substrat métallique sur l'évolution sur 24h d'oxydation de (a) la déflexion, (b) la vitesse de déformation viscoplastique, (c) la contrainte normale dans l'oxyde moyenne et au niveau de l'interface métal/gaz, (d) la déformation de croissance au niveau de l'interface métal/oxyde (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

3.2.2.2. Dans l'oxyde

La déformation viscoplastique dans l'oxyde est également fonction d'un paramètre viscoplastique K_{ox} à identifier. La Figure 3.16 montre l'influence de sa valeur sur la courbe de déflexion et l'évolution de la contrainte normale dans l'oxyde. L'augmentation du paramètre viscoplastique K_{ox} variant ici de $1.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $5.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ réduit la déflexion de la lame et a une influence directe sur la relaxation de contraintes.

La contrainte normale dans l'oxyde atteint un maximum en compression puis est relaxée. Pour des valeurs de paramètres viscoplastiques élevées, la déformation viscoplastique est plus élevée, et la relaxation de contraintes intervient de manière plus précoce au cours de l'oxydation. Pour $K_{ox}=5.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, le maximum en compression est atteint au bout de 3h d'oxydation avant relaxation alors que pour $K_{ox}=1.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, celui-ci arrive après 12h d'oxydation avant que les contraintes ne se relaxent. En augmentant la valeur du paramètre viscoplastique l'effet viscoplastique se manifeste pour des intensités de contrainte en compression plus faibles.

La déflexion estimée de la lame est quant à elle directement liée aux contraintes générées dans la couche d'oxyde. La pente de la courbe de déflexion est identique sur les premières heures d'oxydation, puis subit un affaissement correspondant à un ralentissement de cette déflexion jusqu'à atteindre un régime quasi-stationnaire. Cet affaissement correspond au moment où les contraintes commencent à être relaxées après le pic du maximum en compression. Une légère diminution de la déflexion de la lame peut être observée avant les 24h d'oxydation pour une déformation viscoplastique suffisante. Une tendance similaire de déflexion a été observée par Demizieux (Demizieux, 2015) pour des tests de déflexion haute températures (550°C) sur un acier T91, ce qui indique que les modèles de fluage présents sont capable de décrire différents comportements.

Il est à noter que la relaxation de contraintes dans le présent modèle est uniquement due aux déformations viscoplastiques. D'autres mécanismes de relaxation de contraintes comme l'endommagement de l'oxyde, (fissuration, écaillage) peuvent intervenir et contribuer à la diminution des contraintes. D'après les résultats obtenus par le suivi par Emission Acoustique de l'essai de DTMO, des évènements ne sont enregistrés qu'au moment de la phase de refroidissement et aucun au cours du palier isotherme. L'hypothèse d'une relaxation de contraintes uniquement due à des phénomènes de fluage semble donc confortée.

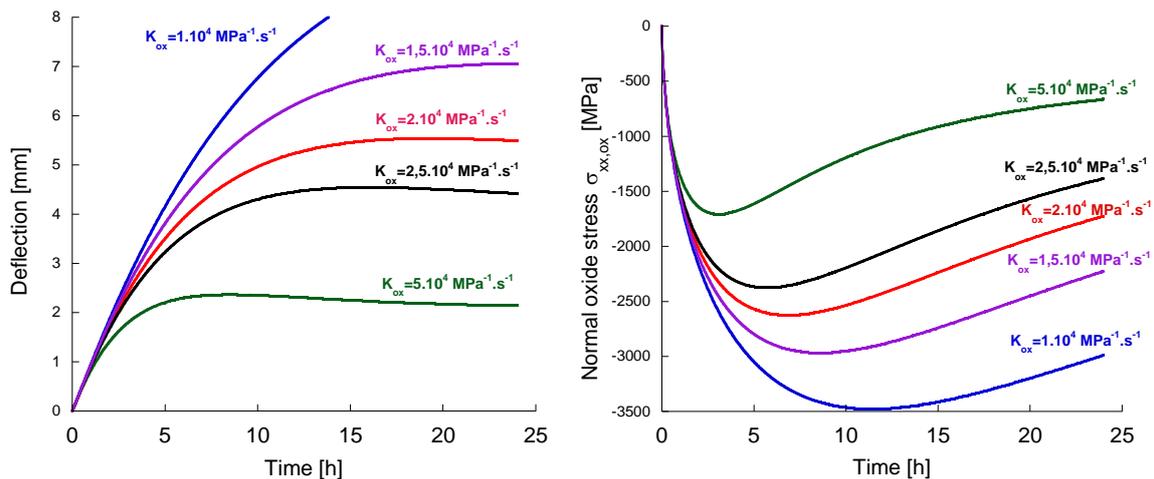


Figure 3.16: Influence du paramètre viscoplastique K_{ox} de l'oxyde sur (a) la déflexion de la lame et (b) la contrainte normale moyenne dans l'oxyde (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1}.s^{-1}$)

3.2.3. Sensibilité à la température

Le paramètre température est un facteur déterminant dans l'étude de la déflexion puisque celle-ci va directement jouer sur la croissance du film d'oxyde. Cette croissance étant un phénomène activé thermiquement lié à des vitesses de diffusion des espèces, à température supérieure, le film d'oxyde croît plus rapidement. Cela a pour effet un lien direct sur l'intensité des contraintes en compression et les valeurs de déflexions calculées. La Figure 3.17 montre l'évolution de la déflexion et de la contrainte normale moyenne dans l'oxyde calculées pour une lame d'épaisseur $250 \mu\text{m}$ à des températures de 400°C, 500°C et 600°C. Plus la température augmente, plus la pente de la déflexion dans les premières heures d'oxydation augmente. Pour une température de 600°C, elle augmente à un tel point que la déflexion excède rapidement les 8 mm. On atteint la limite de la zone observable expérimentalement.

L'une des conséquences de cette variation de la température avec effet notable sur l'évolution des courbes de déflexion et de contrainte normale, est l'effet viscoplastique qui se caractérise par une relaxation de contraintes dans l'oxyde et qui est très sensible à la température. La déformation viscoplastique est fonction de l'intensité des contraintes et de la température d'oxydation. Ainsi, à température basse (400°C), la déformation viscoplastique est très faible : la relaxation des contraintes n'est pas observée et la déflexion a une allure linéaire. Pour des températures plus élevées, la vitesse de déflexion calculée ralentit progressivement et atteint un régime quasi-stationnaire lié à cette relaxation des contraintes. Plus cette température est élevée, plus la relaxation des contraintes intervient rapidement au cours du cycle d'oxydation. A partir d'une certaine température, la relaxation de contraintes s'observe à un stade très avancé de l'oxydation du matériau et, après une augmentation rapide de la déflexion dans les premières heures d'oxydation, la déflexion diminue et la lame retourne vers sa position initiale. Ce type de comportement a déjà été observé dans les essais de déflexion de Demizieux (Demizieux, 2015) avec un acier martensitique T91, qui après l'évolution de la déflexion de la lame dans un sens positif en début d'oxydation va ensuite revenir vers l'origine jusqu'à ensuite se courber dans un sens négatif (i.e. le sens opposé).

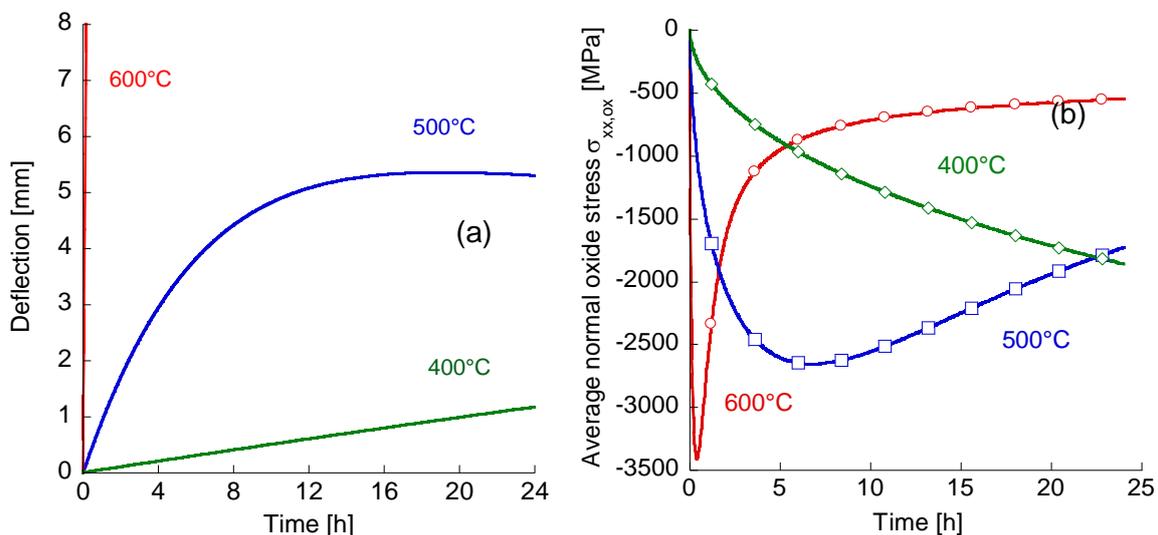


Figure 3.17: (a) Effet de la température d'oxydation sur la déflexion de la lame et (b) évolution de la contrainte normale moyenne dans le film d'oxyde. (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

3.3. Prédications du modèle

3.3.1. Evolution de la déflexion

En se basant sur les courbes expérimentales de déflexion à 500°C pour une lame de 250 μm d'épaisseur, les paramètres du modèle A_m et K_{ox} coefficients relatifs respectivement au fluage dans le métal et dans l'oxyde et le paramètre de la loi de déformation de croissance M_{ox} sont ajustés. L'identification des paramètres donne les résultats suivants :

$$\begin{cases} M_{ox} = 10 \text{ mm}^{-1} \\ A_m = 1 \cdot 10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ K_{ox} = 1,45 \cdot 10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases} .$$

Avec ces valeurs, l'évolution de la déflexion calculée suit la tendance de la déflexion expérimentale mesurée comme l'illustre la Figure 3.18. La déflexion croît fortement dans les premières heures d'oxydation avec une pente quasi-linéaire jusque 6h. Puis on retrouve bien un affaissement progressif de la courbe jusqu'à obtenir des valeurs quasi-stationnaires après 20h d'oxydation. La déflexion calculée après 24 heures d'oxydation à 500°C est bien d'environ 5-6 mm.

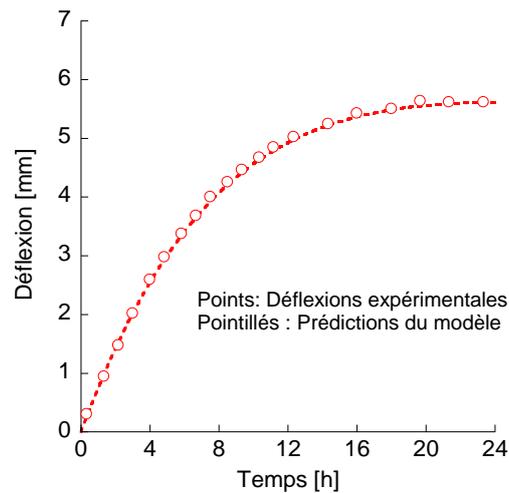


Figure 3.18 : Prédiction de la modélisation de l'essai de DTMO d'une lame mince de Zirconium pur à 500°C sous air synthétique en comparaison des résultats expérimentaux après identification des paramètres du modèle.

Une fois ces valeurs de paramètres fixées, on peut s'intéresser à l'état de contraintes dans le système métal/oxyde.

3.3.2. Distribution des contraintes dans le film d'oxyde

La discrétisation spatiale de l'oxyde selon z permet de déterminer l'état de contraintes aux différentes positions dans l'épaisseur du film d'oxyde. La Figure 3.19 montre l'évolution de la contrainte normale σ_{xx} au cours de l'oxydation. Ici sont représentées les contraintes normales moyenne, au niveau de l'interface métal/oxyde et en surface externe, c'est à dire à l'interface oxyde/gaz. Ayant repéré expérimentalement la position en déflexion de l'extrémité de la lame, les paramètres du modèle sont identifiés par rapport à cette déflexion. Les résultats obtenus à partir de ces paramètres correspondent à l'état de contraintes maximal à l'extrémité encastrée de la lame.

La contrainte normale moyenne calculée σ_{xx} est compressive avec une intensité atteignant 2-2,5 GPa. Cette contrainte augmente fortement sur les premières heures d'oxydation, puis à partir de 8h d'oxydation, on observe une relaxation des contraintes due à l'effet viscoplastique induit dans le système.

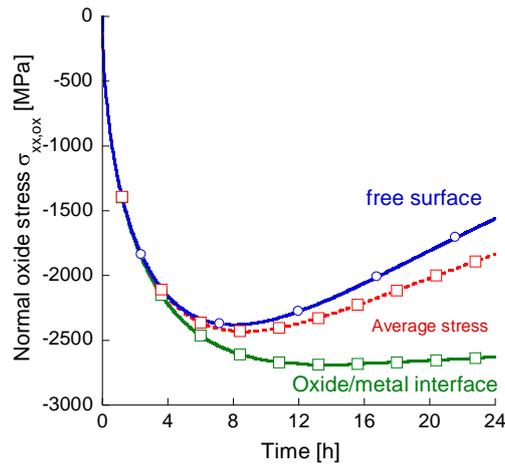


Figure 3.19 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale moyenne à l'extrémité de la lame de déflexion, au niveau de l'interface métal/oxyde et de la surface externe de l'oxyde

Au niveau de l'interface oxyde/métal, la contrainte normale calculée est la contrainte maximale au sein de la couche d'oxyde. L'intensité de contraintes est très élevée au niveau de l'extrémité fixée de la lame et est de l'ordre de 2,75 GPa. Ces fortes contraintes de compression sont la conséquence des déformations de croissance générées dans l'oxyde. Ces déformations de croissance augmentent avec le temps d'oxydation. Au niveau de l'interface métal/oxyde, l'allongement du substrat métallique résultant des déformations viscoplastiques irréversibles de celui-ci participe à l'augmentation de la déformation de croissance. L'intensité de la contrainte normale locale en compression augmente très rapidement en début d'oxydation puis de façon plus modérée. L'effet de fluage sur la relaxation des contraintes ne se manifeste qu'à partir de 16h d'oxydation.

En surface externe, c'est-à-dire à l'interface oxyde/gaz, les intensités de contraintes en compression sont moins élevées qu'à l'interface métal/oxyde. Ce résultat est en accord avec des déformations de croissance locales les plus faibles, le substrat métallique n'ayant pas subi d'élongation due aux déformations viscoplastiques à l'état initial pour ce premier incrément d'oxyde formé.

Pour résumer, l'état de contraintes dans la couche d'oxyde est en compression avec des intensités maximales au niveau de l'interface métal/oxyde. Ce résultat corrobore les conclusions expérimentales de la nécessité d'être en présence de ces fortes contraintes de compression localement pour être en mesure de stabiliser la phase quadratique de la zircone observée à haute température. La contrainte normale au niveau de la surface externe subit une relaxation marquée et il en résulte une intensité qui va diminuer et dont la différence avec l'intensité calculée à l'interface métal/oxyde va augmenter. Ainsi, un gradient de contraintes existe dans l'épaisseur du film d'oxyde.

3.3.3. Distribution des contraintes dans le substrat métallique

Deux zones sont distinguées dans le substrat métallique : la partie proche de l'interface métal/oxyde affectée par les déformations chimiques et la partie du métal éloignée de cette zone. La Figure 3.20 révèle l'état de contraintes dans la première partie citée. Les déformations chimiques sont responsables de contraintes normales compressives élevées dans le métal dans la partie proche de l'interface oxyde/métal. La contrainte maximale de compression prédite par le modèle est localisée proche de l'interface et est relativement élevée ≈ 1.3 GPa. Cette intensité de contraintes calculée est

en accord avec les observations microstructurales de la phase ω -Zr stabilisée donc localement par ces fortes contraintes de compression.

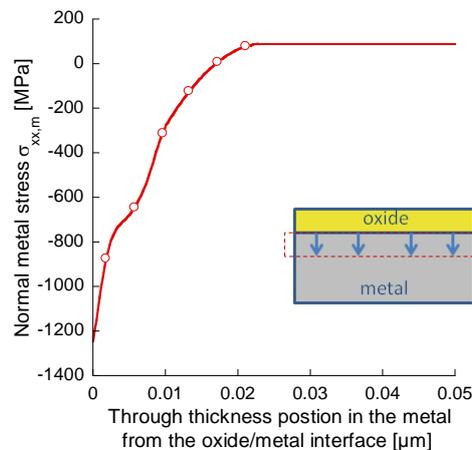


Figure 3.20 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale à l'extrémité fixée de la lame de déflexion moyenne, dans la zone du substrat métallique proche de l'interface métal/oxyde

Dans le reste du substrat métallique, les contraintes calculées sont de faible intensité, inférieures à 50 MPa. Il s'agit de contrainte de traction dans la partie supérieure proche de la zone de déformations chimiques et de compression au niveau du bord inférieur. La contrainte normale moyenne au sein du métal est en traction, par opposition à l'oxyde globalement en compression.

3.3.4. Bilan :

Les contraintes prédites par la modélisation de l'essai de DTMO sont en accord avec les observations expérimentales sur la stabilisation de certaines phases de la microstructure en présence.

Les contraintes précédemment déterminées correspondaient aux contraintes maximales à travers l'épaisseur du système bilame au niveau de l'extrémité fixée de la lame. Pour calculer l'état de contraintes dans l'ensemble du système, nous utilisons des éléments de résistance des matériaux.

3.3.5. Rappels de Résistance des Matériaux (RDM)

Considérons une poutre à section rectangulaire d'une longueur L de dimensions identiques à celles du bilame de notre étude et fixée à son extrémité. Le repère associé est identique à celui proposé pour le modèle, soit l'axe x suivant la longueur de la lame et l'axe z le long de l'épaisseur (Figure 3.21).

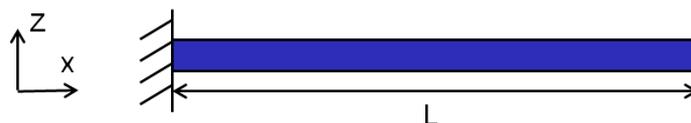


Figure 3.21 : Géométrie de la poutre

Notre système bilame diffère des cas d'étude classiques de poutres en flexion en RDM. La présence d'un bicouche avec une couche d'oxyde en compression et le substrat métallique en traction

provoque la flexion de la lame vers le haut suivant l'axe z positif. On assimile ce système à une poutre en flexion avec charge répartie \vec{q} dans la direction de la flèche de la lame.

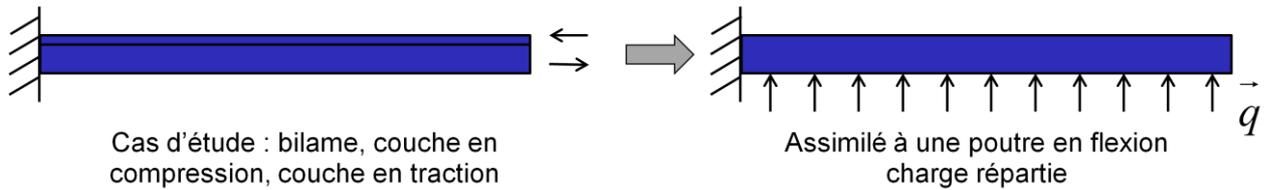


Figure 3.22 : Assimilation du système bilame à une poutre en flexion avec charge répartie

Afin de déterminer le torseur des efforts internes (ou torseur de cohésion), une coupure fictive de la poutre est effectuée. La détermination des composantes d'efforts internes se fait après calcul de l'équilibre statique à partir du bilan des actions extérieures et est représentée sur la Figure 3.23.

$$\left\{ T_{eff\ int} \right\}_x = \left\{ \begin{matrix} N \\ Mf_y \\ T \end{matrix} \right\} \text{ avec } \left\{ \begin{matrix} N(x) = 0 \\ T(x) = -q(L-x) \\ Mf_y(x) = q \frac{(L-x)^2}{2} \end{matrix} \right. .$$

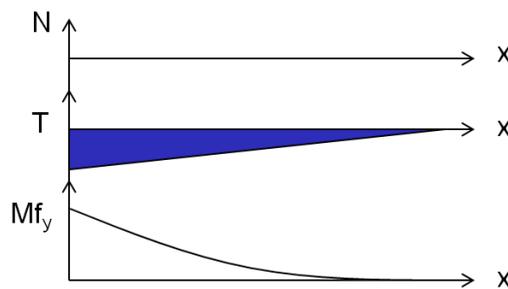


Figure 3.23 : Répartition des efforts le long de la longueur de la lame

L'expression des contraintes normales σ_{xx} est donnée par :

$$\sigma_{xx} = -\frac{Mf_y(x)}{I_{GY}} \times z ,$$

avec Mf_y le moment fléchissant autour de l'axe y, I_{GY} le moment quadratique de la section par rapport à l'axe y et z la distance en épaisseur par rapport à la fibre neutre de la poutre.

A partir des relations sur la contrainte normale et le moment fléchissant, il est possible de voir que cette contrainte normale σ_{xx} est proportionnelle au moment fléchissant autour de l'axe y, lui-même dépendant de la position x le long de la longueur de la lame. On a ainsi,

$$\sigma_{xx} \propto Mf_y(x) \propto x^2$$

Le modèle nous permet d'estimer les valeurs de contraintes dans l'épaisseur au niveau de l'extrémité fixe de la lame pour la partie oxyde et pour le substrat métallique. L'état de contraintes est donc connu à la position $x=0$, (i.e. à l'extrémité fixe) et $x=L$ (i.e. à l'extrémité libre), où la contrainte est

nulle. Il est alors possible de déterminer pour une position z dans l'épaisseur à un temps t , la relation de proportionnalité qui lie cette contrainte normale locale et la position x le long de la longueur de la lame, telle que :

$$\lambda(z,t) = \frac{\sigma_{xx}(x=L, z, t)}{L^2} ; \sigma_{xx}(x, z, t) = \lambda(z, t) \times (L-x)^2 ,$$

avec σ_{xx} la contrainte normale, t le temps, z la position dans l'épaisseur, x la position dans la longueur et λ un coefficient de proportionnalité.

Cette interpolation permet de déterminer l'état de contraintes de notre système bicouche métal/oxyde le long de la longueur de la lame. Le résultat est illustré sur la Figure 3.24.

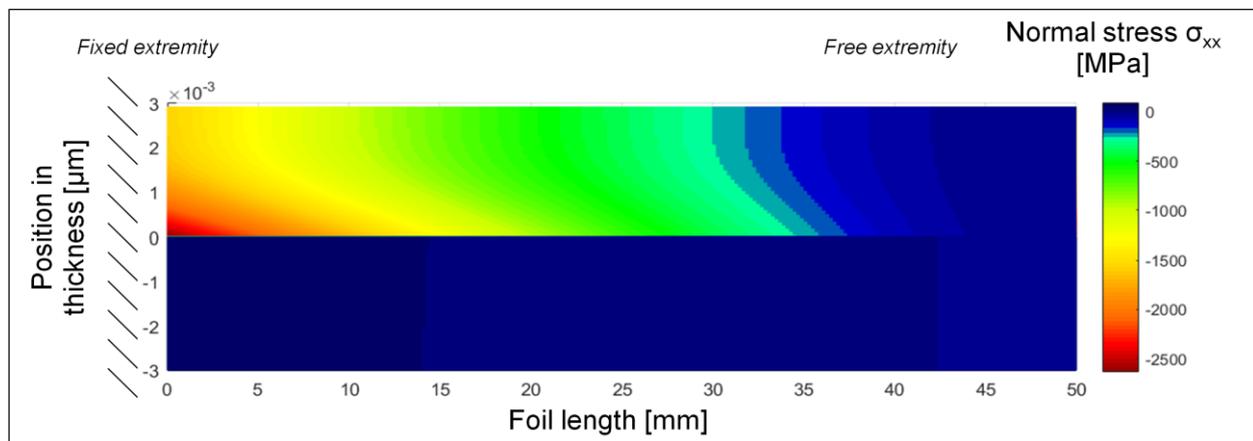


Figure 3.24 : Evolution de la contrainte normale dans le système métal/oxyde le long de la longueur de la lame de déflexion (métal partiellement représenté)

D'après la théorie des poutres, il est possible d'observer une décroissance de l'intensité des contraintes à mesure que l'on se rapproche de l'extrémité libre jusqu'à tendre vers zéro. L'évolution de la contrainte dans l'épaisseur est respectée : à une position fixe dans la longueur, dans l'oxyde, la contrainte normale au niveau de l'interface métal/oxyde est supérieure à celle en peau externe. Des contraintes de compression très élevées comme celles calculées au niveau de l'encastrement près de l'interface métal/oxyde ($\approx 2,6$ GPa) pourraient remettre en cause la stabilité mécanique de la couche d'oxyde. Cependant, il apparaît clairement avec la modélisation qu'une telle intensité de contrainte n'est présente que localement à l'encastrement et que le long de la lame, celle-ci évolue vers des intensités inférieures (≈ 1 GPa) plus en accord avec un film d'oxyde non endommagé.

3.3.6. Confrontation du modèle aux essais expérimentaux

A partir des paramètres du modèle identifiés précédemment, il est possible de faire un lien entre la modélisation et les différents essais expérimentaux de déflexion réalisés.

Tout d'abord, des essais de déflexion avec épaisseurs de lames variables avaient été effectués (cf. Chapitre 2). A partir des paramètres du modèle identifiés précédemment pour l'essai à 500°C , nous pouvons tracer la déflexion prédite pour l'épaisseur de lame testée de $150\ \mu\text{m}$ oxydée à une température similaire de 500°C . D'après la Figure 3.25, nous retrouvons une bonne adéquation entre les points expérimentaux et la prédiction du modèle. La déflexion calculée pour la lame de $150\ \mu\text{m}$

suit la même pente initiale que la déflexion expérimentale jusqu'à ce que cette dernière ne soit plus visible.

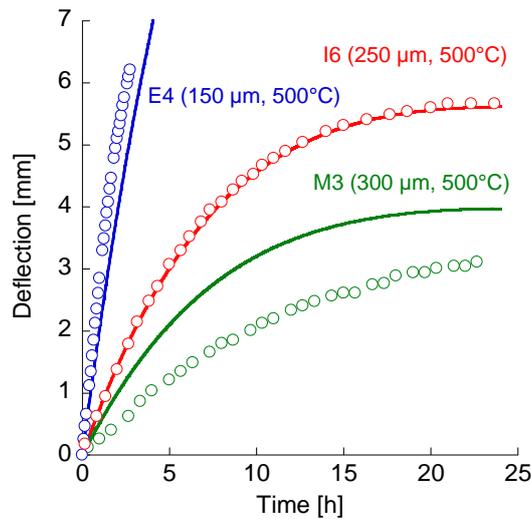


Figure 3.25 : Prédictions du modèle sur la déflexion de lames d'épaisseur variable à 500°C, confrontation aux essais expérimentaux (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

De plus, dans le travail actuel, des essais de déflexion ont été menés pour des températures différentes afin de montrer l'influence de celles-ci. La Figure 3.28 montre que pour des lames d'épaisseur 150 μm en considérant des températures croissantes allant de 400°C à 500°C, la valeur de la déflexion va augmenter de façon significative dans les premières heures d'oxydation, cela étant directement lié à la contrainte en compression interne à la couche d'oxyde plus élevée avec l'épaisseur d'oxyde formé.

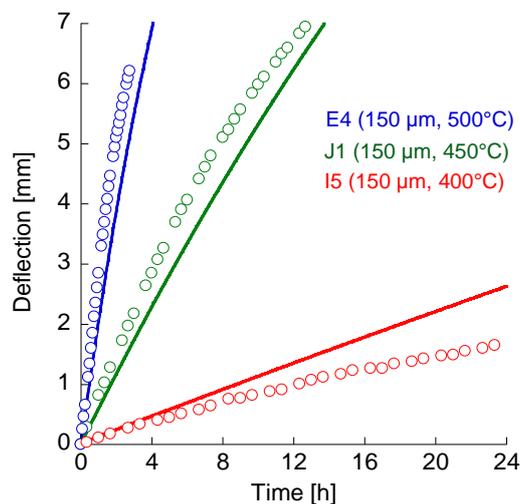


Figure 3.26 : Prédictions du modèle sur la déflexion de lames d'épaisseur 150 μm à températures variables, confrontation aux essais expérimentaux (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Bilan : La modélisation de l'essai de DTMO nous permet d'accéder à l'état de contraintes du système bilame dans son intégralité par la détermination de la distribution des contraintes dans l'épaisseur du film d'oxyde et du substrat métallique sur toute la longueur de l'échantillon.

3.4. Analyse numérique de l'essai de DTMO

Pour une estimation précise des contraintes dans l'oxyde, les différents modèles proposés dans la littérature pour l'essai de DTMO se concentrent sur la prédiction de l'évolution de la déflexion avec le temps d'oxydation. La plupart des modèles proposés ne considèrent pas l'effet de la variation d'épaisseur initiale de la lame, le revêtement (en essai d'oxydation asymétrique) et autres artéfacts expérimentaux... sur la déflexion. En effet, la lame mince pour l'essai de DTMO est habituellement obtenue par polissage de plaque. L'épaisseur peut différer de quelques pourcents d'une lame à l'autre ce qui peut affecter l'évolution de la déflexion au cours du processus d'oxydation. De plus, la présence du revêtement change la rigidité de la lame et peut affecter l'évolution de la déflexion de la lame. Dans cette section, nous discutons la sensibilité de la déflexion de la lame à ces artéfacts expérimentaux.

3.4.1. Épaisseur initiale de la lame

Nous menons une étude numérique où nous supposons que l'épaisseur initiale de la lame varie de $10\ \mu\text{m}$ pour une lame d'épaisseur $250\ \mu\text{m}$. Cette variation de $10\ \mu\text{m}$ correspond aux erreurs mesurées sur l'épaisseur des lames de déflexion liées à la difficulté de préparation (Chapitre 2). Les résultats de la Figure 3.27 montrent qu'après 24 heures d'oxydation, une légère différence est observée pour la déflexion prédite. Pour une épaisseur initiale de $250\ \mu\text{m}$, un écart d'épaisseur d'environ $10\ \mu\text{m}$ provoque une variation dans la déflexion prédite d'environ 8%, ce qui indique que pour l'essai de DTMO, l'épaisseur initiale de la lame doit être contrôlée avec beaucoup d'attention au niveau de la préparation.

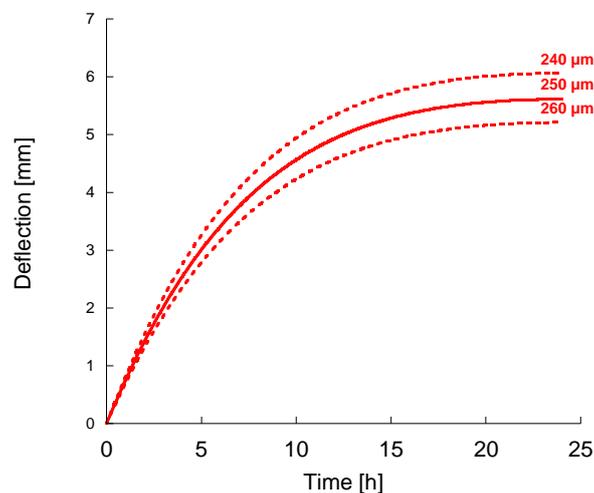


Figure 3.27: Influence de l'épaisseur initiale de la lame sur la déflexion prédite (paramètres utilisés : $M_{ox}=10\ \text{mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9\ \text{MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1,45.10^4\ \text{MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

3.4.2. Longueur initiale de la lame

De même, nous nous intéressons à la possible influence de la longueur totale de la lame métallique sur les valeurs de la déflexion estimée. Pour une longueur de 50 mm, il est admissible qu'une erreur de mesure maximale de 1 mm puisse survenir. En comparant les résultats en

Figure 3.28, une variation dans la déflexion prédite après 24h d'oxydation d'environ 4% est obtenue. Considérant le degré de précision du relevé de la déflexion sur image caméra et sachant que l'erreur de mesure considérée de 1 mm est un peu excessive, nous pouvons admettre que cette erreur est acceptable.

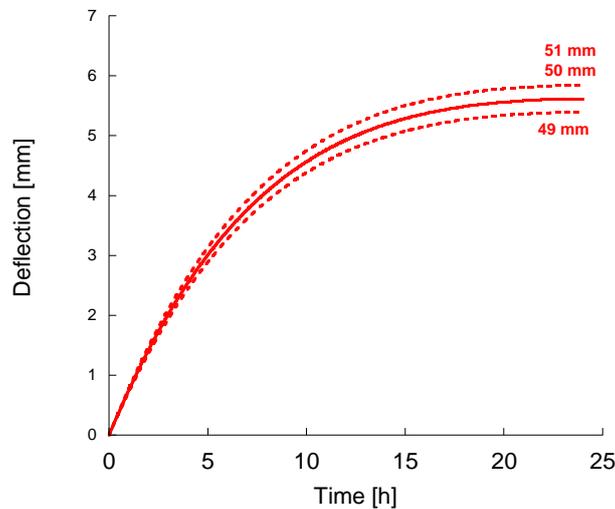


Figure 3.28: Influence de la longueur initiale de la lame sur la déflexion prédite (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

3.4.3. Effet du revêtement platine

Pour réaliser des essais de déflexion en oxydation monofaciale, un côté de la lame est protégé contre l'oxydation par un revêtement platine, pour assurer qu'uniquement le côté non-protégé de la lame soit oxydé. L'épaisseur du film platine est d'environ $0,25 \mu\text{m}$. La plupart des modèles analytiques de l'essai de DTMO négligent la présence de ce film de fine épaisseur. Dans cette section, nous analysons les effets de l'incorporation du film platine sur la prédiction de la déflexion. Le comportement du film au cours de l'oxydation isotherme est supposé élastique.

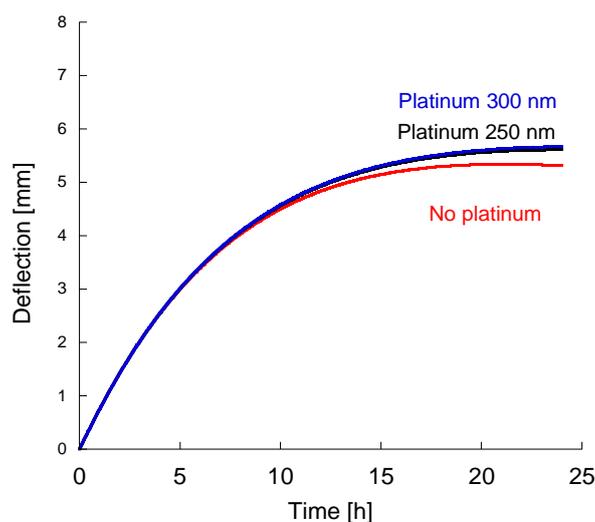


Figure 3.29: Influence sur la déflexion prédite de la prise en compte dans la modélisation de la présence du film platine (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Une analyse de sensibilité montre qu'il y a peu de différence entre la présence et l'absence du film platine dans la modélisation. La déflexion prédite diffère de 5 % après 24 heures d'oxydation. Ce résultat est probablement dû à la haute rigidité du revêtement platine (module d'Young, $E_{Pt} \approx 170$ GPa) comparé au métal (module d'Young, $E_{Zr} \approx 100$ GPa). Les courbes de déflexion restent similaires et l'erreur relative est faible. Il a été vu au Chapitre 2 que l'épaisseur du film de platine était difficilement observable. Nous considérons ici une variation de l'épaisseur déposée de +50 nm par rapport à la valeur cible de 250 nm. La prédiction de la déflexion montre une superposition des deux courbes. On en conclut que des variations d'épaisseur du film platine déposé n'ont pas d'influence sur la déflexion.

3.4.4. Bilan

Parmi les artéfacts expérimentaux présentés ici, présence du revêtement platine, épaisseur et longueur de la lame initiale, c'est la variation d'épaisseur qui influence de façon le plus sensible les valeurs de déflexion calculées. Cela est d'autant plus sensible que la préparation par polissage pour obtenir une épaisseur de lame proche de la valeur cible n'est pas aisée et requiert donc une attention toute particulière.

3.5. *Extension du modèle pour un système couche d'oxyde triplex*

Une extension du modèle proposé a été effectuée pour un système d'oxydation haute température avec formation d'une couche triplex. Le système en question est un acier martensitique T91 oxydé à 550°C en milieu vapeur d'eau étudié dans le cadre de la thèse de M-C Demizieux (Demizieux, 2015). Des essais expérimentaux de déflexion par oxydation monofaciale ont été mis en place et confrontés aux prédictions du modèle. La description détaillée de la modélisation est effectuée dans le Chapitre 5 (Modélisation du comportement en déformation lors de la déflexion d'une lame de T91 en milieu oxydant à 550°C). La résolution numérique du système d'équations différentielles du modèle reprend une méthode de résolution identique au cas d'une couche d'oxyde simple. A chaque pas de temps, les variables ε_0 (déformation dans le plan $z=0$) et κ la courbure de la lame sont déterminées et permettent de calculer les déformations et contraintes dans le système. Une identification des paramètres est nécessaire à partir des courbes de déflexion mesurées expérimentalement.

3.5.1. Géométrie du système

Au cours de l'oxydation, l'alliage étudié a donc la spécificité de former 3 couches différentes : une couche de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ observée en croissance interne, et des couches successives de magnétite Fe_3O_4 et d'hématite Fe_2O_3 formées par croissance externe. L'évolution de l'épaisseur de chacune des couches est gérée par les lois de cinétique propres à chacune. On définit par commodité la position de l'axe $z=0$ au niveau de l'interface entre la spinelle et la couche de magnétite. La géométrie de la structure est résumée en Figure 3.30.

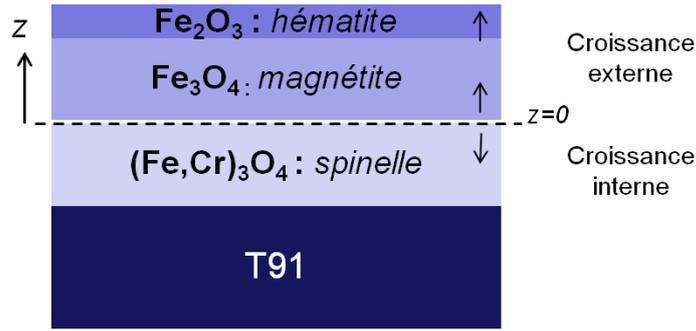


Figure 3.30 : Géométrie du système triplex pour l'oxydation d'un acier martensitique T91

3.5.2. Résolution

La différence au niveau de la résolution par rapport au système métal/oxyde simple du Zirconium pur intervient au niveau des bornes d'intégration pour l'écriture de l'équation d'équilibre des forces et des moments suivant l'axe x. Ici, pour l'équation d'équilibre des forces, on a ainsi :

$$\underbrace{\int_{h_{mag}}^{h_{mag}+h_{hem}} \sigma_{xx,hem} \cdot dz}_{\text{hématite}} + \underbrace{\int_0^{h_{mag}} \sigma_{xx,mag} \cdot dz}_{\text{magnétite}} + \underbrace{\int_{-h_{spi}}^0 \sigma_{xx,spi} \cdot dz}_{\text{spinelle}} + \underbrace{\int_{-h_{spi}-h_{T91}}^{-h_{spi}} \sigma_{xx,T91} \cdot dz}_{\text{T91}} = 0, \quad (3.58)$$

avec h_{hem} l'épaisseur de la couche d'hématite, h_{mag} de la magnétite, h_{spi} de la spinelle et h_{T91} de l'acier. L'expression des contraintes normales est donnée par la contribution des différentes déformations dans chacune des couches respectives.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_{hem}^{tot} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{hem}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_{hem}^{th} && \text{dans l'hématite} \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{mag}^{tot} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{mag}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_{mag}^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_{mag}^g + \boldsymbol{\varepsilon}_{mag}^{th} && \text{dans la magnétite} \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{spi}^{tot} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{spi}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_{spi}^{th} && \text{dans le spinelle} \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{T91}^{tot} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{T91}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_{T91}^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_{T91}^{th} && \text{dans le T91} \end{aligned} \quad (3.59)$$

avec les exposants *el*, *vp*, *g*, et *th* désignant respectivement les déformations élastiques, viscoplastiques, de croissance et thermiques.

Pour l'essai mis en place par Demizieux (Demizieux, 2015), il est possible de traiter les phases de chauffe et de refroidissement. La mesure de la déflexion de la lame dans le four est possible au cours de ces phases par un système de lumière extérieure. Les déformations thermiques interviennent dans ce cas.

3.5.3. Résultats

Les paramètres inconnus dans le modèle sont le paramètre viscoplastique A_{mag} de la loi de Norton pour la magnétite et le paramètre M_{mag} de l'expression des déformations de croissance de Clarke. Les paramètres sont ajustés pour obtenir une correspondance entre la courbe de déflexion obtenue via la modélisation et la courbe obtenue expérimentalement (Figure 3.31). L'essai est effectué sur lame mince de 150 μm sous Ar + 10%vol. H_2O à 550°C. Des phénomènes d'endommagement interviennent

au cours de l'essai de déflexion. L'impact de l'endommagement se manifeste sur la courbe de déflexion sous la forme de pics. De la fissuration et une délamination de la couche d'oxyde sont observées dans la couche de magnétite *post-mortem*. Ainsi, contrairement à notre étude, l'endommagement va être un facteur de relaxation des contraintes dans la couche de magnétite. Le paramètre viscoplastique A_{mag} recouvre alors également la part de la relaxation des contraintes lié à l'endommagement. Sur la Figure 3.31, les paramètres d'ajustement sont définis constants au cours du temps. Demizieux (Demizieux, 2015) simule également le résultat avec des paramètres évoluant au cours du temps, qui peuvent ainsi traduire les phénomènes évolutifs (déformations de croissance, et en fluage) et ponctuels (endommagement) au cours de l'essai de déflexion.

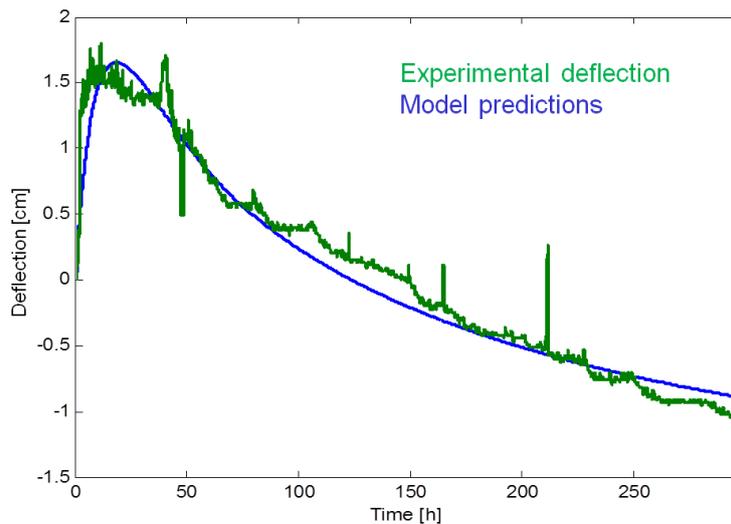


Figure 3.31 : Confrontation entre la courbe de déflexion expérimentale et la modélisation pour la partie isotherme de l'essai de DTMO d'une lame mince de T91 en milieu oxydant à 550°C.

3.5.4. Bilan

L'extension du modèle montre des résultats concordant avec les essais de déflexion menés. Malgré le caractère complexe de la couche d'oxyde (3 couches formées après oxydation haute température), le modèle permet de décrire de manière très satisfaisante l'essai de déflexion par oxydation monofaciale pour la détermination des contraintes dans les systèmes métal/oxyde.

4. Conclusion

Un modèle élasto-viscoplastique est développé pour décrire l'essai de déflexion par oxydation monofaciale (DTMO) à haute température en isotherme dans le cas du Zirconium pur. Le modèle prend en compte les déformations élastiques, les déformations de croissance, les déformations viscoplastiques et chimiques et leurs effets sur l'évolution du champ de contraintes dans l'oxyde et dans le métal en fonction du temps d'oxydation. Des mécanismes de fluage basés sur le glissement des dislocations et la diffusion des lacunes sont considérés. Un mécanisme responsable d'un gradient de contraintes à travers l'épaisseur du film d'oxyde est proposé en accord avec les observations expérimentales. Les paramètres matériau sont identifiés en utilisant des essais de déflexion réalisés à 500°C. Différents modèles de déformations de croissance sont comparés. L'effet de la température sur le fluage et la relaxation de contraintes est analysé. Une étude numérique de sensibilité de l'essai de DTMO est proposée de manière à investiguer les effets de l'épaisseur de lame initiale et du revêtement platine sur les courbes de déflexion. Les conclusions principales du chapitre présent sont :

- Une comparaison entre trois modèles de déformations de croissance existants révèle que les modèles de Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998) et Clarke (Clarke, 2003) respectivement basés sur une déformation de croissance anisotrope et sur la microstructure et la cinétique d'oxydation sont tous deux valides en terme d'ordre de grandeur de la contrainte normale prédite dans l'oxyde (<5 GPa) contrairement au modèle de Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923) qui mène à des contraintes normales irréalistes (≈ 35 GPa). Cependant, l'évolution de la contrainte normale prédite par le modèle de Parise *et al.* n'est pas physiquement acceptable. Le modèle de Clarke est donc le modèle de déformation de croissance le plus réaliste. C'est le modèle qui a été retenu dans la présente étude.
- L'effet de la déformation viscoplastique sur la relaxation de contraintes est analysé. Quand la vitesse de déformation viscoplastique augmente, la relaxation de contraintes dans le film d'oxyde et le métal apparaît. Ainsi, la déflexion de la lame diminue, peut atteindre un régime stationnaire. La lame peut même revenir vers sa position initiale si la vitesse de formation viscoplastique est suffisamment grande. Il est à noter que dans le modèle actuel, nous faisons l'hypothèse que la relaxation de contraintes est uniquement induite par le fluage.
- En utilisant le modèle de déformation de Clarke, un ajustement des paramètres du modèle permet d'obtenir des courbes de déflexion prédites en accord avec les courbes expérimentales de déflexion pour une épaisseur de lame de 250 μm à 500°C. La confrontation du modèle avec les autres essais de déflexion réalisés avec variation d'épaisseur de lame et variation de la température d'oxydation, révèle également une bonne adéquation des résultats.
- Les contraintes locales prédites sont en adéquation avec les observations expérimentales concernant l'évolution de la microstructure dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans le film d'oxyde, une cartographie spatiale de la distribution de phase de la zircone à l'échelle microscopique en utilisant la diffraction micro-Raman (Kurpaska *et al.*, 2013) révèle la présence de zircone quadratique proche de l'interface oxyde/métal qui indique que de fortes contraintes

de compression existent pour stabiliser cette phase. Un gradient de contraintes à travers l'épaisseur du film d'oxyde est prédit dans notre modèle. De plus, des observations au Microscope Electronique à Transmission proches de l'interface oxyde/métal révèlent la présence dans le métal de la phase ω -Zr. Cette dernière requiert que de fortes contraintes de compression aient lieu. L'introduction des déformations chimiques dans le modèle explique ce comportement. En se rapportant à la théorie des poutres, il est possible de déterminer l'état de contraintes sur la longueur de la lame. Les contraintes maximales calculées précédemment correspondaient à l'état de contraintes au niveau de l'extrémité fixée de la lame. A mesure que l'on approche de l'extrémité libre, les intensités de contraintes diminuent jusqu'à tendre vers zéro à cette position. Les intensités calculées sur la longueur sont en accord avec une couche d'oxyde saine, sans endommagement comme confirmé par le suivi par Emission Acoustique mis en place lors des essais de déflexion.

- Une étude de sensibilité révèle l'effet majeur de l'épaisseur initiale de la lame sur les valeurs de déflexion. Une préparation d'échantillon précise (*e.g.* polissage de l'échantillon) pour l'essai de DTMO est nécessaire. En revanche, le modèle montre que l'effet du revêtement platine sur les valeurs de déflexion est mineur et peut être négligé dans le modèle dans la description de l'essai de DTMO.
- Le modèle est étendu à un système différent de celui Zr/ZrO₂, celui d'un acier martensitique T91 formant une couche triplex en oxydation haute température. Par intégration des différentes couches, le modèle transcrit bien la déflexion par oxydation asymétrique expérimentale. La modélisation permet de bien décrire le comportement de systèmes métal/oxyde variés en oxydation haute température pour l'essai de déflexion par oxydation asymétrique et ainsi permettre la détermination des contraintes générées.

Chapitre 4 : Etude de l'endommagement de la couche d'oxyde en oxydation symétrique

Sommaire

1. Introduction	122
2. Analyses en thermogravimétrie.....	122
2.1. Principe du dispositif utilisé	122
2.2. Préparation des échantillons.....	123
2.3. Conditions d'expérience	124
2.4. Résultats.....	125
2.5. Bilan :	130
3. Observations des couches d'oxyde en Microscopie Electronique à Balayage.....	130
3.1. Préparation et observations.....	130
3.2. Analyse des micrographies.....	131
3.3. Mesures d'épaisseur	134
3.4. Scénario de fissuration de la couche d'oxyde	135
3.5. Bilan :	138
4. Ecaillage de la couche d'oxyde.....	139
4.1. Observations	139
4.2. Traitement d'image	140
4.3. Microscopie interférométrique.....	141
4.4. Profilomètre 3D	143
4.5. Lien avec la fissuration intra-couche	144
4.6. Bilan	146
5. Suivi par émission acoustique d'une oxydation symétrique	147
5.1. Instrumentation EA.....	147
5.2. Oxydation catastrophique.....	147
5.3. Résultats et discussion.....	150
5.4. Observations des lames oxydées.....	154
5.5. Bilan	155
6. Conclusion.....	156

1. Introduction

La génération de déformations liées à la croissance de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation à haute température a pour conséquence un niveau de contraintes au sein de cette couche pouvant excéder la contrainte mécanique à la rupture. Les fortes contraintes de compression présentes vont être alors responsables d'un endommagement de la couche d'oxyde qui va de ce fait perdre son caractère protecteur. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'endommagement apparaissant dans la couche de zirconium dans le cas d'une oxydation symétrique.

Une analyse multi-techniques est mise en place de façon à identifier et détecter le phénomène de transition cinétique ou "breakaway", précédemment énoncé au Chapitre I comme étant le moment d'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde. Dans un premier temps, la cinétique d'oxydation du Zirconium Pur à 500°C est mise en évidence via une analyse en thermogravimétrie. Puis, un test d'oxydation symétrique couplé à un suivi par Emission Acoustique (EA) est mis en place en parallèle pour l'enregistrement des signaux associés à l'endommagement dans l'oxyde. Enfin, un traitement d'image sur les coupes transverses post-mortem des échantillons oxydés permet de qualifier et quantifier le réseau de fissuration au sein de la couche et ainsi appréhender le processus de fissuration à partir de la transition cinétique.

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de l'endommagement dans la couche d'oxyde et exploitées dans ce chapitre sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de l'endommagement dans la couche d'oxyde

Techniques expérimentales	Objectif
Thermobalance	Déterminer la cinétique d'oxydation du zirconium, repérer la période de transition cinétique
Microscope Electronique à Balayage	Observations des couches d'oxyde formées après oxydation, mise en évidence de l'endommagement du film
Microscopie interférométrique	Mise en évidence de l'écaillage de la couche d'oxyde
Profilomètre 3D	
Suivi Emission Acoustique	Détection in-situ de l'endommagement de l'oxyde en oxydation

2. Analyses en thermogravimétrie

2.1. Principe du dispositif utilisé

Les analyses en thermogravimétrie (ATG) réalisées dans le cadre de la thèse sont effectuées avec le modèle de thermo-balance SETSYS 1750 CS Evolution commercialisée par la société SETARAM®. Ce

dispositif permet de mesurer avec une grande précision la variation de masse de l'échantillon sous une atmosphère oxydante à haute température.

L'échantillon est suspendu directement dans le four par un enchaînement de crochets et suspensions platine reliées au fléau de la thermo-balance. Pour toute variation de masse de l'échantillon au cours de l'essai, cela entraîne une déviation du fléau duquel est solidaire un volet optique à fente. Par son mouvement, celui-ci empêche le faisceau lumineux généré par la diode de pouvoir être détecté par les phototransistors. De ce fait, un courant électrique va circuler dans les bobines électromagnétiques pour assurer le rétablissement du fléau à sa position initiale horizontale. Le lien avec l'intensité du courant permet à la thermo-balance de remonter à la variation de masse correspondante.

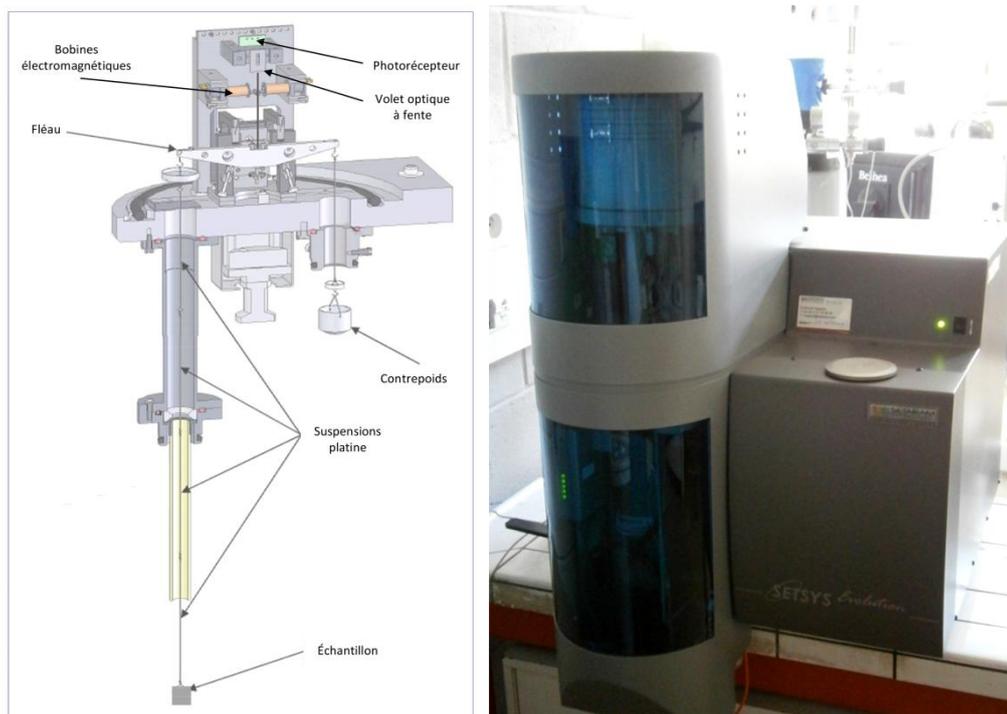


Figure 4.1 : Architecture de la thermo-balance SETARAM

2.2. Préparation des échantillons

La taille des échantillons utilisés pour notre étude sera de 10 mm x 10 mm avec une épaisseur d'environ 1 mm. Ces plaquettes sont directement prélevées depuis une plaque de Zirconium pur (99,8%) d'épaisseur 1 mm par découpe à la micro-tronçonneuse. C'est la même plaque utilisée que pour les précédents essais de déflexion (Chapitre 2). Les plaquettes sont ensuite percées sur le bord au centre pour permettre la suspension aux crochets de la thermo-balance. Elles subissent un recuit à 600°C pendant 1 heure pour éliminer les contraintes résiduelles liées à l'usinage de l'échantillon. Un polissage mécanique au papier SiC (jusqu'au grade 4000) permet ensuite d'éliminer la fine couche d'oxyde formée lors de ce traitement thermique et d'obtenir un état de surface nette. Un bain ultrason (10 minutes) à l'éthanol puis à l'acétone est réalisé pour nettoyer la surface avant l'ATG. Au

préalable, à l'aide d'un micromètre électronique, les dimensions exactes de l'éprouvette seront prises pour pouvoir se référer dans l'analyse à la surface exacte oxydée au cours de l'essai.

2.3. Conditions d'expérience

Les essais TG effectués par la suite suivent le même protocole opératoire au niveau du cycle préparatoire du four et du cycle en température imposé. L'unique variation présente sera le temps du palier isotherme pour permettre l'observation des échantillons à différents temps d'oxydation.

L'oxydation haute température de notre matériau est réalisée sous air synthétique qui est défini comme gaz porteur circulant dans l'enceinte du four. La température d'essai imposé pour le palier isotherme choisi est de 500°C.

La première phase du cycle correspond à une phase de préparation et de mise en opération du four. Elle s'effectue à une température de 40°C pendant laquelle se succèdent des étapes de mise sous vide primaire puis vide poussé et un stade de stabilisation. Ensuite est programmé un balayage du gaz porteur à un débit de 200 mL/min et enfin une stabilisation de ce débit à 30 mL/min correspondant au débit programmé au cours du cycle d'oxydation.

Le cycle d'essai en température peut alors commencer avec en premier lieu une phase de chauffe à une vitesse de 30 K/min durant environ 15 minutes, puis le palier isotherme à 500°C pendant le nombre d'heures souhaité et enfin un refroidissement jusqu'à 20°C à une vitesse de 15 K/min (environ 30').

Tableau 4.2 : descriptif des essais thermogravimétriques effectués

Nom de l'essai	Durée palier isotherme [h]
Zr_10	10
Zr_24_1	24
Zr_24_2	24
Zr_40	40
Zr_60	60
Zr_75	75
Zr_75_2	75
Zr_90	90
Zr_90_2	90
Zr_110	110
Zr_130	130
Zr_130_2	130
Zr_150_1	150
Zr_150_2	150

2.4. Résultats

2.4.1. Cinétique d'oxydation

De multiples essais ont été réalisés de façon dans un premier temps à assurer la répétabilité des essais, et parallèlement dans le cadre de notre campagne d'essais interrompus, obtenir des échantillons pour observations post-mortem de l'état des couches d'oxyde (épaisseur de la couche formée, endommagement) à différents temps d'oxydation. Les conditions expérimentales (cycle d'essai) pour les différents échantillons sont identiques. La totalité des échantillons proviennent de la même plaque de zirconium et ont été préparés de manière similaire.

La Figure 4.2 représente l'ensemble des courbes obtenues en TG superposées, chacune des lignes représentant un essai différent.

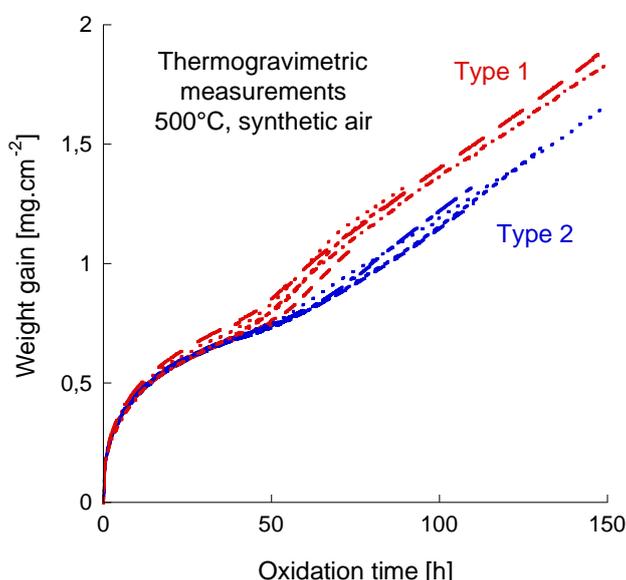


Figure 4.2 : Résultats d'essais en thermogravimétrie d'échantillons de zirconium pur sous air synthétique à 500°C, mise en évidence de deux faisceaux de courbes

D'un point de vue général, l'ensemble des courbes présente les trois domaines caractéristiques de la cinétique d'oxydation du Zirconium Pur, comme vu précédemment dans la partie bibliographie (Chapitre 1) : un régime pré-transitoire, puis une transition cinétique et enfin un régime post-transitoire. Nous caractériserons par la suite ces domaines pour les résultats obtenus sur les échantillons.

De plus, grâce à cette superposition, cela nous permet d'identifier clairement deux faisceaux de courbes distincts. Selon les différents essais réalisés, la tendance de la cinétique diffère selon deux types. A noter encore une fois que les conditions expérimentales (cycle d'essai en température) sont similaires et que l'ensemble des échantillons proviennent de la même plaque de zirconium et ont été préparés de façon identique.

La première tendance correspond au groupe d'échantillons avec le gain de masse final le plus élevé. Les courbes d'essai des plaquettes associées sont tracées en rouge et nommées "type 1". La seconde

tendance correspond quant à elle au groupe d'échantillons avec le gain de masse final le plus faible. Les courbes sont identifiées par la couleur bleue et nous les nommons "type 2".

Cette variation de la cinétique d'oxydation du Zirconium n'a précédemment jamais été évoquée dans la littérature. De ce fait l'objectif est de pouvoir effectuer une différenciation des deux tendances observées.

2.4.2. Régime pré-transitoire

Le régime pré-transitoire est lié à l'oxydation interne de zircone compacte. Elle suit une loi cinétique de la forme :

$$\frac{\Delta m}{S} = k \times t^n, \quad (4.1)$$

avec Δm le gain de masse, S la surface de l'échantillon oxydé, k un coefficient, t le temps et avec n un coefficient variant selon les auteurs : $n=2$ pour une loi parabolique, $n=3$ pour une loi cubique ou $2 < n < 3$ pour une loi subparabolique.

Détermination du coefficient n

Le coefficient n est déterminé en Figure 4.3 par le calcul de la pente de la droite formée en traçant l'évolution du logarithmique du gain de masse surfacique ($\Delta m/S$) en fonction du logarithme temporel. Les courbes sont tracées à partir des valeurs obtenues sur les 24 premières heures d'oxydation, le domaine pré-transitoire correspondant au début de la cinétique d'oxydation.

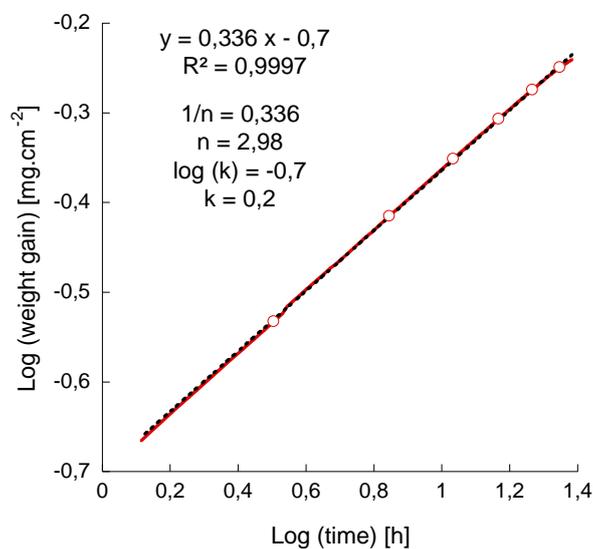


Figure 4.3 : Détermination des paramètres de l'équation de cinétique d'oxydation en régime pré-transitoire

Une comparaison des valeurs de n calculées pour les différents essais est illustrée sur la Figure 4.4 ci-dessous :

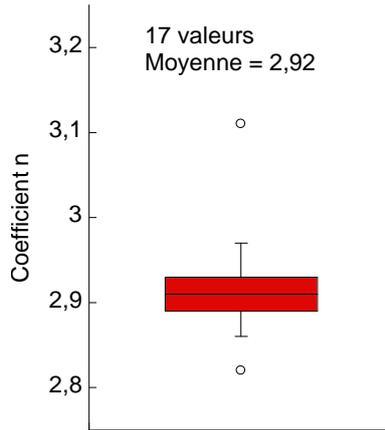


Figure 4.4 : Analyse statistique des valeurs de paramètre cinétique n pour les différents essais

D'après les résultats présentés ci-dessus, l'évolution des courbes TG dans le régime pré-transitoire est commune à tous les échantillons. Aucune différenciation selon la tendance n'est observée. Le paramètre cinétique n moyen calculé est égal à 2,92. Ce n étant bien compris entre 2 et 3, on est bien en présence d'une loi subparabolique pour l'oxydation en régime pré-transitoire de notre matériau.

2.4.3. Régime post-transitoire

Le régime post-transitoire est identifié par une vitesse de prise de masse constante et une évolution linéaire de la prise de masse. La transition cinétique marque le début de la fissuration de l'oxyde et la formation d'une zircone poreuse (Chapitre 1). Ainsi, les espèces chimiques diffusantes bénéficient d'un accès facilité et donc plus rapide à l'interface oxyde/métal. En conséquence, le zirconium suit cette cinétique d'oxydation rapide et accélérée au cours du régime post-transitoire. La Figure 4.5 représente la détermination des pentes des régimes post-transitoires pour l'ensemble des différents essais en distinguant les deux tendances observées précédemment.

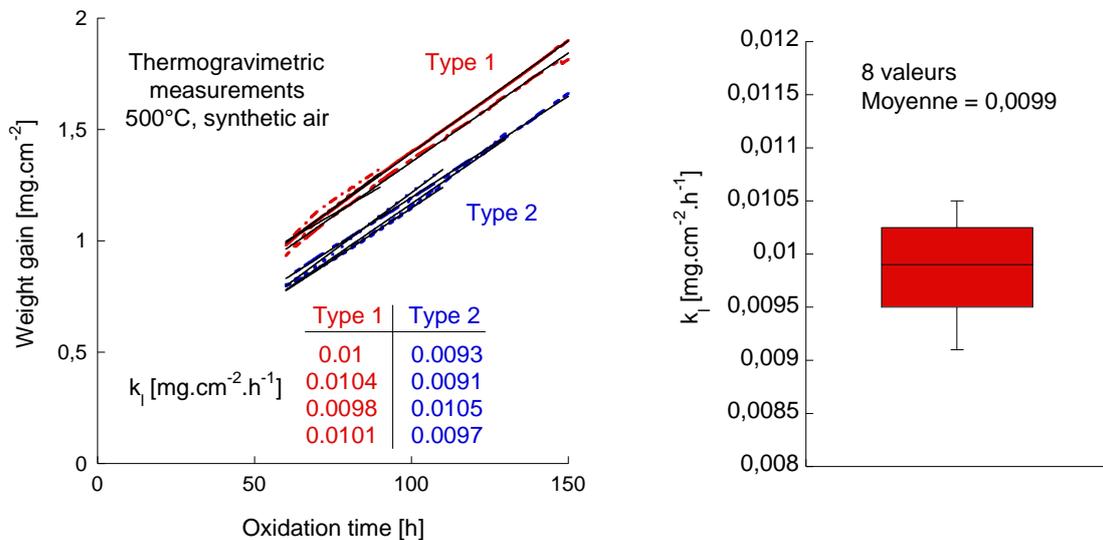


Figure 4.5 : Détermination des constantes de vitesse d'oxydation au cours du régime linéaire post-transitoire

Après comparaison des résultats en Figure 4.5, les constantes de vitesses correspondant aux pentes des droites de régimes post-transitoires sont identiques quelque soit le type de tendance observé au moment de la transition cinétique.

2.4.4. Transition cinétique

Entre ce régime pré-transitoire subparabolique, caractérisant le début d'oxydation, et le régime post-transitoire linéaire, agissant après dégradation du caractère protecteur de la couche d'oxyde, intervient une phase de transition cinétique appelé également breakaway décrite au Chapitre 1. Cette phase marque le début de l'accélération de la cinétique d'oxydation, correspondant au moment d'initiation des premières fissures dans la couche de zircon.

De façon à mettre en évidence le moment d'apparition de cette transition cinétique, l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps rapportée à cette même épaisseur est tracée sur la Figure 4.6. Ce type de courbe est tracé spécialement pour détecter les transitions cinétiques (Petigny Putigny, 1998).

L'épaisseur est ici calculée en utilisant l'expression suivante (Dali *et al.*, 2012) :

$$h_{ox} = \frac{10^4}{2 \cdot S_0} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{\Delta m}{M_{O_2}}, \quad (4.2)$$

avec h_{ox} l'épaisseur oxyde (μm), Δm le gain de masse, ρ_{ZrO_2} : la masse volumique de la zircon monoclinique ($=5,6 \text{ g/cm}^3$), M_{O_2} : la masse molaire du dioxygène ($=16 \text{ g/mol}$), M_{ZrO_2} : la masse molaire de la zircon ($=123 \text{ g/mol}$) et S_0 : la surface d'un côté d'un échantillon (cm^2).

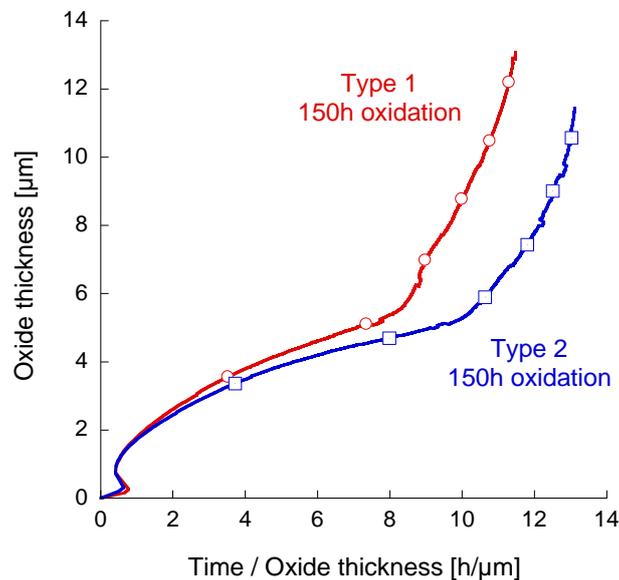


Figure 4.6 : Mise en évidence de la transition cinétique par rupture de pente de l'épaisseur d'oxyde formé fonction du temps sur l'épaisseur d'oxyde

Dans les deux cas de tendance, un changement de courbure est notable correspondant au début de la transition cinétique. Un relevé des coordonnées de ce point de rupture de pente permet alors de le déterminer. Cela situe le début de la transition cinétique à 40/45 heures d'oxydation considérant l'incertitude sur le point de rupture choisi.

Afin de mettre en évidence le phénomène de transition cinétique en utilisant des paramètres présentant un sens physique, la Figure 4.7 exprime la vitesse de prise de masse en fonction du temps pour les échantillons oxydés 150h appartenant à chacune des deux tendances.

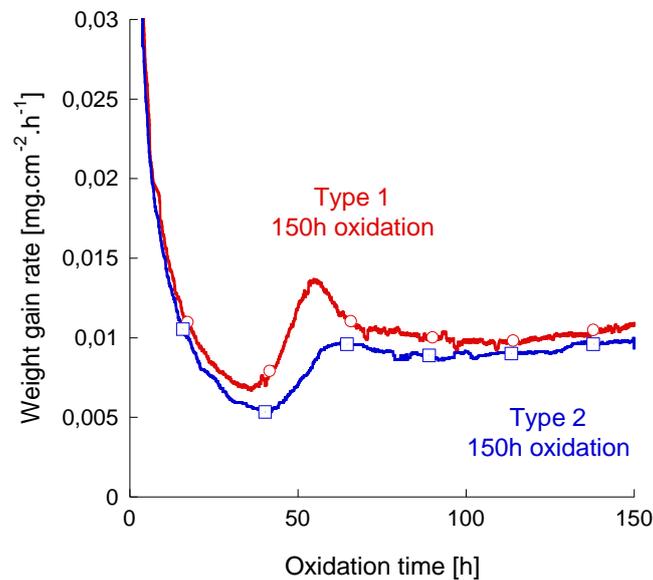


Figure 4.7 : Mise en évidence de la transition cinétique : évolution de la vitesse de prise de masse au cours de l'oxydation

D'après la Figure 4.7, nous observons une diminution progressive de la vitesse au cours du régime pré-transitoire en adéquation avec la loi cinétique subparabolique associée. Comme constaté précédemment, la différenciation entre les deux types de tendance n'est pas discernable au cours de cette phase de la cinétique d'oxydation. Vers 40/45h d'oxydation, nous constatons une augmentation et accélération de la vitesse de prise de masse marquant ainsi le début de la transition cinétique. Le temps déterminé est équivalent à la méthode précédemment employée. A ce moment, il existe une différenciation entre les deux tendances. Le premier type de tendance consiste en une augmentation rapide de la vitesse jusqu'à 55h puis une diminution jusqu'à 70h. S'en suit alors un palier à vitesse constante qui marque le début du régime post-transitoire. La deuxième tendance observée montre également une augmentation de cette vitesse mais de façon plus modérée jusqu'à 60h. Dans ce cas-ci, la vitesse de prise de masse ne chute pas et on entame de suite le début du palier de vitesse constante du régime post-transitoire.

	Tendance	Régime pré-transitoire	Transition cinétique	Régime post-transitoire
Evolution de la vitesse de prise de masse	Type 1	↘	↗ ↘	→
	Type 2	↘	↗	→

En conclusion, il s'est avéré que les deux tendances mises en évidence ont un comportement différent uniquement au niveau de la transition cinétique. Cela signifie que la différenciation

intervient au niveau des mécanismes agissant au cours de cette phase c'est-à-dire l'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde (Chapitre 1).

De ce fait, une étude de l'endommagement de la couche d'oxyde est nécessaire afin de caractériser le réseau de fissuration.

2.5. Bilan :

L'analyse thermogravimétrique a permis de mettre en évidence la cinétique d'oxydation du zirconium et de repérer temporellement les différents régimes caractéristiques, notamment la période de transition cinétique apparaissant vers 45h pour une oxydation à 500°C. Il s'est avéré qu'une différenciation de deux tendances au moment de cette transition cinétique avait été observée. Une analyse micrographique au MEB des échantillons oxydés en thermogravimétrie peut nous permettre de comprendre plus précisément les mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde.

3. Observations des couches d'oxyde en Microscopie Electronique à Balayage

3.1. Préparation et observations

Les échantillons après oxydation et analyse thermogravimétrique subissent un enrobage à chaud. Ils sont positionnés de telle sorte, qu'on puisse observer par la suite la tranche de l'échantillon. Un polissage semi-automatique au papier SiC est effectué jusqu'au grade 4000, suivi d'un polissage à la pâte diamantée 3 µm et 1 µm et enfin d'un polissage vibratoire (VibroMet® 2 Buehler à 30% d'amplitude en présence d'une suspension de polissage de silice colloïdale MasterMet® Buehler).

Les échantillons ainsi enrobés et polis jusqu'à un état de surface optimal sont observés au Microscope Electronique à Balayage MEB-FEG Zeiss Sigma™. Pour ces observations post-mortem en coupe transversale des échantillons oxydés en thermogravimétrie, la tension d'accélération utilisée pour la prise d'image est de 10 kV. Cette faible tension d'accélération permet de limiter l'effet de charge, l'oxyde étant faiblement conducteur, et d'obtenir ainsi une résolution optimale de l'image. Les observations microscopiques présentées sont réalisées avec les électrons rétrodiffusés (BSE). Les images sont capturées à un grossissement de x10K.

Pour la suite de l'analyse, nous décidons de réaliser un échantillonnage d'images MEB de la couche d'oxyde en étant le moins arbitraire possible. Du côté opposé au clip, en se positionnant sur un des coins de l'échantillon, on s'éloigne de celui-ci d'1 mm puis les autres images capturées sont distantes entre elles de 0,5 mm. L'opération est répétée sur la deuxième face, on obtient ainsi de 8 à 10 images par face.

3.2. Analyse des micrographies

Au moyen du logiciel de traitement d'image *ImageJ*®, on réalise des mesures prises en 5 points prédéfinis (localisation de la mesure non-arbitraire) sur chaque image. La Figure 4.8 résume, l'ensemble des mesures qui nous intéressent à savoir : l'épaisseur de la couche d'oxyde, le nombre de fissures traversées, leurs positions par rapport à l'interface métal/oxyde et la longueur libre de chacune des fissures.

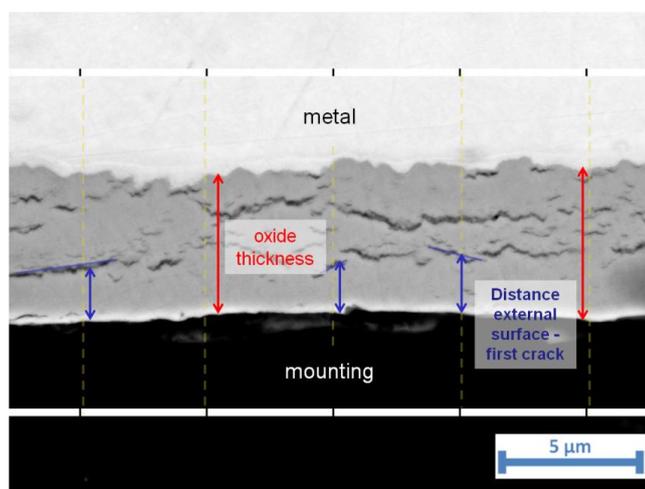


Figure 4.8 : Définition des mesures réalisées par le logiciel *ImageJ*® sur les observations MEB des couches d'oxyde

Par analyse visuelle globale des micrographies, on observe sur l'ensemble des échantillons une ondulation de l'interface. Ce phénomène apparaît dès les premières heures d'oxydation, comme observé sur la micrographie d'un échantillon oxydé pendant 24h en Figure 4.9. Cette ondulation de l'interface s'explique par des vitesses de diffusion de l'oxygène variables localement.

Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer ce phénomène. Parise (Parise, 1996) considère que c'est la différence de coefficient de diffusion selon la taille des grains qui est responsable de la différence d'avancée du front d'oxydation. En effet, d'après Cox (Cox, 1976) et Godlewski (Godlewski, 1990), pour des températures inférieures à 500°C, la diffusion de l'oxygène se fait principalement à travers la zircone par diffusion le long des joints de grains (diffusion surfacique) dont la vitesse dans ces conditions est plus rapide par rapport à une diffusion volumique.

Bossis (Bossis, 1999) propose une autre explication : les fortes contraintes de compression générées par la croissance de l'oxyde génèrent cette ondulation de l'interface par nécessité de relaxer une partie de ces contraintes. L'ondulation elle-même voit son effet s'accroître du fait d'une modification de la vitesse de diffusion de l'oxygène corrélées au gradient de contraintes dans la couche de zircone.

Ici, nous n'observons pas de périodicité d'ondulation de l'interface le long de la surface de l'échantillon. Le front d'avancée d'oxydation sur la longueur de l'échantillon est variable. Cette constatation laisse penser qu'il est dû à des phénomènes locaux, non généralisés sur l'ensemble de l'échantillon. Dans le cas d'une interface métal/oxyde plane, le niveau de contraintes en compression calculé à deux positions rapprochées ne subit qu'une faible variation. L'ondulation viendrait donc de

l'hétérogénéité des grains du matériau, les joints de grains présents jouant le rôle de chemins préférentiels et accélérant la vitesse de diffusion. Des questions sur l'orientation cristallographique des grains peuvent également être mises en cause dans ce phénomène de vitesse de diffusion variable.

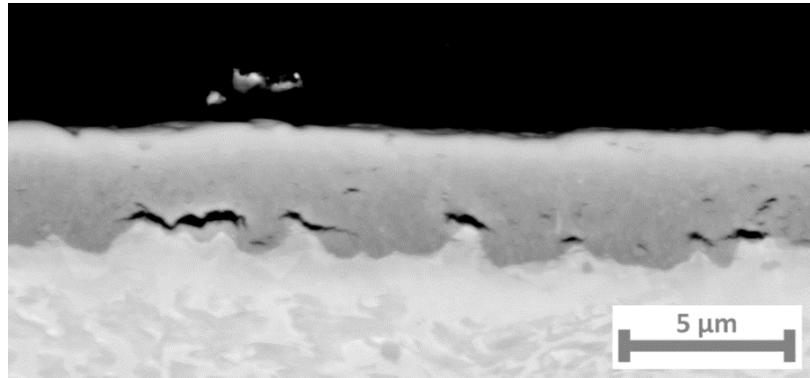


Figure 4.9 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 24 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique

Le phénomène de transition cinétique est associé à l'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde. Ce processus de fissuration provient de la nécessité de la couche de relaxer les contraintes de compression devenues trop élevées et qui deviennent supérieures à la résistance mécanique en compression du matériau. La Figure 4.10 représente la micrographie de la coupe transverse d'un échantillon oxydé pendant 40h à 500°C. Elle montre clairement des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde, qui ont tendance à suivre la géométrie de l'interface. Celles-ci sont initiées de par l'instabilité locale avec des phénomènes de micro-flambement de l'oxyde. Ces phénomènes de micro-flambement sont la conséquence du niveau de contraintes en compression élevées au cours de l'oxydation.

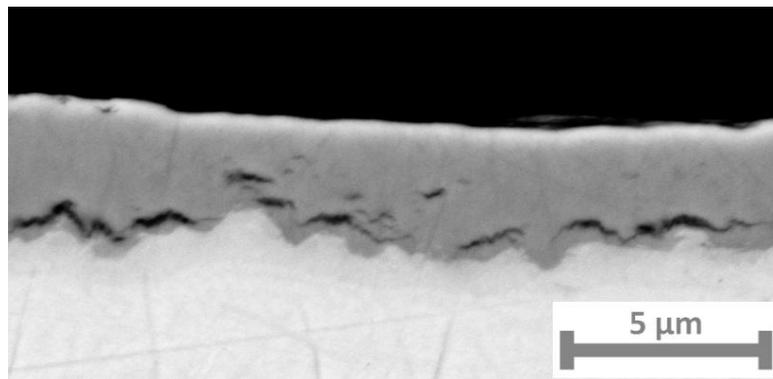


Figure 4.10 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 40 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique

Il est supposé que les fissures sont amorcées à l'interface métal/oxyde ou au moins dans une zone proche de cette interface distante de moins de 0,5 µm (Bossis *et al.*, 2000). Cette hypothèse semble justifiée puisque l'amorçage se déroulerait là où les contraintes de compression locales sont les plus élevées en accord avec les prédictions du modèle de déflexion (Chapitre 3). De plus, l'ondulation de l'interface métal/oxyde favoriserait le phénomène. Les observations réalisées, notamment celles des coupes transversales des échantillons à temps d'oxydation courts (24h et 40h) où la densité de fissures est encore faible, permettent de conforter ce principe. D'après les résultats obtenus suite à l'analyse thermogravimétrique, ces temps d'oxydation seraient inférieurs à celui déterminé pour la

transition cinétique (l'échantillon oxydé 40h en serait très proche). Il faut bien avoir à l'esprit que l'ensemble des fissures observées sur les micrographies ne résultent pas uniquement de l'oxydation isotherme de l'échantillon, mais peuvent être également une conséquence de la phase de refroidissement (la couche d'oxyde formée après 24h d'oxydation ne devrait après l'isotherme ne comporter aucune fissure notamment et l'amorçage des fissures visibles viendrait des déformations thermiques liées au refroidissement). Cependant, le fait que ces fissures longitudinales apparaissent au niveau de l'interface métal/oxyde conforte l'idée que localement les contraintes en compression y sont les plus élevées. Donc, pour ces temps d'oxydation courts, sur le faible nombre de fissures présentes dans la couche, il a été quantifié que 75-85% se situent dans une zone comprise entre l'interface métal/oxyde jusqu'à une distance de 0,75 μm .

Ainsi, en considérant la formation des fissures au niveau de l'interface métal/oxyde et sachant que le zirconium possède un mécanisme de diffusion anionique avec une croissance interne de l'oxyde, sur les observations des couches d'oxyde, les fissures localisées les plus proches de la surface externe sont celles qui ont été amorcées les premières.

Il va être alors possible de déterminer, à partir des observations pour les temps d'oxydation supérieurs au temps de transition cinétique défini avec les essais de thermogravimétrie (40/45h d'oxydation), cette distance qui correspondra à l'épaisseur d'oxyde pour laquelle la fissuration commence. La Figure 4.11 représente la distribution des mesures de distance entre la première fissure chronologique et la surface externe pour les différents temps d'oxydation.

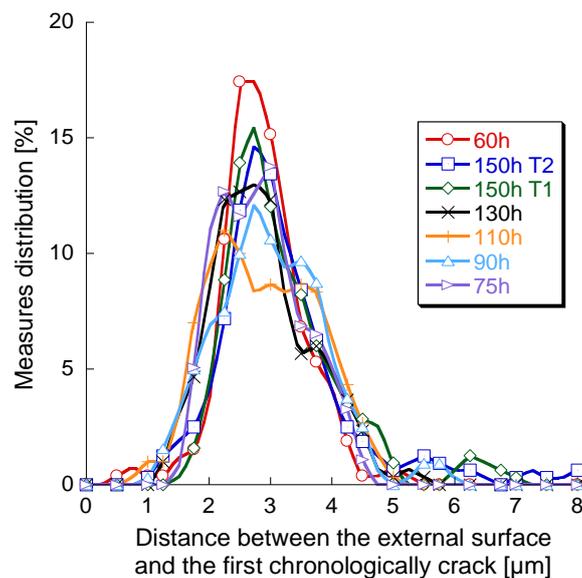


Figure 4.11 : Distribution des mesures de distance entre la surface externe et la première fissure chronologique dans la couche d'oxyde

Une distribution gaussienne des valeurs avec une distance moyenne de 3 μm est déterminée par lecture graphique de la Figure 4.11. Ainsi, les fissures se développent dans la couche au niveau de l'interface métal/oxyde quand l'épaisseur d'oxyde atteint 3 μm .

3.3. Mesures d'épaisseur

Les épaisseurs du film d'oxyde sont mesurées sur les différentes micrographies obtenues. La Figure 4.12 représente l'épaisseur moyenne mesurée en fonction du temps d'oxydation. L'oxyde croît à mesure que le temps d'oxydation augmente. Parallèlement aux courbes obtenues en thermogravimétrie, il existe une concordance assez logique entre ces mesures d'épaisseur et celles de prise de masse en TG. L'évolution est similaire pour la différenciation des deux tendances observées. A partir de la transition cinétique, les épaisseurs d'oxyde formées sont plus importantes pour la tendance "Type 1" que pour la tendance "Type 2".

A partir de cette courbe d'épaisseur obtenue, il est possible à partir d'une épaisseur d'oxyde formé de remonter au temps d'oxydation associé. En reportant la valeur sur la Figure 4.12, il en résulte que l'épaisseur d'oxyde de 3 μm déterminée précédemment est formée après un temps d'oxydation de 30/35 heures.

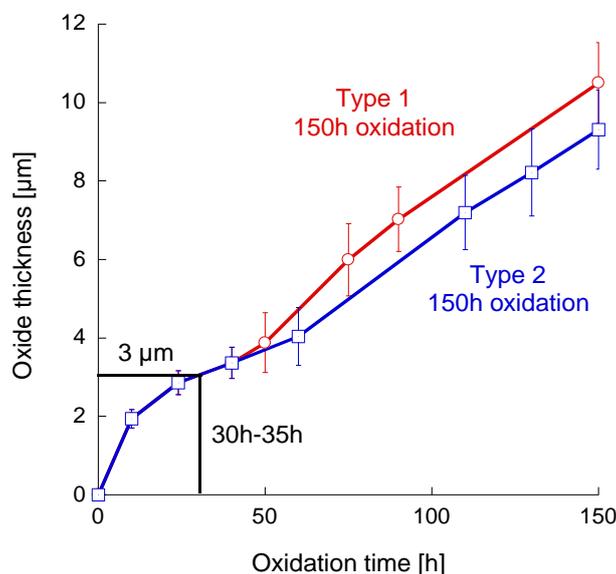


Figure 4.12 : Evolution de l'épaisseur moyenne d'oxyde mesurée en fonction du temps d'oxydation

Ainsi, les premières fissures dans la couche d'oxyde sont amorcées à un temps d'oxydation de 30/35 heures correspondant ainsi au début de la transition cinétique. Ce temps est inférieur à celui annoncé par les résultats de thermogravimétrie faisant état de 40/45h. Cependant, ce décalage temporel paraît tout à fait cohérent. La réponse macroscopique liée à la fissuration n'est pas immédiate. L'amorçage d'un certain nombre de fissures et de leur propagation, paraissent nécessaires pour que cela ait un impact sur la cinétique d'oxydation de l'échantillon et qu'on puisse de ce fait le détecter au niveau de nos courbes en analyse thermogravimétrie. La présence de fissures au sein de la couche d'oxyde permet aux espèces diffusives d'avoir un accès facilité au substrat métallique, entraînant cette accélération de l'oxydation au cours de la transition cinétique.

Ici, l'information sur le temps de transition cinétique, temps d'oxydation marqué par l'amorçage des premières fissures dans la couche d'oxyde, est déterminée via des observations *post-mortem*. Les échantillons ayant subi la phase de refroidissement, on pourrait s'interroger si certains phénomènes lors de cette phase ne pourraient pas avoir un impact et influencer nos interprétations pour ces

observations. En mettant en place une méthode de suivi *in-situ*, nous nous affranchissons de ces limites. C'est pourquoi, un suivi par Emission Acoustique sera par la suite mis en place sur un essai d'oxydation symétrique pour la détection des phénomènes d'endommagement au sein de la couche d'oxyde et permettra de confronter les résultats issus des mesures par émission acoustique à ceux précédemment déterminés.

3.4. Scénario de fissuration de la couche d'oxyde

Il a été déterminé précédemment que l'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde se faisait au niveau de l'interface métal/oxyde au moment de la transition cinétique identifiée ici autour de 30/35h d'oxydation à 500°C. Des essais interrompus sont réalisés à différents temps d'oxydation. L'observation des micrographies des couches d'oxyde formées pour ces temps d'essai nous permet d'effectuer une caractérisation morphologique et analyse quantitative du réseau de fissures. Le scénario de fissuration dans l'oxyde est ainsi mis en évidence au cours de l'oxydation.

3.4.1. Retards d'oxydation

Concernant l'amorçage des fissures dans la couche, celui-ci semble localisé préférentiellement au niveau des retards d'oxydation, c'est-à-dire dans des zones où l'épaisseur d'oxyde formé y est plus faible, conséquence d'un front d'oxydation variable sur la longueur de l'échantillon. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une concentration de contraintes locale naissante du fait de l'ondulation de l'interface métal/oxyde. Ce constat est très bien illustré sur la micrographie de la Figure 4.9 et la Figure 4.10 qui soulignent bien la présence de fissures amorcées au niveau de l'interface ondulée là où l'oxyde s'est le moins développé. Ces observations sont en accord avec les travaux de Bossis (Bossis, 1999) qui corrèle également la localisation des fissures longitudinales à l'ondulation de l'interface avec un amorçage systématique au droit des retards d'oxydation.

Un traitement statistique en Figure 4.13 confirme cette observation : les fissures sont relevées pour des points de mesures où l'épaisseur d'oxyde est inférieure à l'épaisseur moyenne calculée correspondante à ce temps d'oxydation. Ici, on prend en compte les fissures qui sont situées dans une zone proche de l'interface métal/oxyde ($< 1 \mu\text{m}$) puisque ce sont des fissures qui se sont développées chronologiquement le plus tardivement et sont donc représentatives de l'état observé *post-mortem* de la couche d'oxyde au niveau de sa morphologie et de son épaisseur.

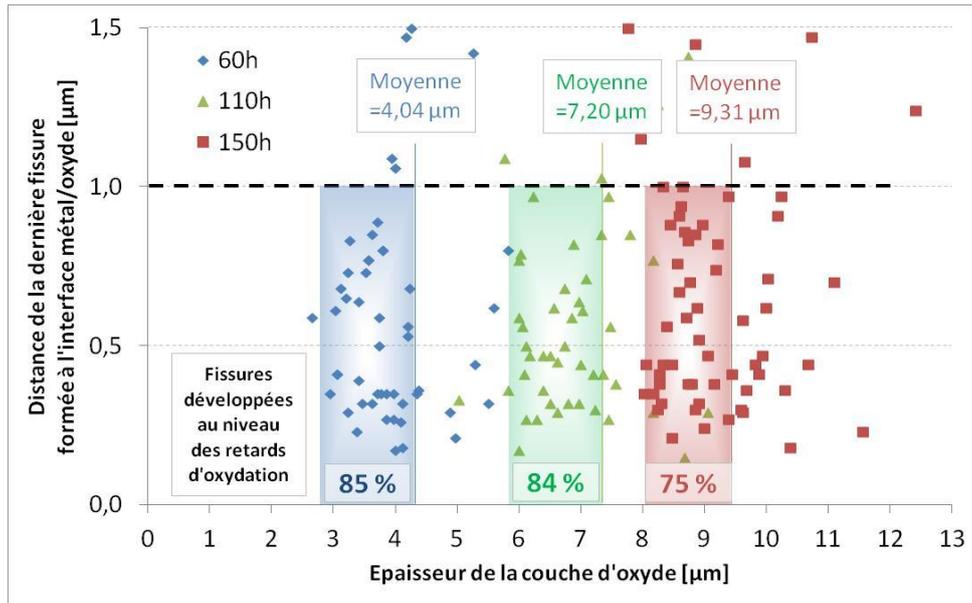


Figure 4.13 : Mise en évidence statistique de l'apparition des fissures aux retards d'oxydation

3.4.2. Fissuration en phase post-transitoire

A l'issue de cette première fissuration au cours de la transition cinétique, l'oxygène diffusant a un accès plus rapide au substrat métallique. La couche d'oxyde poursuit sa croissance interne, les fissures existantes "s'éloignent" ainsi du front d'oxydation et de l'interface métal/oxyde. Cette croissance du film est de nouveau à l'origine de contraintes compressives élevées à l'interface métal/oxyde responsable de l'apparition d'une nouvelle population de fissures au niveau de cet interface comme il est observé sur la coupe de l'échantillon oxydé pendant 75 h à 500°C en Figure 4.14.

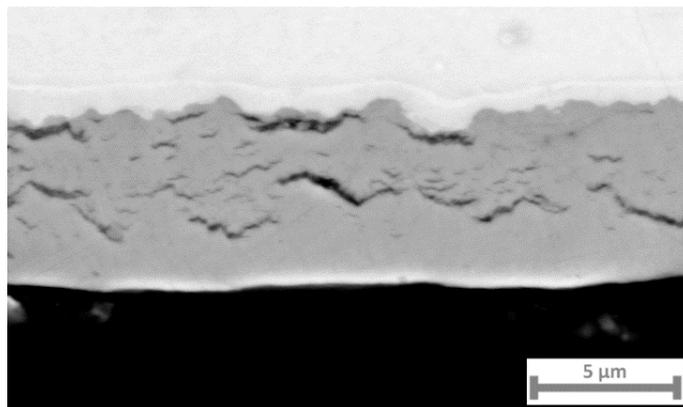


Figure 4.14 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 75 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique, apparition d'une deuxième population de fissures au niveau de l'interface métal/oxyde

Ce processus de fissuration se répète périodiquement au cours du régime post-transitoire. Cela se traduit sur les observations par une succession de fissures longitudinales parallèles à l'interface métal/oxyde à mesure que le temps d'oxydation augmente. La Figure 4.15 représentant la couche d'oxyde endommagée d'un échantillon après 130h d'oxydation à 500°C montre clairement cette

densité de fissures dans la couche, qui a donc perdu son caractère protecteur, la croissance de l'oxyde accélérée fortement par la création de ces courts-circuits de diffusion pour l'oxygène.

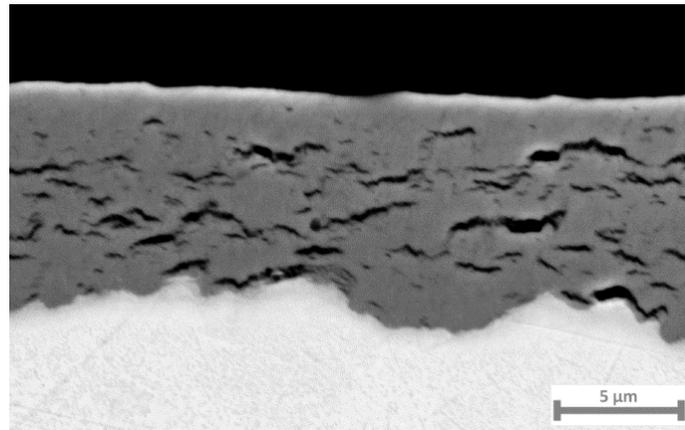


Figure 4.15 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 130 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique, fissuration périodique de la couche d'oxyde

A partir de l'ensemble des micrographies réalisées pour les différents échantillons à temps d'oxydation variable, il est possible de déterminer la distance inter-fissure (logiciel ImageJ®). Cette distance correspond à l'épaisseur d'oxyde formé après l'amorçage d'une fissure jusqu'à l'ouverture d'une autre fissure plus récente. Les mesures sont réalisées pour les échantillons avec un temps d'oxydation supérieur à celui de début du régime post-transitoire, pour s'assurer d'avoir pour les différentes positions de mesures au minimum deux fissures dans l'épaisseur de l'oxyde. D'après les courbes gaussiennes obtenues en Figure 4.16, la distance inter-fissure moyenne est d'environ 1,5 à 2 µm. En se rapportant au graphe d'épaisseur d'oxyde en Figure 4.12, en régime post-transitoire, une telle épaisseur croît dans un délai de 25h d'oxydation. Au bout de ce nouveau temps de croissance, les contraintes internes à la couche excèdent alors la résistance mécanique à la rupture de la couche au niveau de l'interface et provoquent ainsi l'amorçage d'une nouvelle fissure.

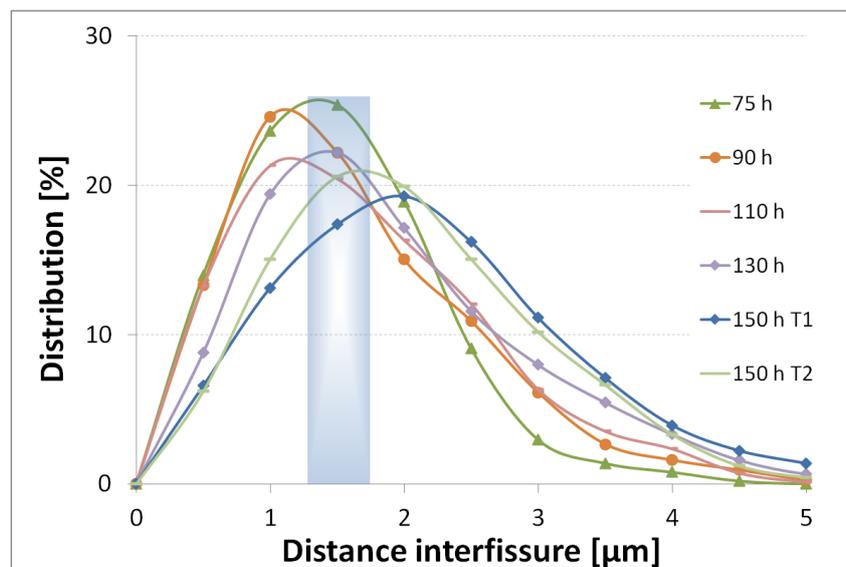


Figure 4.16 : Distance inter-fissure mesurée dans les couches d'oxyde formées pour les échantillons oxydés entrés dans le régime post-transitoire

Il avait été noté précédemment une géométrie de la fissure comparable à celle de l'interface métal/oxyde. Or par comparaison des fissures successivement amorcées, leur géométrie variable et leur dispersion dans la couche sur la longueur de l'échantillon, il apparaît clairement qu'on a une évolution de la géométrie de l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Après la première fissuration au niveau des zones de retard d'oxydation, un court-circuit de diffusion est créé avec un accès facilité au substrat métallique entraînant une croissance de l'oxyde privilégiée dans ces zones, provoquant alors un aplanissement de l'interface. Puis une nouvelle ondulation se crée et le processus de fissuration-oxydation se répète. Il est clair que pour obtenir une information fiable sur ce mécanisme, un suivi *in-situ* de la croissance de la couche d'oxyde serait une méthode avantageuse. Un dispositif en Microscopie Electronique à Balayage avec module de chauffe pour l'oxydation à haute température du matériau permettrait de bien identifier et caractériser ces phénomènes naissants d'ondulation de l'interface et de fissuration et permettrait de s'affranchir des effets du refroidissement sur l'état des couches lors de l'observation *post-mortem*.

3.5. Bilan :

Cette section a permis de mettre en évidence le processus de fissuration de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation à haute température. Une analyse des micrographies rend compte du développement de l'endommagement dans la couche d'oxyde.

La couche d'oxyde formée présente dès les premiers stades de l'oxydation et le régime pré-transitoire une interface métal/oxyde ondulée. Cette ondulation provient de vitesses de diffusion de l'oxygène variables. Les contraintes de compression dans le film d'oxyde excèdent la résistance mécanique et engendrent des phénomènes de micro-flambement dans le film. Cela se traduit par une fissuration longitudinale, c'est-à-dire des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde.

Il a pu être déterminé via les observations et mesures le moment d'apparition des premières fissures dans la couche synonyme de début de transition cinétique. Les fissures se forment à l'interface métal/oxyde au niveau des retards d'oxydation. Les premières chronologiquement formées sont distantes de 3 μm de la surface externe de l'oxyde correspondant à un temps d'oxydation d'environ 35h. La transition cinétique à 500°C avait été déterminée à environ 45h d'oxydation en analyse thermogravimétrique. Cependant, ce décalage temporel correspond au temps d'amorçage et propagation d'un certain nombre de fissures pour obtenir une réponse macroscopique et un impact sur la cinétique d'oxydation.

Deux tendances en analyse thermogravimétrique ont été observées. Le gain de masse évolue différemment selon le type au moment de la transition cinétique. La vitesse pour le "Type 1" augmente fortement de 40h/45h jusqu'à 55h puis diminue jusque 70h. La vitesse de prise de masse pour le "Type 2" augmente juste modérément jusque 60h. Le régime post-transitoire a une constante de vitesse similaire quelque soit le type de transition cinétique. Il reste à pouvoir différencier le comportement des deux tendances observées.

4. Ecaillage de la couche d'oxyde

4.1. Observations

L'observation des échantillons de thermogravimétrie directement après sortie du four permet de nous donner des indices sur l'endommagement survenant dans le film d'oxyde. En s'intéressant à chacune des deux faces oxydées, une différenciation au niveau de la couleur de l'oxyde sur la surface est possiblement exploitable. Cette différence va permettre de mettre en évidence les zones où est survenu un écaillage du film d'oxyde. Celui-ci se produit au cours de la phase de refroidissement et fait suite à une fissuration préexistante apparue au cours du palier isotherme à 500°C à partir de la transition cinétique. En effet, en analyse thermogravimétrie, aucune perte de masse liée au saut d'une écaille du film d'oxyde n'a été mesurée au cours de la phase isotherme. L'écaillage survient donc bien au cours de la phase de refroidissement.

La Figure 4.17 illustre des clichés des surfaces observées pour des échantillons oxydés pendant 150 heures à 500°C, chacune des deux appartenant à un type de tendance, type 1 à gauche, type 2 à droite.



Figure 4.17 : Surfaces d'échantillons post-oxydation en TG 150 heures à 500°C, mise en évidence de l'écaillage selon le type de tendance pendant la transition cinétique, Type 1 à gauche, Type 2 à droite

Un échantillon oxydé dont la surface ne sera pas écaillée sera naturellement de couleur blanchâtre pour ces temps d'oxydation considérés comme longs. En effet, comme il a précédemment été vu dans l'étude bibliographique, la zircone formée présente une morphologie contrastée au sein de la couche. D'un côté, la couche externe constituée de zircone monoclinique sera de couleur blanchâtre. Elle présente une microstructure à grains colonnaires, la structure étant plutôt poreuse et comportant de nombreuses fissures. Cette subdivision de la zircone représente la majorité de l'épaisseur de la couche.

Comme décrit au Chapitre 1, au niveau de l'interface métal/oxyde, la zircone formée est de couleur noire sous forme d'un film dense et sans fissures. L'oxyde est sous-stœchiométrique, et il a été identifié que la phase quadratique est la composante principale de cette couche interne, phase que l'on retrouve sous forme de petits grains équiaxes.

4.2. *Traitement d'image*

A partir des clichés surfaciques des échantillons en Figure 4.17, il est possible de déterminer la part de la surface écaillée par un traitement d'image en accentuant le contraste entre les zones d'oxyde noir et blanchâtre.

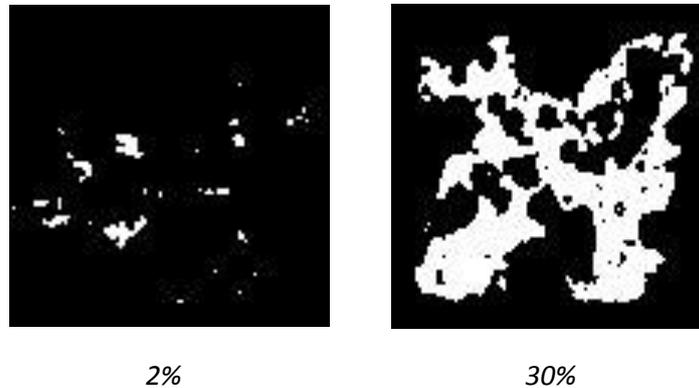


Figure 4.18 : Traitement d'image des clichés surfaciques des échantillons, révélation de la part de surface écaillée, Type 1 à gauche, Type 2 à droite

D'après ces informations sur la morphologie des couches de zircone, il est possible de mettre en évidence la différence de comportements à l'écaillage de ces échantillons appartenant aux deux types de tendances observées en thermogravimétrie.

Les échantillons du "Type 2" présentent une surface écaillée relativement importante, le traitement d'image révélant une zone noire correspondant à la couche interne de la zircone à hauteur de 30% pour l'échantillon oxydé pendant 150 heures. En revanche, les échantillons se référant à la transition "Type 1", l'écaillage est beaucoup moins marqué, puisque la surface laissée à jour n'est que de l'ordre de 2% de la surface totale.

Cette propension à écailler lors du refroidissement est justifiée par la présence préalable pendant l'isotherme de fissures dans le film d'oxyde développées à partir de la transition cinétique et pendant le régime post-transitoire. Il en résulte ainsi que le comportement à l'écaillage traduit une différence au niveau de la fissuration intra-couche selon le type de tendance observée à la transition cinétique.

Ces premières observations sont à confirmer tout d'abord par des mesures de profilométrie puis il sera intéressant pour l'interprétation de réaliser une analyse quantitative de la répartition et de la localisation des fissures dans la couche des fissures selon le type de transition observée.

4.3. Microscopie interférométrique

L'interférométrie est une technique sans contact et qui permet l'obtention de mesures topographiques 3D des surfaces.



Figure 4.19 : Microscope interférométrique Zygo New View 8000® utilisé

4.3.1. Principe de fonctionnement

L'interféromètre est un rugosimètre optique basé sur l'étude du glissement d'un réseau de franges en lumière blanche. On appelle franges ces motifs à bandes noires et blanches alternées qui sont le résultat d'interférences.

Un faisceau incident de lumière blanche est focalisé par un objectif puis divisé en deux parties par une lame séparatrice. Une partie est réfléchi par l'échantillon le reste est réfléchi par le miroir de référence. Enfin, ces deux parties sont recombinaées conduisant à l'observation de franges visualisées et enregistrées par une caméra CCD.

Un enregistrement des franges d'interférences est effectué pour quatre différentes positions après mouvement du translateur piézo-électrique. L'intensité lumineuse en chaque point du plan de la surface de l'échantillon est alors connue pour ces quatre acquisitions. Un algorithme adapté traduit alors les variations d'intensité lumineuse en variation de relief et permet d'obtenir la topologie de la surface de l'échantillon.

4.3.2. Paramètres de l'étude

Les mesures topographiques 3D de surface ont été réalisées pour les échantillons de thermogravimétrie bruts en sortie de four. Elles ont été effectuées sur un équipement de Lot-Quantum, sur le profilomètre-rugosimètre 3D Zygo NewView 8000®. Dans un premier temps, l'objectif choisi était le x10 avec une résolution spatiale de 1 point tous les 1,6 μm , pour s'assurer d'avoir une résolution maximale. La surface totale de l'échantillon n'étant pas couverte sur une capture mais en plusieurs zones, un recollement automatique dit autostitching est possible grâce au

porte-échantillon motorisé. En choisissant par la suite, un objectif x1 avec une résolution spatiale de 1 point tous les 1,6 μm , il est apparu que la qualité de mesures était suffisante et pouvait être utilisée pour l'ensemble des autres mesures permettant par ailleurs de scanner la zone totale de l'échantillon en une seule fois. Les mesures 3D sont ensuite traitées via le logiciel MxSoftware[®]. Des corrections de surface sont apportées pour bien différencier le profil obtenu après oxydation de la géométrie imparfaite de la plaquette initialement.

4.3.3. Résultats

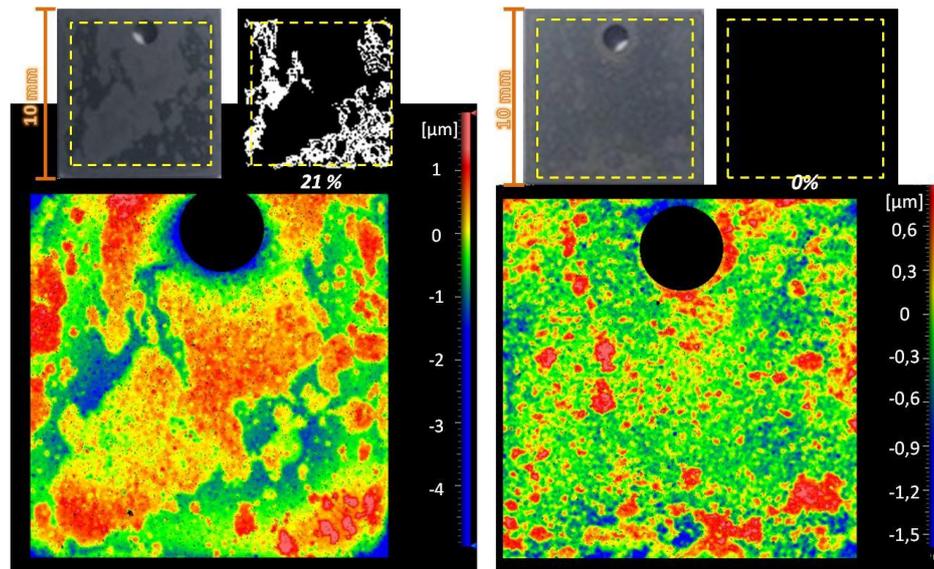


Figure 4.20 : Scan surfacique en microscopie interférométrique d'échantillons oxydés : transition type 2 à gauche 130h à 500°C, transition type 1 à droite 150h à 500°C

Le scan en Figure 4.20 de l'échantillon oxydé pendant 130 heures appartenant au type de transition 2, montre clairement une correspondance entre les zones noires observées à l'œil nu et la cartographie obtenue à l'interféromètre. Par lecture de l'échelle de couleur, les zones d'oxyde noir correspondent à des zones de relief négatif tandis que les zones blanchâtres correspondent plutôt à des zones de relief positif, la différence entre les reliefs positifs et négatifs est au maximum de l'ordre de 2 μm . Or pour ce temps d'oxydation de 130 h, l'épaisseur d'oxyde formée est d'environ 8 μm . Dans un cas d'écaillage à un niveau proche de l'interface métal/oxyde, ce différentiel de relief en surface d'oxyde mesuré serait trop faible pour correspondre à l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. Pourtant par observations au MEB, ce phénomène d'écaillage a été observé mais ici d'après les mesures en interférométrie aucune zone de l'échantillon ne correspondrait. La cartographie pour un échantillon oxydé pendant 150 heures appartenant cette fois-ci au type de transition 1 révèle encore une fois une différence de reliefs mesurée très faible.

Ces mesures sont en désaccord avec les observations MEB et donc remises en cause. L'oxyde présente deux couleurs différentes du fait de la différence de stœchiométrie. Ainsi, les propriétés optiques propres à chaque forme de l'oxyde pourraient différer. Comme la calibration de la mesure n'a pas été effectuée dans ce sens, cela serait possiblement la raison de ces mesures altérées.

4.4. Profilomètre 3D

Le profilomètre permet de mesurer soit un profil (2D) soit une surface (3D). Par rapport au microscope interférométrique précédemment cité, le principe est insensible aux propriétés optiques de la surface.

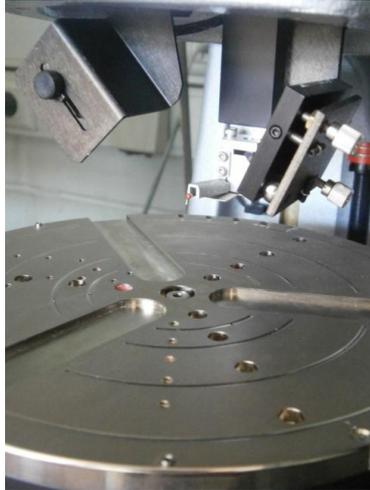


Figure 4.21 : Profilomètre 3D, déplacement d'une pointe sur la surface de l'échantillon

4.4.1. Principe de fonctionnement

Le profilomètre à contact est basé sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface de l'échantillon à analyser. La pointe en diamant a un rayon de courbure variable allant de $2\ \mu\text{m}$ à $10\ \mu\text{m}$ jouant sur la sensibilité de la mesure. Lorsque l'on se déplace horizontalement sur cette surface par le mouvement de la platine, un capteur solidaire de la pointe mesure la position verticale. De multiples lignes de profil de surface rapprochées l'une de l'autre horizontalement sont assemblées pour former une cartographie 3D du relief de la surface de l'échantillon.

4.4.2. Paramètres de l'étude

Le profilomètre à contact utilisé pour les mesures est le Dektak 150 de Veeco®. Ce dispositif a l'avantage de pouvoir contrôler la force d'appui de la pointe, ce qui dans notre cas permet d'éviter un écaillage de la couche d'oxyde au moment de la mesure compte tenue de sa fragilité.

La surface analysée sur l'échantillon est de $6\ \text{mm} \times 7\ \text{mm}$ avec un pas de $5\ \mu\text{m}$. Les données sont traitées via le logiciel Vision64®. Des algorithmes de calcul sont utilisés pour notamment supprimer l'effet de courbure initiale de l'échantillon.

4.4.3. Résultats

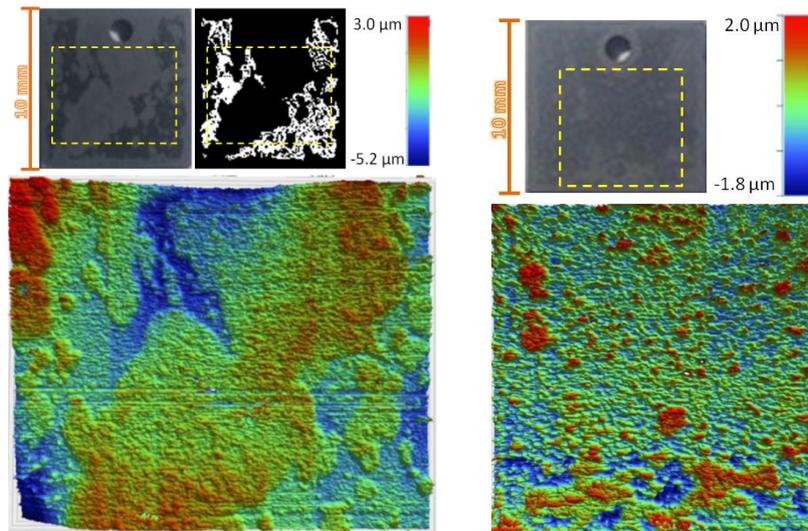


Figure 4.22 : Profil surfacique d'échantillons oxydés : transition type 2 à gauche 130h à 500°C, transition type 1 à droite 150h à 500°C

L'étude des profils surfaciques obtenus en profilométrie révèle une adéquation entre les zones de relief négatif (vers le bleu) et les zones d'oxyde noir observées à l'œil nu. Inversement, les zones de relief positif (vers le rouge) correspondent aux zones d'oxyde blanchâtre. Ce premier constat nous assure du bon déroulement de la mesure, *i.e.* la couche n'a pas été endommagée au passage de la pointe.

Nous nous intéressons tout d'abord à l'échantillon oxydé pendant 130h à 500°C appartenant au type de tendance 2 présenté sur la Figure 4.22 à gauche. En se référant à l'échelle de couleurs pour la mesure du profil, la différence entre l'altitude maximale et minimale est d'environ 8 µm. En observant la cartographie, la marche moyenne entre les zones positives et négatives est qualitativement de l'ordre de 5-6 µm. L'épaisseur d'oxyde formé après 130h à 500°C étant de 8 µm (*cf.* mesures expérimentales épaisseurs d'oxyde formé), cela concorde avec un écaillage de l'oxyde à un niveau proche de l'interface métal/oxyde. On rappelle qu'au niveau de cet interface métal/oxyde, l'oxyde est de couleur noire. Cela concorde donc bien avec l'oxyde noir visible au niveau de ces zones de l'échantillon post-refroidissement.

Pour l'échantillon oxydé pendant 150h à 500°C appartenant au type de tendance 1 présenté sur la Figure 4.22 à droite cette fois-ci, le relief est beaucoup moins marqué, avec un différentiel d'altitude maximal d'environ 3,5 µm d'après l'échelle de couleur. L'épaisseur d'oxyde formé après 150h à 500°C est d'environ 10 µm, il est logique de n'observer aucune zone d'oxyde noir, aucun écaillage ne se fait à un niveau proche de l'interface métal/oxyde.

4.5. Lien avec la fissuration intra-couche

L'écaillage observé est directement lié à la présence des fissures développées dans le film d'oxyde au cours de l'isotherme à partir de la transition cinétique et pendant le régime post-transitoire. Il en

résulte ainsi que le comportement à l'écaillage observé au cours du refroidissement se traduit par une différence au niveau de la fissuration intra-couche selon le type de tendance observée à la transition cinétique. Les précédents résultats en profilométrie nous indiquent une différence du niveau d'écaillage dans l'épaisseur du film d'oxyde selon le type de tendance. Ainsi, en étudiant le réseau de fissuration de l'oxyde grâce aux observations MEB, une analyse quantitative de la répartition et de la localisation des fissures dans la couche selon le type de transition observée est effectuée.

D'après la Figure 4.16, aucune différence n'a été remarquée quant à la distance inter-fissure, ce qui paraît tout à fait conforme aux précédentes constatations sur un comportement similaire au cours de la phase post-transitoire.

La Figure 4.23 représente pour deux échantillons oxydés 150h à 500°C appartenant chacun à une tendance la longueur de la fissure mesurée en fonction de la position de la fissure dans la couche d'oxyde à partir de la surface externe. Nous nous intéressons principalement aux fissures longues d'au moins 5 μm qui peuvent être la conséquence par la suite d'écaillage dans la couche.

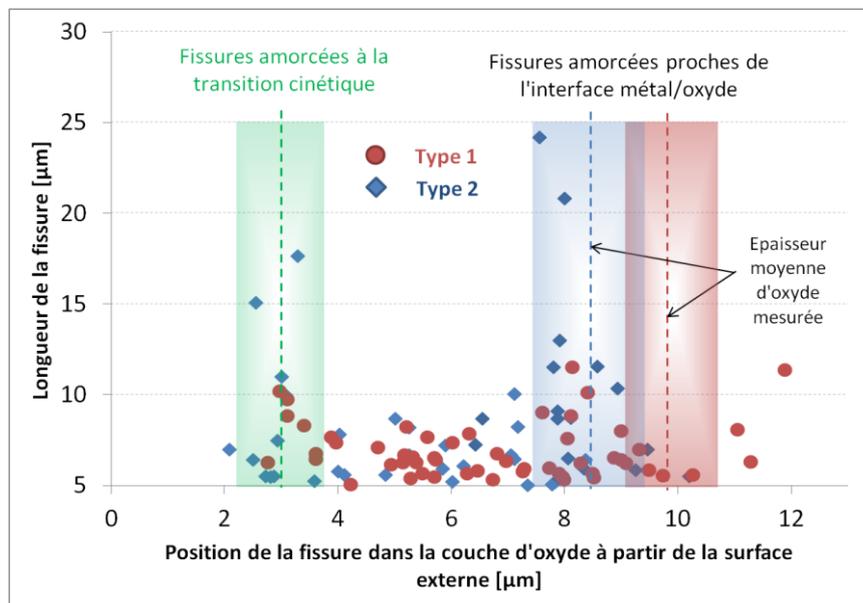


Figure 4.23 : Influence de la longueur et position de la fissure dans la couche d'oxyde sur le comportement à l'écaillage des échantillons selon le type de transition cinétique

Nous dénotons l'existence de fissures d'une plus grande longueur pour l'échantillon de type 2. Elles sont principalement situées au niveau de l'interface métal/oxyde. Cette observation confirmerait les résultats sur l'écaillage des couches d'oxyde obtenus après les mesures de profilométrie. Concernant les échantillons de type 1, les fissures mesurées ont des longueurs libres plus faibles ($<12\mu\text{m}$), plus présentes au sein des couches superficielles de l'oxyde c'est-à-dire les fissures qui se sont développées au moment de la transition cinétique. Cette quantification en terme de longueur et nombre de fissures a ses limites du fait de la non-prise en compte des informations liées aux micrographies où l'oxyde est écaillé. Les micrographies en Figure 4.24 et Figure 4.25 montrent un écaillage de la couche d'oxyde au niveau de l'interface métal/oxyde pour le Type 2 et au niveau des fissures liées à la transition cinétique (3 μm de la surface externe) pour le Type 1. Dans le cas du

type 1, cet écaillage est favorisé par la faible épaisseur d'oxyde superficielle (3 μm) nécessitant ainsi une énergie plus faible.

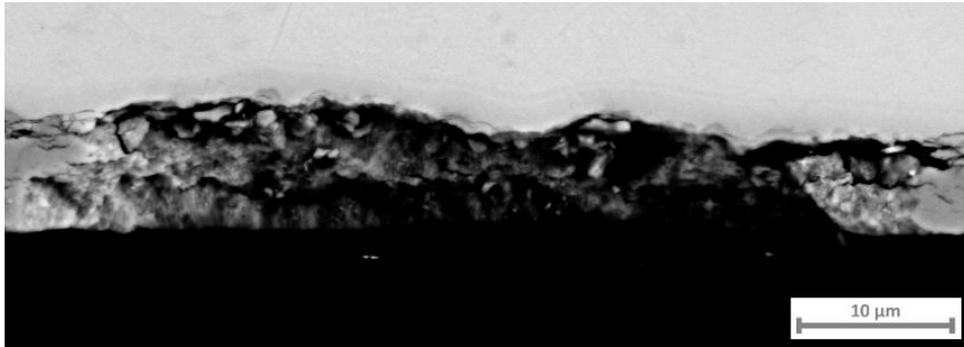


Figure 4.24: Ecaillage du film d'oxyde au niveau de l'interface métal/oxyde constaté pour le Type 2

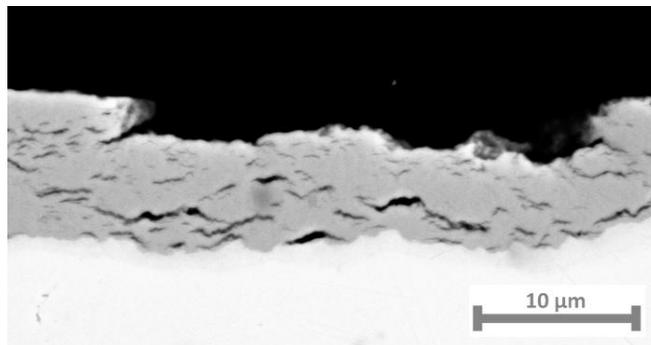


Figure 4.25: Ecaillage du film d'oxyde au niveau des fissures initiées à la transition cinétique constaté pour le Type 1

En conclusion, la différence de comportement à l'écaillage provient de la localisation dans l'épaisseur des fissures les plus critiques. Pour la transition cinétique de Type 1, celles-ci sont localisées à environ 3 μm de la surface externe de l'oxyde. Elles correspondent aux fissures formées au moment de la transition cinétique. Leur nombre et leur longueur conséquents créent des courts-circuits de diffusion pour l'oxygène et induisent donc cette forte accélération de la cinétique d'oxydation.

Pour le Type 2 de transition cinétique, les fissures initiées au moment de la transition ne sont pas aussi critiques, d'où une accélération de l'oxydation plus modérée. Au moment de la phase de refroidissement, la zone faible se situe alors au niveau de l'interface métal/oxyde. En effet, la différence de nature entre l'oxyde et le métal, de même que le gradient de contraintes existant rendent cette interface fragile. Les contraintes de compression étant les plus élevées proche de l'interface, l'amorçage de fissures est favorisée et conduit à un écaillage de la couche d'oxyde à ce niveau.

4.6. Bilan

Les mesures en profilométrie corroborent l'hypothèse d'un écaillage de la couche d'oxyde. Cet écaillage se produit au cours du refroidissement puisqu'il a été vu précédemment en analyse thermogravimétrique qu'aucune perte de masse n'avait été observée au cours de la phase isotherme. Les deux types de transition cinétique observés présentent des comportements à

l'écaillage différents. Comme il a été déterminé que les tendances différaient uniquement au niveau de la transition et non au cours des autres régimes (pré-transitoire et post-transitoire) résultant donc d'une évolution de la fissuration différente au cours de la transition cinétique. La fissuration est plus critique (longueur/nombre fissures) à la transition cinétique pour le type 1 ayant pour conséquence dans un premier temps d'une accélération plus brutale au niveau de la cinétique d'oxydation et finalement d'un écaillage à ce niveau au moment du refroidissement. Pour le type 2, la zone la plus faible se situe au niveau de l'interface métal/oxyde et s'en suit un écaillage à ce niveau au cours de la phase de refroidissement.

5. Suivi par émission acoustique d'une oxydation symétrique

Pour faire suite à cette étude sur l'endommagement du film d'oxyde, un suivi par émission acoustique *in-situ* est mis en place. Le but est d'enregistrer les signaux liés à l'endommagement lors de l'oxydation à haute température de notre matériau, de mettre ainsi en parallèle ces résultats avec la précédente analyse thermogravimétrique et mettre en évidence la transition cinétique.

5.1. Instrumentation EA

Ce suivi est réalisé pour des essais de déflexion non protégée. Ainsi, sans revêtement platine protecteur, nous aurons une oxydation symétrique (sur les deux faces) de la lame. L'échantillon reste à plat, sans l'effet de courbure présent en DTMO qui impacte l'endommagement du film. On se place alors dans des conditions similaires à celles utilisées en thermogravimétrie. Le cycle thermique imposé est identique à celui utilisé en thermogravimétrie, soit tout d'abord une chauffe ($v = 30 \text{ K/min}$, $\approx 15'$), puis le palier isotherme à 500°C pendant 150 heures, temps suffisant pour observer la transition cinétique et le régime post-transitoire et enfin un refroidissement jusqu'à 20°C ($v = 15 \text{ K/min}$, $\approx 30'$).

Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui employé pour les essais de déflexion par oxydation monofaciale (Chapitre 1).

5.2. Oxydation catastrophique

Préliminairement à la mise en place d'essais respectant les conditions de température de l'étude soit 500°C , un essai d'oxydation symétrique sur une lame d'épaisseur 1 mm est effectué à une température supérieure, ici 650°C . L'objectif de cet essai est en augmentant la température d'accélérer le processus d'endommagement dans la couche d'oxyde et pouvoir observer la transition cinétique en un temps d'oxydation inférieur à 24h. La température choisie doit rester inférieure à la température de transformation allotropique en phase cubique β de la structure hexagonale compacte du zirconium égale à 865°C .

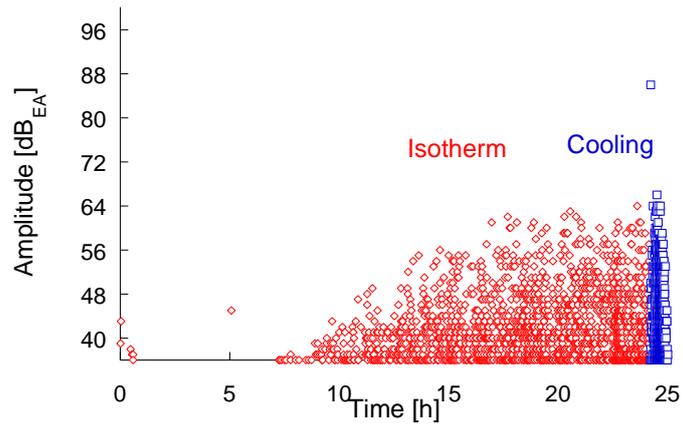


Figure 4.26 : Amplitude des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique

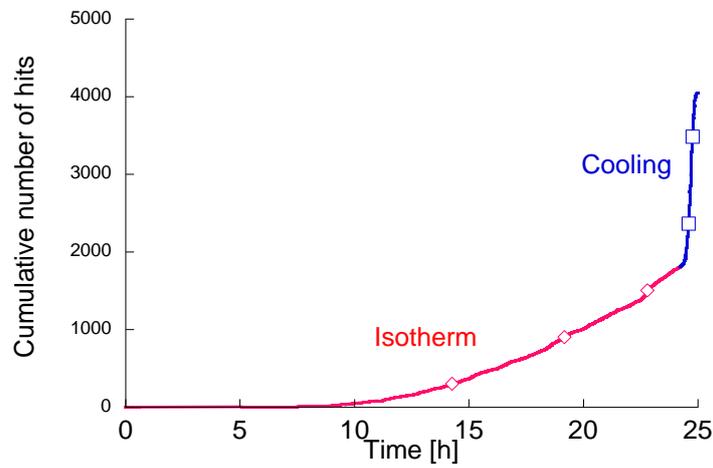


Figure 4.27 : Nombre de hits cumulés des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique, signaux très énergétiques au cours de la phase de refroidissement

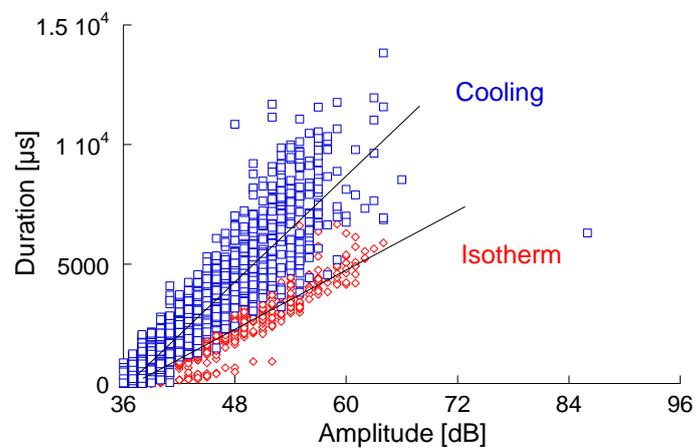


Figure 4.28 : Différentiation des caractéristiques des signaux enregistrés entre les événements de la phase isotherme et la phase de refroidissement

La Figure 4.26 montre le suivi en amplitude des signaux enregistrés au cours de l'oxydation. La détection de signaux confirme la bonne performance du dispositif pour le suivi par Emission Acoustique et indique un endommagement survenant dans la couche d'oxyde ; il a bien été vu d'après les observations MEB qu'aucun endommagement n'était présent dans le substrat métallique. Les signaux enregistrés au cours de la phase de refroidissement sont différenciés des signaux acquis au cours de la phase isotherme. A noter que très peu de signaux (3 hits) ont été enregistrés au cours de la phase de montée en température. La Figure 4.27 qui représente l'évolution du nombre d'évènements acoustiques au cours de l'oxydation, nous permet de mettre en évidence une explosion du nombre de hits enregistrés à partir du début de la phase de refroidissement. Près de 2200 salves sont enregistrées, c'est supérieur au nombre de salves enregistrées au cours des 24h d'oxydation isotherme (1800 hits).

Cette importante activité acoustique au cours du refroidissement présage d'une fissuration et écaillage importants au sein de la couche d'oxyde, faisant suite à la fissuration à chaud déjà initiée durant le palier isotherme. Ces évènements associés sont d'ailleurs plus énergétiques, on relève une amplitude atteinte pour une salve de 86 dB. Une salve aussi émissive pourrait correspondre au saut d'une écaille du film d'oxyde. La Figure 4.28 représente la durée du signal en fonction de l'amplitude en distinguant par classe les signaux enregistrés au cours de l'isotherme et ceux de la descente en température. Deux tendances caractéristiques sont observées : à amplitude égale, les durées des salves pour l'isotherme sont plus courtes que celles enregistrées pendant le refroidissement. Il est difficile d'extrapoler sur l'origine de cette caractéristique. Il pourrait être supposé que les signaux enregistrés au cours de l'isotherme correspondent à des phénomènes d'initiation de fissures dans la couche puis de propagation. Les fissures étant dans les premiers stades de faibles longueurs et l'évolution des contraintes localement étant très lente, la vitesse d'ouverture de ces fissures pourrait être plus lente. A partir de la fin du palier de température, la variation des contraintes locales est brutale du fait des déformations thermiques liées au changement de température. Les fissures préexistantes d'une longueur déjà conséquente se propagent alors sur une plus grande longueur et génèrent donc des signaux de durée plus longue.

Ainsi, le film d'oxyde en phase de refroidissement est sujet à un endommagement important comme en témoigne l'activité acoustique enregistrée. Pour la suite de l'étude, nous nous intéresserons à l'endommagement de la couche en phase isotherme en filtrant donc les signaux liés à la descente en température. L'objectif est de mettre en parallèle l'évolution de l'endommagement dans la couche d'oxyde avec la cinétique d'oxydation déterminée précédemment en analyse thermogravimétrique.

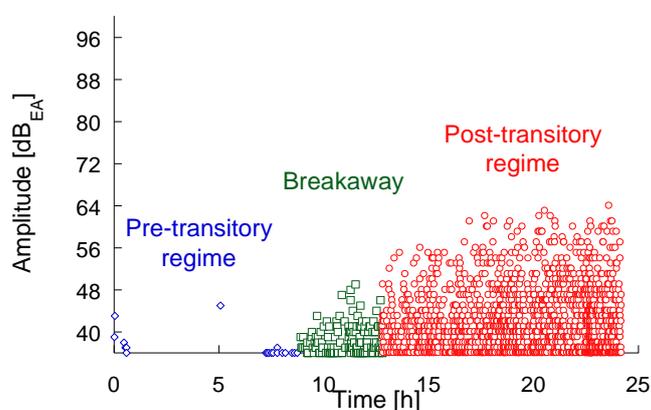


Figure 4.29 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'amplitude des signaux acoustiques émis

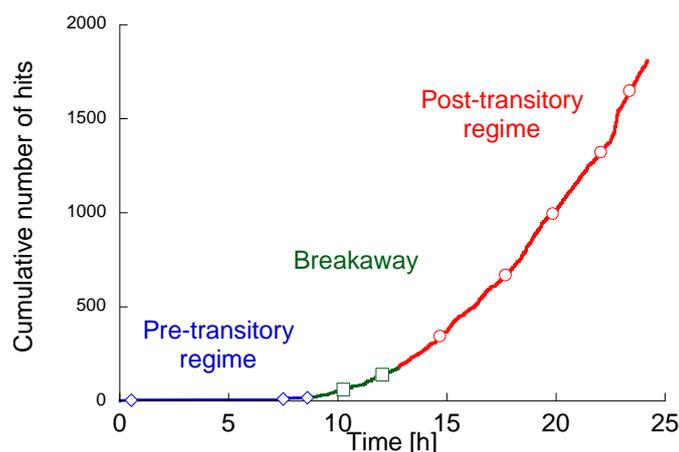


Figure 4.30 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi du cumul du nombre de signaux acoustiques émis

En se référant à la Figure 4.29 du suivi de l'amplitude des signaux acoustiques enregistrés au cours de l'isotherme et en considérant des évènements dépassant le seuil d'acquisition en amplitude, une activité acoustique est détectée au bout d'environ 9h d'oxydation à 650°C. Par définition, l'endommagement apparaît dans le film d'oxyde au moment de la transition cinétique, nous pouvons ainsi situer son début à 8h d'oxydation. En se focalisant sur le nombre de hits cumulé en Figure 4.30, on ne recense que 21 salves sur les 9 premières heures d'oxydation. Cette phase pré-transitoire identifiée en bleu se caractérise par un endommagement quasi nul et une couche donc saine. De 9h à 13h d'oxydation correspondant à la période de transition cinétique et le début de l'activité acoustique, une activité de 40 salves/h est enregistrée. Cette activité augmente considérablement au cours de la troisième phase assimilée au régime post-transitoire avec près de 150 salves/h. Les trois domaines de la cinétique d'oxydation du zirconium sont donc identifiés au vu de l'émission acoustique liée à l'endommagement de la couche d'oxyde. Au niveau des amplitudes (Figure 4.29), les signaux gagnent en intensité pour le régime post-transitoire par rapport à la transition cinétique. Il pourrait être intéressant de lier directement cette amplitude de signaux mesurée et les caractéristiques de fissuration correspondante. La transition cinétique correspondant à l'initiation des fissures, ces évènements acoustiques pourraient être de ce fait moins émissifs. Une corrélation des informations avec des observations en Microscopie Electronique à Balayage seraient susceptibles de nous renseigner sur ces mécanismes.

Par la suite, le suivi par Emission Acoustique d'une oxydation symétrique est réalisé à une température de 500°C pendant 150 heures. Le but est de pouvoir réaliser un parallèle entre la précédente étude de l'endommagement dans la couche d'oxyde (analyse thermogravimétrique, observations MEB de la fissuration des couches d'oxyde) et l'enregistrement des évènements acoustiques.

5.3. Résultats et discussion

L'acquisition de l'activité acoustique est lancée sur un essai d'oxydation symétrique sur lame d'épaisseur 1 mm pendant 150 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique. A partir des données

enregistrées, après post-traitement, des conclusions peuvent être tirées quant à l'apparition de l'endommagement dans la couche d'oxyde. Les graphes tracés ici ne représentent pas l'intégralité des signaux acoustiques enregistrés, un filtrage par échantillonnage temporel a été réalisé par souci d'affichage des graphiques : en traçant le nombre de coups cumulés en fonction du temps sur la Figure 4.31, il est possible de distinguer 3 périodes au cours de l'essai.

- On identifie une première période allant du début de l'essai jusqu'à environ 35h. Elle se caractérise par un faible nombre de coups (400 coups/h). Les signaux enregistrés ont une énergie absolue faible (<50 aJ), les amplitudes n'excèdent pas les 39 dB_{EA}.
- La deuxième période observée serait de 35 à 50 heures environ. Elle se différencie de la précédente par un nombre de coups en augmentation ($1,1 \times 10^5$ coups/h). Certains signaux atteignent des amplitudes supérieures à celles précédemment mesurées pouvant aller jusque 45 dB_{EA}.
- Enfin, la troisième période se distingue par un nombre de coups très élevé (8×10^5 coups/h), des signaux avec une forte énergie absolue ($>10^3$ aJ) et des amplitudes mesurées pouvant s'élever jusqu'à 60 dB_{EA}.

Ce découpage temporel des signaux enregistrés permet alors de former pour chacune des périodes une classe. Ces classes sont chacune identifiées par une couleur, respectivement bleu, vert et rouge, selon l'ordre des périodes énumérées précédemment. Elles sont identifiées sur la Figure 4.31.

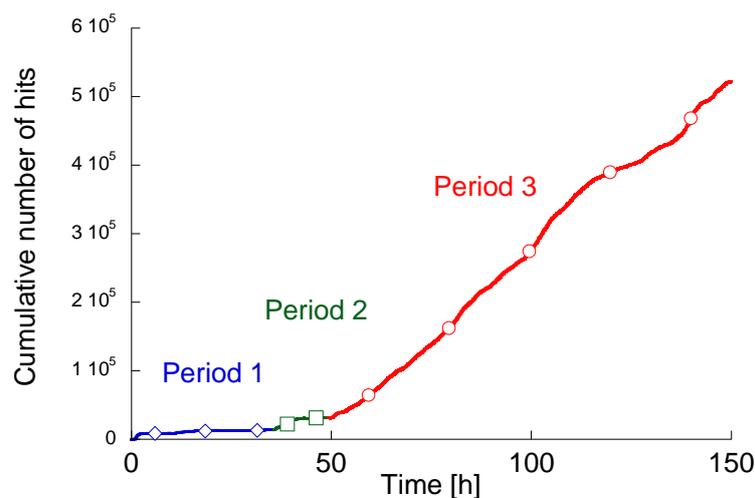


Figure 4.31 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'évolution du nombre de coups cumulés dans le temps

Les Figure 4.32, Figure 4.33 et Figure 4.34 présentent en fonction du temps, respectivement l'amplitude, l'énergie absolue, l'énergie absolue cumulée et nous renseignent sur l'évolution des caractéristiques du signal au cours du temps. Il est possible de relier ces caractéristiques des signaux enregistrés aux phénomènes physiques existants au cours de l'oxydation haute température. Il est intéressant d'effectuer un parallèle avec la cinétique d'oxydation déterminée après analyse thermogravimétrique.

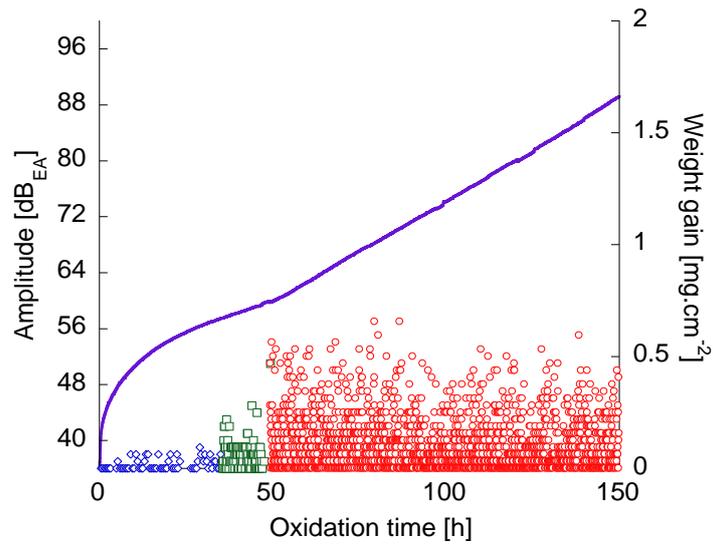


Figure 4.32 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'amplitude des signaux acoustiques émis

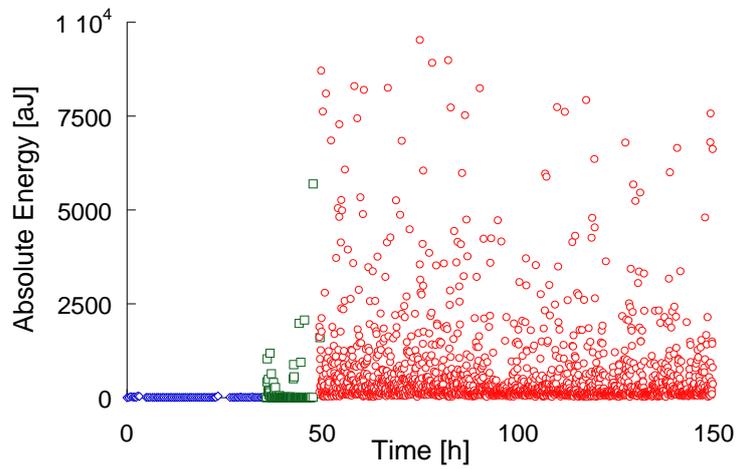


Figure 4.33 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'énergie absolue des signaux acoustiques émis

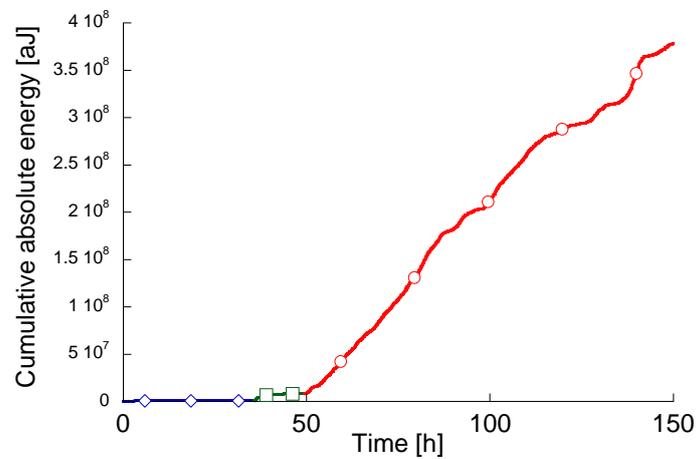


Figure 4.34 : Suivi de l'énergie absolue cumulée des signaux acoustiques émis : mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation

La première classe (classe bleue) identifiée sur les premières heures de l'oxydation correspondrait en toute logique au régime pré-transitoire de notre cinétique d'oxydation. Le peu de signaux enregistrés au cours de cette période peuvent être très hypothétiquement assimilés à la croissance de l'oxyde ou plus probablement à des résidus de bruit instrumental, signaux n'ayant pas été supprimés par le filtrage réalisé. Par l'absence de salves fortement émissives, nous pouvons conclure que l'endommagement de la couche d'oxyde est quasi nul au cours de cette phase.

Un changement de classe (classe verte) est observé et intervient au bout de 35 heures d'oxydation. Par analogie avec la cinétique, ce moment serait identifié comme la transition cinétique. L'acquisition de signaux dont les caractéristiques se différencient de ceux de la précédente phase indique donc une évolution des mécanismes au sein du matériau. L'intensité des salves indique qu'on assiste à cet instant aux premiers signes d'endommagement dans la couche d'oxyde. Le moment d'apparition de cette transition cinétique est d'ailleurs en accord avec ce qui a pu être trouvé après analyse des courbes de thermogravimétrie (environ 40 heures).

Au bout d'environ 50 heures d'oxydation, la population de signaux est intégrée à une nouvelle classe (classe rouge). Il est possible encore une fois de corrélérer ce résultat à la cinétique d'oxydation. On identifie cette classe comme appartenant au régime post-transitoire. En terme d'émission acoustique, cela se traduit par un endommagement continu de la couche d'oxyde avec notamment l'ouverture et la propagation de fissures d'où une explosion du nombre et de l'intensité des salves enregistrées.

Le temps de début de transition cinétique de 35h ici déterminé correspond à la première activité acoustique signe de l'amorçage de la première fissure dans la couche d'oxyde. Ce résultat est en accord avec les observations MEB, prédisant l'apparition de fissures pour une épaisseur formée de 3 μm après un temps d'oxydation de 30/35 heures. Il est également en concordance avec les résultats en thermogravimétrie puisque cela appuie l'analyse faite précédemment d'un décalage temporel existant entre les prémisses de l'apparition de l'endommagement dans la couche d'oxyde et l'effet global sur la cinétique d'oxydation.

Lien caractéristiques signaux EA - endommagement de la couche d'oxyde

A partir des signaux d'émission acoustique, il est avisé de s'interroger sur la signification, la correspondance d'une salve quant à l'endommagement produit dans la couche d'oxyde. Il a été révélé qu'en phase isotherme après 150h d'oxydation, uniquement de la fissuration longitudinale intervenait, ainsi les seuls phénomènes entrant en jeu sont l'initiation et la propagation des fissures au sein du film.

Ainsi, une salve enregistrée pourrait être assimilée à l'ouverture d'une fissure d'une certaine longueur $X \mu\text{m}$. Le nombre de salves enregistrées et les mesure de longueurs libres de fissures réalisés sur les échantillons oxydés 150h en thermogravimétrie sont mis en parallèle. Après calcul, l'ouverture d'une fissure existante ou nouvellement créée de 0,4 μm génèrerait l'émission d'un signal acoustique. Le précédent calcul ne prend pas en compte le fait que la propagation de fissure se produit également au cours de la phase de refroidissement. En effet, nous avons pu observer l'impact de la descente en température sur l'endommagement du film en témoigne l'importance de l'activité acoustique enregistrée pour l'essai d'oxydation symétrique à 650°C. Le nombre total

considéré de signaux est donc inférieur au nombre réel de signaux sur l'ensemble du cycle de température, donc la valeur calculée est largement surestimée.

Au demeurant, il n'est en aucun cas justifié que la longueur de l'ouverture de fissure soit uniforme. Ainsi cette vitesse d'ouverture de fissure variable pourrait se répercuter sur les caractéristiques des signaux acoustiques enregistrés telles que l'amplitude et la durée des signaux. Ici, après traitement, on dénote pour le régime post-transitoire des durées de salves plus longues que pour les signaux enregistrés au cours de la transition cinétique. L'observation *in-situ* de la couche d'oxyde et la caractérisation en temps réel du processus de fissuration est un pré-requis pour confirmer les précédents résultats. Une instrumentation en Emission Acoustique sur éprouvette oxydée en Microscopie Electronique à Balayage est un projet en cours de développement au laboratoire avec la thèse de Houde (Houde, 2018).

5.4. Observations des lames oxydées

5.4.1. Paramètres de l'étude

Les enrobages à froid des lames de déflexion sont préalablement métallisés à l'or puis observés au Microscope Electronique à Balayage de type MEB-FEG Zeiss SigmaTM. La tension d'accélération du faisceau d'électrons utilisée est de 15 kV. La distance de travail (WD : Working Distance) est calée à 10 mm du canon à électrons. Les agrandissements choisis sont quant à eux dépendants des échelles observées. Les observations au MEB présentées sont réalisées avec le détecteur électrons rétrodiffusés (BSE) pour les lames.

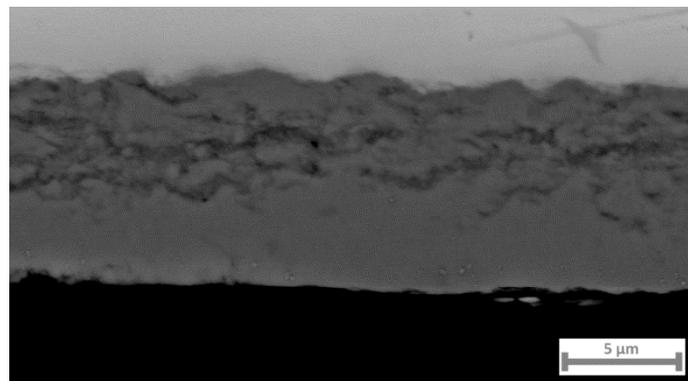


Figure 4.35 : Coupes transversales post-mortem d'un échantillon oxydé symétriquement pendant 150h à 500°C, fissuration longitudinale de la couche d'oxyde

5.4.2. Résultats

Ces observations permettent de confirmer que l'on a bien une correspondance entre l'oxydation effectuée en thermogravimétrie et l'oxydation réalisée ici dans le four de déflexion. Les conditions d'oxydation sont similaires et devraient se traduire par des mécanismes identiques. Par analyse des couches d'oxyde par observations post-mortem des lames d'oxydation symétrique en Figure 4.35, il est relevé que l'épaisseur d'oxyde formée est d'environ 11 µm après 150h à 500°C, une épaisseur

comparable à celles mesurées sur les échantillons oxydés en thermogravimétrie (plutôt pour le Type 1). De plus, il s'avère que les premières fissures formées chronologiquement -on rappelle que considérant un amorçage des fissures au niveau de l'interface métal/oxyde et le mécanisme de croissance par diffusion anionique du zirconium, ce sont les plus proches de la surface externe- sont distantes d'environ 3 μm de la surface externe. Ces résultats sont en accord avec la précédente étude de la fissuration de la couche d'oxyde. Les fissures se forment pour une même épaisseur d'oxyde formé correspondant à un temps de 30/35h d'oxydation, début justement de l'activité acoustique enregistrée.

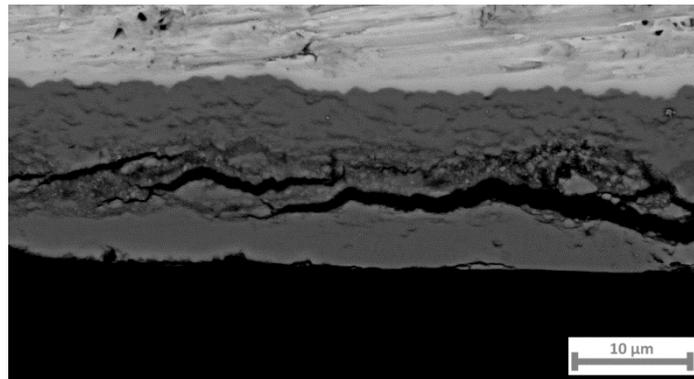


Figure 4.36 : Ecaillage de la couche d'oxyde au cours de la phase de refroidissement au niveau des fissures amorcées à la transition cinétique

En parcourant la couche d'oxyde au Microscope Electronique à Balayage, on repère certaines zones où la couche est écaillée comme l'illustre la Figure 4.36. Cet écaillage intervient pendant la phase de refroidissement et a lieu d'après la micrographie au niveau des premières fissures chronologiques formées au moment de la transition cinétique.

On pourrait assimiler le comportement de cet échantillon au type 1 puisque l'écaillage observé n'est pas localisé proche de l'interface métal/oxyde mais à une distance de 3 μm , ce qui correspond aux profils de rugosimétrie des échantillons type 1. Cette supposition reste toutefois discutable étant donné qu'il n'y a pas de corrélation ici avec un suivi de prise de masse. Le couplage d'une analyse thermogravimétrique et d'un suivi par Emission Acoustique trouve alors tout son intérêt.

5.5. Bilan

Le suivi par émission acoustique d'un essai d'oxydation symétrique a permis de mettre en évidence l'endommagement de la couche d'oxyde. L'activité acoustique démarre et correspond au temps d'apparition des premières fissures dans la couche d'après l'analyse MEB et est en adéquation avec la cinétique d'oxydation (45h) considérant le temps de réponse macroscopique. Les régimes de la cinétique d'oxydation du Zirconium sont identifiés chacun par une population de signaux acoustiques propres.

6. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous nous sommes intéressés à l'endommagement survenant dans la couche d'oxyde formée après oxydation à haute température du Zirconium pour une oxydation symétrique à 500°C. La cinétique d'oxydation du Zirconium est marquée par un phénomène de transition cinétique provoquant une accélération de l'oxydation et ayant pour cause l'apparition d'un endommagement dans la couche d'oxyde. Ainsi, pour détecter la transition cinétique et caractériser l'endommagement de l'oxyde, une analyse multi-technique est mise au point.

A partir des résultats obtenus, plusieurs points importants ont été explicités :

- Les mesures en thermogravimétrie ont tout d'abord confirmé le découpage de la cinétique d'oxydation du Zirconium pur en trois régimes successifs : un régime pré-transitoire subparabolique ($2 < n < 3$), une transition cinétique marquant une accélération de l'oxydation, puis le régime post-transitoire linéaire. Cependant par les mesures réalisées deux tendances distinctes au niveau de l'évolution de la cinétique d'oxydation selon les échantillons ont pu être révélées nommées "Type 1" et "Type 2". Aucune différence de cinétique d'oxydation n'est observée pour les régimes pré- et post-transitoire. Ainsi cette différence provient uniquement d'un comportement différent au moment de la transition cinétique : la vitesse de prise de masse pour le "Type 1" augmente rapidement de 40h-45h à 55h et diminue ensuite jusque 70h. Pour la vitesse de prise de masse du "Type 2", elle augmente juste de façon modérée jusque 60h. Cette variation du comportement à la transition cinétique laisse supposer des mécanismes associés différents au moment de l'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde.
- Des observations en coupe transverse au Microscope Electronique à Balayage des échantillons oxydés nous permettent de déterminer le scénario de fissuration de la couche d'oxyde. Le niveau de contraintes local au niveau de l'interface métal/oxyde dépasse la contrainte de résistance mécanique en compression, des fissures longitudinales s'initient par un micro-flambement de la couche. Les premières fissures formées chronologiquement dans la couche d'oxyde lors de la transition cinétique sont distantes de 3 μm de la surface externe. L'épaisseur d'oxyde formée avant formation des premières fissures est donc de 3 μm : le zirconium a un mécanisme de diffusion anionique et les fissures se forment dans une zone très proche de l'interface métal/oxyde. Cela correspond alors à un temps d'oxydation de 30h-35h. Ce temps déterminé est inférieur au temps de début de transition cinétique observé en thermogravimétrie mais est justifié par la nécessité de la présence d'une multitude de fissures dans la couche d'oxyde avant d'observer un effet global sur la cinétique. La fissuration se poursuit ensuite en régime post-transitoire avec une fissuration périodique. L'analyse des micrographies et les mesures effectuées ont permis également de mettre en évidence une ondulation de l'interface couplée à l'initiation des fissures au niveau des retards d'oxydation.
- Une analyse visuelle, par traitement d'image et par mesures de profils de rugosité a permis de déceler un écaillage de la couche d'oxyde au cours de la phase de refroidissement liées au

déformations thermiques. Cet écaillage fait suite à la fissuration développée au cours du palier isotherme. Les échantillons de "type 2" ont subi un écaillage de la couche marquée au niveau de l'interface métal/oxyde avec l'observation en surface de zones d'oxyde noir sous-stœchiométrique. Ce niveau d'écaillage dans l'épaisseur est confirmé par les mesures en profilométrie 3D. Concernant les échantillons de Type 1, ceux-ci présentent post-refroidissement une surface moins écaillée avec un oxyde blanchâtre, les zones d'écaillage en profilométrie n'excédant pas 3 μm de profondeur. La différenciation des deux types de transition s'explique par la localisation dans l'épaisseur des fissures les plus critiques. Pour le type 1, la longueur et le nombre de fissures initiées à la transition cinétique provoquent une accélération plus importante de la cinétique d'oxydation et un écaillage à ce niveau au moment du refroidissement. Pour le type 2, ce n'est pas le cas et l'accélération au moment de la transition cinétique est plus modérée. Alors, la zone la plus faible dans le film est l'interface métal/oxyde où le niveau de contraintes est le plus élevé. L'écaillage se produit donc à ce niveau au cours de la phase de refroidissement.

- Pour un suivi in-situ de l'endommagement, un suivi par Emission Acoustique d'un essai d'oxydation de 150h à 500°C est mis en place et a permis l'enregistrement de signaux liés à l'endommagement se produisant dans la couche d'oxyde. La période de la transition cinétique est identifiée à 35h d'oxydation avec une augmentation sensible du nombre de hits. Nous avons identifié une classe différente pour le régime post-transitoire commençant à 50h où les salves enregistrées sont encore plus nombreuses et énergétiques. La définition des périodes de la cinétique d'oxydation est en accord avec l'analyse thermogravimétrique. Le temps d'apparition de la première fissure de 35h conforte le résultat obtenu par les observations en Microscopie et est également en adéquation avec la cinétique d'oxydation obtenue en thermogravimétrie, le décalage temporel est lié au besoin d'initiation de plusieurs fissures dans la couche d'oxyde pour obtenir une réponse macroscopique sur la cinétique d'oxydation.

L'endommagement dans la couche de zircone a pu être caractérisé grâce à cette étude multi-technique. Les techniques déployées permettent d'appréhender les scénarios d'endommagement de la couche d'oxyde. Cet endommagement contribue à la relaxation des contraintes dans le système métal/oxyde et doit donc être intégré au niveau des modèles mécaniques. L'ensemble des informations tirées de l'analyse expérimentale de l'endommagement viendront en appui pour traiter le cas d'une oxydation symétrique en modélisation pour la détermination des champs de contraintes dans le film d'oxyde au cours du temps.

Chapitre 5 :

Modélisation des champs de contraintes générées en oxydation symétrique du Zirconium pur

Sommaire

1. Introduction	160
2. Approche pour la modélisation	160
2.1. Description du modèle.....	160
2.2. Méthode de résolution	162
3. Résultats des simulations	163
4. Analyse de sensibilité des paramètres du modèle.....	165
5. Modélisation de l'ondulation de l'interface	167
5.1. Mesures d'épaisseur	167
5.2. Construction de l'interface métal/oxyde ondulée.....	170
5.3. Prédiction des champs de contraintes : cas d'une interface métal/oxyde ondulée	172
6. Lien entre endommagement et état de contraintes dans la couche d 'oxyde	173
6.1. Niveaux de contraintes	173
6.2. Evolution de l'état de contraintes	175
6.3. Retards d'oxydation	176
7. Conclusion.....	176

1. Introduction

Dans les parties précédentes, un modèle semi-analytique a été développé pour la description de l'essai de déflexion par oxydation monofaciale. Cet essai est un test développé spécialement pour la validation des modèles descriptifs de l'oxydation haute température des métaux pour la prédiction des champs de contraintes. Le modèle de comportement élasto-viscoplastique développé dans le cadre de ce travail permet de déterminer l'évolution des contraintes générées au sein du système métal/oxyde. La mise en place des essais expérimentaux de déflexion a permis d'effectuer l'identification des paramètres du modèle. Cependant, il s'avère plus sensé de pouvoir accéder à l'évolution du champ de contraintes pour une oxydation à plat qui se rapproche plus des conditions d'oxydation réelles. Contrairement à l'essai de déflexion protégée, l'oxydation se fait de manière symétrique et l'effet de la courbure de la lame n'est plus marqué.

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir modéliser les champs de contraintes générées en oxydation symétrique pour l'oxydation haute température. L'évolution du champ de contraintes dans le film d'oxyde pourra être corrélée avec le temps d'apparition de la transition cinétique et de l'endommagement déterminé dans le précédent chapitre.

2. Approche pour la modélisation

2.1. Description du modèle

La modélisation proposée de l'oxydation symétrique d'un échantillon de Zirconium pur suit une approche similaire à celle adoptée pour l'essai de déflexion par oxydation asymétrique développé au chapitre 3 en considérant une couche d'oxyde croissant de part et d'autre du substrat métallique. La géométrie du système est décrite en Figure 5.1. L'épaisseur initiale de métal fixée est de 1 mm correspondant à l'épaisseur des échantillons oxydés en thermogravimétrie et de la lame oxydée symétriquement avec suivi par Emission Acoustique.

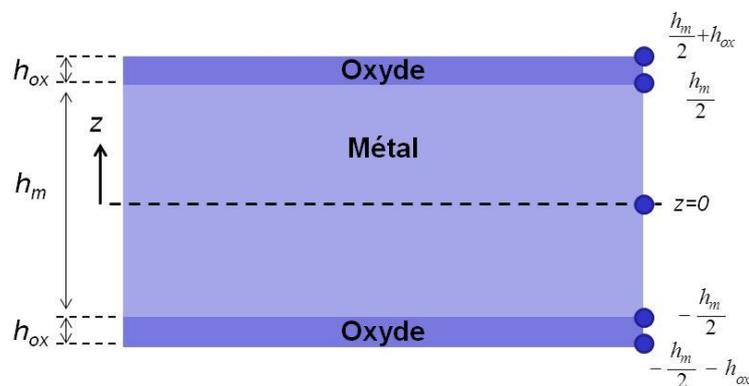


Figure 5.1 : Géométrie et dimensions du système métal/oxyde symétrique

Pour la résolution du problème, nous considérons à nouveau l'hypothèse faite d'un état de contraintes planes. La réponse du matériau est considérée isotrope dans le plan x-y de l'interface métal/oxyde et les composantes de déformations en cisaillement restent négligeables. On retrouve l'écriture du tenseur de contraintes et du tenseur de déformations tels que :

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_{xx,i} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy,i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \varepsilon_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx,i} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy,i} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz,i} \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \varepsilon_{xx,i} = \varepsilon_{yy,i} \\ \sigma_{xx,i} = \sigma_{yy,i} \end{cases}, \quad (5.1)$$

où l'indice i dénote l'oxyde (i=ox) ou le métal (i=m).

Il a été vu précédemment que différents types de déformations contribuaient à l'état de déformations global du système en oxydation haute température. Celles-ci ont été identifiées au Chapitre 2 :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ox}^{tot} &= \varepsilon_{ox}^{el} + \varepsilon_{ox}^{vp} + \varepsilon_{ox}^{cr} && \text{dans l'oxyde} \\ \varepsilon_m^{tot} &= \varepsilon_m^{el} + \varepsilon_m^{vp} + \varepsilon_m^{ch} && \text{dans le métal} \end{aligned} \quad (5.2)$$

avec la déformation élastique, ε_i^{el} , la déformation viscoplastique, ε_i^{vp} , la déformation de croissance, ε_i^{cr} et la déformation chimique, ε_i^{ch} .

Pour la déformation de croissance ε_{ox}^g , d'après l'étude menée, le modèle de Clarke (Clarke, 2003) sera utilisé :

$$\frac{d\varepsilon_{ox}^{cr}}{dt} = M_{ox} \cdot \frac{dh_{ox}}{dt}, \quad (5.3)$$

où h_{ox} représente l'épaisseur d'oxyde, t le temps et M_{ox} un paramètre matériau dépendant de la microstructure.

Pour la déformation viscoplastique, les lois de Norton et Nabarro-Herring sont respectivement utilisées pour le métal et l'oxyde. Pour l'utilisation dans un cas tridimensionnel, ces lois sont insérées dans la relation d'Odqvist (*cf.* Chapitre 3)

$$\text{Loi de Norton :} \quad \dot{\varepsilon}_{xx,m}^{vp} = A_m \times \sigma_{xx,m}^{N_m} \exp\left(\frac{-Q_m}{RT}\right), \quad (5.4)$$

$$\text{Loi de Nabarro-Herring :} \quad \dot{\varepsilon}_{xx,ox}^{vp} = K_{ox} \cdot \sigma_{xx,ox} \cdot \exp\left(\frac{-Q_{ox}}{RT}\right), \quad (5.5)$$

où $\dot{\varepsilon}_{xx,i}^{vp}$ est la vitesse de déformation viscoplastique longitudinale, $\sigma_{xx,i}$ la contrainte normale appliquée, R la constant des gaz parfaits, Q_i l'énergie d'activation, T la température, K_{ox} et A_m des paramètres matériau et N_m l'exposant de Norton (fixé égal à 1 dans notre étude).

Certains paramètres matériaux n'étaient pas connus mais ont pu être identifiés grâce au parallèle fait entre les essais de déflexion expérimentaux et les prédictions du modèle analytique développé (Chapitre 3). Ainsi, on a déterminé et on fixe :

- Paramètre microstructural de déformation de croissance (modèle de Clarke (Clarke, 2003)) : $M_{ox} = 10 \text{ mm}^{-1}$
- Paramètre viscoplastique du métal de la loi de Norton : $A_m = 1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Paramètre viscoplastique de l'oxyde de la loi Nabarro-Herring : $K_{ox} = 1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

D'autres paramètres matériau nécessaires à la modélisation sont empruntés aux données déjà exploitées dans le Tableau 3.2.

2.2. Méthode de résolution

La première méthode de résolution suit le même algorithme que le modèle proposé pour l'essai de déflexion par oxydation asymétrique. La différence au niveau de la résolution par rapport au système métal/oxyde simple du Zirconium pur intervient au niveau des bornes d'intégration pour l'écriture de l'équation d'équilibre des forces et des moments suivant l'axe x. Ici, pour l'équation d'équilibre des forces, on a ainsi :

$$\underbrace{\int_{\frac{h_m}{2}}^{\frac{h_m+h_{ox}}{2}} \sigma_{xx,ox} \cdot dz}_{\text{oxyde supérieur}} + \underbrace{\int_0^{\frac{h_m}{2}} \sigma_{xx,m} \cdot dz}_{\text{substrat métallique}} + \underbrace{\int_{-\frac{h_m}{2}}^0 \sigma_{xx,m} \cdot dz}_{\text{substrat métallique}} + \underbrace{\int_{-\frac{h_m}{2}-h_{ox}}^{-\frac{h_m}{2}} \sigma_{xx,ox} \cdot dz}_{\text{oxyde inférieur}} = 0, \quad (5.6)$$

De même pour l'équation d'équilibre des moments :

$$\underbrace{\int_{\frac{h_m}{2}}^{\frac{h_m+h_{ox}}{2}} \sigma_{xx,ox} \cdot z \cdot dz}_{\text{oxyde supérieur}} + \underbrace{\int_0^{\frac{h_m}{2}} \sigma_{xx,m} \cdot z \cdot dz}_{\text{substrat métallique}} + \underbrace{\int_{-\frac{h_m}{2}}^0 \sigma_{xx,m} \cdot z \cdot dz}_{\text{substrat métallique}} + \underbrace{\int_{-\frac{h_m}{2}-h_{ox}}^{-\frac{h_m}{2}} \sigma_{xx,ox} \cdot z \cdot dz}_{\text{oxyde inférieur}} = 0, \quad (5.7)$$

avec h_m l'épaisseur du substrat métallique, h_{ox} de la couche d'oxyde. L'expression des contraintes normales est donnée à partir de la contribution des différentes déformations dans chacune des couches respectives.

A partir des équations ci-dessus, les composantes du système A, B, C, D, F_R et M_R sont identifiées et permettent de déterminer la valeur à chaque pas de temps des variables ε_0 , la déformation dans le plan $z=0$, et κ la courbure de la lame.

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F_R \\ M_R \end{Bmatrix}. \quad (5.8)$$

Ces variables calculées sont introduites dans l'expression des déformations totales $\varepsilon_{xx,i} = \varepsilon_0 - \kappa \cdot z$ pour ensuite remonter au calcul des états de contraintes.

3. Résultats des simulations

Les deux méthodes de résolution ont été présentées. Le calcul nous permet de déterminer l'évolution des champs de contraintes dans le film d'oxyde et le substrat métallique au cours de l'oxydation. Une première étape dans l'étude est d'analyser pour les deux modes de résolution proposés, le champ de contraintes développé dans le film d'oxyde en oxydation symétrique à partir des paramètres identifiés grâce à la modélisation de l'essai de déflexion.

Avec la première méthode de résolution basée sur un algorithme similaire à celui développé pour décrire l'essai de déflexion en oxydation asymétrique, on n'observe aucune déflexion de la lame au cours de l'oxydation. On note une croissance d'oxyde symétrique de part et d'autre du substrat métallique. L'équilibre des contraintes est donc respecté au sein du système et n'engendre donc aucun effet de courbure de la lame.

Nous nous intéressons plus particulièrement aux ordres de grandeur de contraintes obtenus dans le film d'oxyde (Figure 5.2).

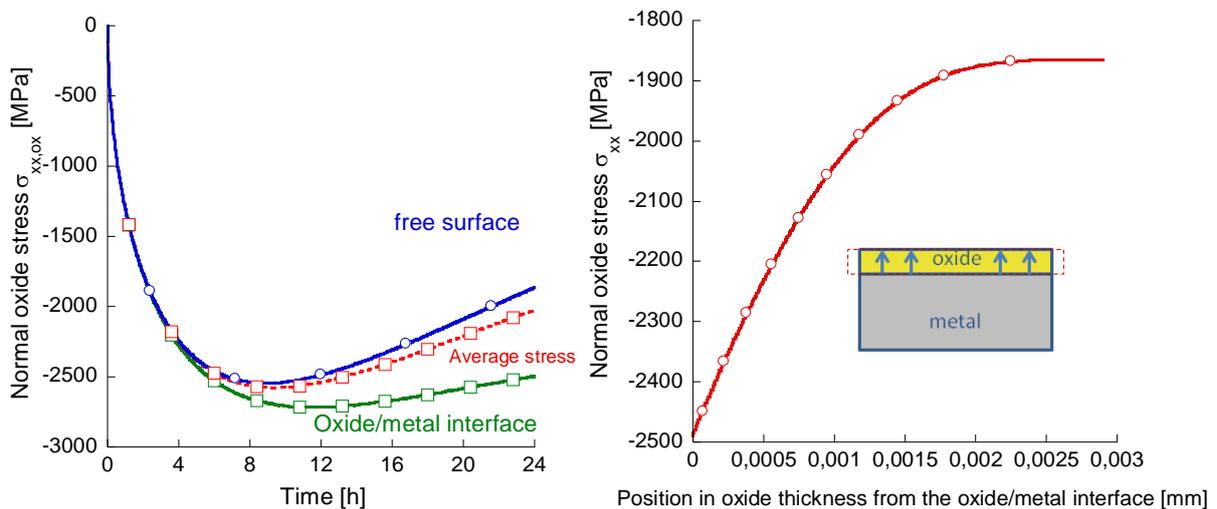


Figure 5.2 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale σ_{ox} moyenne, au niveau de l'interface métal/oxyde et de la surface externe de l'oxyde, mise en évidence d'un gradient de contraintes au sein de la couche d'oxyde après 24h d'oxydation.

L'intensité et l'évolution de la contrainte normale sont relativement similaires à ce qui a été prédit par la modélisation de l'essai de déflexion asymétrique. Dans la couche d'oxyde, les contraintes normales sont de compression et le restent tout au long de l'oxydation. L'intensité de la contrainte normale calculée augmente fortement dans les premiers stades de l'oxydation atteignant une valeur d'environ 2,25 GPa en 5h d'oxydation. Au-delà de cet instant, on note une évolution différente de la contrainte normale au niveau de l'interface métal/oxyde et de la surface libre. La contrainte normale au niveau de l'interface métal/oxyde va continuer à diminuer progressivement. La déformation de croissance totale augmente avec le temps du fait de la contribution de la déformation viscoplastique irréversible du substrat métallique (Eq. 3.34). Cette contrainte va ensuite atteindre un palier et enfin diminuer. Cette relaxation des contraintes est due au comportement viscoplastique de la couche d'oxyde. Pour la partie de la couche d'oxyde proche de la surface externe, la déformation de

croissance totale n'est pas aussi élevée. Les déformations viscoplastiques du substrat métallique étaient très faibles en début d'oxydation. La relaxation des contraintes est plus marquée au niveau de la surface libre. La réponse mécanique distincte entre la zone proche de l'interface métal/oxyde et celle proche de la surface libre traduit la présence d'un gradient de contraintes conséquent au sein de la couche d'oxyde. Celui-ci est d'ailleurs mis en évidence sur la partie droite de la Figure 5.2. Après un temps d'oxydation de 24h à 500°C, on trouve une contrainte de -2,5 GPa au niveau de l'interface métal/oxyde tandis qu'elle n'est que de -1,85 GPa au niveau de la surface externe de l'oxyde. A noter que le gradient observé n'est pas linéaire.

La Figure 5.3 illustre maintenant l'impact des déformations chimiques sur la partie du substrat métallique proche de l'interface métal/oxyde. On retrouve à ce niveau des contraintes élevées en compression de l'ordre de 1,3 GPa. Dans le reste de l'épaisseur du substrat métallique, la contrainte normale très faible est positive, environ 10 MPa.

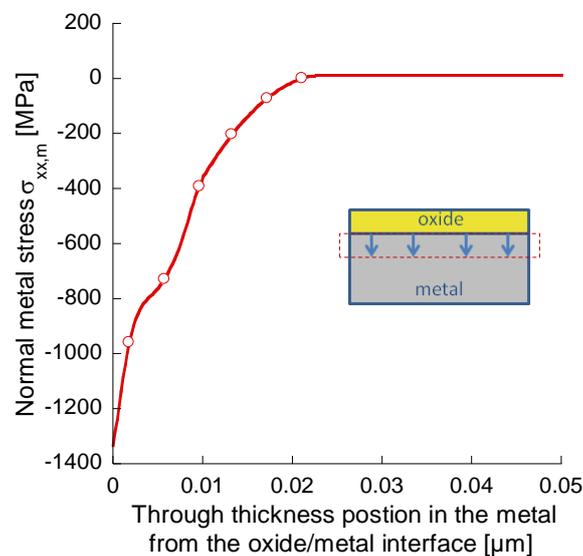


Figure 5.3 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale σ_{xx} moyenne, dans la zone du substrat métallique proche de l'interface métal/oxyde

La cartographie de la Figure 5.4 donne un rapide aperçu et une illustration par rapport aux analyses précédentes de l'état de contraintes développé au sein du système métal/oxyde, ici représenté après 24h à 500°C. L'oxyde est soumis à de fortes contraintes de compression avec un gradient de contraintes au travers de l'épaisseur de la couche. La contrainte normale est la plus élevée au niveau de l'interface métal/oxyde et décroît en intensité quand on se rapproche de la surface externe. Le métal est quant à lui très peu contraint dans la globalité de son épaisseur. L'ordre de grandeur des contraintes générées dans le film d'oxyde en oxydation symétrique n'est pas très éloigné des niveaux de contraintes prédits dans le cas de l'essai de déflexion. Une comparaison avec les ordres de grandeurs des contraintes obtenues expérimentalement dans la littérature sera faite dans une prochaine partie. L'évolution de la contrainte normale prédite au cours de l'oxydation sera confronté à l'initiation de l'endommagement observée dans la couche d'oxyde.

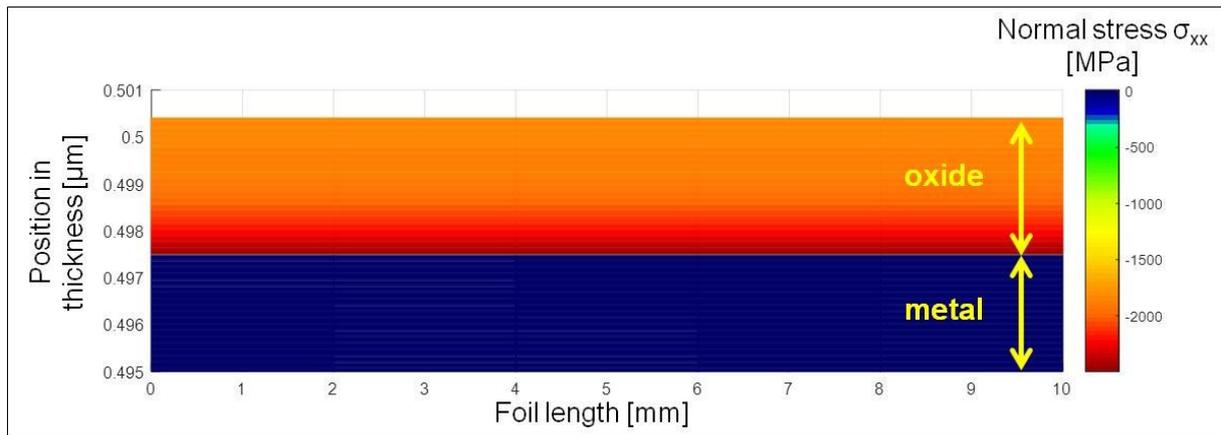


Figure 5.4 : Représentation du champ de contraintes normales développés dans le système métal/oxyde après 24h d'oxydation à 500°C (vue d'une seule couche d'oxyde et de la partie superficielle du substrat métallique)

4. Analyse de sensibilité des paramètres du modèle

Les paramètres du modèle, *i.e.* le paramètre viscoplastique de l'oxyde de la loi de Nabarro-Herring K_{ox} , le paramètre viscoplastique du métal de la loi de Norton A_m et le paramètre de la loi de déformation de croissance du modèle de Clarke M_{ox} , ont été identifiés et déterminés par ajustement de la réponse du modèle mécanique (Chapitre 3) aux données issues des essais expérimentaux de déflexion (Chapitre 2). Si l'on se réfère aux résultats d'essais du Chapitre 2, les courbes de déflexion obtenues forment un faisceau et ne se superposent pas même si les écarts restent faibles. Les paramètres ont été identifiés en ne considérant que la réponse issue d'un essai de déflexion (essai 16), ces paramètres peuvent donc légèrement varier si on prend pour référence d'autres courbes de l'essai de déflexion. Il est de ce fait judicieux d'examiner l'influence de cette variation de paramètres sur les contraintes générées dans l'oxyde dans le cas de l'oxydation symétrique de l'échantillon.

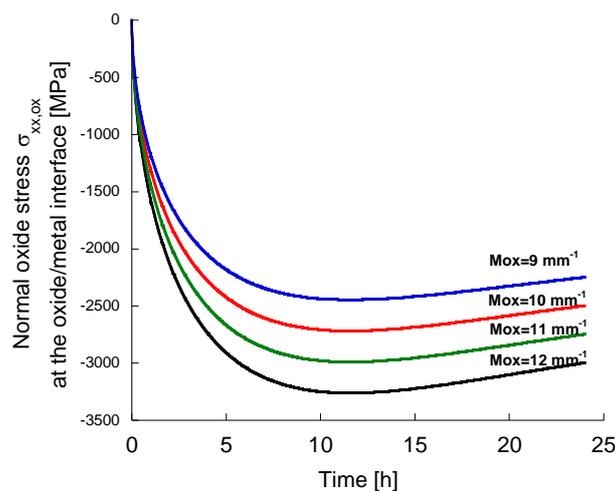


Figure 5.5 : Evolution de la contrainte normale maximale dans l'oxyde *i.e.* au niveau de l'interface métal/oxyde, visualisation des ordres de grandeur de la contrainte normale maximale obtenues par modification du paramètre de la loi de croissance M_{ox} (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1.45 \cdot 10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

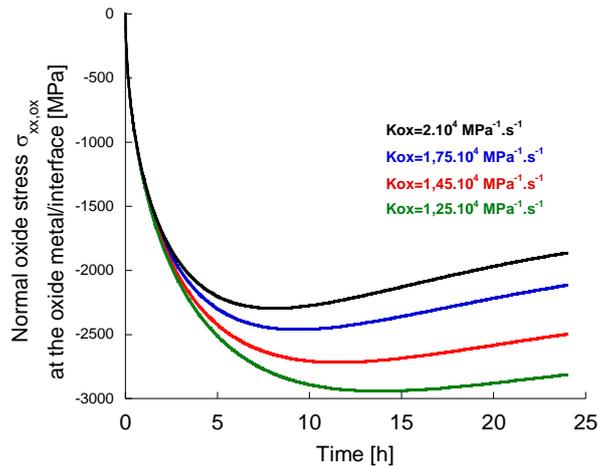


Figure 5.6: Sensibilité de la contrainte normale moyenne dans l'oxyde (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

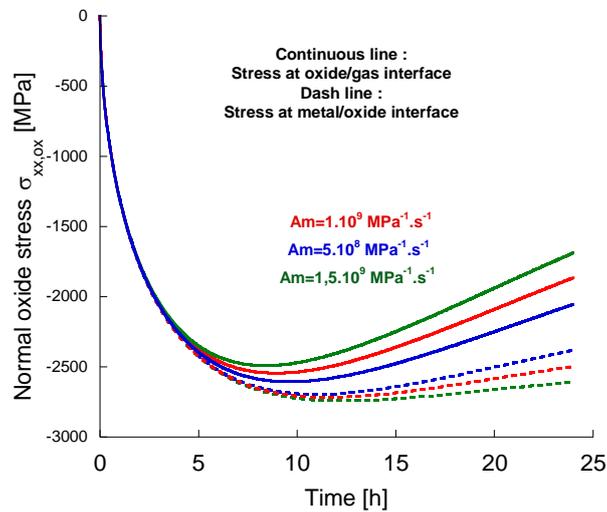


Figure 5.7 : Influence du paramètre viscoplastique A_m pour le substrat métallique sur l'évolution de la contrainte normale dans l'oxyde moyenne et au niveau de l'interface métal/gaz (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $K_{ox}=1.45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

La Figure 5.5 illustre la variation de la contrainte normale dans le film d'oxyde au niveau de l'interface métal/oxyde quand la valeur du paramètre de la loi de déformation de croissance M_{ox} varie (valeurs proches de la valeur identifiée). Ce paramètre a une influence directe sur la pente initiale de l'évolution des contraintes (ici normales à l'interface métal/oxyde) et a un effet sur la valeur maximale de la contrainte normale en compression, comme il a été stipulé dans l'analyse de sensibilité réalisée dans le Chapitre 3. Toutefois, ce maximum en contrainte normale est atteint pour le même temps d'oxydation (11,5 heures d'oxydation à 500°C) quelque soit la valeur du paramètre M_{ox} . A titre indicatif, la contrainte normale maximale est d'environ -2,6 GPa pour le paramètre identifié $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$. Une variation du paramètre M_{ox} de $\pm 1 \text{ mm}^{-1}$ induit une augmentation ou diminution correspondante de l'intensité d'environ 0,35 GPa.

L'évolution de la contrainte normale (ici à l'interface métal/oxyde) est sensible au paramètre de viscoplasticité de l'oxyde K_{ox} . La Figure 5.6 montre que l'augmentation de ce paramètre engendre une relaxation des contraintes plus importante et intervenant de façon plus précoce au cours de

l'oxydation. Pour une valeur de paramètre $K_{ox}=1,75.10^4 \text{ MPa}^{-1}.s^{-1}$ ($K_{ox}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1}.s^{-1}$ pour le paramètre fixé), la valeur maximale de contrainte normale en intensité est de -2,25 GPa (vs. -2,6 GPa) et est atteinte après 8 heures d'oxydation (vs. 11,5 heures). La part des déformations viscoplastiques dans la contribution totale des déformations est plus importante. Cela est significatif à partir du moment où l'intensité de la contrainte normale devient suffisamment élevée. Ici, les courbes d'évolution de contraintes se différencient suivant le paramètre K_{ox} quand la contrainte normale dépasse environ -1,75 GPa.

Le paramètre viscoplastique A_m influe sur l'étendue du gradient de contraintes dans la couche d'oxyde. Ce paramètre viscoplastique intervient dans l'expression de la déformation de croissance totale (Eq. 3.34) ; une augmentation de la déformation viscoplastique dans le substrat métallique engendre des contraintes normales de compression supérieures dans l'oxyde. Après 24 heures d'oxydation à 500°C, la différence de contraintes entre l'interface métal/oxyde et la surface externe de l'oxyde passe de 650 MPa à 900 MPa avec une variation du coefficient de 1.10^9 à $1.5.10^9 \text{ MPa}^{-1}.s^{-1}$.

5. Modélisation de l'ondulation de l'interface

Précédemment dans la modélisation, nous avons considéré une interface plane entre le substrat métallique et la couche d'oxyde formée. Or, il s'avère que d'après les observations MEB effectuées (Chapitre 4) que l'interface présente une ondulation (Figure 5.8). L'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée n'est pas constante le long de la longueur de l'échantillon. Ces différences peuvent trouver leurs origines dans les vitesses de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Ces vitesses de diffusion peuvent être variables et conduisent à des fronts d'oxydation plus ou moins avancés selon la position le long de la longueur de l'échantillon.

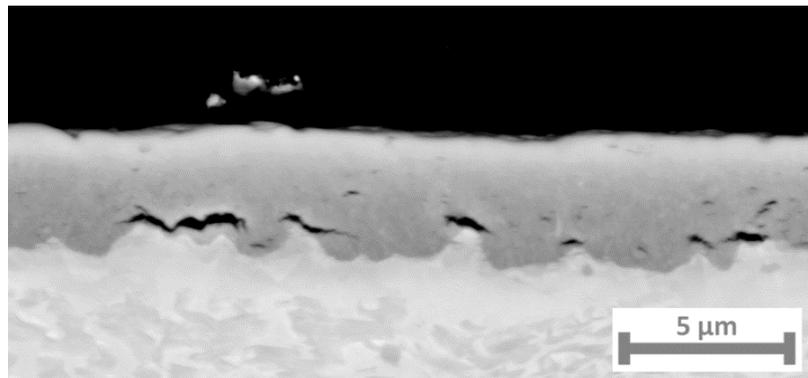


Figure 5.8 : Observations MEB de l'ondulation de l'interface métal/oxyde

5.1. Mesures d'épaisseur

Des mesures d'épaisseur ont été effectuées à partir des observations MEB des couches d'oxyde formées après différents temps d'oxydation afin de modéliser une évolution d'épaisseur d'oxyde variable le long de la longueur de la lame. Ainsi pour chaque temps d'oxydation, on reporte

l'ensemble des épaisseurs mesurées et on trace la distribution de ces données. Les grandeurs telles que moyenne et écart-type sont calculées.

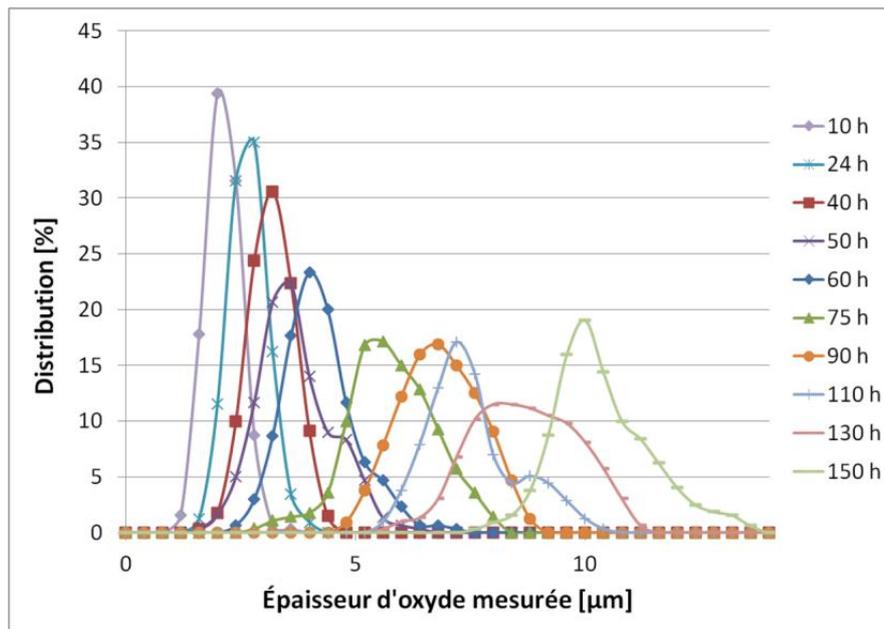


Figure 5.9 : Distribution des épaisseurs d'oxyde mesurées pour des échantillons à différents temps d'oxydation

Les courbes de distribution des épaisseurs mesurées tracées en Figure 5.9 suivent une loi normale de type gaussienne. La largeur des pics observés augmentent avec le temps d'oxydation, indiquant une plus grande variabilité de l'épaisseur d'oxyde formée à mesure que l'oxydation se poursuit. Les phénomènes de variabilité de diffusion locale s'accroissent, la fissuration intra-couche pouvant également jouer un rôle dans ces mécanismes.

A partir de l'ensemble des mesures d'épaisseurs d'oxyde réalisées, les courbes de distribution de ces mesures sont tracées pour chaque temps d'oxydation. Ces courbes sont ajustées à une fonction gaussienne de manière à pouvoir calculer à un temps donné les paramètres μ et σ qui correspondent respectivement à l'espérance mathématique et l'écart-type de cette fonction. Ces deux paramètres sont les données d'entrée pour la détermination des fonctions gaussiennes de mesures d'épaisseur, tel que :

$$\begin{cases} \mu(i) = \text{moyenne}(i) \\ \sigma(i) = ET(i) \end{cases}, \quad (5.9)$$

où l'espérance μ représente la moyenne d'épaisseur d'oxyde formée et σ l'écart-type associé.

Pour chaque temps d'oxydation, il est possible alors en Figure 5.10 de tracer la courbe gaussienne d'épaisseur correspondante.

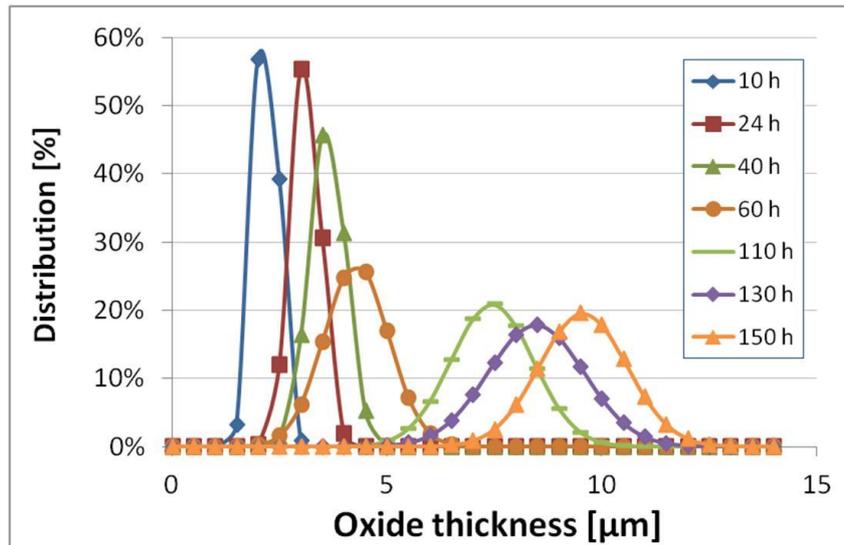


Figure 5.10 : Fonctions gaussiennes modélisées de la répartition de la mesure d'épaisseur d'oxyde pour des temps d'oxydation variables

Pour la modélisation d'une interface ondulée, l'idée est donc d'imposer à différentes positions le long de la longueur de la lame une épaisseur d'oxyde variable. Pour cela, on effectue un tirage aléatoire de valeurs d'épaisseur sur la courbe de loi normale pour le premier pas de temps. La fonction mathématique Matlab® associée prévoit une distribution des valeurs sur la courbe gaussienne (Figure 5.11).

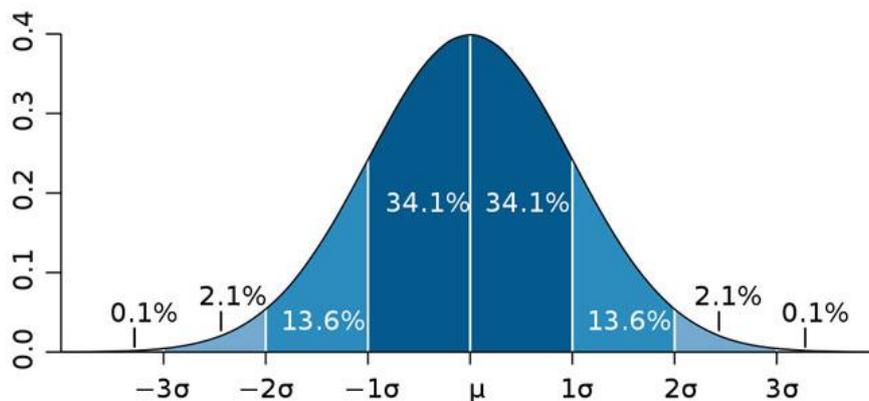


Figure 5.11 : Représentation d'une courbe gaussienne avec distribution des données suivant l'écart-type

Par ailleurs, afin d'éviter une ondulation de l'interface trop marquée et la présence de multitude de pics, ce qui n'est pas observable sur les micrographies, un algorithme de tri des valeurs est programmé. A deux pas de temps consécutifs, les épaisseurs d'oxyde attribuées à ces deux positions ne doivent pas différer de plus d'un certain ratio à l'écart-type. Ici, nous fixerons cette différence inférieure à 1 écart-type. Si la condition sur la différence à l'écart-type n'est pas respectée, la valeur d'épaisseur du second point est échangée avec la suivante et ainsi de suite jusqu'à ce que la condition soit satisfaite. La démarche est poursuivie sur l'ensemble des positions le long de la longueur.

5.2. Construction de l'interface métal/oxyde ondulée

Les épaisseurs sont donc attribuées pour le premier pas de temps. Au fur et à mesure de l'oxydation, la couche d'oxyde va croître. Aux pas de temps suivants, l'épaisseur d'oxyde doit augmenter mais l'interface métal/oxyde doit conserver son caractère ondulé en respectant selon les positions sur la longueur l'avancée plus ou moins rapide du front d'oxydation. On calcule alors pour chaque position la différence de l'épaisseur attribuée à la moyenne d'épaisseur d'oxyde au temps t. On exprime alors le ratio de cette différence par rapport à l'écart-type. Ce ratio calculé est alors respecté pour les pas de temps suivants. En d'autres termes, si au pas de temps 1, à la position x, l'épaisseur attribuée est supérieure à 1 écart-type de la moyenne (valeurs d'écart-type et moyenne d'épaisseur du film d'oxyde pour le pas de temps 1) alors au pas de temps n, l'épaisseur attribuée sera également supérieure d'1 écart-type à la moyenne (valeurs d'écart-type et moyenne d'épaisseur du film d'oxyde pour le pas de temps n). Nous disposons ainsi pour toutes les positions dans la longueur de la lame de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde.

Il est alors possible à partir de là de calculer l'épaisseur de métal à chaque position (x) des nœuds et à chaque pas de temps :

$$h_m(x,t) = h_i - h_{ox}(x,t) / \sqrt[3]{R_{PB}}, \quad (5.10)$$

avec $h_m(x,t)$ la demie-épaisseur du métal à une position x dans la longueur à un temps t, h_i la demie-épaisseur initiale de la lame, $h_{ox}(x,t)$ l'épaisseur d'oxyde à une position x dans la longueur à un temps t et (R_{PB}) le Rapport Pilling-Bedworth (cf. Chapitre 3)

La position de l'interface métal/oxyde et de la surface libre oxyde/gaz est alors définie pour chaque position x. Autre exigence à respecter est que les géométries de l'interface métal/oxyde et de la surface libre oxyde/gaz doivent être "lissées". Ainsi, entre chaque nœud de position le long de la longueur, des points sont insérés et intercalés de manière à faciliter le lissage du profil. L'épaisseur à ces positions est définie par une interpolation parabolique (Figure 5.12). En considérant 3 nœuds, les points compris entre le 2ème et le 3ème nœud suivent l'équation d'une parabole. Les constantes de la fonction polynômiale sont identifiées à partir des coordonnées des trois nœuds en question. Pour l'ensemble des positions le long de la longueur (nœuds et points intermédiaires), on définit l'épaisseur d'oxyde locale, la demie-épaisseur du substrat métallique locale et par conséquent la position locale de l'interfaces métal/oxyde et de la surface libre oxyde/gaz.

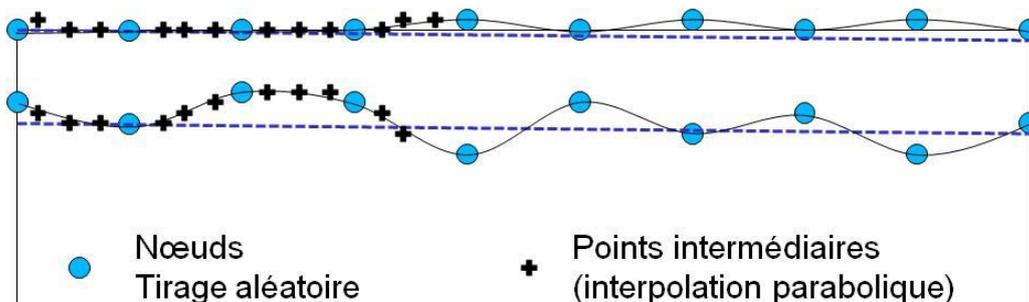


Figure 5.12 : Schéma explicatif de la construction de l'interface métal/oxyde ondulée

La Figure 5.13 est une représentation de la couche d'oxyde modélisée avec ondulation de l'interface métal/oxyde. Cette modélisation retranscrit bien une croissance d'oxyde variable le long de la longueur de l'échantillon.

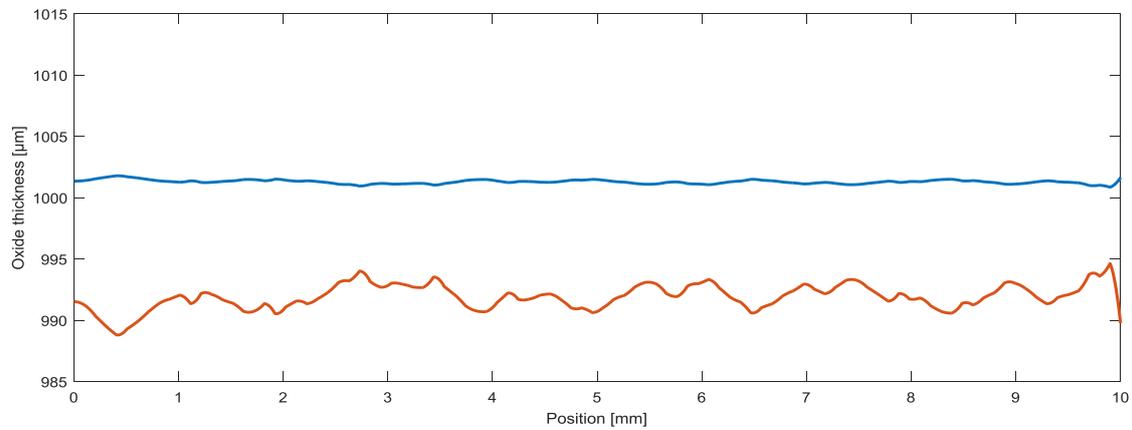


Figure 5.13 : Modélisation de la couche d'oxyde après oxydation pendant 150h avec ondulation de l'interface métal/oxyde

Pour vérifier l'adéquation de notre modélisation de l'interface métal/oxyde ondulée avec ce qui est observé expérimentalement, nous comparons les rugosités de l'interface métal/oxyde. Expérimentalement, la rugosité est calculée à partir des mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde obtenues par les micrographies MEB (5 points de mesures sur chacune des 16 micrographies). Pour la modélisation, on prend en considération l'ensemble des valeurs d'épaisseur d'oxyde calculées pour l'ensemble des positions dans la longueur de l'échantillon. La Figure 5.14 illustre la comparaison des rugosités pour les différents temps d'oxydation. Les points expérimentaux et modélisation sont quasi-superposés et indiquent donc une reproduction fidèle de l'ondulation de l'interface métal/oxyde en termes de rugosité.

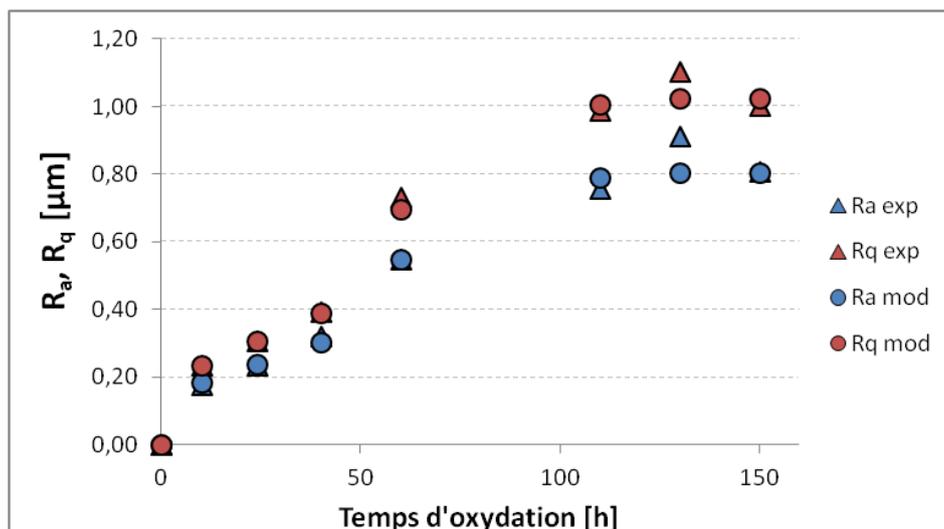


Figure 5.14 : Comparaison de la rugosité pour les mesures expérimentales d'épaisseur de la couche d'oxyde et l'épaisseur modélisée

5.3. Prédictions des champs de contraintes : cas d'une interface métal/oxyde ondulée

A partir de cette nouvelle géométrie créée et donc cette interface métal/oxyde ondulée, nous lançons de nouveau le calcul pour la détermination des champs de contraintes dans la couche d'oxyde, ici avec la première méthode de résolution. Deux types de calculs sont représentés en Figure 5.15 et Figure 5.16. Le premier cas représente la simulation où les déformations viscoplastiques sont calculées localement, c'est-à-dire qu'elles évoluent pour chaque position le long de la longueur de l'échantillon suivant la contrainte normale moyenne dans l'épaisseur d'oxyde localement. Le second cas considère cette fois-ci un effet global de viscoplasticité sur la couche d'oxyde. Les déformations viscoplastiques sont calculées à partir de la moyenne des déformations viscoplastiques locales sur toute la longueur l'échantillon.

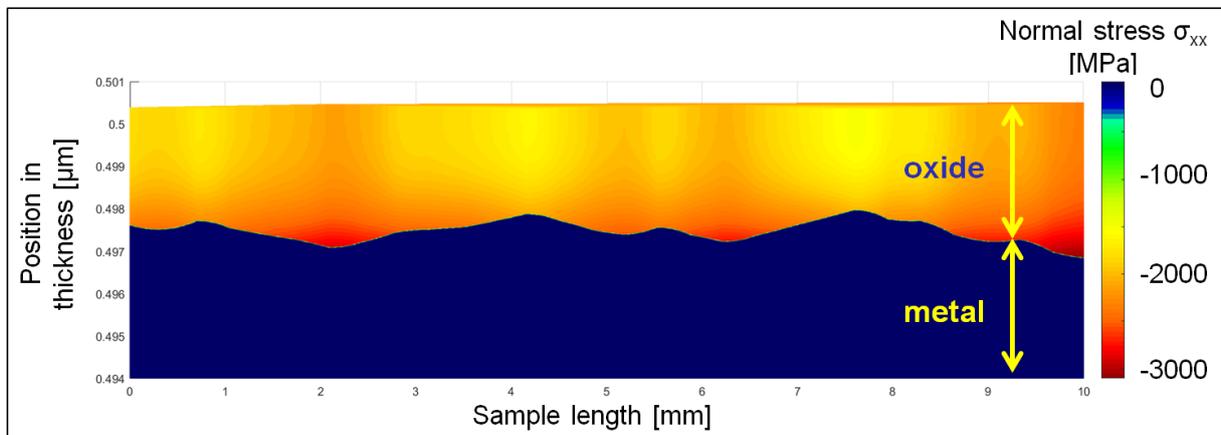


Figure 5.15 : Représentation du champ de contraintes normales développées dans le système métal/oxyde après 24h d'oxydation à 500°C en considérant une interface métal/oxyde ondulée, effet viscoplastique local (vue d'une seule couche d'oxyde et de la partie superficielle du substrat métallique)

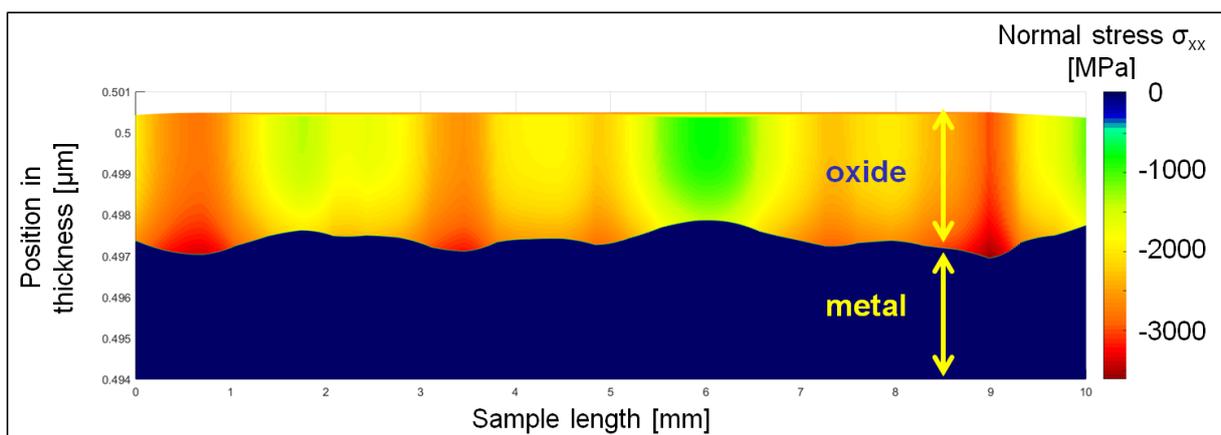


Figure 5.16 : Représentation du champ de contraintes normales développées dans le système métal/oxyde après 24h d'oxydation à 500°C en considérant une interface métal/oxyde ondulée, effet viscoplastique global de la couche (vue d'une seule couche d'oxyde et de la partie superficielle du substrat métallique)

Nous sommes toujours en présence de fortes contraintes de compression (≈ 2 GPa), leurs intensités sont maximales au niveau de l'interface métal/oxyde et décroissent à mesure que l'on s'en éloigne.

L'ajout de l'ondulation de l'interface métal/oxyde dans la modélisation crée des concentrations de contraintes en compression au niveau des avancées d'oxydation. Quelque soit le cas de simulation considéré, la contrainte normale calculée est supérieure lorsque l'épaisseur d'oxyde locale est plus grande. Ce résultat est en adéquation avec la définition de la déformation de croissance qui va augmenter avec celle de l'épaisseur d'oxyde. Ainsi, les zones d'avancées d'oxydation (épaisseurs d'oxydes plus importantes) seront les zones où se concentreront les contraintes normales les plus élevées. Inversement, les positions dans la longueur de l'échantillon où se situent des zones de retards d'oxydation (épaisseurs d'oxydes plus faibles) auront une contrainte normale inférieure.

Selon le cas de calcul des déformations viscoplastiques, l'effet de la viscoplasticité sur la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde diffère. Pour le premier cas, puisque les déformations viscoplastiques sont calculées localement à chaque position, celles-ci sont d'après la loi de Nabarro-Herring plus élevées à contrainte normale supérieure. Ainsi, le gradient de contraintes dans la couche d'oxyde va être plus prononcé au niveau des avancées de l'oxydation, là où la contrainte normale est la plus élevée (la différence entre la valeur de la contrainte normale à l'interface métal/oxyde et à la surface libre oxyde/gaz est plus élevée). Inversement, ce gradient est moins prononcé à proximité des positions des retards d'oxydations, zones les moins contraintes. Dans le second cas, une déformation viscoplastique moyenne à l'ensemble de la couche d'oxyde est calculée. Au niveau des avancées d'oxydation (zones où la contrainte normale calculée est la plus élevée), la déformation viscoplastique moyenne est inférieure à la déformation viscoplastique locale. Inversement, au niveau des retards d'oxydation, la déformation viscoplastique moyenne est supérieure à la déformation viscoplastique locale. Ainsi, la relaxation des contraintes est plus marquée au niveau des retards d'oxydation et moindre pour les zones de contraintes les plus élevées. Ce résultat est inverse au cas de calcul précédent.

6. Lien entre endommagement et état de contraintes dans la couche d'oxyde

6.1. Niveaux de contraintes

Les ordres de grandeur des contraintes normales maximales calculées dans l'oxyde via les simulations sont d'environ 2,5 GPa. Ce niveau de contraintes est comparé aux données expérimentales de la littérature. Pour la détermination des contraintes au sein de la couche d'oxyde, les techniques de Diffraction par Rayons X et spectroscopie Raman sont notamment utilisées. Ces deux techniques sont décrites dans le Chapitre 1 de ce mémoire. La DRX dans son utilisation traditionnelle permet de délivrer uniquement une information sur la contrainte moyenne dans l'oxyde. Aucune information n'est donnée sur la distribution des contraintes dans le film d'oxyde (Godlewski et al., 2000). La spectroscopie Raman fournit une information très locale avec un volume d'interaction d' $1 \mu\text{m}^3$ (Kurpaska et al., 2015) alors que l'essai de déflexion traduit un comportement global du système métal/oxyde (Kurpaska et al., 2016).

Dans l'interprétation des valeurs de contraintes, il faut bien faire attention au type de la contrainte qui est mesurée ou prédite. Le modèle d'oxydation précédent nous donne une information sur la contrainte normale σ_{xx} . Les mesures effectuées en spectroscopie Raman nous donnent une pression hydrostatique (Panicaud et al., 2013). Cette pression hydrostatique σ_h est équivalente à la moyenne des termes diagonaux de la matrice des contraintes :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & - & - \\ - & \sigma_{22} & - \\ - & - & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_h = \frac{(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})}{3} \quad (5.11)$$

Le Tableau 5.1 montre quelques résultats de contraintes mesurées dans les films de zircon obtenus par DRX ou Raman. Les contraintes sont de compression et sont globalement comprises entre -100 MPa et -2 GPa selon la composition du substrat métallique, la température d'oxydation et l'environnement (Kurpaska et al., 2013; Yang et al., 2014).

Par les mesures de spectroscopie Raman, il est possible de mettre en évidence un gradient de contraintes au sein de la couche de zircon. Les contraintes en compression les plus élevées sont mesurées au niveau de l'interface métal/oxyde. Leur intensité diminue quand on s'éloigne vers la surface externe du film d'oxyde (Godlewski et al., 2000).

Dans le substrat métallique, de faibles contraintes de traction sont déterminées. Celles-ci n'excèdent pas les 15 MPa (Barberis et al., 2007).

Tableau 5.1 : Résumé d'essais pour la détermination des contraintes dans la couche de zircon formée en oxydation haute température (DRX et spectroscopie Raman)

Technique utilisée	Contrainte mesurée	Matériau	Caractéristiques	Ref
DRX	-1,8 GPa	Zr-1NbO		(Petigny et al., 2000)
DRX	-0.2/-0.5 GPa	Zircaloy-4		(Petigny et al., 2000)
DRX	-1.2 GPa	Zircaloy-4	360°C, vapeur, 20 min	(Polatidis et al., 2013)
DRX	-0.5 GPa	Zircaloy-4	640°C, air, 20 min	(Polatidis et al., 2013)
Raman	-800 MPa à -1.5 GPa	Zircaloy-4 / Zr-1%Nb-0.12%O	360°C autoclave, eau pure	(Godlewski et al., 2000)

Dans le modèle d'oxydation symétrique proposé, nous avons déterminé la contrainte normale σ_{xx} . L'état de contraintes du système est défini, tel que :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ avec } \sigma_{xx} = \sigma_{yy}, \quad (5.12)$$

(pour rappel, on fait l'hypothèse de contraintes planes), ainsi on peut écrire la pression hydrostatique :

$$\sigma_h = \frac{2}{3}\sigma_{xx}. \quad (5.13)$$

Les valeurs de contraintes obtenues par le modèle proposé peuvent alors être comparées aux contraintes déterminées expérimentalement. Pour la contrainte prédite au niveau de l'interface métal/oxyde de -2,5 GPa, cela équivaut à une pression hydrostatique de -1,67 GPa. L'ordre de grandeur est bien compris dans l'intervalle des mesures de contraintes expérimentales. Le modèle d'oxydation symétrique proposé permet donc d'obtenir des résultats cohérents en termes d'intensité des contraintes dans la couche d'oxyde. Le modèle met bien en évidence un gradient de contraintes dans l'épaisseur de la couche d'oxyde, avec de fortes contraintes au niveau de l'interface métal/oxyde qui diminuent en intensité quand on s'en éloigne. De même, les intensités de contraintes prédites dans le métal sont bien du même ordre de grandeur.

Ces intensités de contraintes calculées sont bien en accord avec les observations expérimentales sur la stabilité des phases cristallines du zirconium et de la zircone. D'une part à l'interface métal/oxyde, les fortes contraintes de compression jouent un rôle sur la stabilité de la phase quadratique de la zircone. D'autre part, dans le substrat métallique, proche de l'interface métal/oxyde, la zone affectée par les déformations chimiques est soumise à de fortes contraintes de compression et permet de stabiliser la phase ω du zirconium.

6.2. Evolution de l'état de contraintes

D'après les prédictions du modèle d'oxydation symétrique, le niveau de la contrainte normale en compression augmente au cours des premières heures d'oxydation. Un pic de contraintes est atteint aux environs de 10h, ce temps peut varier suivant les valeurs fixées pour les paramètres de viscoplasticité pour le métal A_m et pour l'oxyde K_{ox} . Les paramètres initiaux à partir de l'essai de déflexion. Cependant, l'analyse de sensibilité a montré que malgré une variation dans l'identification de ces paramètres (variation due à un défaut de reproductibilité de la réponse en déflexion de la lame), le temps correspondant au maximum des contraintes n'excède pas les 15h d'oxydation. Or, il a été conclu dans l'analyse expérimentale multi-technique que les premiers signes d'endommagement avec l'apparition de fissures longitudinales dans la couche d'oxyde n'intervenaient qu'au bout de 35h d'oxydation à 500°C. Le moment d'initiation des fissures doit pourtant être lié au moment où les intensités de contraintes sont les plus élevées dans la couche. Il y a donc ici une inadéquation entre l'évolution de l'état de contraintes prédit par le modèle et le moment d'initiation de l'endommagement dans la couche d'oxyde. D'autres phénomènes seraient antérieurs à la fissuration de la couche d'oxyde et responsables de la relaxation des contraintes. L'ondulation de l'interface pourrait être un de ces phénomènes.

6.3. Retards d'oxydation

Il a été vu précédemment avec les résultats de la simulation en présence d'une interface métal/oxyde ondulée que les plus fortes concentrations de contraintes en compression étaient localisées à l'interface métal/oxyde au niveau des avancées d'oxydation, *i.e.* là où l'épaisseur du film d'oxyde est la plus élevée. Ces zones qui sont donc les plus contraintes devraient donc être le lieu d'initiation de l'endommagement dans la couche d'oxyde. Cependant, il a été vu à travers les observations MEB des couches d'oxyde formées après oxydation que les fissures longitudinales formées avaient une tendance à être initiées au niveau des retards d'oxydation. Notre résultat de simulation est donc contraire à la réalité expérimentale, puisqu'au niveau de l'interface métal/oxyde, les retards d'oxydation sont les zones dans la longueur de l'échantillon où les contraintes sont les moins élevées. Ce nouveau point de discordance entre modèle et expérimental conforte l'hypothèse que l'ondulation de la couche d'oxyde a un rôle prépondérant dans l'évolution des contraintes dans la couche d'oxyde. L'ondulation de l'interface métal/oxyde ne serait donc pas la conséquence unique de phénomènes de diffusion variables sur la longueur de l'échantillon. Les fortes contraintes de compression dans la couche d'oxyde généreraient cette ondulation par un phénomène de "flambement". L'ondulation de l'interface serait un phénomène nécessaire à la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde. Cette ondulation aurait par ailleurs une influence sur l'état de contraintes proche de l'interface métal/oxyde et également sur les vitesses de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Une concentration de contraintes au niveau des retards d'oxydation serait la cause de l'initiation des fissures à ce niveau.

7. Conclusion

Ce dernier chapitre est dédié au développement d'un modèle numérique pour la prédiction des champs de contraintes générés en oxydation haute température dans le cas d'une oxydation symétrique. La modélisation de l'essai de déflexion confronté aux essais expérimentaux a permis l'identification des paramètres des lois de comportement associées au système métal/oxyde.

- Les contraintes prédites par le modèle d'oxydation symétrique suivent la même tendance que les contraintes prédites dans le cas de l'essai de déflexion asymétrique. La couche d'oxyde est soumise à de fortes contraintes de compression, de l'ordre de 2-2,5 GPa. Elles atteignent le niveau maximum dans l'oxyde à l'interface métal-oxyde et un gradient est calculé avec une contrainte décroissante en intensité à mesure que l'on s'éloigne de cette interface métal/oxyde. La contrainte dans le substrat métallique reste faible, de l'ordre de quelques MPa.
- Les paramètres matériau issus de l'identification par ajustement sur l'essai expérimental de déflexion en oxydation asymétrique sont soumis à une incertitude liée aux difficultés de reproductibilité des résultats expérimentaux des courbes de déflexion. Une analyse de sensibilité aux paramètres matériau a permis d'évaluer les conséquences de la variation de ces paramètres sur la prédiction des niveaux de la contrainte normale et son évolution dans la couche d'oxyde.

- Les observations MEB ont révélé une ondulation de l'interface métal/oxyde (Chapitre 4) et une variation de l'épaisseur d'oxyde formée le long de la longueur de l'échantillon. Cette morphologie particulière du film d'oxyde a été modélisée dans ce chapitre avec une croissance variable de l'oxyde. La prise en compte dans le modèle de cette géométrie de l'interface a conduit à la prédiction de contraintes normales en compression supérieures au niveau des avancées d'oxydation, là où l'oxyde est le plus épais.
- Le résultat de ces simulations est confronté aux constatations expérimentales sur l'endommagement de la couche d'oxyde. Les niveaux de contraintes prédits sont du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement. Cependant, l'évolution de la contrainte normale n'est pas en bonne corrélation avec l'apparition de l'endommagement. Le pic d'intensité de contraintes en compression est atteint au bout de 8h d'oxydation à 500°C alors que la transition cinétique (liée au début de l'endommagement) est identifiée à 35h. Les contraintes normales maximales sont localisées au niveau des avancées d'oxydation alors que l'on a observé que la fissuration se développait majoritairement au niveau des retards.
- Ces conclusions nous laissent envisager que d'autres phénomènes dans la couche interviennent avant la fissuration, impactent l'état de contraintes et conduisent ensuite à l'endommagement de la couche (transitions de phase). Les niveaux de contraintes en compression élevés seraient une cause de l'ondulation de l'interface métal/oxyde par des phénomènes de "flambement". Ce mécanisme serait nécessaire à la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde. Le profil ondulé de l'interface métal/oxyde influencerait sur l'état de contraintes avoisinant et pourrait impacter sur les vitesses de diffusion. Une concentration de contraintes au niveau des retards d'oxydation pourraient alors être la cause de l'initiation des fissures à ce niveau. L'insertion de l'interface ondulée a montré les limites de notre modèle avec une intégration suivant une dimension. La confirmation de ce scénario requiert donc l'utilisation de modèles numériques éléments finis pour prendre en compte une intégration 2D et modéliser ce comportement d'interface métal/oxyde ondulée.

Conclusions et Perspectives

La ligne conductrice de l'étude menée était de s'intéresser aux **aspects mécaniques de l'oxydation haute température** notamment au niveau de la genèse des contraintes et de l'initiation de l'endommagement dans les films d'oxyde formés. L'objectif de l'étude était de parvenir à la modélisation de systèmes en oxydation haute température pour la **prédiction des champs de contraintes développés dans les films d'oxyde**. La connaissance de ces champs de contraintes permet l'étude de la tenue mécanique du film d'oxyde. Nous avons choisi d'étudier le cas du **système Zr/ZrO₂**. L'essai de déflexion par oxydation monofaciale (DTMO) a été développé spécialement pour suivre *in-situ* l'évolution de la courbure d'une lame protégée unilatéralement et oxydée de l'autre. Il est à la base de la validation des modèles mécaniques descriptif de l'oxydation haute température des métaux. Il permet de faire le lien entre la flèche mesurée et les contraintes générées au sein du système métal/oxyde. Un modèle descriptif de l'essai de déflexion asymétrique de lame mince a été développé (Chapitre 3). L'identification des paramètres du modèle s'est basée sur les résultats expérimentaux de ces essais mis en place auparavant (Chapitre 2). L'identification des paramètres des lois de comportement du système métal/oxyde nous a permis de déterminer les champs de contraintes développés dans le cas d'une oxydation symétrique (Chapitre 5). Les niveaux et évolutions de contraintes calculés ont pu être mis en parallèle avec les résultats d'une analyse expérimentale multi-technique sur l'étude de l'endommagement dans les films d'oxyde (Chapitre 4).

Dans le **premier volet de l'étude (Chapitre 2)**, une **campagne d'essais de déflexion asymétrique** de lames minces est mise en place. Les résultats ont servi de référence au modèle descriptif développé. La déflexion mesurée et son évolution au cours de l'oxydation traduisent la croissance de la couche d'oxyde et l'état de contraintes résultant dans le système métal/oxyde. L'essai de référence a été effectué sur une lame de 250 μm à 500°C. Nous avons mis en évidence le fait que la couche de platine ne s'endommage pas et qu'il s'agit donc bien d'une oxydation monofaciale. Nous avons confirmé la reproductibilité de l'essai. D'autres essais ont été effectués de manière à mettre en évidence l'influence de certains paramètres comme la température et l'épaisseur initiale de la lame métallique sur la déflexion de la lame. Parmi les résultats observés, un autre type de comportements a pu être identifié. Pour des lames testées dont la déflexion était telle qu'elle n'était plus visible dans le champ d'observation du dispositif expérimental, une activité acoustique a été enregistrée au bout de 10h d'oxydation. Les observations ont révélé une fissuration du revêtement platine, qui alors n'assure plus son caractère protecteur vis-à-vis de l'oxydation, en atteste la couche d'oxyde formée dans le métal sous-jacent. Il ressort de ces constatations que pour garantir la validité et fiabilité de l'essai de déflexion par oxydation monofaciale et la conservation du caractère protecteur du revêtement, les courbures de lame au cours de l'essai d'oxydation ne doivent pas être trop élevées sous peine de causer une fissuration du revêtement.

La croissance de la couche d'oxyde génère dans le cas du zirconium l'apparition de contraintes de compression dans la couche d'oxyde (rapport Pilling-Bedworth supérieur à 1). L'augmentation de ces contraintes de compression dans le film en début d'oxydation induit une déflexion rapide de la lame. Les courbes de déflexion obtenues s'affaissent ensuite. Cette évolution est la conséquence du fluage

à haute température à l'origine d'une relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde. L'instrumentation de l'essai par un suivi par Emission Acoustique et la corrélation à des observations MEB nous a permis de statuer sur l'initiation ou non d'endommagement dans le film d'oxyde.

Pour l'essai de référence, la courbe de déflexion suit le profil précédemment décrit. Le suivi par Emission Acoustique des essais nous a montré que l'endommagement n'apparaît pas au cours de l'isotherme et ne survient qu'au cours de la phase de refroidissement. Les observations MEB montrent une légère fissuration longitudinale au niveau de l'interface métal/oxyde conséquence des déformations thermiques générées au refroidissement. Des mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde ont pu mettre en évidence une croissance de l'oxyde variable le long de la longueur de la lame. Ce résultat est la conséquence d'un état de contraintes évolutif le long de la longueur jouant sur les vitesses de diffusion de l'oxygène pour la croissance de l'oxyde.

Dans le **deuxième volet de l'étude (Chapitre 3)**, un **modèle élasto-viscoplastique** a été développé de façon à décrire l'essai de déflexion par oxydation monofaciale (DTMO) à haute température en isotherme dans le cas du Zirconium pur. Le modèle a pris en compte les déformations élastiques, les déformations de croissance, les déformations viscoplastiques et chimiques et leurs effets sur les contraintes dans le système métal/oxyde au cours de l'oxydation. Les paramètres du modèle sont identifiés par ajustement de la courbe de déflexion prédite par le modèle à la courbe de déflexion obtenue expérimentalement.

Différents modèles de déformations de croissance ont été comparés (Pilling-Bedworth, Parise et Clarke). Il est ressorti de l'étude menée que le modèle de Clarke basé sur une déformation de croissance fonction d'un paramètre microstructural et de l'évolution de la cinétique d'oxydation, était le plus adapté : les prévisions obtenues en termes de niveaux et d'évolution temporelle des contraintes dans l'oxyde étaient physiquement acceptables (e.g. contraintes inférieures à 5 GPa) pour la description de l'oxydation.

Des mécanismes de fluage basés sur le glissement des dislocations et diffusion des lacunes ont été considérés. L'effet de la déformation viscoplastique sur la relaxation de contraintes a été analysé. L'augmentation de la vitesse de déformation viscoplastique provoque une relaxation des contraintes dans le film d'oxyde et le métal. Cela se traduit par un ralentissement du mouvement de la lame en déflexion avec possibilité d'atteindre un régime stationnaire en déflexion. Si la vitesse de déformation viscoplastique est suffisamment grande, la lame peut même revenir vers sa position initiale. Il est à noter que dans le modèle actuel, nous faisons l'hypothèse que la relaxation de contraintes est uniquement induite par le fluage. Cette hypothèse est justifiée par le fait qu'aucun endommagement ne se produit au cours des 24h d'isotherme comme l'atteste le suivi EA pour l'essai de référence.

Les paramètres de la loi de déformation viscoplastique de l'oxyde et du métal (A_m et K_{ox}) et le paramètre microstructural (M_{ox}) de la loi de déformation de croissance de Clarke ont été identifiés par confrontation à un essai de déflexion réalisé à 500°C sur une lame d'épaisseur 250 μm . Le modèle proposé avec les paramètres identifiés a permis de bien reproduire les courbes de déflexion obtenues pour différentes épaisseurs de lame et températures d'oxydation.

Les contraintes locales prédites sont en adéquation avec les observations expérimentales concernant l'évolution de la microstructure dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les investigations expérimentales de la littérature montrent la présence de zircone quadratique proche de l'interface

oxyde/métal. La stabilisation de cette phase nécessite de fortes contraintes de compression. La microstructure évolue dans l'épaisseur avec de la zirconite monoclinique dans le reste de la couche. Le niveau et le gradient de contraintes à travers l'épaisseur du film d'oxyde prédit par le modèle est en accord avec ces observations de la microstructure. A l'interface oxyde/métal, la présence dans le métal de la phase ω -Zr nécessite de fortes contraintes de compression. Ces contraintes sont générées par les déformations chimiques associées à la dilatation de la maille hexagonale du métal, conséquence de la dissolution de l'oxygène dans le substrat. Le long de la longueur de la poutre, la contrainte normale évolue de son niveau d'intensité maximale (extrémité fixe de la lame) pour tendre vers zéro au niveau de l'extrémité libre. Ce phénomène est en accord avec les mesures d'épaisseur d'oxyde le long de la longueur de la lame de déflexion.

L'extension du modèle à un système métal/oxyde différent (acier martensitique T91) a donné lieu à une identification de paramètres matériau différents. L'acier martensitique T91 forme en oxydation haute température une couche triplex. L'extension du modèle a permis le passage d'un système bicouche à multicouches. Les résultats ont montré que le modèle transcrit bien la déflexion par oxydation asymétrique expérimentale. La modélisation permet donc de bien décrire le comportement de systèmes variables en oxydation haute température .

Le **Chapitre 4** est consacré à l'**étude de l'endommagement** survenant dans la couche d'oxyde formée après oxydation à haute température du Zirconium pour une oxydation symétrique à 500°C. Les niveaux de contraintes atteints dans la couche d'oxyde sont à l'origine de l'initiation d'endommagement dans le film d'oxyde. L'apparition de cet endommagement (e.g. fissuration de la couche d'oxyde) est repérée au moment du phénomène de transition cinétique, phase de la cinétique d'oxydation du Zirconium qui marque une accélération de l'oxydation. Pour détecter la transition cinétique et caractériser l'endommagement de l'oxyde, une analyse expérimentale multi-technique a été mise au point.

Les mesures en thermogravimétrie ont mis en évidence deux tendances distinctes dans l'évolution de la courbe de prise de masse ("Type 1" et "Type 2"). Les régimes pré- et post-transitoire sont similaires, la différence se situe au niveau de la transition cinétique : la vitesse de prise de masse pour le "Type 1" augmente rapidement de 40h-45h à 55h et diminue ensuite jusque 70h. Pour la vitesse de prise de masse du "Type 2", elle augmente juste de façon modérée jusque 60h. Cette variation du comportement à la transition cinétique nous a conduit à émettre l'hypothèse que les mécanismes (e.g. endommagement) associés diffèrent au moment de l'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde.

Des observations au Microscope Electronique à Balayage des échantillons oxydés nous ont permis de déterminer le scénario de fissuration de la couche d'oxyde. Des fissures longitudinales sont initiées par un micro-flambement de la couche à l'interface métal/oxyde. Le niveau de contraintes local dépasse la contrainte de résistance mécanique en compression. L'analyse des micrographies et les mesures d'épaisseur ont permis de mettre en évidence une ondulation de l'interface (traduisant des retards localisés d'oxydation). Les fissures ont tendance à s'initier au niveau des retards d'oxydation. L'analyse du film d'oxyde a montré que l'épaisseur d'oxyde formée avant la transition cinétique (i.e. avant l'apparition des premières fissures) est de 3 μm correspondant à un temps d'oxydation de 30h-35h. Ce temps est antérieur au temps de début de transition cinétique déterminé par la technique de thermogravimétrie. La présence d'une multitude de fissures dans la couche d'oxyde semble nécessaire avant d'observer un effet global sur la cinétique d'oxydation.

Une analyse des surfaces des films d'oxyde par traitement d'image et par mesures de profils de rugosité a permis de déceler un écaillage (distinct suivant le "Type 1" et "Type 2") de la couche d'oxyde au refroidissement. Les échantillons de "Type 2" ont subi un écaillage de la couche marquée au niveau de l'interface métal/oxyde avec l'observation en surface de zones d'oxyde noir sous-stœchiométrique. En revanche, les échantillons de "Type 1" présentent une surface moins écaillée avec un oxyde blanchâtre, les zones d'écaillage en profilométrie n'excédant pas 3 μm de profondeur. Les deux types de transition cinétique se distinguent par la localisation des fissures les plus critiques dans l'épaisseur. Pour le type 1, la longueur et le nombre de fissures initiées à la transition cinétique provoquent une accélération plus importante de la cinétique d'oxydation et un écaillage au moment du refroidissement au niveau de la localisation de ces fissures formées (3 μm de la surface externe). Pour le type 2, l'accélération au moment de la transition cinétique est plus modérée (en accord avec l'analyse des fissures initiées à la transition cinétique). La zone la plus faible dans le film se situe à l'interface métal/oxyde, lieu où le niveau de contraintes est le plus élevé. L'écaillage se produit donc à ce niveau au refroidissement.

Pour un suivi in-situ de l'endommagement, un suivi par Emission Acoustique d'un essai d'oxydation de 150h à 500°C est mis en place et a permis l'enregistrement de signaux liés à l'endommagement de la couche d'oxyde. La période de la transition cinétique est identifiée à 35h d'oxydation avec une augmentation sensible du nombre de hits. Nous avons identifié une classe différente pour le régime post-transitoire commençant à 50h où les salves enregistrées sont encore plus nombreuses et énergétiques. La définition des périodes de la cinétique d'oxydation est en accord avec l'analyse thermogravimétrique. Le temps d'apparition de la première fissure de 35h conforte le résultat obtenu par les observations en Microscopie et est également en adéquation avec la cinétique d'oxydation obtenue en thermogravimétrie, le décalage temporel est lié au besoin d'initiation de plusieurs fissures dans la couche d'oxyde pour obtenir une réponse macroscopique sur la cinétique d'oxydation.

L'endommagement dans la couche de zircone a pu être caractérisé grâce à cette étude multi-technique. Les techniques déployées ont permis d'appréhender les scénarios d'endommagement de la couche d'oxyde. Cet endommagement contribue à la relaxation des contraintes dans le système métal/oxyde et doit donc être intégré au niveau des modèles mécaniques.

Le dernier chapitre de l'étude (Chapitre 5) a été dédié au développement d'un modèle numérique pour la prédiction des champs de contraintes générés en oxydation haute température dans le cas d'une oxydation symétrique. La modélisation a utilisé les paramètres des lois de comportement associées au système métal/oxyde identifiés préalablement au Chapitre 3.

La couche d'oxyde est soumise à de fortes contraintes de compression, de l'ordre de 2-2,5 GPa. Leurs intensités sont maximales au niveau de l'interface métal-oxyde et un gradient est calculé avec une contrainte décroissante en intensité à mesure que l'on s'éloigne de cette interface métal/oxyde. La contrainte dans le substrat métallique reste faible, de l'ordre de quelques MPa. L'insertion d'une géométrie d'interface métal/oxyde ondulée a révélé des concentrations de contraintes normales en compression supérieures au niveau des avancées d'oxydation, là où l'oxyde est le plus épais.

Le résultat de ces simulations a été confronté aux observations expérimentales sur l'endommagement de la couche d'oxyde. Les niveaux de contraintes prédits sont du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement. Cependant, l'évolution de la contrainte

normale n'est pas en bonne corrélation avec l'apparition de l'endommagement. Le pic d'intensité de contraintes en compression est atteint au bout de 8h d'oxydation à 500°C alors que la transition cinétique (liée au début de l'endommagement) a été identifiée à 35h. Les contraintes normales maximales ont été localisées au niveau des avancées d'oxydation alors que l'on a observé que la fissuration se développait majoritairement au niveau des retards.

Ces conclusions nous laissent envisager que d'autres phénomènes dans la couche interviennent avant la fissuration, des phénomènes qui impactent l'état de contraintes et conduisent ensuite à l'endommagement de la couche. Des transitions de phase pourraient en particulier être un des phénomènes agissant. Les niveaux de contraintes en compression élevés seraient une des causes de l'ondulation de l'interface métal/oxyde en plus des vitesses de diffusion variables. Ce mécanisme lié au "flambement" de la couche serait nécessaire à la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde. Le profil ondulé de l'interface métal/oxyde influencerait sur l'état de contraintes avoisinant (et par conséquent sur les vitesses de diffusion). Une concentration de contraintes au niveau des retards d'oxydation pourrait alors être la cause de l'initiation des fissures à ce niveau. Ici, l'insertion de l'ondulation de l'interface montre les limites de l'intégration 1D de notre modèle. Pour prendre en compte une intégration 2D (suivant x), nous devons avoir recours à l'utilisation de modèles numériques éléments finis. Ces modèles permettraient de modéliser ce comportement d'interface métal/oxyde et confirmer ce scénario.

Les perspectives envisageables pour faire suite à ce travail de thèse sont d'ordre à la fois expérimentale et numérique. Tout d'abord, dans notre étude, les paramètres des lois de déformations viscoplastiques respectivement dans le métal et l'oxyde A_m et K_{ox} ont été identifiés en exploitant les courbes de déflexion. L'ordre de grandeur du paramètre viscoplastique pour le zirconium A_m est connu grâce à des résultats d'essais de fluage (Moulin *et al.*, 2007). En revanche, pour la zircone, aucune information n'est disponible dans la littérature. Il serait alors intéressant de développer un essai qui permettrait d'appréhender les phénomènes de fluage dans le film de zircone et définir les composantes de la loi de viscoplasticité.

Au niveau de la modélisation du système, le recours à des modèles basés sur des approches de calculs par éléments finis permettrait de contourner les limites du modèle semi-analytique développé et d'enrichir la description des champs de contraintes locaux dans les film d'oxyde (e.g. ondulation de l'interface, endommagement...). Pour la modélisation, une vitesse de diffusion de l'oxygène dans le système métal/oxyde fonction des champs de contraintes locaux pourrait être prise en compte. Au niveau géométrique, le phénomène d'ondulation (associée en partie au retard localisé d'oxydation) de l'interface métal/oxyde pourrait être décrit de manière plus physique en introduisant par des approches stochastiques des vitesses de diffusion variables décrivant les effets de la microstructure. Les concentrations de contraintes au niveau des retards d'oxydation seraient le lieu privilégiée de l'initiation des fissures longitudinales dans la couche d'oxyde.

Au niveau expérimental, les cycles en température à 500°C étaient limités à 150 heures d'oxydation. En fixant une durée d'oxydation supérieure, la croissance de l'oxyde est prolongée et l'endommagement dans la couche d'oxyde est accentué. Au delà d'une certaine épaisseur d'oxyde formée des phénomènes de fissuration radiale et d'écaillage peuvent intervenir au cours de l'isotherme. Par des méthodes de classification non supervisée, il serait alors intéressant de bien différencier les signaux d'Emission Acoustique propres à chacun des types d'endommagement au cours de la phase isotherme. L'établissement de la signature acoustique de ces différents types

d'endommagement permettrait d'identifier les phénomènes en temps réel dans le cas d'un suivi sur ligne. L'utilisation de l'Emission Acoustique pourrait également se révéler intéressante pour l'instrumentation et le suivi de l'essai d'oxydation en thermogravimétrie. Cela permettrait de faire un lien entre les caractéristiques des signaux Emission Acoustique et les deux types de transition cinétique observées en thermogravimétrie.

L'endommagement de la couche d'oxyde est caractérisé sur des échantillons *post-mortem*. Cependant, le refroidissement a un impact certain sur la dégradation de la couche d'oxyde (propagation de la fissuration, écaillage). Pour s'absoudre de cette limite, un suivi de l'endommagement *in-situ* donnerait une version plus claire du scénario d'endommagement. L'instrumentation intra-MEB d'une micromachine de traction assortie d'un module de chauffe et couplée à de l'Emission Acoustique offrirait de multiples possibilités pour les futurs travaux de thèse de Houde (Houde, 2018) au niveau de la caractérisation expérimentale du comportement mécanique de l'oxydation à haute température du Zirconium. L'étude multi technique de l'endommagement effectuée dans ce travail de thèse a montré l'importance d'une description phénoménologique et le travail à une échelle intermédiaire pour la compréhension de ces phénomènes d'endommagement.

Références bibliographiques

Al Haj, O., Peres, V., Serris, E., Grosjean, F., Kittel, J., Ropital, F., and Cournil, M. (2015). In situ high temperature oxidation analysis of Zircaloy-4 using acoustic emission coupled with thermogravimetry. *J. Nucl. Mater.* *461*, 365–375.

Al Haj, O. (2014). Apports de l'émission acoustique couplée à la thermogravimétrie pour l'étude de la corrosion à haute température des métaux et alliages. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Alfano, G., and Crisfield, M. (2001). Finite element interface models for the delamination analysis of laminated composites: mechanical and computational issues. *Int. J. Numer. Methods Eng.* *50*, 1701–1736.

Anada, H., and Takeda, K. (1996). Microstructure of oxides on Zircaloy-4, 1.0 Nb Zircaloy-4, and Zircaloy-2 formed in 10.3-MPa steam at 673 K. (ASTM International).

Antoni, F., Pons, M., Ignat, M., and Hertz, D. (1991). Mechanicochemical study of zircaloy-4 oxidation. *Surf. Coat. Technol.* *46*, 347–360.

Barberis, P. (1995). Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400 C autoclave tests. *J. Nucl. Mater.* *226*, 34–43.

Barberis, P., Rebeyrolle, V., and Vermoyal, J. (2007). Zirconium in the Nuclear. p. 612.

Barberis, P., Rebeyrolle, V., Vermoyal, J., Chabretou, V., and Vassault, J. (2009). CASTA DIVA®: Experiments and Modeling of Oxide-Induced Deformation in Nuclear Components. In *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium*, (ASTM International).

Bedworth, R., and Pilling, N. (1923). The oxidation of metals at high temperatures. *J Inst Met* *29*, 529–582.

Béranger, G., Lacombe, P., and Tricot, R. (1990). Le zirconium, nouveau matériau pour les industries chimiques.

Boisot, P., and Beranger, G. (1969). Variations des paramètres cristallins de la solution solide zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène. *C. R. L'Académie Sci. Paris* *269*, 587.

Bollmann, W. (1972). The basic concepts of the O-lattice theory. *Surf. Sci.* *31*, 1–11.

Bonnet, R. (1974). Etude expérimentale et théorique du joint entre deux phases cristallines. INP Grenoble

Bossis, P. (1999). Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1 Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation: rôle des interfaces. Université de Bourgogne.

Bossis, P., Lelievre, G., Barberis, P., Iltis, X., and Lefebvre, F. (2000). Multi-scale characterization of the metal-oxide interface of zirconium alloys. (ASTM International).

- Bouvier, P. (2000). Etude raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de zirconium: etude spectroscopique des effets de pression et de température sur différentes zircons nanométriques. INP Grenoble.
- Bouvier, P., Godlewski, J., and Lucazeau, G. (2002). A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure–temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation. *J. Nucl. Mater.* *300*, 118–126.
- Bradhurst, D.H., and Heuer, P.M. (1970). The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of zircaloy-2. *J. Nucl. Mater.* *37*, 35–47.
- Brancherie, D. (2003). Modèles continus et“ discrets” pour les problèmes de localisation et de rupture fragile et/ou ductile. École Normale Supérieure de Cachan.
- Brenner, A., and Senderoff, S. (1949). Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip. *J Res Natl Bur Stand* *42*, 105–123.
- Bruns, C., and Schütze, M. (2001). Investigation of the Mechanical Properties of Oxide Scales on Nickel and TiAl. *Oxid. Met.* *55*, 35–68.
- Busser, V. (2009). Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA: echanisms of damage to the oxide layer of cladding of fuel rods under accident conditions like RI. INSA Lyon
- Clarke, D.R. (2003). The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide. *Acta Mater.* *51*, 1393–1407.
- Cox, B. (1976). Oxidation of Zirconium and its Alloys. In *Advances in Corrosion Science and Technology*, (Springer), pp. 173–391.
- Dali, Y., Tupin, M., Bossis, P., Pijolat, M., Wouters, Y., and Jomard, F. (2012). Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry. *J. Nucl. Mater.* *426*, 148–159.
- Debuigne, J., and Lehr, P. (1963). Study of the oxidation of non-alloyed zirconium and of oxygen diffusion in the oxide film and in the metal. *Mem Sci Rev Met* *60*.
- Demizieux, M.-C. (2015). Etude des mécanismes de formation et d'écaillage des couches d'oxydes formées après oxydation de l'alliage T91 en milieu vapeur d'eau à 550°C. Université de Technologie de Compiègne.
- Dollins, C., and Jurisch, M. (1983). A model for the oxidation of zirconium-based alloys. *J. Nucl. Mater.* *113*, 19–24.
- Donchev, A., Fietzek, H., Kolarik, V., Rensch, D., and Schütze, M. (2005). The effect of water vapor in increasing growth stresses in the oxide scale on martensitic steam plant alloys. *Mater. High Temp.* *22*, 139–146.
- El Tahhan, R., Moulin, G., Viennot, M., Favergeon, J., and Berger, P. (2004). Interaction between Mechanical Loading in Creep and Reactivity of Zircaloy-4 at 450°C. *Mater. Sci. Forum* *461–464*, 783–790.
- Evans, H. (1983). The role of oxide grain boundaries in the development of growth stresses during oxidation. *Corros. Sci.* *23*, 495–506.

- Evans, H. (1995). A creep analysis of the deflection test for evaluating oxide growth stresses. *Mater. Sci. Eng. A* 203, 117–127.
- Evans, U.R., and Winterbottom, A.B. (1948). *Metallic corrosion, passivity and protection*.
- Favergeon, J. (2001). Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages: conséquences cinétiques, texturales et mécaniques, apports expérimentaux et de modélisation. Université de Bourgogne.
- Favergeon, J., and Brancherie, D. (2011). Aspects mécaniques des systèmes métal/oxyde. In *Corrosion et Protection Des Matériaux À Haute Température*.
- Favergeon, J., Moulin, G., Makni, A., and Lahoche, L. (2006). The effect of oxide scale on the mechanical behavior of low alloyed steel at high temperature. (*Trans Tech Publ*), pp. 401–408.
- Fettre, D., Bouvier, S., Favergeon, J., and Kurpaska, L. (2015). Residual stresses in high temperature corrosion of pure zirconium using elasto-viscoplastic model: Application to the deflection test in monofacial oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 357, 777–786.
- Godlewski, J. (1990). Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau: influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde. Université de Technologie de Compiègne.
- Godlewski, J., Bouvier, P., Lucazeau, G., and Fayette, L. (2000). Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr-based alloys. In *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*, (ASTM International).
- Gosmain, L. (2001). Contraintes mécaniques et réactivité lors de l'oxydation des alliages Zy-4 et Zr1% NbO. Université de Bourgogne.
- Grosseau-Poussard, J.-L., Panicaud, B., and Ben Afia, S. (2013). Modelling of stresses evolution in growing thermal oxides on metals. A methodology to identify the corresponding mechanical parameters. *Comput. Mater. Sci.* 71, 47–55.
- Houde, S. (2018). Caractérisation du comportement mécanique du système Zr/ZrO₂ par essais MEB in situ. Université de Technologie de Compiègne.
- Howes, V., and Richardson, C. (1969). The initial stresses developed during high temperature oxidation of Fe-Cr alloys. *Corros. Sci.* 9, 385–394.
- Huntz, A. (1988). Scale growth and stress development. *Mater. Sci. Technol.* 4, 1079–1088.
- Huntz, A., Lalo, A., Andrieux, M., Ignat, M., and Ravel, G. (2008a). Study by temperature induced deflection of ageing and damaging of multilayered mirrors for satellites. *Appl. Surf. Sci.* 254, 6783–6792.
- Huntz, A.M., Amiri, G.C., Evans, H.E., and Cailletaud, G. (2002). Comparison of oxidation-growth stresses in NiO film measured by deflection and calculated using creep analysis or finite-element modeling. *Oxid. Met.* 57, 499–521.
- Huntz, A.-M., Hou, P., and Molins, R. (2007). Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in alumina thin films formed by oxidation of Fe 3 Al. *Mater. Sci. Eng. A* 467, 59–70.

- Huntz, A.-M., Hou, P., and Molins, R. (2008b). Study by deflection of the influence of alloy composition on the development of stresses during alumina scale growth. *Mater. Sci. Eng. A* 485, 99–107.
- Ibrahimbegovic, A., and Brancherie, D. (2003). Combined hardening and softening constitutive model of plasticity: precursor to shear slip line failure. *Comput. Mech.* 31, 88–100.
- Irwin, G.R. (1997). Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *Spie Milest. Ser. MS* 137, 16.
- Kurpaska, L. (2012). Analyse des contraintes mécaniques à haute température dans les films d'oxyde: application au système Zr/ZrO₂. Université de Technologie de Compiègne.
- Kurpaska, L., Favergeon, J., Lahoche, L., Moulin, G., and Roelandt, J.M. (2011). Determination of the Epitaxial Strains of a Thermally Grown Oxide on a Metallic Substrate. *Mater. Sci. Forum* 696, 176–182.
- Kurpaska, L., Favergeon, J., Lahoche, L., Moulin, G., Marssi, M.E., and Roelandt, J.-M. (2013). Zirconia Layer Formed by High Temperature Oxidation of Pure Zirconium: Stress Generated at the Zirconium/Zirconia Interface. *Oxid. Met.* 79, 261–277.
- Kurpaska, L., Favergeon, J., Lahoche, L., El-Marssi, M., Poussard, J.-L.G., Moulin, G., and Roelandt, J.-M. (2015). Raman spectroscopy analysis of air grown oxide scale developed on pure zirconium substrate. *J. Nucl. Mater.* 466, 460–467.
- Kurpaska, L., Favergeon, J., Grosseau-Poussard, J., Lahoche, L., and Moulin, G. (2016). In-situ stress analysis of the Zr/ZrO₂ system as studied by Raman spectroscopy and deflection test in monofacial oxidation techniques. *Appl. Surf. Sci.* 385, 106–112.
- Levin, E.M., Robbins, C.R., and McMurdie, H.F. (1974). Phase diagrams for ceramists.
- Li, L. (2011). Modélisation numérique de l'endommagement des couches en proche surface: application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO₂. Université de Technologie de Compiègne.
- Li, L., Brancherie, D., Favergeon, J., and Roelandt, J.M. (2010). Numerical approach for the description of different fracture modes for Zr/ZrO₂ system — Deterministic and probabilistic aspects. *Surf. Coat. Technol.* 205, 1475–1480.
- Maharjan, S., Zhang, X., and Wang, Z. (2012). Effect of Oxide Growth Strain in Residual Stresses for the Deflection Test of Single Surface Oxidation of Alloys. *Oxid. Met.* 77, 93–106.
- Moulin, G., El Tahhan, R., Favergeon, J., Bigerelle, M., and Viennot, M. (2007). High temperature creep properties of zirconium and Zircaloy-4 in vacuum and oxygen environments. *J. Nucl. Mater.* 362, 309–315.
- Panicaud, B. (2004). Contraintes «de croissance» et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de Fer et de Nickel; Etude in-situ par Diffraction des Rayons X et modélisation. Université de La Rochelle.
- Panicaud, B., Grosseau-Poussard, J.L., and Dinhut, J.F. (2006). On the growth strain origin and stress evolution prediction during oxidation of metals. *Appl. Surf. Sci.* 252, 5700–5713.
- Panicaud, B., Grosseau-Poussard, J.L., and Dinhut, J.F. (2008). General approach on the growth strain versus viscoplastic relaxation during oxidation of metals. *Comput. Mater. Sci.* 42, 286–294.

- Panicaud, B., Grosseau-Poussard, J.-L., Reiraunt, D., Guérain, M., and Li, L. (2013). On the mechanical effects of a nanocrystallisation treatment for ZrO₂ oxide films growing on a zirconium alloy. *Corros. Sci.* *68*, 263–274.
- Parise, M. (1996). Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium- Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal/oxyde. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Parise, M., Sicardy, O., and Cailletaud, G. (1998). Modelling of the mechanical behavior of the metal–oxide system during Zr alloy oxidation. *J. Nucl. Mater.* *256*, 35–46.
- Parry, V., Tran, M.-T., and Wouters, Y. (2013). Detection of Breakaway Oxidation with Acoustic Emission During Zirconium Oxide Scale Growth. *Oxid. Met.* *79*, 279–288.
- Pawel, R., Cathcart, J., and Campbell, J. (1963). Stress generation in tantalum during oxidation. *J. Electrochem. Soc.* *110*, 551–557.
- Petigny Putigny, N. (1998). Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ: texture, phase, contrainte. Université de Bourgogne.
- Petigny, N., Barberis, P., Lemaignan, C., Valot, C., and Lallemand, M. (2000). In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr–1NbO. *J. Nucl. Mater.* *280*, 318–330.
- Pieraggi, B., Rapp, R.A., and Hirth, J.P. (1994). Interface dynamics in diffusion-driven phase transformations for metallic systems. *Scr. Metall. Mater.* *30*, 1491–1496.
- Polatidis, E., Frankel, P., Wei, J., Klaus, M., Comstock, R., Ambard, A., Lyon, S., Cottis, R., and Preuss, M. (2013). Residual stresses and tetragonal phase fraction characterisation of corrosion tested Zircaloy-4 using energy dispersive synchrotron X-ray diffraction. *J. Nucl. Mater.* *432*, 102–112.
- Przybilla, W. (2000). Untersuchungen zur In situ Erfassung von Eigenspannungen in wachsenden Oxidschichten (Mainz).
- Przybilla, W., and Schütze, M. (2002a). Role of Growth Stresses on the Structure of Oxide Scales on Nickel at 800 and 900°C. *Oxid. Met.* *58*, 103–145.
- Przybilla, W., and Schütze, M. (2002b). Growth Stresses in the Oxide Scales on TiAl Alloys at 800 and 900°C. *Oxid. Met.* *58*, 337–359.
- Renusch, D., and Schütze, M. (2005). Experience with the use of the acoustic emission technique for monitoring scale failure in wet and dry environments. *Mater. High Temp.* *22*, 35–45.
- Renusch, D., and Schütze, M. (2007). Measuring and modeling the TBC damage kinetics by using acoustic emission analysis. *Surf. Coat. Technol.* *202*, 740–744.
- Rhines, F., and Wolf, J. (1970). The role of oxide microstructure and growth stresses in the high-temperature scaling of nickel. *Metall. Trans.* *1*, 1701–1710.
- Ritchie, I., and Atrens, A. (1977). The diffusion of oxygen in alpha-zirconium. *J. Nucl. Mater.* *67*, 254–264.
- Ruan, J.L., Pei, Y., and Fang, D. (2012). Residual stress analysis in the oxide scale/metal substrate system due to oxidation growth strain and creep deformation. *Acta Mech.* *223*, 2597–2607.
- Schulte, M., and Schütze, M. (1999). The role of scale stresses in the sulfidation of steels. *Oxid. Met.* *51*, 55–77.

- Schütze, M. (1985). Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat-resistant steels under tensile strain. *Oxid. Met.* *24*, 199–232.
- Schütze, M. (1995). Mechanical properties of oxide scales. *Oxid. Met.* *44*, 29–61.
- Stoney, G.G. (1909). The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* *82*, 172–175.
- Stott, F., and Atkinson, A. (1994). The modelling of growth stresses during high-temperature oxidation. *Mater. High Temp.* *12*, 195–207.
- Taniguchi, S., Furukawa, T., and Shibata, T. (1997). Effects of Cu and Other Tramp Elements on Steel Properties. Failure of Scales Formed on Cu-containing Low Carbon Steels during Cooling. *ISIJ Int.* *37*, 263–271.
- Tolpygo, V., Dryden, J., and Clarke, D. (1998). Determination of the growth stress and strain in α -Al₂O₃ scales during the oxidation of Fe–22Cr–4.8 Al–0.3 Y alloy. *Acta Mater.* *46*, 927–937.
- Tran, M.-T., Boinet, M., Galerie, A., and Wouters, Y. (2010). Detection of breakaway oxidation with Acoustic Emission during titanium oxide scale growth. *Corros. Sci.* *52*, 2365–2371.
- Tran, M.-T. (2011). Approche des mécanismes d'oxydation thermique par l'émission acoustique. Université Grenoble Alpes.
- Tricot, R. (1990). Le zirconium et ses alliages: métallurgie et applications au génie nucléaire. *Rev. Générale Nucl.* *8*–20.
- Tupin, M. (2002). Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium: Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Wallwork, G., Smeltzer, W., and Rosa, C. (1964). The parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium at 850° C. *Acta Metall.* *12*, 409–415.
- Yang, F., Zhao, X., and Xiao, P. (2014). In Situ Measurement of Stresses and Phase Compositions of the Zirconia Scale During Oxidation of Zirconium by Raman Spectroscopy. *Oxid. Met.* *81*, 331–343.
- Zhang, Y., and Shores, D.A. (1993). Study of cracking and spalling of Cr₂O₃ scale formed on Ni-30Cr alloy. *Oxid. Met.* *40*, 529–553.
- Zhao, J.G., and Huntz, A.M. (1984). Theoretical analysis of the deflection test used in single-surface oxidation of metallic samples. *J. Mater. Sci.* *19*, 3166–3172.

Annexe A :

Blancs Emission Acoustique, caractérisation des signaux assimilables au bruit instrumental

Pour le traitement des données enregistrées par le suivi par Emission Acoustique de l'essai de déflexion, il est nécessaire de différencier les signaux associés à l'endommagement de la lame de zirconium de ceux du bruit environnant (four, guide d'onde).

Deux essais à blanc sont réalisés pendant un cycle de 12h en isotherme à 500°C :

- le premier blanc se tient sous conditions d'essai identiques au cas réel. L'échantillon n'est pas présent ; on n'a que le système de fixation (tige de compression et bague). Ce premier essai permettra d'identifier les signaux liés au four et l'évolution du guide d'onde suite au changement de température durant l'essai.
- le second blanc est cette fois-ci réalisé avec un échantillon (une lame). L'atmosphère utilisée est un gaz inerte (Argon) pour éviter au mieux l'oxydation du matériau (légère oxydation compte tenu de la part en oxygène qui est naturellement dissous dans la phase α -Zr du métal en surface). Ce blanc permettra d'identifier les signaux éventuels liés à la déformation de l'échantillon à haute température sans formation du film d'oxyde.

Le four en chauffe émet des signaux en continu. La Figure A.1 illustre les données brutes enregistrées de l'amplitude des signaux fonction du temps. L'idée est donc d'identifier les caractéristiques des signaux associés à ce bruit du four pour pouvoir les supprimer de façon à travailler avec des fichiers plus légers et se focaliser sur les signaux qui, quant à eux pourraient être assimilables à des phénomènes d'endommagement.

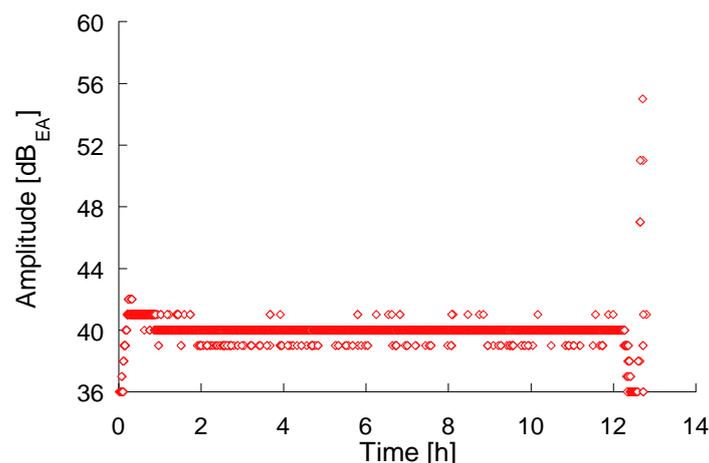


Figure A.1 : Données brutes enregistrées de l'amplitude des signaux en fonction du temps

En explorant les caractéristiques des signaux, il apparaît qu'une quasi-intégralité des signaux acoustiques enregistrés possèdent une durée de montée nulle. Pour les deux essais, le Tableau A.1 et

Tableau A.2 résume la part des signaux ayant cette caractéristique comparé au nombre total de signaux enregistrés sur les 24h du cycle thermique en distinguant les phases de montée en température, isotherme et refroidissement.

Tableau A.1 : Part des signaux acoustiques enregistrés ayant pour caractéristique Risetime=0 pour le premier blanc (air/canne)

Blanc air/canne	Nombre total de signaux enregistrés	Nombre de signaux avec Risetime=0	Pourcentage Risetime=0
Montée température	84.243	84.191	> 99,9 %
Isotherme	4.318.880	4.318.355	
Refroidissement	130.940	130.799	
Total cycle	4534063	4533345	

Tableau A.2 : Part des signaux acoustiques enregistrés ayant pour caractéristique Risetime=0 pour le second blanc (argon/lame)

Blanc argon/lame	Nombre total de signaux enregistrés	Nombre de signaux avec Risetime=0	Pourcentage Risetime=0
Montée température	71.607	71.595	> 99,9 %
Isotherme	4.316.602	4.316.589	
Refroidissement	99.096	99.045	
Total cycle	4.487.305	4.487.229	

Le pourcentage très élevé de signaux (>99,9%) avec Risetime=0 montre que l'on peut attribuer cette caractéristique au bruit de fond du four. Une fois cette signature déterminée, ces signaux peuvent être supprimés au cours du post-traitement pour mieux visualiser les signaux enregistrés assimilables à l'endommagement du système.

Annexe B :

Détermination de l'évolution d'épaisseur de la couche d'oxyde

Pour les projets de modélisation à venir dans les prochains chapitres, il est nécessaire de simuler la croissance de la couche d'oxyde au cours du temps. Pour cela, des essais d'oxydation sont exploités afin de déterminer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les manipulations seront réalisées pour différentes températures, 400°C, 450°C et 500°C, correspondantes à des températures d'essai en DTMO. Des échantillons de surface 8x8 mm² et d'épaisseur 1 mm sont placés dans un four à moufle contrôlable Nabertherm® sous balayage d'air synthétique pendant 24 heures. Les échantillons sont sortis du four à différents temps d'oxydation. Par la suite, ces échantillons sont enrobés puis polis de façon à pouvoir observer en Microscopie Electronique à Balayage les couches d'oxyde formé (Figure B.1). Les épaisseurs sont alors mesurées à l'aide du logiciel ImageJ®.

$$h_{ox} = 2 \cdot \gamma \cdot \sqrt{D_{ox} \cdot t}, \quad (B.1)$$

où h_{ox} est l'épaisseur d'oxyde, D_{ox} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone, t est le temps et γ un paramètre matériau à identifier.

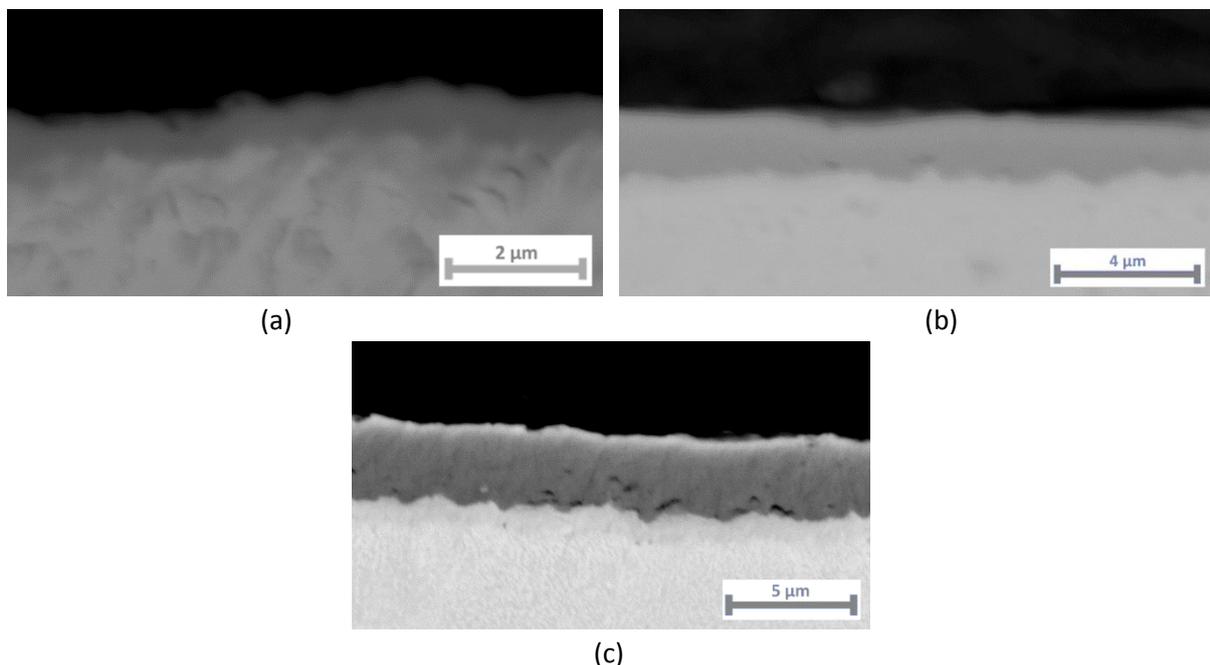


Figure B.1 : Observations MEB des couches d'oxydes formées après 24h d'oxydation à (a) 400°C, (b) 450°C et (c) 500°C

Détermination du coefficient de diffusion D_{ox} de l'oxygène dans la zircone

Contrairement à la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium, peu d'expérimentations ont été réalisées sur le coefficient de diffusion dans la zircone. El Tahhan (El

Tahhan, 2003) liste dans un tableau les différentes expressions existantes pour les valeurs de coefficient de diffusion et d'énergie d'activation dans la zirconie.

Tableau B.1 : Formules des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zirconie selon plusieurs sources

Source	Gamme de température (°C)	$D_{0,ox}$ (cm ² /s)	$Q_{0,ox}$ (kJ.mol ⁻¹)	Expression du coefficient de diffusion dans la zirconie D_{ox} (cm ² /s)
(Debuigne and Lehr, 1963)	400 – 800	$1,05.10^{-3}$	122,6	$1,05.10^{-3} \exp(-122600 / RT)$
Salesse (1965)	450 – 850	$7,11.10^{-2}$	140,6	$7,11.10^{-2} \exp(-140600 / RT)$
(Parise, 1996)	147 – 500	$6,79.10^{-4}$	131,4	$6,79.10^{-4} \exp(-131400 / RT)$
(Madeyski and Smeltzer, 1968)	800 – 1000	$9,73.10^{-3}$	234,3	$9,73.10^{-3} \exp(-234300 / RT)$

A l'instar des travaux de Ritchie and Atrens (Ritchie and Atrens, 1977) sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium, qui généralise l'ensemble des résultats obtenus pour formuler une expression sur une large gamme de température, il s'avère intéressant de regrouper l'ensemble des données et de les comparer (Figure B.2). La qualité de cette étude est bien moindre étant donnée la différence du nombre de valeurs utilisées par Ritchie et les quatre expressions utilisées ici. D'après le graphique obtenu, il apparaît clairement que les valeurs obtenues en utilisant les expressions de Salesse, Debuigne et Parise sont plutôt concordantes entre elles alors que celles de Madeyski and Smeltzer (Madeyski and Smeltzer, 1968) ont un ordre de grandeur assez différent. Il est possible que les mesures n'aient pas été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Pour la suite, on ignore donc cette expression. Cela n'altère pas nos données puisque la gamme de température balayée par Madeyski and Smeltzer (Madeyski and Smeltzer, 1968) de 800 à 1000°C, ne correspondent pas à la température programmée de nos essais de déflexion (de 400 à 600°C). En synthétisant l'ensemble des données, on peut tracer une courbe de tendance et ainsi déterminer une équation globale pour une gamme de température plus large.

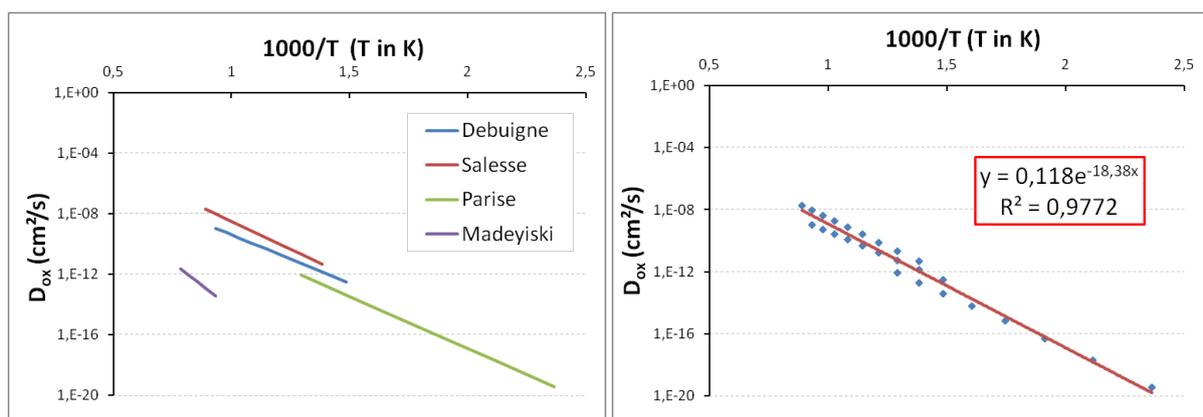


Figure B.2 : (a) Regroupement des données sur les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zirconie pour comparaison selon les sources et (b) détermination de la formule du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zirconie sur l'ensemble de la gamme de température à partir des données de différentes sources

L'équation donnée par la courbe de tendance est :

$$D_{ox} = 1,18.10^{-1} \times \exp(-18,38x) \text{ avec } x = \frac{1000}{T}. \quad (\text{B.2})$$

Etant donné $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, nous pouvons déterminer la valeur de l'énergie d'activation : $Q_{0,ox} = 152,8 \text{ kJ}$. Finalement, l'expression du coefficient de diffusion D_{ox} en cm^2/s dans la zircone qui sera utilisée pour notre étude est donc :

$$D_{ox} = 1,18.10^{-1} \times \exp(-152800 / RT). \quad (\text{B.3})$$

Détermination de l'expression de la loi d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde effectuées sont la base de la détermination de la loi d'épaisseur, en particulier le paramètre γ qu'il faut identifier. Pour chaque température d'essai, en exprimant l'épaisseur d'oxyde fonction de $2 \cdot \sqrt{D_{ox} \cdot t}$, γ est calculé par une régression linéaire illustrée en Figure B. 3. Le Tableau B.2 résume les valeurs du paramètre γ identifié. A partir ces déductions, la Figure B.4 montre la superposition des points expérimentaux et de la courbe de fit pour les différentes températures d'étude.

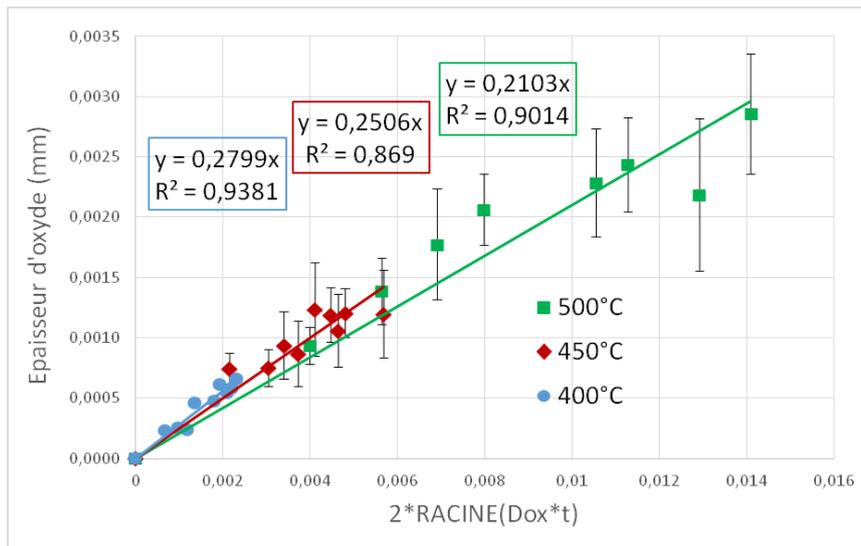


Figure B. 3 : Détermination du paramètre $\gamma(T)$ fonction de la température pour l'évolution de l'épaisseur dans le temps

Tableau B.2 : Valeurs du paramètre γ suivant la température d'oxydation (400°C, 450°C et 500°C)

T (°C)	T (K)	$\gamma(T)$
500	873	0,2103
450	773	0,2506
400	673	0,2799

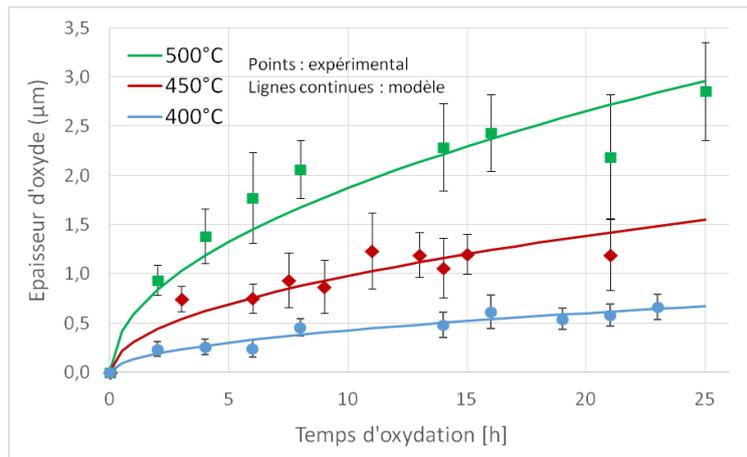


Figure B.4 : Mesures d'épaisseur de film d'oxyde formés après oxydation aux températures de 400°C, 450°C et 500°C

Annexe C :

Simulation par Eléments Finis d'un bilame en thermo-élasticité

Pour vérifier l'hypothèse supposée de contraintes planes, une analyse par Elements Finis est effectuée. L'objectif est de modéliser un système simple bilame en thermoélasticité et de déterminer les contraintes générées dans le système.

La géométrie utilisée est similaire à la lame de l'essai de déflexion, soit les longueurs caractéristiques résumées dans le Tableau C.1. Nous considérons pour la modélisation une couche d'oxyde d'une épaisseur qui est formée après 24 heures d'oxydation à 500°C.

Tableau C.1 : Dimensions et propriétés (ici à température ambiante) utiles à la modélisation du système bilame/oxyde

	Métal	Oxyde
Longueur (mm)	50	
Largeur (mm)	5	
Epaisseur (μm)	250	3
Module d'Young (MPa)	86500	168000
Coefficient de Poisson	0,32	0,31
Coefficient de dilatation thermique ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$5,8 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$

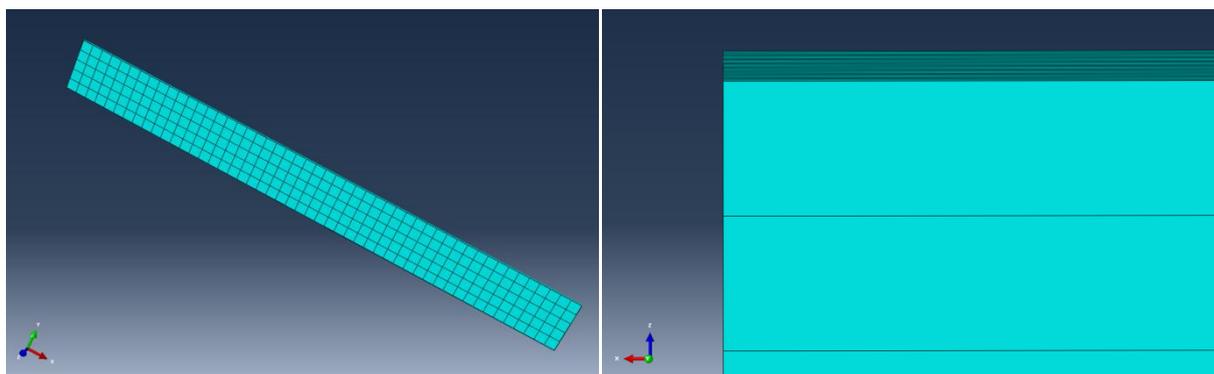


Figure C.1 : Maillage du métal et de l'oxyde dans le bilame

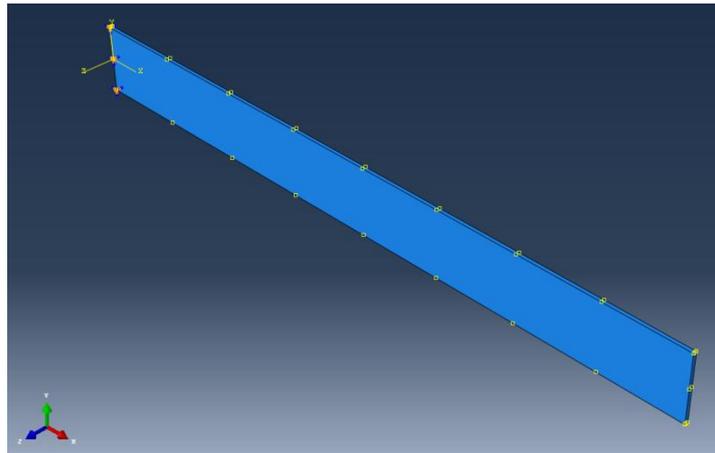


Figure C.2 : Imposition des conditions aux limites : encastrement et champ de température

Le type d'élément utilisé est le C3D8R, élément parallélépipédique linéaire avec intégration réduite. Les conditions aux limites appliquées au système sont un encastrement à une des deux extrémités du bilame. Une liaison est créée entre la couche d'oxyde et le substrat métallique. Un champ de température est appliqué à l'ensemble du système générant alors une dilatation thermique des deux constituants du bilame.

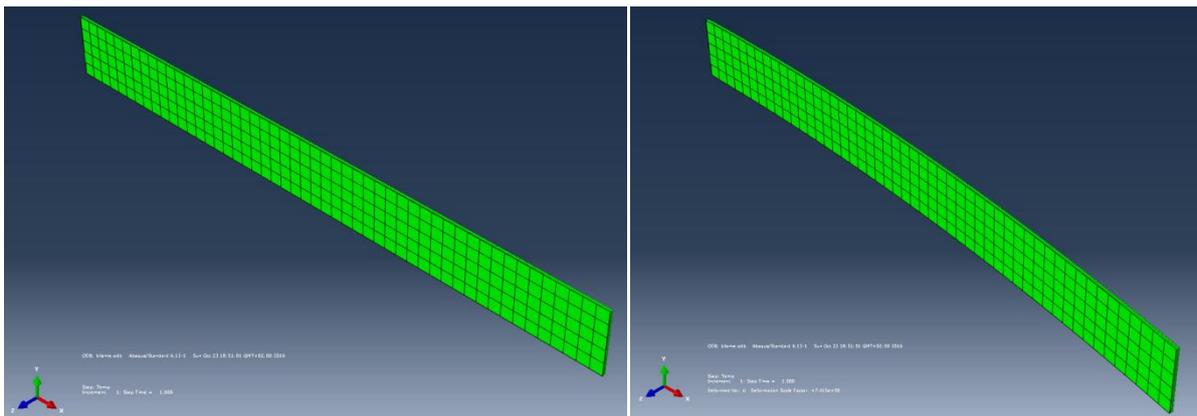


Figure C.3 : Déformée de la lame avant et après chargement thermique

La Figure C.3 représente d'une part la géométrie de la lame initiale et la déformée du bilame après le chargement en température de 500°C. La lame fléchit ici du côté du substrat métallique (la couche d'oxyde se trouve ici sur la face arrière).

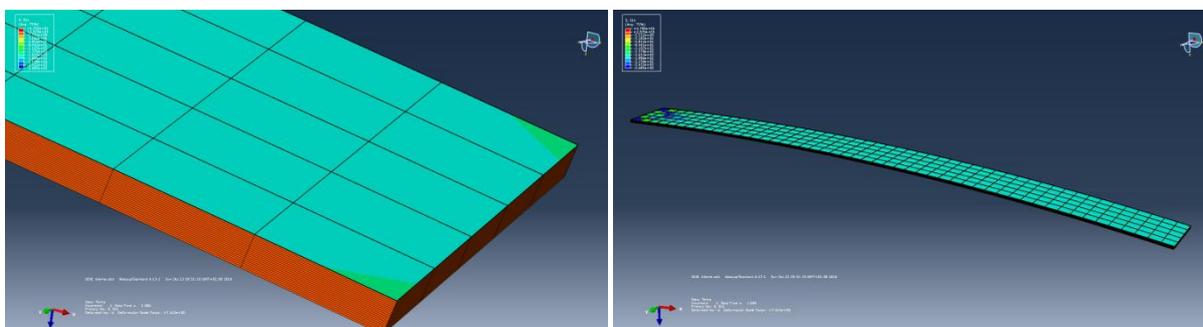


Figure C.4 : Représentation en iso-contours de la répartition des contraintes normales σ_{xx} dans le bilame après chargement thermique

Nous nous intéressons maintenant aux contraintes générées dans le système métal/oxyde. D'après l'hypothèse de Barré de Saint Venant, nous nous intéressons aux contraintes suffisamment éloignées des points d'application des conditions aux limites. Ici, nous analysons les contraintes situées au niveau de l'extrémité libre de la lame, l'élément localisé au milieu de sa largeur.

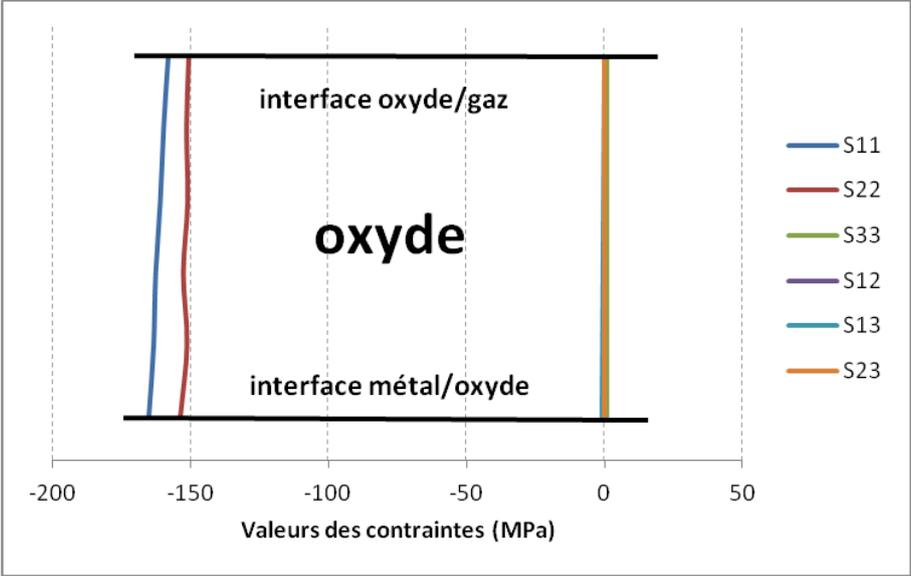


Figure C.5 : Répartition des contraintes dans l'épaisseur de l'oxyde

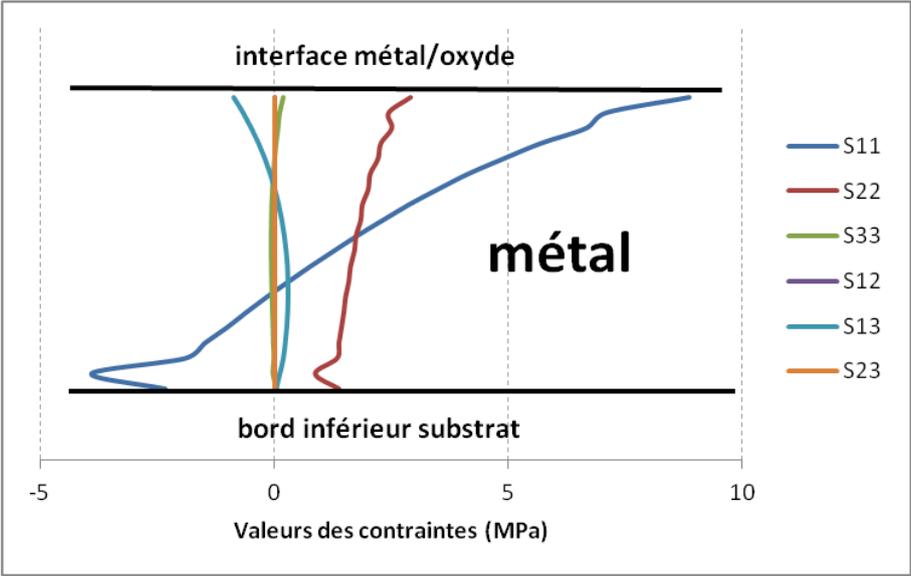


Figure C.6 : Répartition des contraintes dans l'épaisseur du substrat métallique

D'après les ordres de grandeur de contraintes obtenues dans l'oxyde et le substrat métallique en Figure C.5 et Figure C.6, les contraintes S11 et S22 prédominent par rapport aux autres composantes du tenseur de contraintes. Il apparaît ainsi justifié dans notre cas de flexion de bilame de considérer un état de contraintes planes, représenté par le tenseur de contraintes suivant :

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_{xx,i} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy,i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Etude complémentaire

On applique une charge répartie en compression sur le film d'oxyde de sorte à atteindre une contrainte normale en compression d'environ 2 GPa, ordre de grandeur minimum d'après les mesures de spectroscopie Raman. De même, une charge répartie en traction est appliquée sur la section du substrat métallique correspondant à une contrainte normale interne de quelques MPa (valeurs positives en traction).

Après calcul, on observe le sens de déflexion de la lame en Figure C.7. La lame fléchit bien du côté de l'oxyde, c'est-à-dire que l'on retrouve bien l'oxyde en courbure interne du bilame et le substrat métallique à l'extérieur.

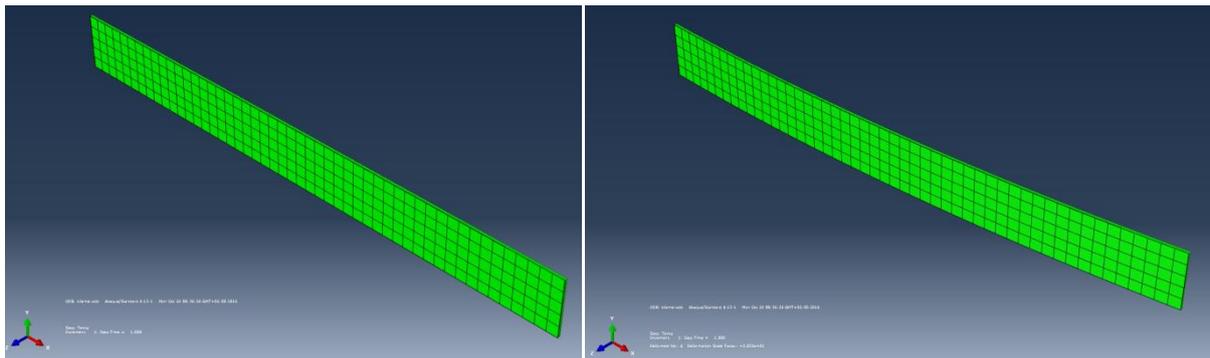


Figure C.7 : Flexion de la lame du côté de l'oxyde dans le cas d'un chargement en compression de grande intensité dans le film d'oxyde

Annexe D :

Développement du calcul de la loi de comportement

L'annexe reprend le développement du calcul de la loi de comportement et de la résolution du système pour la détermination des contraintes dans le système métal/oxyde.

Bilan des déformations dans l'oxyde :

Dans l'oxyde, la somme des déformations est égale à :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{tot} = \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ox}^{cr} . \quad (D.1)$$

En remplaçant les expressions des déformations, on obtient :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \sigma_{xx,ox}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(i) + \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{cr} , \quad (D.2)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \sigma_{xx,ox}(t) + \Delta t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(i) + \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{cr} , \quad (D.3)$$

permettant d'exprimer la contrainte normale dans l'oxyde tel que :

$$\sigma_{xx,ox}(t) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,ox}(i) - \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,ox}^{cr}}{Z_{ox}} , \quad (D.4)$$

$$\text{avec } Z_{ox} = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} + \Delta t \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\lambda} . \quad (D.5)$$

Bilan des déformations dans le métal :

De même, la somme des déformations dans le métal est tel que :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_m^{tot} = \boldsymbol{\varepsilon}_m^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_m^{vp} + \boldsymbol{\varepsilon}_m^{ch} . \quad (D.6)$$

D'après les expressions des différentes déformations :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,m}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_m}{E_m} \sigma_{xx,m}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(i) + \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,m}^{ch} , \quad (D.7)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{xx,m}^{tot}(t) = \frac{1-\nu_m}{E_m} \sigma_{xx,m}(t) + \Delta t \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(t) + \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(i) + \boldsymbol{\varepsilon}_{xx,m}^{ch} . \quad (D.8)$$

La contrainte normale s'exprime alors :

$$\sigma_{xx,m}(t) = \frac{\varepsilon_{xx,m}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{xx,m}(i) - \varepsilon_{xx,m}^{ch}}{Z_m}, \quad (D.9)$$

$$\text{avec } Z_m = \frac{1-\nu_m}{E_m} + \Delta t \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\lambda_m}. \quad (D.10)$$

Equation d'équilibre des forces et des moments :

A partir de l'expression des contraintes dans l'oxyde et le métal déterminées ci-dessus, il est possible d'écrire l'équation d'équilibre des forces et des moments suivant l'axe x :

$$\begin{cases} \int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot dz = 0 \\ \int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot z \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot z \cdot dz = 0 \end{cases}. \quad (D.11)$$

Pour l'équation d'équilibre des forces :

$$\int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot dz = 0, \quad (D.12)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^{h_{ox}} (Z_{ox})^{-1} \times \left(\varepsilon_{ox,xx}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \right) \cdot dz - \int (Z_{ox})^{-1} \times (\varepsilon_{ox,xx}^{cr}) \cdot dz \\ & + \int_{-h_m}^0 (Z_m)^{-1} \times \left(\varepsilon_{m,xx}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \right) \cdot dz - \int (Z_m)^{-1} \times (\varepsilon_{m,xx}^{ch}) \cdot dz = 0 \end{aligned}, \quad (D.13)$$

$$\begin{aligned} & (Z_{ox})^{-1} \times \int_0^{h_{ox}} (\varepsilon_0(t) - \kappa(t)z) \cdot dz - (Z_{ox})^{-1} \times \int_0^{h_{ox}} \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \right) \\ & - (Z_{ox})^{-1} \times \int (\varepsilon_{ox,xx}^{cr}) \cdot dz + (Z_m)^{-1} \times \int_{-h_m}^0 (\varepsilon_0(t) - \kappa(t)z) \cdot dz \end{aligned}, \quad (D.14)$$

$$\begin{aligned} & - (Z_m)^{-1} \times \int_{-h_m}^0 \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) - \varepsilon_{m,xx}^{ch} \right) \cdot dz - (Z_m)^{-1} \times \int (\varepsilon_{m,xx}^{ch}) \cdot dz = 0 \\ & (Z_{ox})^{-1} \times \left[\varepsilon_0(t)z - \kappa(t) \frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{ox}} + (Z_m)^{-1} \times \left[\varepsilon_0(t)z - \kappa(t) \frac{z^2}{2} \right]_{-h_m}^0 \\ & = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \right) \times [z]_0^{h_{ox}} - (Z_{ox})^{-1} \times \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot dz, \quad (D.15) \\ & + (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \right) \times [z]_{-h_m}^0 - (Z_m)^{-1} \times \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot dz \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (Z_{ox})^{-1} \times \left(\varepsilon_0(t) h_{ox} - \kappa(t) \frac{h_{ox}^2}{2} \right) + (Z_m)^{-1} \times \left(\varepsilon_0(t) h_m + \kappa(t) \frac{h_m^2}{2} \right) \\
& = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \times h_{ox} - \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot dz \right) \quad , \quad (D.16) \\
& \quad + (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \times h_m - \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot dz \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_0(t) \times \left((Z_{ox})^{-1} \times h_{ox} + (Z_m)^{-1} \times h_m \right) + \kappa(t) \times \left((Z_{ox})^{-1} \times -\frac{h_{ox}^2}{2} + (Z_m)^{-1} \times \frac{h_m^2}{2} \right) \\
& = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \times h_{ox} - \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot dz \right) \quad . \quad (D.17) \\
& \quad + (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \times h_m - \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot dz \right)
\end{aligned}$$

Pour le calcul de l'intégrale des déformations de croissance, la couche d'oxyde est discrétisée spatialement dans son épaisseur. En effet, la valeur de déformation de croissance varie dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il en est de même pour les déformations chimiques. Leurs valeurs varient selon la position dans l'épaisseur du métal. Le calcul de l'intégrale considère ce gradient de déformations chimiques.

De même, pour l'expression des moments :

$$\int_0^{h_{ox}} \sigma_{xx,ox} \cdot z \cdot dz + \int_{-h_m}^0 \sigma_{xx,m} \cdot z \cdot dz = 0, \quad (D.18)$$

$$\begin{aligned}
& \int_0^{h_{ox}} (Z_{ox})^{-1} \times \left(\varepsilon_{ox,xx}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \right) \cdot z \cdot dz \\
& - (Z_{ox})^{-1} \times \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot z \cdot dz + \int_{-h_m}^0 (Z_m)^{-1} \times \left(\varepsilon_{m,xx}^{tot}(t) - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \right) \cdot z \cdot dz, \quad (D.19) \\
& - (Z_m)^{-1} \times \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot z \cdot dz = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (Z_{ox})^{-1} \times \int_0^{h_{ox}} (\varepsilon_0(t) - \kappa(t)z) \cdot z \cdot dz \times \int_0^{h_{ox}} \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \right) \cdot z \cdot dz \\
& + (Z_{ox})^{-1} \times \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot z \cdot dz + (Z_m)^{-1} \times \int_{-h_m}^0 (\varepsilon_0(t) - \kappa(t)z) \cdot z \cdot dz \quad , \quad (D.20) \\
& - (Z_m)^{-1} \times \int_{-h_m}^0 \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \right) \cdot z \cdot dz + (Z_m)^{-1} \times \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot z \cdot dz = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (Z_{ox})^{-1} \times \left[\varepsilon_0(t) \frac{z^2}{2} - \kappa(t) \frac{z^3}{3} \right]_0^{h_{ox}} + (Z_m)^{-1} \times \left[\varepsilon_0(t) \frac{z^2}{2} - \kappa(t) \frac{z^3}{3} \right]_{-h_m}^0 \\
& = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \right) \times \left[\frac{z^2}{2} \right]_0^{h_{ox}} - (Z_{ox})^{-1} \times \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot z \cdot dz \quad , \quad (D.21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \right) \times \left[\frac{z^2}{2} \right]_{-h_m}^0 - (Z_m)^{-1} \times \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot z \cdot dz \\
& (Z_{ox})^{-1} \times \left(\varepsilon_0(t) \frac{h_{ox}^2}{2} - \kappa(t) \frac{h_{ox}^3}{3} \right) + (Z_m)^{-1} \times \left(-\varepsilon_0(t) \frac{h_m^2}{2} - \kappa(t) \frac{h_m^3}{3} \right) \\
& = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \times \frac{h_{ox}^2}{2} - \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot z \cdot dz \right) \quad . \quad (D.22) \\
& + (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \times \left(-\frac{h_m^2}{2} \right) - \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot z \cdot dz \right)
\end{aligned}$$

A partir des équations précédentes, les coefficients de la matrice A, B, C, D peuvent être identifiés ainsi que les résultantes F_R et M_R , tel que

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_0 \\ \kappa \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F_R \\ M_R \end{Bmatrix} \text{ soit } \begin{cases} A \varepsilon_0 + B \kappa = F_R \\ C \varepsilon_0 + D \kappa = M_R \end{cases} \quad (D.23)$$

avec

$$A = (Z_{ox})^{-1} \times h_{ox} + (Z_m)^{-1} \times h_m, \quad (D.24)$$

$$B = (Z_{ox})^{-1} \times -\frac{h_{ox}^2}{2} + (Z_m)^{-1} \times \frac{h_m^2}{2}, \quad (D.25)$$

$$C = (Z_{ox})^{-1} \times \frac{h_{ox}^2}{2} - (Z_m)^{-1} \times \frac{h_m^2}{2}, \quad (D.26)$$

$$D = -(Z_{ox})^{-1} \times \frac{h_{ox}^3}{3} - (Z_m)^{-1} \times \frac{h_m^3}{3}, \quad (D.27)$$

et

$$\begin{aligned}
F_R & = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \times h_{ox} - \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot dz \right) \\
& + (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \times h_m - \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot dz \right) \quad , \quad (D.28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_R & = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) \times \frac{h_{ox}^2}{2} - \int \varepsilon_{ox,xx}^{cr} \cdot z \cdot dz \right) \\
& - (Z_m)^{-1} \times \left(\Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) \times \frac{h_m^2}{2} - \int \varepsilon_{m,xx}^{ch} \cdot z \cdot dz \right) \quad . \quad (D.29)
\end{aligned}$$

La résolution du système matricielle suivant s'effectue par itération au cours du temps, on obtient le couple $\{\varepsilon_0, \kappa\}$ à chaque pas de temps Δt jusqu'à t_{finale} .

On peut calculer les contraintes dans l'oxyde et dans le métal à chaque nouvelle itération. Celles-ci sont déterminées pour l'ensemble des positions dans l'épaisseur du bilame, en considérant dans l'oxyde, selon la position, la valeur de la déformation de croissance, ou dans le métal, selon la position, la valeur de la déformation chimique.

$$\sigma_{ox,xx}(z,t) = (Z_{ox})^{-1} \times \left(\varepsilon_0(t) - \kappa(t) \times z - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{ox,xx}(i) - \varepsilon_{ox,xx}^{cr}(z,t) \right), \quad (D.30)$$

$$\sigma_{m,xx}(z,t) = (Z_m)^{-1} \times \left(\varepsilon_0(t) - \kappa(t) \times z - \Delta t \sum_{i=0}^{t-1} \frac{1}{\lambda} \times \sigma_{m,xx}(i) - \varepsilon_{m,xx}^{ch}(z,t) \right). \quad (D.31)$$

Les contraintes normales moyennes dans le métal et dans l'oxyde sont calculées. Elles sont réinjectées dans l'expression des déformations viscoplastiques des couches respectives au pas de temps suivant.

Annexe E :

Reproductibilité des essais d'oxydation avec suivi Emission Acoustique

Pour garantir la reproductibilité du suivi par Emission Acoustique des essais d'oxydation symétrique, ceux ci sont répétés à plusieurs reprises. Dans un souci d'avoir des temps d'acquisition courts, les essais sont réalisés pour une oxydation catastrophique à 650°C pendant 24 heures.

Les graphiques présentés en Figure E.1 représentent l'enregistrement en amplitude des signaux acoustiques émis pour les quatre essais. On distingue la phase isotherme de l'essai et les signaux émis au cours de la phase de refroidissement. Les résultats obtenus présentent un caractère similaire. Le début d'oxydation se caractérise par une très faible activité acoustique. Un nombre conséquent de signaux commence à être détecté à partir d'au moins 5 heures d'oxydation. L'amplitude de ces signaux augmente progressivement par la suite pour atteindre des amplitudes d'environ 65 dB. Le nombre de signaux enregistrés semble en augmentation au cours de l'oxydation. La phase de refroidissement est marquée par une forte densité de signaux sur le graphe de points avec des amplitudes de certains signaux avoisinant les 70 dB.

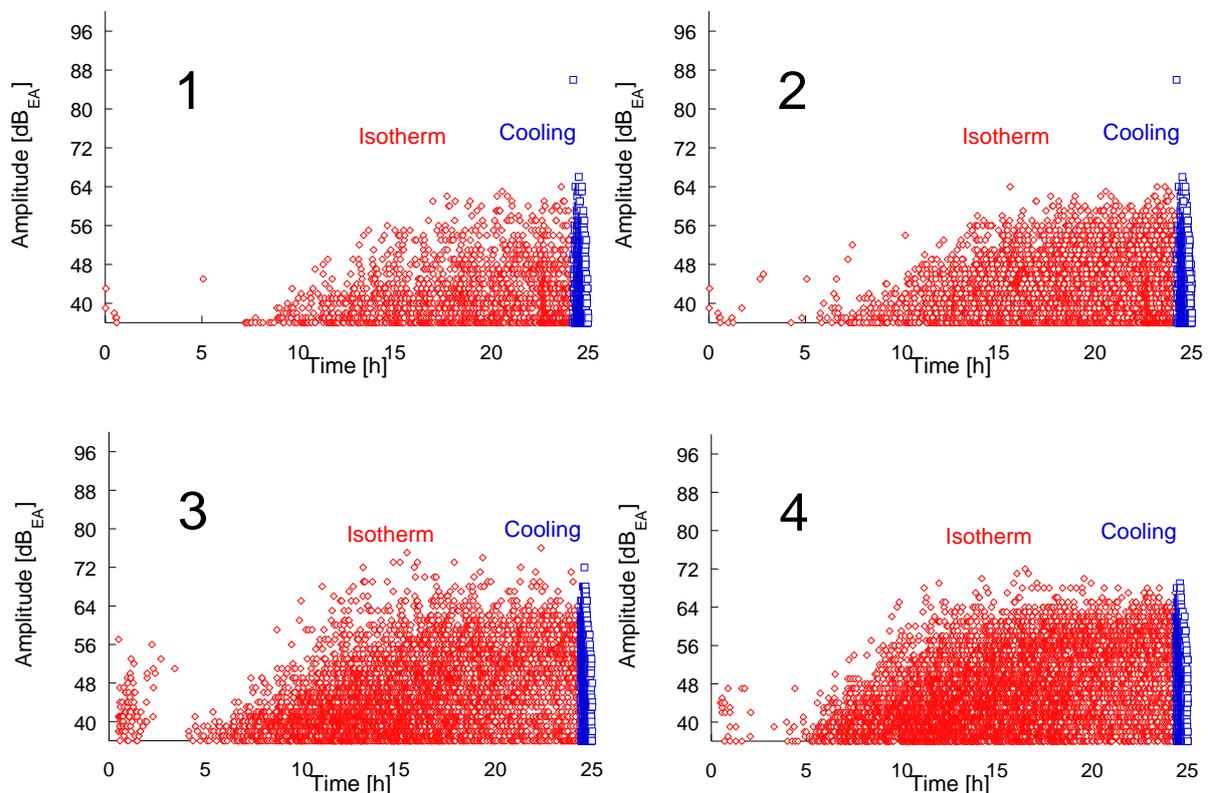


Figure E.1 : Amplitude des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique

En s'intéressant de plus près à l'évolution du nombre de hits cumulés et de l'énergie absolue cumulée au cours du temps (Figure E.2), les tendances obtenues sont similaires. Très peu de signaux sont enregistrés au cours de premières heures de l'oxydation, jusque 6h, les signaux étant même très faiblement énergétiques jusque 10h d'oxydation. Le nombre et l'énergie des signaux augmente ensuite tout d'abord progressivement, puis de manière plus rapide dans la deuxième moitié temporel de l'isotherme. Le refroidissement est remarquable par une explosion du nombre de hits cumulés et une énergie absolue cumulée en une si courte période de temps. Comme il a été expliqué dans le Chapitre 4, au cours de cette phase, les déformations thermiques génératrices de contraintes sont responsables de l'endommagement de la couche d'oxyde avec des phénomènes de fissuration et d'écaillage très nombreux et énergétiques. Au cours de la phase isotherme, uniquement de la fissuration est présente. La comparaison en terme de nombre de signaux et énergies enregistrés entre les différents essais réalisés n'est ici pas possible. La surface totale oxydée diffère déjà légèrement suivant le positionnement de la lame au serrage contre la canne alumine. L'endommagement reste dans un certain sens aléatoire au niveau de son apparition et on peut de plus admettre une variabilité du matériau suivant les échantillons. Cela peut expliquer les différences visualisées sur les cumuls énergétiques et quantitatifs de signaux acoustiques obtenus.

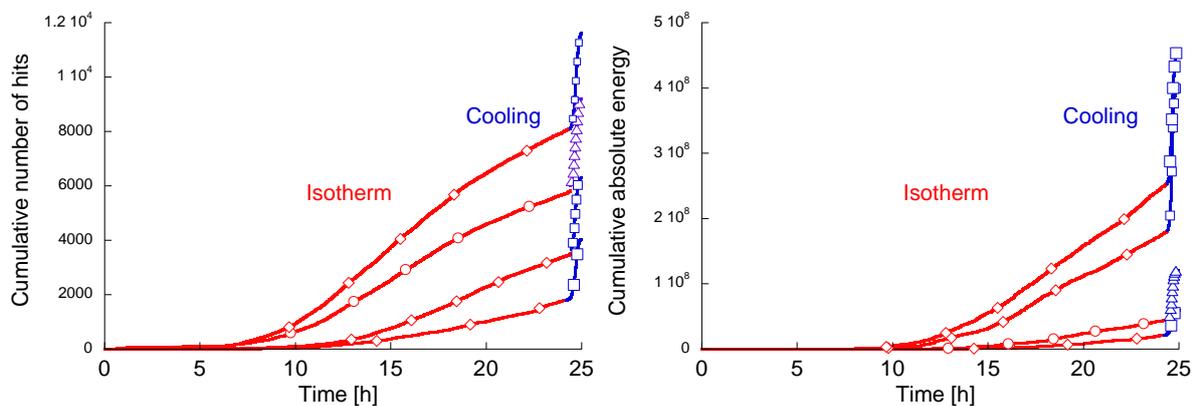


Figure E.2 : Nombre de hits cumulés des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique, signaux très énergétiques au cours de la phase de refroidissement

En s'intéressant maintenant plus particulièrement à la phase isotherme, l'objectif est de déterminer le temps de début et fin des différents régimes de la cinétique d'oxydation du zirconium à partir de l'endommagement initié dans le film d'oxyde. Ces périodes sont déterminées à partir des courbes de cumul du nombre de hits au cours de la phase isotherme. Le régime pré-transitoire présent au début de l'oxydation va correspondre avec l'émission d'une très faible quantité de signaux. La phase de transition cinétique est marquée par une augmentation progressive du nombre de hits. Le régime post-transitoire fait suite à cette transition avec un nombre de hits qui va évoluer très rapidement. Une lecture graphique permet de déterminer les temps de changement de régime (Tableau E.1).

Tableau E.1 : Détermination des périodes temporelles des différents régimes de la cinétique d'oxydation

Numéro essai	Régime pré-transitoire	Transition cinétique	Régime post-transitoire
1	0 - 9,5 h	9,5 h - 13,3 h	13,3 h -
2	0 - 9,4 h	9,4 h - 14,3 h	14,3 h -
3	0 - 7,4 h	7,4 h - 10,8 h	10,8 h -
4	0 - 7,3 h	7,3 h - 10,7 h	10,7 h -

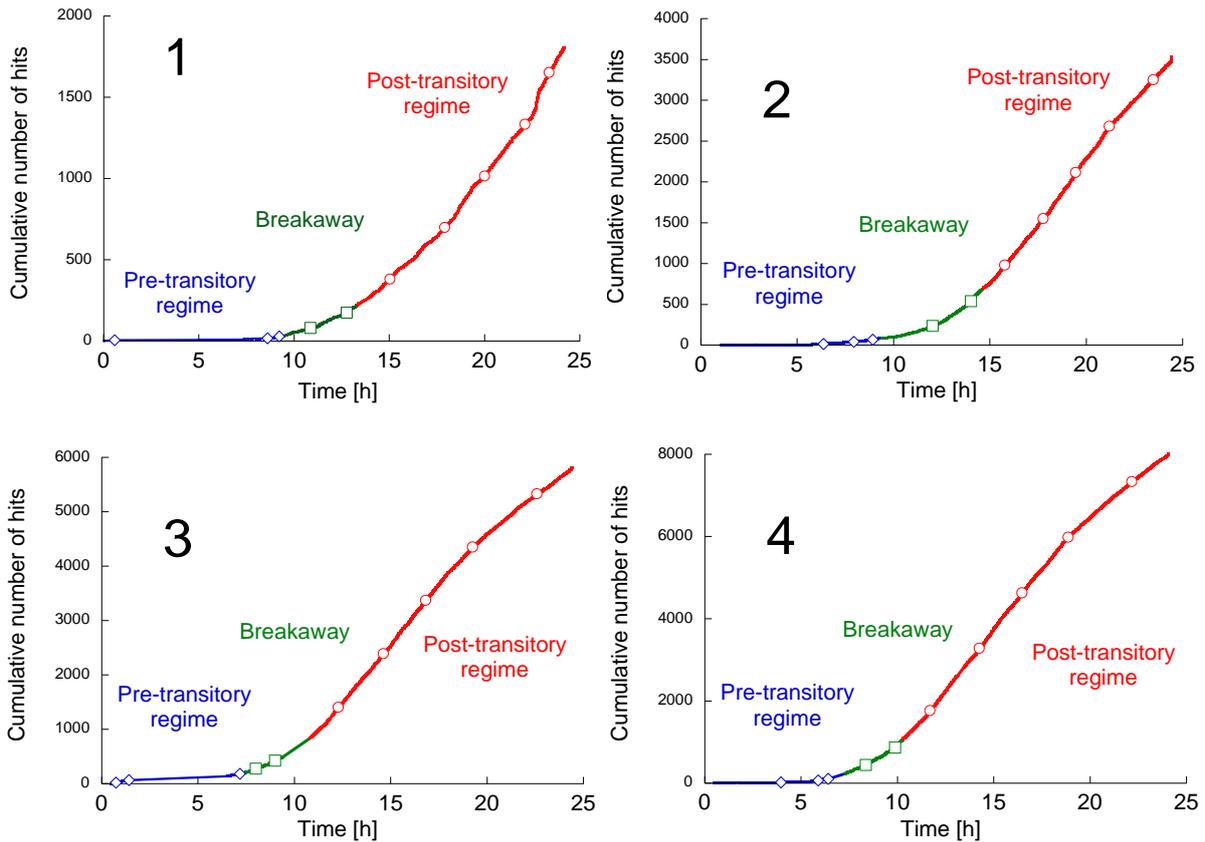


Figure E.3 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi du cumul du nombre de signaux acoustiques émis

D'après les résultats obtenus, le temps de transition cinétique déterminé pour les différents essais est similaire aux environs de 8 heures d'oxydation à 650°C. On peut facilement expliquer de légères dérives temporelles sur le temps d'apparition de la transition cinétique en considérant l'incertitude sur la température du four. En effet, celle-ci peut varier de quelques degrés de la température fixée au niveau de l'échantillon. Ces variations de température auraient aussi une part de responsabilité sur la quantité de signaux enregistrés entre les différents essais. Pour les températures plus élevées, la transition cinétique intervient plus en amont et les signaux d'endommagement seront plus nombreux.

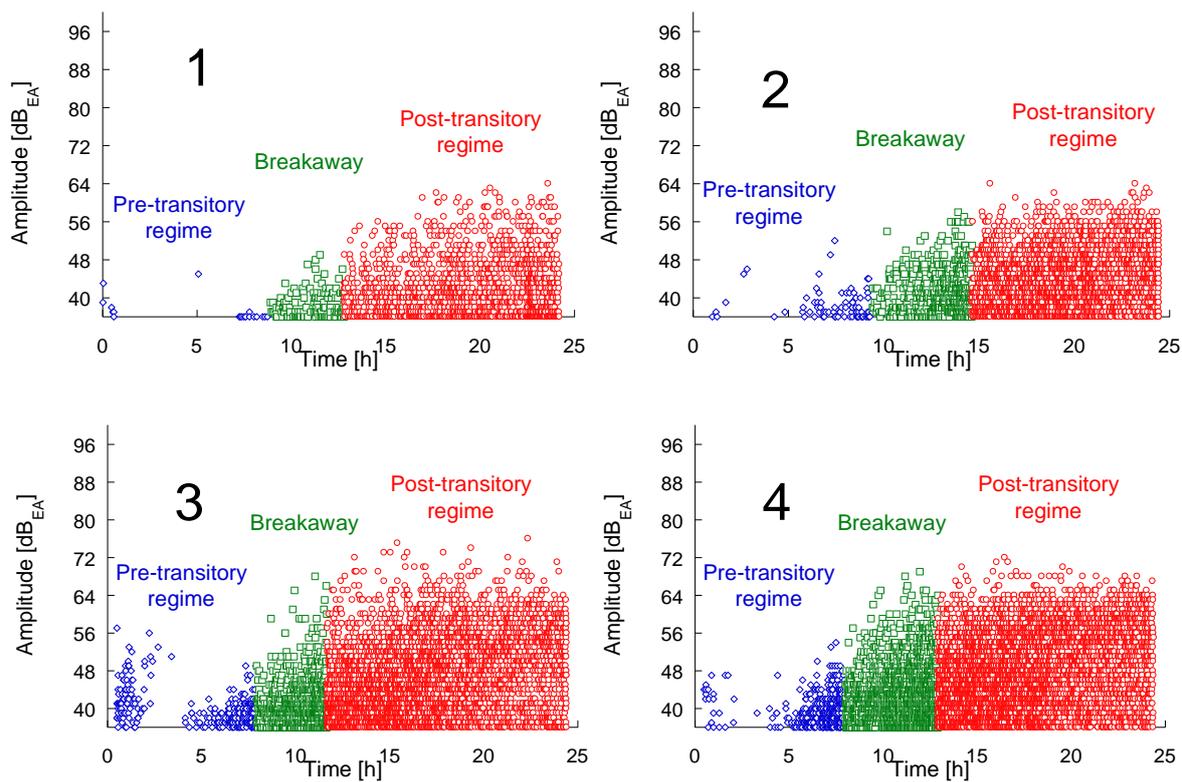


Figure E.4 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'amplitude des signaux acoustiques émis

Bilan

Les essais d'oxydation symétrique avec suivi par Emission Acoustique donnent des résultats reproductibles avec un temps de transition cinétique voisins des 8h obtenus pour les différents essais réalisés à 650°C. La variabilité des résultats vient notamment d'une température de four qui peut différer légèrement de la température cible, accélérant ou ralentissant les processus d'oxydation et d'endommagement au sein du film d'oxyde.

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 : Compositions des alliages Zircaloy en % massique (Tricot, 1990)

Tableau 1.2 : Propriétés du zirconium d'après Béranger *et al.* (Béranger et al., 1990)

Tableau 1.3: Expression analytiques des contraintes dans l'oxyde suivant différents auteurs

Tableau 1.4 : Suivi par Emission Acoustique réalisés en oxydation haute température

Chapitre 2

Tableau 2.1 : Composition chimique du Zirconium pur de l'étude (en ppm)

Tableau 2.2 : Composition en éléments (massique et atomique) par analyse EDX de la face revêtue platine.

Tableau 2.3 : Descriptif des essais de déflexion effectués

Tableau 2.4 : Paramètres utilisés pour le suivi par Emission Acoustique.

Tableau 2.5 : Composition en éléments (massique et atomique) par analyse EDX de la face revêtue platine de la lame I2 après essai de déflexion

Tableau 2.6 : Quantification en éléments (massique et atomique) par analyse EDX de la face revêtue platine de la lame E4

Chapitre 3

Tableau 3.1 : Identification des paramètres pour la modélisation de la croissance de la couche d'oxyde

Tableau 3.2 : Paramètres matériau pour la modélisation de l'essai de DTMO du Zirconium pur

Tableau 3.3 : Définition du pas de temps τ maximum pour la modélisation de l'essai de déflexion (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $N_{ch}=50$, $N_m=100$)

Tableau 3.4 : Définition du nombre d'éléments nécessaire à la modélisation pour la zone affectée par les déformations chimiques (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $nbt=1600$, $N_m=100$)

Tableau 3.5 : Définition du nombre d'éléments nécessaire à la modélisation pour le substrat métallique (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $nbt=1600$, $n_{ch}=50$)

Chapitre 4

Tableau 4.1 : Techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de l'endommagement dans la couche d'oxyde

Tableau 4.2 : descriptif des essais thermogravimétriques effectués

Chapitre 5

Tableau 5.1 : Résumé d'essais pour la détermination des contraintes dans la couche de zirconium formée en oxydation haute température (DRX et spectroscopie Raman)

Annexes

Tableau A.1 : Part des signaux acoustiques enregistrés ayant pour caractéristique $R_{\text{setime}}=0$ pour le premier blanc (air/canne)

Tableau A.2 : Part des signaux acoustiques enregistrés ayant pour caractéristique $R_{\text{setime}}=0$ pour le second blanc (argon/lame)

Tableau B.1 : Formules des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zirconium selon plusieurs sources

Tableau B.2 : Valeurs du paramètre γ suivant la température d'oxydation (400°C, 450°C et 500°C)

Tableau C.1 : Dimensions et propriétés utiles à la modélisation du système bilame/oxyde

Tableau E.1 : Détermination des périodes temporelles des différents régimes de la cinétique d'oxydation

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure 1.1 : Schéma détaillé d'un crayon combustible
- Figure 1.2 : Assemblage de crayons combustibles
- Figure 1.3 : Diagramme pression-température du zirconium (Levin *et al.*, 1974)
- Figure 1.4 : Mailles des 3 microstructures de la zircone
- Figure 1.5 : Diagramme pression-température de la zircone (Bouvier *et al.*, 2002)
- Figure 1.6 : Cinétique d'oxydation du zirconium
- Figure 1.7 : Etat de contraintes lié à l'ondulation de l'interface métal/oxyde (Parise *et al.*, 1998)
- Figure 1.8 : Principe de la spectroscopie Raman
- Figure 1.9 : Exemple de spectre Raman (Kurpaska, 2012)
- Figure 1.10 : Pourcentage de phase quadratique dans l'épaisseur d'oxyde (Kurpaska, 2012)
- Figure 1.11 : Mécanismes liés à l'apparition de la transition cinétique (Gosmain, 2001)
- Figure 1.12 : Microstructure du système métal/oxyde (Favergeon, 2001)
- Figure 1.13 : Décalage des pics de Raman par application de contraintes au système (Kurpaska *et al.*, 2013)
- Figure 1.14 : Principe de la Diffraction des Rayons X
- Figure 1.15 : Variation des distances interréticulaires
- Figure 1.16 : Décalage de raie de diffraction
- Figure 1.17 : Essais de fluage à 500°C sur Zirconium : évolution de la vitesse de déformation en fluage en fonction de la contrainte appliquée (El Tahhan *et al.*, 2004)
- Figure 1.18 : Schéma explicatif de la différenciation du cas isotrope/anisotrope de la déformation de croissance
- Figure 1.19 : Modèle de déformation de croissance de Clarke : croissance de l'oxyde au niveau des joints de grain
- Figure 1.20 : Mécanisme de diffusion anionique et cationique
- Figure 1.21 : Essai DTMO
- Figure 1.22 : Déflexion de lame mince (Kurpaska, 2012)
- Figure 1.23 : Système métal/oxyde en flexion et positionnement de l'axe neutre de l'oxyde (Maharjan *et al.*, 2012)
- Figure 1.24 : Evolution de la contrainte normale moyenne dans l'oxyde d'après calcul de Huntz *et al.* : système Ni/NiO à 900°C (Huntz *et al.*, 2002)
- Figure 1.25 : Evolution de la contrainte moyenne dans l'oxyde pour un système Ni/NiO : comparaison des modèles de Ruan *et al.*, Evans et Przybilla *et al.* (Ruan *et al.*, 2012)
- Figure 1.26 : Mode de propagation I d'une fissure : contrainte de traction normale appliquée au plan de fissure
- Figure 1.27 : Mécanismes de l'écaillage de la couche d'oxyde par flambement et fissuration (Favergeon and Brancherie, 2011)

- Figure 1.28 : Modélisation numérique par éléments finis du système par Li (Li *et al.*, 2010)
- Figure 1.29 : Exemple de salve d'émission acoustique (Favergeon and Brancherie, 2011)
- Figure 1.30 : Distinctions de deux populations de signaux EA identifiées après oxydation du titane à 900°C sous oxygène (Tran *et al.*, 2010)
- Figure 1.31 : Vitesse de prise de masse du Zircaloy-4 et amplitude des salves enregistrées au cours d'une oxydation sous [75% He + 21% O₂ + 4% N₂] (Omar *et al.*, 2015)

Chapitre 2

- Figure 2.1 : Dispositif pour l'essai de déflexion, four à lampes, caméra CCD
- Figure 2.2 : Principe de fixation de l'échantillon à la canne alumine
- Figure 2.3 : Dispositif pour le suivi EA : (a) capteur piézoélectrique EA Micro80 et (a+b) guide d'onde alumine
- Figure 2.4 : Microscope Electronique à Balayage de type MEB-FEG Zeiss Sigma™, laboratoire Roberval - UTC.
- Figure 2.5 : Principe de la pulvérisation cathodique
- Figure 2.6 : Métalliseur pour la pulvérisation cathodique de dépôt platine sur les lames de Zirconium
- Figure 2.7 : Observations en microscopie optique des surfaces de lame après revêtement (a) côté substrat métallique (b) côté revêtement platine
- Figure 2.8 : Observations MEB de la surface de la lame revêtue, zone ciblée pour l'analyse EDX
- Figure 2.9 : Cycle de température
- Figure 2.10 : Disposition de la lame, sens de déflexion observée
- Figure 2.11 : Déflexion d'une lame mince
- Figure 2.12: Résultats expérimentaux des essais de déflexion de lame mince (250 µm) sur du Zirconium à une température d'oxydation de 500°C pendant 24h.
- Figure 2.13: Résultats expérimentaux des essais de déflexion de lame mince (150 µm) sur du Zirconium Pur pendant 24h, influence de la température d'oxydation (400°C-450°C-500°C).
- Figure 2.14 : Profil de la lame de déflexion J1 (150 µm, 450°C) recomposé
- Figure 2.15 : Profil de la lame de déflexion E4 (150 µm, 500°C) et J1 (150 µm, 450°C)
- Figure 2.16 : Profil des lames après déflexion
- Figure 2.17: Résultats expérimentaux des essais de déflexion de lame mince de Zirconium Pur à une température d'oxydation de 500°C pendant 24h, influence de l'épaisseur de la lame (150 µm-250 µm-300 µm)
- Figure 2.18 : Simulations de cassés de mine (dit Hsu-Nielsen) le long du dispositif, canne alumine et échantillon
- Figure 2.19 : Distance des différents points de cassés de mine effectués
- Figure 2.20: Suivi par Emission Acoustique de l'essai de DTMO : activité acoustique enregistrée au cours la phase de montée en température et du refroidissement.
- Figure 2.21: Suivi par Emission Acoustique de l'essai de DTMO de la lame E4 : activité acoustique enregistrée en phase isotherme.
- Figure 2.22: Suivi par Emission Acoustique de l'essai de DTMO de la lame E4 : activité acoustique enregistrée en phase isotherme.

- Figure 2.23: lame de déflexion I6 après essai pendant 24h à 500°C, (a) face oxydée, (b) revêtement platine
- Figure 2.24 : Observation de la surface du revêtement platine de la lame de déflexion I2 (250 µm, 500°C) après oxydation, zones ciblées pour l'analyse EDX
- Figure 2.25 : Observation de la surface du revêtement platine de la lame de déflexion E4 (150 µm, 500°C) après oxydation, fissuration et écaillage du revêtement
- Figure 2.26 : Epaisseur d'environ 0,8 µm d'oxyde formé à 5 mm en partant de l'extrémité fixée
- Figure 2.27 : Epaisseur d'environ 2 µm d'oxyde formé à 22 mm en partant de l'extrémité fixée
- Figure 2.28 : Epaisseur d'environ 2,4 µm d'oxyde formé à 42 mm en partant de l'extrémité fixée
- Figure 2.29 : Mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde le long de la longueur de la lame de déflexion
- Figure 2.30 : Observation de l'épaisseur de la lame, mise en évidence de couches d'oxyde de chaque côté, face non-protégée et face initialement protégée par le revêtement platine
- Figure 2.31 : Observations des couches d'oxyde formé du côté de la surface protégée (à gauche) et non-protégée (à droite), cartographie EDX pour la mise en évidence des éléments Zr et O constitutifs de la zircone
- Figure 2.32 : Fissuration longitudinale de la couche d'oxyde au niveau de l'interface métal/oxyde et écaillage observé après essai de déflexion de la lame E4 (150 µm, 24h d'oxydation à 500°C)
- Figure 2.33 : Endommagement de la couche d'oxyde formée sur la surface sous-jacente au revêtement platine fissuré après essai de déflexion de la lame E4 (150 µm, 24h d'oxydation à 500°C)

Chapitre 3

- Figure 3.1: Géométrie et système de coordonnées
- Figure 3.2 : Essais de fluage sur Zirconium Pur sous air synthétique à 500°C d'après Moulin *et al.* (Moulin *et al.*, 2007)
- Figure 3.3: Le modèle de déformations de croissance par (a) Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923) et par (b) Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998).
- Figure 3.4 : Modèle de déformation de croissance de Clarke (Clarke, 2003) : croissance de l'oxyde au niveau des joints de grain
- Figure 3.5: (a) Évolution du coefficient d'expansion chimique $\eta_{xx,m}$ (normalisé par la masse volumique du zirconium $\rho_0 = 6500 \text{ kg/m}^3$) avec la concentration en oxygène (b) Concentration en oxygène en fonction de la position dans l'épaisseur du métal à partir de l'interface oxyde/métal. Les résultats affichés concernent un échantillon de Zirconium pur oxydé à 600°C, d'après Favergeon (Favergeon, 2001).
- Figure 3.6: Génération du gradient de contraintes dans le film d'oxyde due aux déformations viscoplastiques irréversibles dans le métal.
- Figure 3.7 : Schéma de l'algorithme de calcul pour la prédiction des contraintes dans le système métal/oxyde au cours de l'essai de déflexion
- Figure 3.8: Cartographie spatiale de la distribution des phases de Zircone à l'échelle microscopique en utilisant la micro-dispersion Raman, Kurpaska (Kurpaska *et al.*, 2015).

- Figure 3.9 : Observation en Microscopie Electronique à Transmission (MET) d'une section transversale préparée à partir d'un échantillon de Zircaloy 4 oxydé à 600°C, présence de la phase ω -Zr d'après Favergeon *et al.* [12].
- Figure 3.10: Schéma descriptif de l'essai de déflexion pour le système Zr/ZrO₂, conditions de l'essai, éléments pour la modélisation (Fettre *et al.*, 2015)
- Figure 3.11 : Evolution de la valeur de la déflexion calculée en fonction du pas de temps utilisé pour la modélisation
- Figure 3.12 : (a) Courbes de déflexion (b) et de la contrainte moyenne normale dans l'oxyde en fonction du temps d'oxydation par utilisation du modèle de déformation de croissance de Parise *et al.* (Parise *et al.*, 1998) (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- Figure 3.13 : (a) Courbes de déflexion (b) et de la contrainte moyenne normale dans l'oxyde en fonction du temps d'oxydation par l'utilisation du modèle de déformation de croissance de Pilling-Bedworth (Bedworth and Pilling, 1923)..... (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,)
- Figure 3.14 : (a) Courbes de déflexion (b) et de la contrainte moyenne normale dans l'oxyde en fonction du temps d'oxydation par l'utilisation du modèle de déformation de Clarke (Clarke, 2003) (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- Figure 3.15 : Influence du paramètre viscoplastique A_m du substrat métallique sur l'évolution sur 24h d'oxydation de (a) la déflexion, (b) la vitesse de déformation viscoplastique, (c) la contrainte normale dans l'oxyde moyenne et au niveau de l'interface métal/gaz, (d) la déformation de croissance au niveau de l'interface métal/oxyde (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,)
- Figure 3.16: Influence du paramètre viscoplastique K_{ox} de l'oxyde sur (a) la déflexion de la lame et (b) la contrainte normale moyenne dans l'oxyde (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- Figure 3.17: (a) Effet de la température d'oxydation sur la déflexion de la lame et (b) évolution de la contrainte normale moyenne dans le film d'oxyde. (paramètres utilisés : $M_{ox}=12,5 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=2.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- Figure 3.18 : Prédiction de la modélisation de l'essai de DTMO d'une lame mince de Zirconium pur à 500°C sous air synthétique en comparaison des résultats expérimentaux après identification des paramètres du modèle.
- Figure 3.19 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale moyenne à l'extrémité de la lame de déflexion, au niveau de l'interface métal/oxyde et de la surface externe de l'oxyde
- Figure 3.20 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale à l'extrémité fixée de la lame de déflexion moyenne, dans la zone du substrat métallique proche de l'interface métal/oxyde
- Figure 3.21 : Géométrie de la poutre
- Figure 3.22 : Assimilation du système bilame à une poutre en flexion avec charge répartie
- Figure 3.23 : Répartition des efforts le long de la longueur de la lame
- Figure 3.24 : Evolution de la contrainte normale dans le système métal/oxyde le long de la longueur de la lame de déflexion (métal partiellement représenté)
- Figure 3.25 : Prédiction du modèle sur la déflexion de lames d'épaisseur variable à 500°C, confrontation aux essais expérimentaux (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 3.26 : Prédiction du modèle sur la déflexion de lames d'épaisseur 150 μm à températures variables, confrontation aux essais expérimentaux (paramètres utilisés : $M_{\text{ox}}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{\text{ox}}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 3.27: Influence de l'épaisseur initiale de la lame sur la déflexion prédite (paramètres utilisés : $M_{\text{ox}}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{\text{ox}}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 3.28: Influence de la longueur initiale de la lame sur la déflexion prédite (paramètres utilisés : $M_{\text{ox}}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{\text{ox}}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 3.29: Influence sur la déflexion prédite de la prise en compte dans la modélisation de la présence du film platine (paramètres utilisés : $M_{\text{ox}}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{\text{ox}}=1,45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 3.30 : Géométrie du système triplex pour l'oxydation d'un acier martensitique T91

Figure 3.31 : Confrontation entre la courbe de déflexion expérimentale et la modélisation pour la partie isotherme de l'essai de DTMO d'une lame mince de T91 en milieu oxydant à 550°C.

Chapitre 4

Figure 4.1 : Architecture de la thermo-balance SETARAM

Figure 4.2 : Résultats d'essais en thermogravimétrie d'échantillons de zirconium pur sous air synthétique à 500°C, mise en évidence de deux faisceaux de courbes

Figure 4.3 : Détermination des paramètres de l'équation de cinétique d'oxydation en régime pré-transitoire

Figure 4.4 : Analyse statistique des valeurs de paramètre cinétique n pour les différents essais

Figure 4.5 : Détermination des constantes de vitesse d'oxydation au cours du régime linéaire post-transitoire

Figure 4.6 : Mise en évidence de la transition cinétique par rupture de pente de l'épaisseur d'oxyde formé fonction du temps sur l'épaisseur d'oxyde

Figure 4.7 : Mise en évidence de la transition cinétique : évolution de la vitesse de prise de masse au cours de l'oxydation

Figure 4.8 : Définition des mesures réalisées par le logiciel ImageJ® sur les observations MEB des couches d'oxyde

Figure 4.9 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 24 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique

Figure 4.10 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 40 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique

Figure 4.11 : Distribution des mesures de distance entre la surface externe et la première fissure chronologique dans la couche d'oxyde

Figure 4.12 : Evolution de l'épaisseur moyenne d'oxyde mesurée en fonction du temps d'oxydation

Figure 4.13 : Mise en évidence statistique de l'apparition des fissures aux retards d'oxydation

Figure 4.14 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 75 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique, apparition d'une deuxième population de fissures au niveau de l'interface métal/oxyde

- Figure 4.15 : Observation MEB de la couche d'oxyde formée après 130 heures d'oxydation à 500°C sous air synthétique, fissuration périodique de la couche d'oxyde
- Figure 4.16 : Distance inter-fissure mesurée dans les couches d'oxyde formées pour les échantillons oxydés entrés dans le régime post-transitoire
- Figure 4.17 : Surfaces d'échantillons post-oxydation en TG 150 heures à 500°C, mise en évidence de l'écaillage selon le type de tendance pendant la transition cinétique, Type 1 à gauche, Type 2 à droite
- Figure 4.18 : Traitement d'image des clichés surfaciques des échantillons, révélation de la part de surface écaillée, Type 1 à gauche, Type 2 à droite
- Figure 4.19 : Microscope interférométrique Zygo New View 8000® utilisé
- Figure 4.20 : Scan surfacique en microscopie interférométrique d'échantillons oxydés : transition type 2 à gauche 130h à 500°C, transition type 1 à droite 150h à 500°C
- Figure 4.21 : Profilomètre 3D, déplacement d'une pointe sur la surface de l'échantillon
- Figure 4.22 : Profil surfacique d'échantillons oxydés : transition type 2 à gauche 130h à 500°C, transition type 1 à droite 150h à 500°C
- Figure 4.23 : Influence de la longueur et position de la fissure dans la couche d'oxyde sur le comportement à l'écaillage des échantillons selon le type de transition cinétique
- Figure 4.24 : Ecaillage du film d'oxyde au niveau de l'interface métal/oxyde constaté pour le Type 2
- Figure 4.25 : Ecaillage du film d'oxyde au niveau des fissures initiées à la transition cinétique constaté pour le Type 1
- Figure 4.26 : Amplitude des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique
- Figure 4.27 : Nombre de hits cumulés des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique, signaux très énergétiques au cours de la phase de refroidissement
- Figure 4.28 : Différentiation des caractéristiques des signaux enregistrés entre les évènements de la phase isotherme et la phase de refroidissement
- Figure 4.29 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'amplitude des signaux acoustiques émis
- Figure 4.30 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi du cumul du nombre de signaux acoustiques émis
- Figure 4.31 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'évolution du nombre de coups cumulés dans le temps
- Figure 4.32 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'amplitude des signaux acoustiques émis
- Figure 4.33 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'énergie absolue des signaux acoustiques émis
- Figure 4.34 : Suivi de l'énergie absolue cumulée des signaux acoustiques émis : mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation
- Figure 4.35 : Coupes transversales post-mortem d'un échantillon oxydé symétriquement pendant 150h à 500°C, fissuration longitudinale de la couche d'oxyde
- Figure 4.36 : Ecaillage de la couche d'oxyde au cours de la phase de refroidissement au niveau des fissures amorcées à la transition cinétique

Chapitre 5

Figure 5.1 : Géométrie et dimensions du système métal/oxyde symétrique

Figure 5.2 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale σ_{xx} moyenne, au niveau de l'interface métal/oxyde et de la surface externe de l'oxyde, mise en évidence d'un gradient de contraintes au sein de la couche d'oxyde après 24h d'oxydation.

Figure 5.3 : Prédiction de l'évolution de la contrainte normale σ_{xx} moyenne, dans la zone du substrat métallique proche de l'interface métal/oxyde

Figure 5.4 : Représentation du champ de contraintes normales développés dans le système métal/oxyde après 24h d'oxydation à 500°C (vue d'une seule couche d'oxyde et de la partie superficielle du substrat métallique)

Figure 5.5 : Evolution de la contrainte normale maximale dans l'oxyde i.e. au niveau de l'interface métal/oxyde, visualisation des ordres de grandeur de la contrainte normale obtenues par modification du paramètre de la loi de croissance M_{ox} (paramètres utilisés : $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{ox}=1.45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 5.6: Sensibilité de la contrainte normale moyenne dans l'oxyde (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $A_m=1.10^9 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 5.7 : Influence du paramètre viscoplastique A_m pour le substrat métallique sur l'évolution de la contrainte normale dans l'oxyde moyenne et au niveau de l'interface métal/gaz (paramètres utilisés : $M_{ox}=10 \text{ mm}^{-1}$, $K_{ox}=1.45.10^4 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 5.8 : Observations MEB de l'ondulation de l'interface métal/oxyde

Figure 5.9 : Distribution des épaisseurs d'oxyde mesurées pour des échantillons à différents temps d'oxydation

Figure 5.10 : Fonctions gaussiennes modélisées de la répartition de la mesure d'épaisseur d'oxyde pour des temps d'oxydation variables

Figure 5.11 : Représentation d'une courbe gaussienne avec distribution des données suivant l'écart-type

Figure 5.12 : Schéma explicatif de la construction de l'interface métal/oxyde ondulée

Figure 5.13 : Modélisation de la couche d'oxyde après oxydation pendant 150h avec ondulation de l'interface métal/oxyde

Figure 5.14 : Comparaison de la rugosité pour les mesures expérimentales d'épaisseur de la couche d'oxyde et l'épaisseur modélisée

Figure 5.15 : Représentation du champ de contraintes normales développées dans le système métal/oxyde après 24h d'oxydation à 500°C en considérant une interface métal/oxyde ondulée, effet viscoplastique local (vue d'une seule couche d'oxyde et de la partie superficielle du substrat métallique)

Figure 5.16 : Représentation du champ de contraintes normales développées dans le système métal/oxyde après 24h d'oxydation à 500°C en considérant une interface métal/oxyde ondulée, effet viscoplastique global de la couche (vue d'une seule couche d'oxyde et de la partie superficielle du substrat métallique)

Annexes

Figure A.1 : Données brutes enregistrées de l'amplitude des signaux en fonction du temps

Figure B.1 : Observations MEB des couches d'oxydes formées après 24h d'oxydation à (a) 400°C, (b) 450°C et (c) 500°C

Figure B.2 : (a) Regroupement des données sur les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone pour comparaison selon les sources et (b) détermination de la formule du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone sur l'ensemble de la gamme de température à partir des données de différentes sources

Figure B.3 : Détermination du paramètre $\gamma(T)$ fonction de la température pour l'évolution de l'épaisseur dans le temps

Figure B.4 : Mesures d'épaisseur de film d'oxyde formés après oxydation aux températures de 400°C, 450°C et 500°C

Figure C.1 : Maillage du métal et de l'oxyde dans le bilame

Figure C.2 : Imposition des conditions aux limites : encastrement et champ de température

Figure C.3 : Déformée de la lame avant et après chargement thermique

Figure C.4 : Représentation en iso-contours de la répartition des contraintes normales σ_{xx} dans le bilame après chargement thermique

Figure C.5 : Répartition des contraintes dans l'épaisseur de l'oxyde

Figure C.6 : Répartition des contraintes dans l'épaisseur du substrat métallique

Figure C.7 : Flexion de la lame du côté de l'oxyde dans le cas d'un chargement en compression de grande intensité dans le film d'oxyde

Figure E.1 : Amplitude des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique

Figure E.2 : Nombre de hits cumulés des signaux acoustiques enregistrés pour un essai d'oxydation symétrique à 650°C sous air synthétique, signaux très énergétiques au cours de la phase de refroidissement

Figure E.3 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi du cumul du nombre de signaux acoustiques émis

Figure E.4 : Mise en évidence des trois classes de signaux liées aux régimes de la cinétique d'oxydation par suivi de l'amplitude des signaux acoustiques émis