



HAL
open science

Influence d'un traitement mécanique de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L

Souhail Ben Afia

► **To cite this version:**

Souhail Ben Afia. Influence d'un traitement mécanique de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Troyes, 2016. Français. NNT : 2016TROY0007 . tel-03361341

HAL Id: tel-03361341

<https://theses.hal.science/tel-03361341>

Submitted on 1 Oct 2021

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.

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Souhail BEN AFIA

**Influence d'un traitement mécanique
de nanocristallisation superficielle
(SMAT) sur l'oxydation
à hautes températures de l'acier 316L**

Spécialité :
Systèmes Mécaniques et Matériaux

2016TROY0007

Année 2016

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES Spécialité : SYSTEMES MECANQUES ET MATERIAUX

présentée et soutenue par

Souhail BEN AFIA

le 26 avril 2016

Influence d'un traitement mécanique de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L

JURY

M. T. MONTESIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
M. J.-L. GROSSEAU-POUSSARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examineur
M. V. JI	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
M. B. PANICAUD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
Mme D. RETRAINT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. L. THILLY	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur

Personnalité invitée

M. M. MICOULAUT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES
-----------------	----------------------------

Résumé en Français

Ce travail a permis de mettre en évidence l'impact du procédé SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) sur la résistance à l'oxydation des aciers de type AISI 316L. Cette étude a permis de comparer la composition et la morphologie des couches d'oxydes, la cinétique d'oxydation, les mécanismes de croissance et les contraintes résiduelles sur les surfaces des pièces traitées et oxydées à différentes températures. Ces observations ont montré l'existence d'un effet bénéfique du SMAT sur la résistance à l'oxydation de l'acier 316L pour des hautes températures. En effet, la cinétique d'oxydation des échantillons traités semble être reliée à une croissance préférentielle de chromine dès 700°C. Ceci nous a amenés à conclure que le procédé SMAT utilisé sur le 316L inverse la phase d'oxyde majoritaire, en inhibant la croissance de l'hématite et en favorisant celle de la chromine. Un scénario d'oxydation pour l'acier brut et Smaté a ainsi été proposé et le rôle de la densité des joints de grains introduits par le traitement a été explicité. Pendant ce travail, il a également été proposé un chaînage numérique complet qui prendrait en compte les paramètres du procédé et les propriétés mécaniques du matériau, afin de prévoir les caractéristiques de la nanostructure générée suite au traitement SMAT, en lien possible avec son influence sur l'oxydation à hautes températures.

Mots clés : Oxydation - Traitement de surface - Matériaux nanostructurés - Acier inoxydable austénitique - Contraintes résiduelles – Simulation par ordinateur

Résumé en Anglais

This work aims at highlighting the impact of the SMA process (Surface Mechanical Attrition Treatment) on the oxidation resistance of steels of type AISI 316L. This study compares the composition and morphology of the oxide layers, the oxidation kinetics, the growth mechanisms and the residual stresses on the surface of treated and oxidized samples at different temperatures. These observations show a beneficial effect of the SMA process on the oxidation resistance of the 316L steel for high temperatures. Indeed, the oxidation kinetics of the treated samples is shown to be related to a preferential growth of chromia starting at 700°C. This led us to conclude that the SMAT used on the 316L reverses the main oxide phase, inhibiting the growth of the hematite and promoting the chromia. An oxidation scenario for untreated and SMATed steel samples is proposed, demonstrating the role of the density of the grain boundaries introduced by the mechanical treatment. During this work, a comprehensive numerical chaining process is proposed. It takes into account the process parameters and mechanical properties of the material, in order to predict the characteristics of the nanostructure generated by SMAT, that could influence the oxidation of this stainless steel at high temperatures.

Keywords: Oxidation - Surface preparation - Nanostructured materials - Austenitic stainless steel - Residual stresses - Computer Simulation

Remerciements

Ces travaux se sont déroulés au sein du Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée (LASMIS) de l'université de technologie de Troyes (UTT).

Tout d'abord, j'adresse une attention particulière au duo qui a dirigé cette thèse. J'exprime ma plus grande gratitude à mes directeurs de thèse, Benoit Panicaud et Delphine Retraint pour leur encadrement, implication et soutien sans faille. Merci à vous deux de m'avoir fait confiance, soutenu dans les choix que j'ai pu entreprendre pendant la thèse et surtout pour tout ce que vous m'avez enseigné !

Je remercie Monsieur Tony MONTESIN, Professeur à l'Université de Bourgogne, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de prendre part à ce jury et le présider.

C'est à double titre que je tiens à remercier Monsieur Jean Luc Grosseau-Poussard, Professeur à l'Université de La Rochelle, tout d'abord pour avoir accepté de siéger parmi les membres de jury et pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, ainsi que pour sa disponibilité et son aide précieuse.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Ludovic Thilly, Professeur à l'Université de Poitiers et à Monsieur Vincent Ji, Professeur à l'Université Paris-Sud 11, pour avoir accepté de porter la critique sur ce travail en tant que rapporteurs, de s'être intéressés à mon travail et pour leurs travaux d'expertise.

Je remercie Monsieur Matthieu Micoulaut, Professeur à l'Université Paris 6, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de prendre part à ce jury et pour l'intérêt qu'il a témoigné à l'égard du travail réalisé.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Arjen Roos, Emmanuelle Rouhaud, Bruno Guelorget, Mahdi Chemkhi et Léa Lejoncour pour le temps qu'ils ont consacré à me former sur les différentes techniques expérimentales et numériques utilisées dans ce travail et pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Par cette même occasion, je remercie le LASMIS de m'avoir accueilli entre ses murs et l'ensemble de son personnel pour la super bonne humeur qui y règne : Donato, Jawad, Bruno, Nicole, Pierre Antoine, Jérôme, Housseem, Carl, manuel, Jawhar..., ainsi que mes collègues doctorants que j'ai côtoyés : Intissar, Dali, Daniella, Maxime, Vincent... À cette longue liste s'ajoute l'ensemble des personnes de l'UTT que j'ai aussi eues le plaisir de rencontrer : Pascale, Roy, Nancy, Abdelghani, Malek, Rana, les Ali, Yassine.....

Je dédie ce travail à mes parents, mes frères, et ma sœur qui ont cru en moi et m'ont toujours fait confiance et qui ont fait preuve de soutien, de compréhension et surtout de patience. Je les remercie chaleureusement pour les encouragements qu'ils m'apportent quotidiennement et qui me permettent d'avoir toujours envie d'avancer.

Remerciements

À mes parents,
À mes Frères,
À ma sœur.

Nomenclature

Symboles	Définition	Unité SI
x, y	Coefficients stœchiométriques	Sans unité
$\frac{\Delta m}{S}$	Prise de masse surfacique	$g.cm^{-2}$
K_1	Constante de vitesse linéaire d'oxydation	$g.cm^{-2}.s^{-1}$
K_{Mp}	Constante de vitesse parabolique d'oxydation	$g^2.cm^{-4}.s^{-1}$
α	Coefficient de dilatation thermique	$^{\circ}C^{-1}$
E	Module d'Young	MPa
ν	Coefficient de Poisson	Sans unité
M	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
ρ	Masse volumique	$g.cm^{-3}$
ε_{el}	Déformation élastique	Sans unité
ε_{vp}	Déformation viscoplastique	Sans unité
ε_{cr}	Déformation induite dans l'oxyde par la croissance de la couche d'oxyde	Sans unité
σ_{th}	Contrainte thermique	MPa
σ_{cr}	Contrainte de croissance	MPa
A_p	Paramètre lié à la cinétique d'oxydation	$(m.s^{-0.5})$
D_{ox}	Paramètre caractérisant la croissance de la couche d'oxyde	m^{-1}
J	Coefficient de fluage	$(Pa^{-1}.s^{-1})$
N	Exposant de Norton	Sans unité
V_n	Vitesse normale d'impact d'une bille	$m.s^{-1}$
V_0	Vitesse normale d'impact seuil, en dessous de la quelle une collision est considéré purement élastique	$m.s^{-1}$
V_{moy}	Vitesse normale d'impact moyenne, calculée sur la durée traitement	$m.s^{-1}$
C_0	Coefficient de restitution normal seuil	Sans unité
H	Hauteur de l'enceinte	mm
R	Rayon de l'enceinte	mm
A	Amplitude de vibration de la sonotrode	μm
\varnothing	Diamètre de bille	mm
m	Masse totale de billes	g
F	Fréquence de vibration de la sonotrode	kHz
θ	Angle d'impact	Degré
d	Taille moyenne des grains	μm
ρ_t	Densité totale de dislocations	mm^{-2}

Nomenclature

ρ_w	Densité de dislocations sur les parois cellulaires	mm^{-2}
ρ_c	Densité de dislocations à l'intérieur des cellules	mm^{-2}
f	Fraction volumique des parois de dislocations	Sans unité
f_0	Fraction volumique initiale	Sans unité
f_∞	Fraction de saturation	Sans unité
$\dot{\gamma}$	Taux de glissement	Sans unité
$\tilde{\gamma}$	Taux de décroissance de f	Sans unité
Indices	Définition	
ox	Référant à l'oxyde	
met	Référant au métal	
Acronymes	Définition	
SMAT	Surface Mechanical Attrition Treatment	
SPD	Severe Plastic Deformation	
ECAP	Equal Channel Angular Extrusion-Pressing	
HPT	High Pressure Torsion	
GUS	Grenailage ultrason	
MEF	Méthode des éléments finis	
MET	Microscope Electronique à Transmission	
MEB	Microscope Electronique à Balayage	
DRX	Diffraction des Rayons X	
NSP	Non Smaté Poli	
SHP	Smaté High Poli	
SHNP	Smaté High Non Poli	
SVHP	Smaté Very High Poli	
SVHNP	Smaté Very High Non Poli	

Table de matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	6
I. Génération de nanostructures par traitement de nanocristallisation superficielle.....	7
1. Quelques techniques de nanocristallisation.....	7
2. Le procédé SMAT comme traitement de nanocristallisation superficielle.....	9
3. Généralités sur les modifications microstructurales liées au SMAT.....	13
4. Mécanismes de génération des nanostructures par le procédé SMAT.....	15
5. Nanocristallisation superficielle de l'acier inoxydable 316L par application du SMAT.....	16
II. Oxydation des matériaux métalliques à hautes températures.....	19
1. Thermodynamique de l'oxydation à hautes températures.....	19
2. Facteurs d'influence sur l'oxydation (température, état de surface, durée, orientations cristallographiques, composition du métal.....)	21
3. Mécanismes liés à la croissance des couches d'oxydes.....	22
4. Cinétiques de l'oxydation à hautes températures.....	23
5. Caractérisation de la morphologie de la couche d'oxydes.....	24
6. Contraintes mécaniques induites lors de l'oxydation.....	24
a- Partition des déformations.....	24
b- Contraintes de croissance.....	26
c - Contraintes thermiques.....	28
7. Oxydation à hautes températures de l'acier inoxydable 316L.....	29
8. Effet de la modification des surfaces sur l'oxydation à hautes températures.....	30
III. Références bibliographiques	32
Chapitre II : Matériau et techniques expérimentales	
I. Matériau étudié : acier inoxydable 316L.....	41
1. Etat métallurgique et propriétés caractéristiques.....	41

2.	Observations microscopiques de la microstructure initiale de l'acier inoxydable 316L.....	42
3.	Contraintes résiduelles, rugosité et dureté.....	42
II.	Traitements des échantillons.....	43
1.	Première étape : Traitement de nanocristallisation superficielle (SMAT).....	43
2.	Deuxième étape : traitement intermédiaire.....	48
3.	Troisième étape : oxydation à hautes températures (avec et sans SMAT).....	49
III.	Diffraction des Rayons X (DRX).....	52
1.	Principes de la DRX.....	52
2.	Mode opératoire et appareillage utilisé.....	53
3.	Analyse des données via Maud.....	54
4.	Analyse des contraintes par diffraction des rayons X.....	56
IV.	Spectroscopie Raman.....	58
1.	Principes de la spectroscopie Raman.....	58
2.	Mode opératoire et appareillage utilisé.....	59
3.	Analyse des phases dans la couche d'oxydes.....	60
4.	Analyse des contraintes par spectroscopie Raman.....	60
V.	Expériences complémentaires.....	63
1.	La microscopie.....	63
2.	La thermogravimétrie (ATG).....	64
VI.	Références bibliographiques.....	65

Chapitre III : Oxydation à hautes températures de l'AISI 316L : Aspects physico-chimiques

I.	Morphologie et composition des couches d'oxydes.....	71
1.	Analyse des phases.....	71
2.	Evolution des pourcentages de phases en fonction du temps.....	82
II.	Etude des cinétiques d'oxydation.....	85
	Gain de masse par thermogravimétrie.....	85
III.	Morphologie de la face externe et coupe transversale des couches d'oxydes.....	90
1.	Oxydation isotherme du 316L brut poli à différentes températures.....	90
2.	Oxydation isotherme du 316L SMATé VH poli à différentes températures.....	92
IV.	Evolution des épaisseurs d'oxydes.....	94

V. Comparaison des cinétiques et mécanismes d'oxydation.....	95
1. Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des cinétiques d'oxydation de l'acier AISI 316L.....	97
2. Influence des conditions d'oxydation.....	98
3. Effet du traitement SMAT.....	98
4. Scénarios d'oxydation du 316L en fonction des traitements mécaniques.....	100
VI. Références bibliographiques.....	104

Chapitre IV : Oxydation à hautes températures de l'AISI 316L : aspects mécaniques

I. Détermination des contraintes résiduelles après traitement SMAT et avant oxydation.....	108
II. Détermination des contraintes résiduelles à température ambiante dans l'oxyde.....	109
1. Détermination des contraintes résiduelles après retour à température ambiante dans l'oxyde de fer : hématite Fe_2O_3	112
2. Détermination des contraintes résiduelles dans l'oxyde de chrome : chromine Cr_2O_3	115
III. Evolution des contraintes de croissance dans la couche d'oxydes par spectroscopie Raman.....	118
Mesures in – situ pendant l'oxydation.....	118
IV. Modélisation de l'évolution des contraintes lors de l'oxydation à hautes températures....	119
1. Modèle d'évolution des contraintes dans les oxydes.....	119
2. Confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux.....	124
3. Résultats des simulations.....	126
4. Conclusion.....	128
V. Bibliographies bibliographiques.....	128

Chapitre V : Eléments de modélisation de la nanostructuration d'un acier 316L par le procédé SMAT

I. Introduction.....	133
II. Objectifs et motivations de cette étude.....	134
III. Démarche globale de modélisation.....	135
IV. Modèle de dynamique des billes.....	136
1. Présentation du modèle et des hypothèses.....	137
2. Effet des paramètres du procédé sur la dynamique des billes.....	139

Table de matières

3. Conclusions.....	147
V. Approche micromécanique de la nanocristallisation	147
1. Simulation des champs de déplacements locaux dus aux impacts utilisant un calcul par éléments finis.....	148
2. Approche micromécanique et modèle d'évolution des dislocations.....	149
VI. Conclusions.....	154
VII. Références bibliographiques	155
Conclusions et perspectives.....	160
ANNEXE.....	165

Introduction

Les zones superficielles des matériaux sont généralement les parties les plus vulnérables, puisqu'elles sont exposées directement à différentes sollicitations telles que l'usure, la fatigue et la corrosion. Dans ce cadre, l'amélioration des propriétés physico-chimiques et mécaniques des surfaces des matériaux constitue un challenge et suscite l'intérêt de nombreux chercheurs, aussi bien sur le plan académique qu'industriel.

Parmi ces propriétés, on peut citer la résistance à l'oxydation à haute température. En effet, le besoin industriel d'alliages travaillant à haute température et dans des conditions agressives est de plus en plus important et a orienté les métallurgistes vers le développement de nouvelles nuances d'alliages résistants à l'oxydation. En d'autres termes, résister à ces environnements de température et de pression extrêmes exige de nouveaux matériaux susceptibles de développer une couche protectrice tout en respectant les restrictions de composition chimique pour le renforcement des caractéristiques mécaniques. Ces matériaux doivent posséder non seulement de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques, mais aussi une bonne résistance à l'oxydation.

Une des solutions qui permet de protéger les aciers contre la corrosion est de générer à leur surface une couche de pré-oxydation à plus ou moins haute température. Plusieurs travaux ont montré que les couches d'oxydes comme SiO_2 , Cr_2O_3 ou Al_2O_3 assurent un rôle protecteur satisfaisant. Parmi ces travaux déjà publiés, certains concernent les aciers austénitiques formeurs de chromine tel que l'alliage AISI 316L dans un domaine de température généralement situé en dessous de 750°C . Le critère de choix des conditions de pré-oxydation porte principalement sur les propriétés d'adhérence et de barrière de diffusion des couches d'oxydes formées. Afin d'améliorer ces qualités protectrices, différentes études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation, aux mécanismes de croissance et à l'adhérence de ces couches. Cette dernière caractéristique dépend essentiellement des contraintes résiduelles générées dans la couche d'oxyde lors de sa croissance et de son refroidissement. En effet, ces contraintes peuvent atteindre des niveaux très élevés (de l'ordre de plusieurs GPa) permettant après relaxation éventuellement d'endommager le film, d'entraîner des fissures et finalement d'écailler l'oxyde, favorisant ainsi la reprise de l'oxydation et conduisant à terme à la ruine du matériau sous-jacent.

Dans ce contexte, différents chercheurs se sont intéressés à explorer les conditions thermodynamiques et cinétiques adéquates pour assurer une bonne protection, mais aussi à étudier l'impact de certains procédés sur la résistance à l'oxydation. Parmi ces procédés, figurent notamment les méthodes de traitements de surfaces. Bien que la littérature propose déjà une large panoplie de traitements de surface, il est toujours souhaitable de maîtriser de nouvelles voies, afin d'encore améliorer les performances des matériaux.

Le procédé SMAT est une nouvelle technique originale, développée au Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée (LASMIS) de l'Université de Technologie de Troyes (UMR 6281). Celui-ci permet d'améliorer les propriétés d'un matériau et consiste à projeter des billes de dureté élevée sur la surface des pièces à traiter. Durant ce traitement, les billes sont initialement contenues dans une enceinte délimitée par une sonotrode et un carénage. La sonotrode vibrant à haute fréquence projette aléatoirement les billes qui viennent impacter la surface de la pièce. Elles provoquent ainsi des déformations plastiques superficielles. Par conséquent, ces impacts répétés entraînent un écrouissage superficiel, l'apparition de contraintes résiduelles de compression sur une couche superficielle et la génération d'une nanostructure sur quelques dizaines de microns. Ces changements métallurgiques, le faible coût et la rapidité d'exécution de ce procédé font de lui une technique d'élaboration et de synthèse de nanostructures tout à fait intéressante et novatrice. En outre, la grande densité de joints de grains générés pendant le traitement devrait, en toute logique, intervenir lors de la diffusion ainsi que dans les mécanismes d'oxydation pour les matériaux traités.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de cette thèse se mettent naturellement en place. En effet, cette thèse visera à explorer principalement l'impact du traitement (SMAT) sur la résistance à l'oxydation des aciers de type AISI 316L. Pendant cette étape, on étudiera la cinétique d'oxydation, les mécanismes de croissance et les contraintes résiduelles sur les surfaces des pièces traitées et oxydées afin d'extraire la contribution du traitement mécanique de surface sur le comportement corrosif du matériau. Cette partie de thèse a été réalisée en collaboration avec le Pr. Jean-Luc Grosseau-Poussard du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement de l'Université de la Rochelle.

Un autre volet de cette thèse sera consacré à la modélisation du procédé SMAT, sur ce qui se passe à l'intérieur de l'enceinte et au sein du matériau au cours du traitement. Une modélisation est souvent plus simple à obtenir, étant donnée la difficulté d'accéder aux grandeurs physiques par des moyens de mesures expérimentaux. En effet, les contraintes résiduelles induites et les caractéristiques de la couche nanostructurée sont fortement liées aux paramètres du procédé, comme les vitesses d'impact des billes, les angles d'impact et le taux de recouvrement. Ceux-ci dépendent à leur tour des paramètres machines, tels que l'amplitude de vibration de la sonotrode, le diamètre des billes, la géométrie de l'enceinte, etc. Il faut noter également que la nature du matériau traité influence fortement les résultats du traitement. Cela peut s'expliquer par la dépendance entre les mécanismes de nanostructuration et les propriétés physiques et mécaniques du matériau. En raison de la complexité de la dynamique des billes dans l'enceinte et de la lourdeur des expériences à mener pour caractériser le gradient de la microstructure induit, très peu d'informations sont actuellement connues sur les mécanismes de raffinement des grains dans n'importe quel matériau, suite au traitement SMAT. L'objectif de cette partie du travail est donc de proposer un chaînage numérique complet qui prendrait en compte les paramètres du procédé et les propriétés mécaniques du matériau, afin de prévoir les caractéristiques de la nanostructure

générée suite au traitement SMAT, en lien possible avec son influence sur l'oxydation à hautes températures.

Ainsi, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier présente un état de l'art relatif aux thèmes clés abordés dans le présent manuscrit. Une première partie de ce chapitre détaille le procédé de grenailage ultrasons et présente une revue bibliographique des différents traitements de nanocristallisation superficielle et leurs influences possibles sur les matériaux traités. La seconde partie de ce chapitre présente le principe de l'oxydation à hautes températures et les principaux facteurs d'influence dont dépend ce phénomène. La dernière partie décrit l'interaction entre ces deux phénomènes afin d'illustrer l'effet de la modification des surfaces sur l'oxydation à hautes températures.

Le deuxième chapitre regroupe une description des caractéristiques du matériau étudié, du procédé SMAT et des différentes techniques de caractérisation et d'expérimentation utilisées pendant ce travail. Ce chapitre est complété par l'étude de la stabilité des nanostructures générées par SMAT soumises aux sollicitations thermiques associées.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales illustrées au chapitre II. Les mesures de gains de masse suite aux différents essais d'oxydation réalisés seront notamment explicitées, ainsi que les diffractogrammes par rayons X, les spectrogrammes Raman et les observations microscopiques réalisées pour la caractérisation de la morphologie et l'identification des oxydes formés.

Le chapitre IV quant à lui présente tout d'abord les résultats expérimentaux concernant la détermination des contraintes résiduelles in-situ pendant l'oxydation, ainsi qu'après retour à température ambiante. Une deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la modélisation de ces contraintes dans les oxydes formés. Le but est d'essayer de prédire théoriquement l'évolution temporelle des contraintes de croissance dans les couches d'oxydes en formation. En utilisant la mécanique des couches minces, on en déduit un système d'équations différentielles permettant de rendre compte de l'évolution de ces contraintes avec le temps d'oxydation. La détermination des coefficients du modèle est réalisée par identification et comparaison avec les courbes expérimentales obtenues au début de ce chapitre.

Enfin, dans le cinquième chapitre, un chainage numérique complet permettant de simuler l'ensemble du procédé SMAT est proposé. Dans un premier temps, on présente le modèle 3D analytique, issu d'un modèle de gaz granulaires développé au LPTMC de l'UPMC avec le Pr. Matthieu Micoulaut, adapté à la simulation du grenailage ultrasons dans une enceinte cylindrique. Ce modèle, qui donne accès aux trajectoires des billes, sera utilisé pour prédire l'influence des différents paramètres sur la distribution, les vitesses et les angles d'impacts des billes. Dans un second temps, on proposera une modélisation théorique micromécanique basée sur l'évolution des densités de dislocations afin de prédire par élément finis le raffinement des grains, suite à une simulation d'impacts de billes sur un matériau homogène.

Pour terminer, un bilan de ces travaux est fait à travers une conclusion générale, reprenant les principaux apports de la thèse et ouvrant sur des perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Table des matières

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.	Génération de nanostructures par traitement de nanocristallisation superficielle	7
1.	Quelques techniques de nanocristallisation	7
2.	Le procédé SMAT comme traitement de nanocristallisation superficielle.....	9
3.	Généralités sur les modifications microstructurales liées au SMAT	13
4.	Mécanismes de génération des nanostructures par le procédé SMAT.....	15
5.	Nanocristallisation superficielle de l'acier inoxydable 316L par application du SMAT	16
II.	Oxydation des matériaux métalliques à hautes températures.....	19
1.	Thermodynamique de l'oxydation à hautes températures	19
2.	Facteurs d'influence sur l'oxydation (température, état de surface, durée, orientations cristallographiques, composition du métal...)	21
3.	Mécanismes liés à la croissance des couches d'oxydes	22
4.	Cinétiques de l'oxydation à hautes températures	23
5.	Caractérisation de la morphologie de la couche d'oxydes	24
6.	Contraintes mécaniques induites lors de l'oxydation	24
a-	Partition des déformations.....	24
b-	Contraintes de croissance	26
C -	Contraintes thermiques	28
7.	Oxydation à hautes températures de l'acier inoxydable 316L.....	29
8.	Effet de la modification des surfaces sur l'oxydation à hautes températures	30
III.	Références bibliographiques :	32

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La première partie de ce chapitre a pour objectif de présenter une revue bibliographique sur les différents traitements de nanocristallisation superficielle et leurs influences possibles sur le matériau traité. La seconde partie présente le principe de l'oxydation à hautes températures et les principaux facteurs d'influence dont dépend ce phénomène. La dernière partie décrit l'interaction entre ces deux phénomènes afin d'illustrer l'effet de la modification des surfaces sur l'oxydation à hautes températures.

I. Génération de nanostructures par traitement de nanocristallisation superficielle

Dans cette partie, nous allons présenter les mécanismes de génération d'une nanostructure (taille de grains < 100nm) sur la surface d'un des alliages les plus couramment utilisés dans l'industrie : l'acier inoxydable 316L ($X_{2CrNiMo17-12-2}$). Dans un premier temps, un rappel sur différents procédés de nanocristallisation existants sera présenté. Nous décrirons ensuite le procédé que nous avons utilisé au cours de nos études : un procédé mécanique de nanocristallisation superficielle, connu sous le nom de SMAT, acronyme anglais de « Surface Mechanical Attrition Treatment ». Dans une seconde étape, une étude des mécanismes de génération des nanostructures par ce traitement SMAT sera décrite. Dans une dernière partie, nous présenterons la nanocristallisation superficielle de l'acier inoxydable 316L par application du SMAT.

1. Quelques techniques de nanocristallisation

Les matériaux nanocristallins peuvent être synthétisés soit par la consolidation de particules très petites, soit par la réduction d'un matériau massif polycristallin en des entités cristallines de taille nanométrique (1). Dans l'approche de consolidation, la nanostructure est arrangée atome par atome, couche par couche; alors que dans l'approche de réduction, c'est la microstructure d'un matériau massif qui est réduite en une nanostructure (2). Les principales méthodes de synthèse utilisées sont de nos jours:

- la condensation sous gaz inerte,
- l'électrodéposition,
- la cristallisation de matériaux amorphes,
- les déformations plastiques sévères,
- la mécanosynthèse,
- la synthèse par plasma,
- la déposition de vapeurs chimiques,
- la déposition à l'aide d'électrons pulsés.

Nous allons décrire ici brièvement les méthodes par déformation plastique sévère. La technique de déformations plastiques sévères se base sur le principe de la

fragmentation de la microstructure en des grains de plus en plus petits. Le développement du principe de cette technique remonte au travail de P.W. Bridgman à l'Université Harvard dans les années 1930 (3). Ce travail a porté sur les effets pour les solides de combiner de grandes pressions hydrostatiques couplées à des contraintes de cisaillement, ce qui lui a valu l'attribution du prix Nobel de physique en 1946. Dès les années 1960, Langford et Cohen (4) ont démontré que la microstructure d'un acier Fe-0,003%C ayant subi des déformations importantes par filage, présentait des tailles de grains submicrométriques, comprises dans une fourchette allant de 200 à 500 nm. Depuis, la synthèse des matériaux à grains ultrafins sous une forme massive par l'application de déformations plastiques sévères est très utilisée. Connue sous l'abréviation anglaise SPD (Severe Plastic Deformation), cette technique a été abondamment étudiée lors de différents travaux (5) (6) (7). Certaines définitions de la SPD la décrivent comme un processus dans lequel une contrainte élevée est appliquée sans aucun changement significatif des dimensions de la pièce (8), mais entraînant une composante importante de la pression hydrostatique et une large déformation plastique dans le métal qui mène à la réduction de la taille des grains. Les deux méthodes principales pour soumettre un matériau à des déformations plastiques sévères sont connues sous les termes de pression par voie équiangulaire (traduit de l'abréviation anglaise ECAP- Equal Channel Angular Pressing) et de torsion sous haute pression (traduit de HPT- High Pressure Torsion).

La technique Equal Channel Angular Pressing a été inventée par Segal (9), dans les années 1970. Cette méthode de SPD a été reconnue après 1992 comme une technique extrêmement efficace pour le raffinement des grains d'un matériau polycristallin à grains grossiers (10). Dans ce procédé, une barre métallique est comprimée à travers une filière coudée. Pour obtenir les meilleurs résultats et puisque la section transversale reste inchangée le long des deux canaux de la filière, des passages répétitifs à travers la filière peuvent être utilisés pour atteindre des déformations très importantes, en changeant l'orientation de la barre à chaque passage. Cela produit un cisaillement uniforme dans toute la masse du matériau. Comme on peut le voir sur la FigI-1, l'ECAP utilise une matrice contenant deux canaux, de sections transverses égales et s'intersectant avec un angle ϕ qui est généralement proche de 90° .

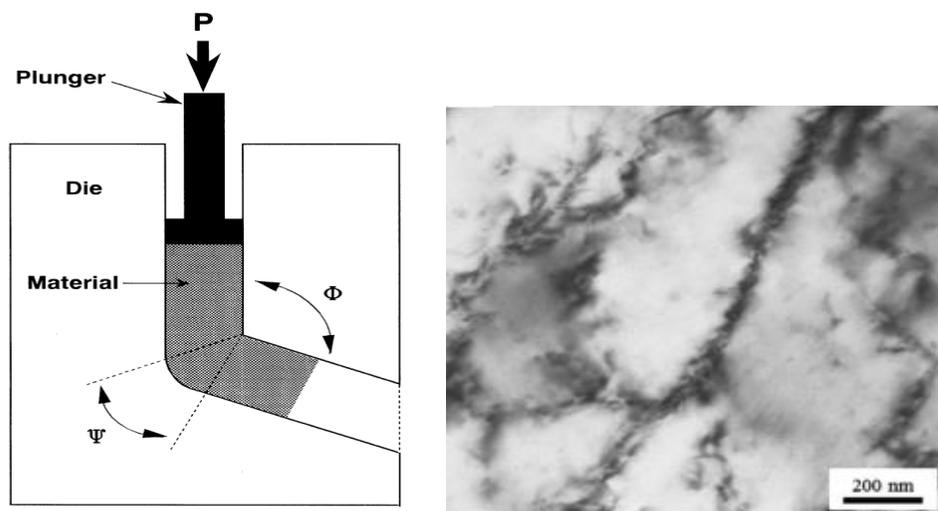


Figure I-1 (a) Section d'un procédé type ECAP montrant les deux angles internes ϕ et ψ . (b) Image en champ clair d'un cuivre après quatre passages par ECAP (section transversale)(11).

La déformation imposée par l'ECAP est dépendante à la fois de l'angle compris entre les deux canaux (ϕ) et de l'angle de courbure où les canaux s'intersectent (ψ). Le cas de la figure I-1 montre un échantillon de cuivre qui a subi quatre passages dans l'ECAP avec une rotation de 90° entre chaque passage. L'observation au microscope électronique en transmission (MET) de la figure I-1(b) révèle une structure contenant des grains d'approximativement 200 nm de diamètre (11).

Un autre procédé alternatif pour l'introduction de déformations plastiques sévères est présenté sur la figure I-2(a). Dans ce procédé, appelé HPT (High Pressure Torsion) (12) ou torsion à haute pression, un disque placé entre un poinçon et une matrice est maintenu sous compression importante et soumis à des forces de torsion considérables dues au poinçon entraîné en rotation. Ce procédé a l'avantage de produire des grains de tailles exceptionnellement petites, très souvent dans le domaine nanométrique (<100nm). Il peut aussi s'appliquer à des matériaux fragiles tels que des semi-conducteurs ou des intermétalliques. Cependant, l'inconvénient de ce procédé est la limitation de la taille de l'échantillon, dont les dimensions ne peuvent pas dépasser un diamètre de l'ordre de 20 mm et des épaisseurs de 1 mm. La figure I-2(b) représente une image MET d'un échantillon de nickel soumis à ce procédé. La taille des grains montre une distribution bimodale avec des plus petits grains de taille inférieure à 100 nm et des grains plus larges d'environ 500 nm de diamètre.

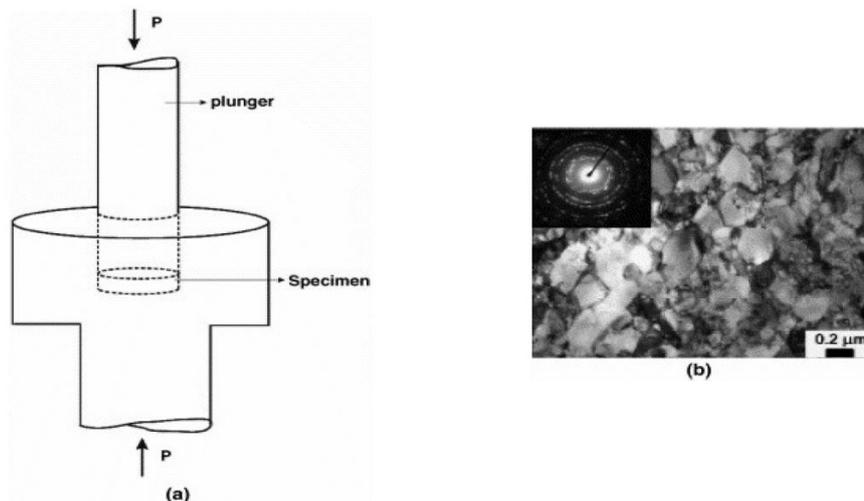


Figure I-2 (a) Illustration schématique d'un système type HPT. (b) Microstructure MET d'un nickel pur prise au centre du disque produit par HPT avec la figure de diffraction associée pour 5 torsions successives sous une pression appliquée de 9Gpa (12).

2. Le procédé SMAT comme traitement de nanocristallisation superficielle

Le procédé SMAT, de l'anglais « Surface Mechanical Attrition Treatment », est un traitement de nanocristallisation superficielle dont le principe est l'obtention d'une couche superficielle nanocristalline, sur un matériau donné, induit par des déformations plastiques sévères. K. Lu et J. Lu (1999) (13) classent les différents traitements de nanocristallisation superficielle des matériaux en trois catégories selon le concept d'élaboration des matériaux nanocristallins et de leur mécanisme de formation :

- (1) nanocristallisation par déposition de surface,
- (2) auto-nanocristallisation de surface,
- (3) nanocristallisation superficielle hybride.

La première catégorie de traitement de nanocristallisation superficielle consiste à déposer des particules isolées de tailles nanométriques ou des poudres polycristallines à grains nanométriques par différentes technologies de déposition telles que PVD, CVD ou projection plasma. La couche déposée et le substrat peuvent être différents ou identique d'un point de vue de leur nature chimique. Le résultat de cette technique dépend fortement de l'adhésion entre le dépôt et le substrat, ainsi que de l'adhésion des particules entre elles pour maintenir la nanostructure.

La seconde catégorie consiste à transformer la couche de surface des matériaux en un état nanocristallin sans toucher à la composition chimique de l'ensemble et/ou aux phases en présence. Ce type d'auto-nanocristallisation superficielle est obtenu par l'intermédiaire de mécanismes d'activation d'origine mécanique ou thermique. Pendant le traitement mécanique, La présence d'une pression hydrostatique élevée, en combinaison avec de grandes déformations issues d'un cisaillement, provoque une forte densité de défauts du réseau cristallin, en particulier des dislocations. Ceci peut entraîner la création de nouveaux joints de grains induisant ainsi le raffinement de la structure. L'auto-nanocristallisation superficielle induite de façon thermique peut être produite au moyen de transformations de phases par fusion ou solidification. Ce type de transformation a été observé expérimentalement sur une variété de matériaux métalliques lors de l'utilisation de procédés au laser.

La troisième catégorie comprend des procédés réalisés en deux étapes. La première étape consiste à produire une couche nanocristallisée puis, dans un deuxième temps, de réaliser un traitement chimique, thermique ou métallurgique, afin de produire une couche nanocristalline avec différentes compositions chimiques ou différentes phases.

Différents procédés de nanocristallisation de surface de catégorie 2 et 3 ont été analysés et discutés par K. Lu et J. Lu, notamment les méthodes de raffinement des grains induit par des déformations plastiques sévère. Une série de techniques brevetées a depuis vu le jour (14) (15), appelées Surface Mechanical Attrition (SMA), pour la synthèse d'une couche de surface nanocristallisée sur un matériau massif.

Ce procédé, dont le principe est une variante du grenailage par ultrasons, permet de nano-cristalliser la surface de la pièce traitée sur quelques dizaines de micromètres (typiquement entre 10 et 50 μm d'épaisseur). Une amélioration considérable des propriétés de surface des matériaux ainsi traités (dureté, résistance à la fatigue...) a été observée après SMAT. Cette efficacité a notamment été démontrée sur de nombreux alliages métalliques comme l'acier (16), (17), ou sur des métaux purs comme le cuivre (18), (19). Différents types d'équipements, basés sur le concept proposé, ont été récemment développés dans notre laboratoire LASMIS, pour produire une nanocristallisation de catégorie 2 et 3.

Le principe de cette technique consiste finalement à provoquer des déformations plastiques sévères et aléatoires à la surface des matériaux massifs. Des billes de dureté élevée, initialement contenues dans une enceinte délimitée par une sonotrode et un carénage, sont mises en mouvement par l'intermédiaire d'un générateur de puissance ultrasonore (20). Du fait de la haute fréquence appliquée à la sonotrode (20kHz), la surface entière de l'échantillon à traiter est grenillée avec un grand nombre d'impacts

(plusieurs milliers d'impacts) sur une période de temps très courte (quelques minutes). La figure I-3 montre un appareillage typique utilisé pour traiter les échantillons.

Les principaux paramètres de réglage du procédé sont le temps de traitement, le diamètre des billes, le nombre de billes, l'amplitude de vibration de la sonotrode et la température. La figure I-4 est une photographie de l'équipement du laboratoire muni, dans cette configuration, d'une sonotrode rectangulaire. Le diamètre des billes couramment utilisé pour ce type de procédé est compris entre 0,4-8 mm, ce qui est largement supérieur à ceux utilisés pour le traitement de grenailage conventionnel. Dans notre étude, c'est ce type de procédé SMAT que nous avons utilisé.

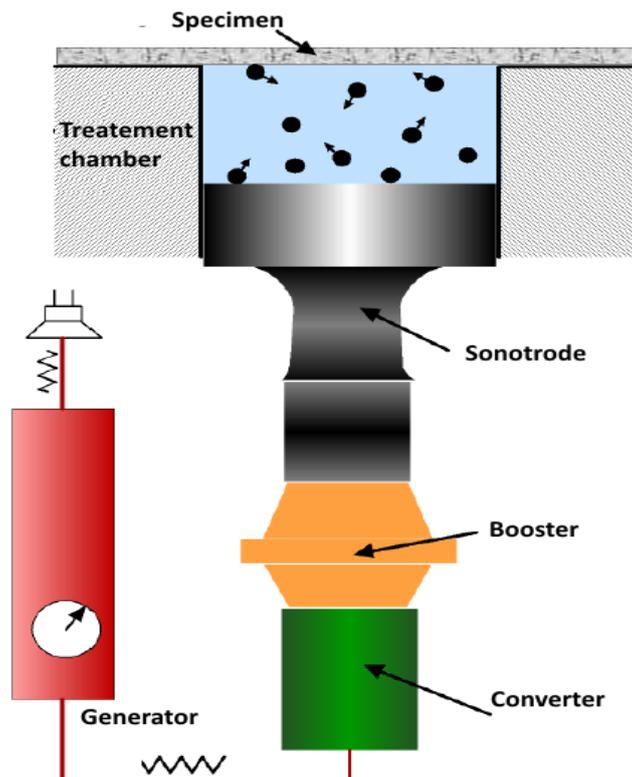


Figure I-3 Illustration schématique du traitement SMAT assisté par ultrasons.

Durant ce traitement, la surface de l'échantillon est impactée de nombreuses fois. La sonotrode vibrant à haute fréquence projette aléatoirement les billes qui viennent impacter la surface de la pièce. Elles provoquent ainsi des déformations plastiques superficielles avec un large taux de déformation dans la couche de surface. Par conséquent, ces impacts répétés entraînent un écrouissage superficiel, l'apparition de contraintes résiduelles de compression sur une couche sous la surface et peuvent conduire à la génération d'une nanostructure sur quelques dizaines de microns de profondeur pour des conditions particulières du procédé (21)(22). A travers ces changements métallurgiques et mécaniques, ce traitement permet d'améliorer le comportement des pièces, comme la tenue en fatigue en améliorant la durée de vie (23) (24) ou encore la résistance à la corrosion en jouant sur la réactivité de surface (25) (26). Néanmoins, les contraintes résiduelles induites et les caractéristiques de la couche nanostructurée sont fortement liées aux paramètres du procédé, comme les vitesses d'impact des billes, les angles d'impact et le taux de recouvrement. Ceux-ci dépendent à

leur tour des paramètres machines, tels que l'amplitude de vibration de la sonotrode, le diamètre des billes, la géométrie de l'enceinte, etc. Ces aspects seront détaillés dans le chapitre V.

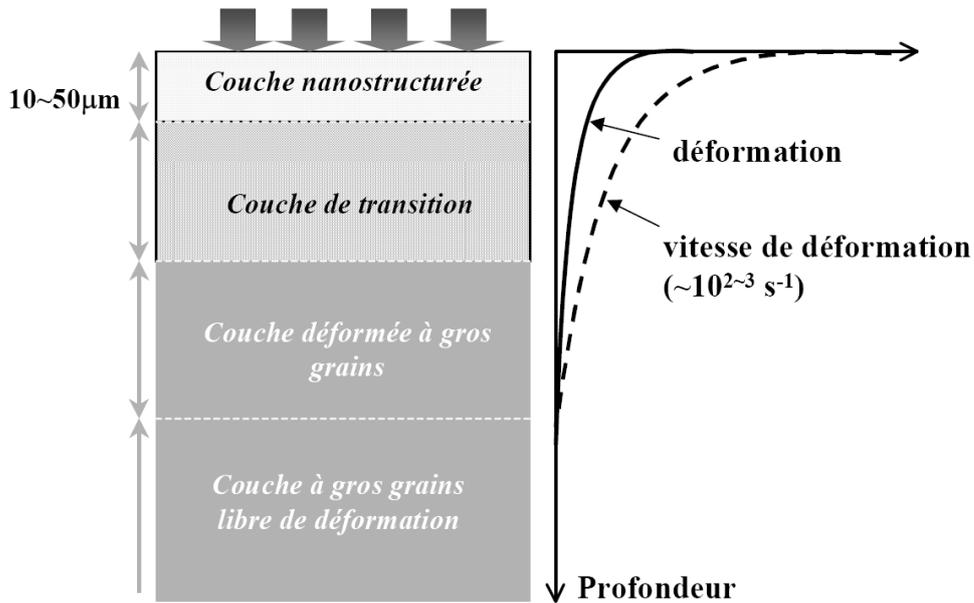


Figure I-4 Illustration schématique des caractéristiques microstructurales et de la distribution de la déformation et de la vitesse de déformation dans la couche superficielle d'un matériau sujet au SMAT (27).

La vitesse de la grenaille dans le système de grenailage classique est difficile à évaluer mais se situe entre 40 et 100 m/s. Par contre, dans le système ultrasonore, la vitesse des billes est de l'ordre de 5 à 20m/s (28). Par ailleurs, la température réelle de la surface de l'échantillon pendant le traitement dans le cas du traitement d'attrition mécanique assisté du système ultrasonore est plus importante en comparaison des températures de surface produite par un traitement de grenailage classique (29).

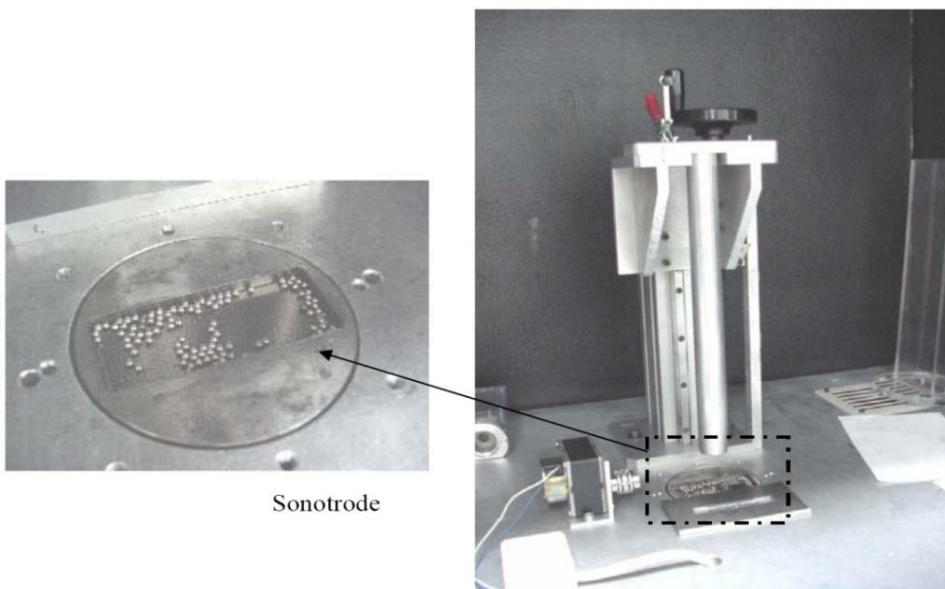


Figure I-5 Photographies du système SMAT ultrasonore.

Il faut noter également que les résultats du traitement dépendent fortement de la nature du matériau traité. Cela peut s'expliquer par la dépendance des mécanismes de nanocristallisation avec les propriétés physiques et mécaniques du matériau. Cependant, en raison de la complexité de la dynamique des billes dans l'enceinte et de la lourdeur des expériences à mener pour caractériser le gradient de la microstructure induit, très peu d'informations sont connues sur les mécanismes de raffinement des grains pour n'importe quel matériau suite au traitement SMAT.

Finalement, les différences majeures entre le grenailage classique et les procédés SMAT sont les suivantes : les grenailles utilisées dans le grenailage conventionnel sont plus petites (soit environ 200 µm à 1 mm) que celles des procédés SMAT (400 µm à 8 mm) ; les formes requises de la grenaille ne sont pas les mêmes du fait de la forte déformation exigée pour produire la nanostructure par l'utilisation des procédés SMAT : des billes parfaitement sphériques doivent notamment être utilisées pour réduire les risques d'usure et de dommage de la couche de surface dans le cas du SMAT. Finalement, dans le but de réduire la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique, un traitement avec des trajectoires aléatoires des billes est nécessaire alors que le grenailage classique est un traitement généralement unidirectionnel, qui a pour objectif la génération de précontraintes résiduelles (30)(31)(32). Néanmoins, dans des études récentes, la société Winoa a réussi à utiliser le grenailage classique pour développer une technique particulière de nanostructuration, le « NanoPeening » (33). À travers une sélection très pointue de paramètres de réalisation, cette société arrive à obtenir rapidement une couche superficielle de grains nanométriques, de manière reproductible et maîtrisée(34). Le tableau I-1 résume brièvement les principales différences entre les différents types de grenailage : classique, ultrasonore et le NanoPeening.

	Grenailage de précontrainte (Shot peening)	Attrition mécanique de surface SMAT	NanoPeening
Effet principal recherché	Contraintes résiduelles	Nanostructuration de surface	
Propriétés améliorées	Tenue en fatigue. Disparition de l'effet en cas d'utilisation en température	Mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion, fatigue). Chimiques (résistance à la corrosion, diffusivité thermique).	
Epaisseur typique nanostructurée	-	Quelques dizaines de µm	Jusqu'à 200 µm
Temps de traitement	Quelques secondes	Quelques dizaines de minutes	Quelques minutes
Mode de traitement classique	Projection de billes < 1 mm	Grosses billes (> 2mm) mises en vibration	Projection de billes < 1 mm
Géométrie des pièces	Peu de limitations	Limitée	Peu de limitations

Tableau I-1 Comparaison entre le grenailage classique, le grenailage ultrasonore et le NanoPeening (34).

3. Généralités sur les modifications microstructurales liées au SMAT

a) Rugosités

Le traitement de nanocristallisation superficielle faisant intervenir des impacts de billes à la surface du matériau, il est par conséquent logique de voir la rugosité du matériau évoluer au cours de son traitement. Cette rugosité peut avoir des conséquences

importantes sur les propriétés mécaniques ultérieures. C'est, par exemple, un facteur fondamental de la tenue en fatigue des matériaux, car les fissures de fatigue prennent souvent naissance au sein des couches superficielles du matériau. Cette rugosité dépend des caractéristiques des billes, mais également de la nature du matériau SMATé (35) (36).

b) Contraintes résiduelles

L'introduction de contraintes résiduelles est un élément important à prendre en considération après le traitement de nanocristallisation superficielle par SMAT. Wolfahrt (37) a constaté que les contraintes résiduelles sont généralement maximales en surface dans les matériaux mous et maximales en sous-couche dans les matériaux durs. A partir de cette constatation, il a proposé la superposition de deux mécanismes pour expliquer la création des contraintes résiduelles lors d'un traitement de type grenailage. Le premier mécanisme correspond à un allongement plastique des couches superficielles du matériau sous l'action des forces tangentielles induites par les impacts de billes. Comme le montre la figure I-6, la zone déformée plastiquement doit se comprimer pour assurer la cohésion du matériau, tandis que la zone non déformée doit s'allonger. Ainsi est réalisé l'équilibre mécanique global. Les déformations plastiques induites par ce mécanisme sont maximales en surface. Elles génèrent, par conséquent, une répartition spatiale des contraintes résiduelles de compression dont le maximum est également en surface.

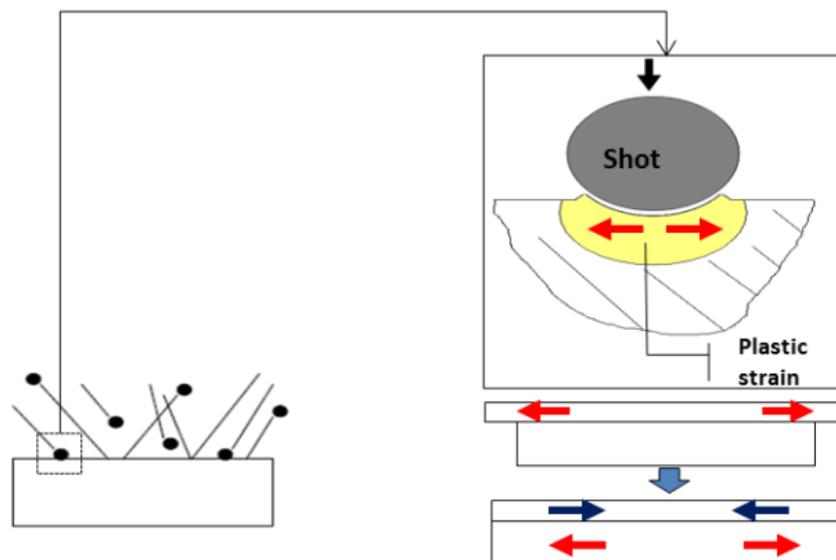


Figure I-6 Illustration schématique de la création des contraintes résiduelles par SMAT.

Le second mécanisme est associé à la pression de Hertz exercée par la bille au moment de l'impact, sous l'action des forces normales à la surface du matériau. La théorie de Hertz prévoit que le cisaillement maximal résultant de cette pression se situe en sous-couche, à une profondeur z proportionnelle au rayon de l'aire de contact élastique (a) bille/surface ($z \approx 0,5a$). La déformation plastique résultant de ce mécanisme, ainsi que les contraintes résiduelles de compression générées sont alors maximales en sous-couche. Au cours du traitement SMAT, les contraintes résiduelles peuvent donc être maximales en surface ou en sous-couches selon que l'un ou l'autre de ces deux

mécanismes est dominant. Ce double mécanisme proposé par Wolfahrt permet ainsi d'expliquer la diversité des profils de contraintes résiduelles que nous pouvons rencontrer selon les matériaux et les conditions de traitement SMAT utilisées.

4. Mécanismes de génération des nanostructures par le procédé SMAT

Nous allons, au cours de ce paragraphe, présenter différents mécanismes de déformation observés au sein de différents matériaux traités par le procédé SMAT. Le mécanisme de génération des nanostructures sera décrit brièvement dans le cas des aciers (27).

La présence d'une pression hydrostatique élevée, en combinaison avec de grandes déformations de cisaillement, est essentielle pour produire une forte densité de défauts dans le réseau cristallin, en particulier des dislocations. Ceci peut entraîner le raffinement des grains. Comme le montre la figure I-7, le processus de raffinement de la microstructure du matériau initial est progressif. Au cours de ce processus, d'après les travaux de Lu et al. en 2004 (38) qui traitent du fer pur, le raffinement se produit par différentes étapes:

- Du fait des impacts portés sur la surface traitée, des murs de dislocations et des dislocations coins se développent. Ces dislocations sont d'abord distribuées à travers les grains, réorganisées et regroupées en cellules de dislocations pour réduire l'énergie de déformation totale.
- Au fur et à mesure du traitement, la déformation se poursuit et des dislocations sont toujours générées conduisant à une transformation de ces murs de dislocations et de ces dislocations coins en sous-joints de grains à faible désorientation.
- Le processus se répète dans les sous-grains, jusqu'à ce que la taille devienne suffisamment petite.
- Toute déformation supplémentaire provoque une augmentation des désorientations des sous-joints de grains et le développement de joints de grain ce qui conduit à la formation de grains à part entière de taille nanométrique, équiaxes et aux orientations cristallographiques complètement aléatoires.

Par ailleurs, de la même manière que les mécanismes de déformation, les mécanismes de nanocristallisation des alliages métalliques dépendent aussi de l'énergie de défauts d'empilement du matériau. En général, le glissement des dislocations est le mode de déformation principal dans les matériaux à moyenne ou haute énergie de défauts d'empilement tels que le fer (39) (40) et l'aluminium (41). Dans le cas de l'acier inoxydable austénitique, qui est considéré à faible énergie de défauts d'empilement, Zhang et al. décrivent le mécanisme de déformation de ce matériau par rapport à la profondeur (42). En effet, en profondeur, pour des zones ayant subi une faible déformation, des lignes de dislocations et des macles sont créés. En se rapprochant de la surface, des sous-grains apparaissent, formées par sub-divisions après l'intersection multidirectionnelle de macles. En extrême surface, la multiplication des macles et de leurs intersections engendrent un raffinement important de la microstructure donnant naissance à une couche nanostructurée. La formation de ces nanograins est attribuée à la forte déformation/taux de déformation plastique en surface.

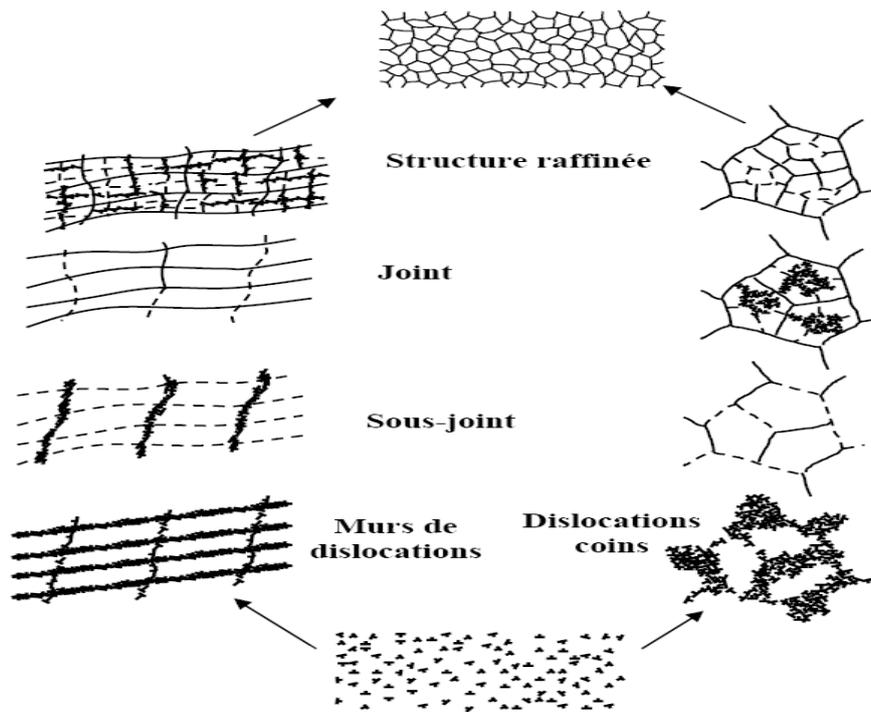


Figure I-7 Arrangements des dislocations observés dans le fer pur au cours du SMAT (formation de nanostructures)(40).

5. Nanocrystallisation superficielle de l'acier inoxydable 316L par application du SMAT

Afin de confirmer les hypothèses du processus de raffinement de la microstructure décrites précédemment et d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes de raffinement au cours du traitement SMAT, différents travaux ont été menés. Notamment, Roland et al ont réalisé des observations au MET à différentes profondeurs (en extrême surface et au cœur du matériau) sur des éprouvettes d'acier inoxydable 316L SMATées (43).

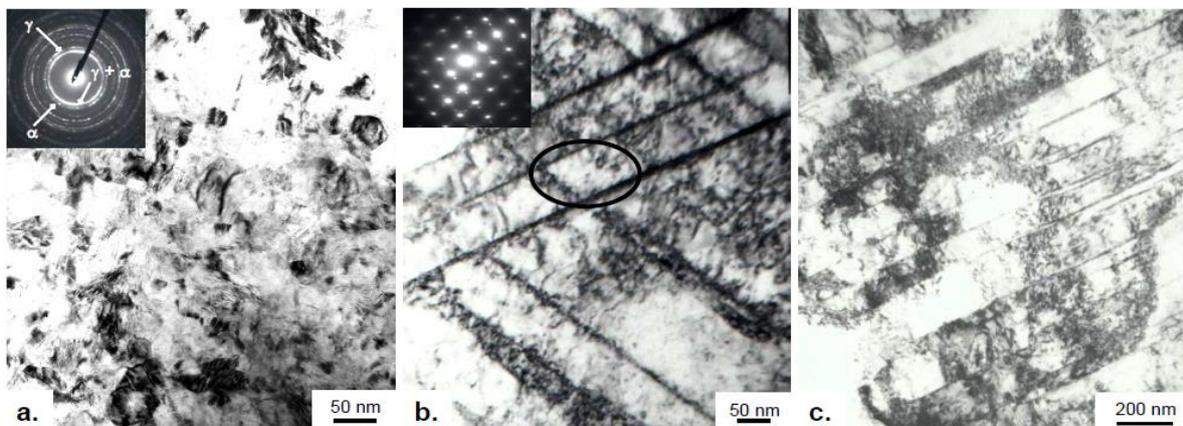


Figure I-8 Images MET en champ clair montrant la microstructure d'un acier inoxydable SMATé pendant 30 minutes avec des billes de \varnothing 3 mm : a. en extrême surface, b. à 50 μ m de profondeur et c. proche du matériau à cœur (44).

Ces observations MET en extrême surface illustrées par la figure I-8 mettent en évidence la présence d'une nanostructure formée en surface de cet échantillon : des nanograins (20 nm de diamètre en moyenne) uniformément distribués sur la surface sont visibles.

En outre, ces analyses (figure I-8.a) montrent une orientation complètement aléatoire de ces nanograins, ainsi que l'apparition d'une phase martensitique (α -c.c.) en plus de l'austénite (γ -c.f.c.). En plus de la nanostructure, de l'écroutissage et des contraintes résiduelles de compression proches de la surface, la présence de la phase martensitique peut également contribuer à l'augmentation de la dureté de l'échantillon en extrême surface. En effet, ce point s'avère important pour notre étude puisque la phase martensitique peut détériorer en partie les propriétés antioxydantes de la nuance d'acier inoxydable considérée (44). Ceci peut être dommageable pour d'éventuelles applications ultérieures dans un milieu oxydant. La figure I-8.b montre la microstructure caractéristique observée à environ 50 μm sous la surface traitée. Une forte densité de dislocations et la présence de macles sont observées. Concernant le cœur du matériau, la figure I-8.c montre l'état de la microstructure de l'acier traité à une profondeur d'environ $\sim 175 \mu\text{m}$ par rapport à la surface. On observe une forte densité de macles de faible épaisseur, contenant une forte densité de dislocations. La création de ces macles produit une large quantité de joints de macles qui découpent à leur tour les grains initiaux en des blocs lamellaires formant des sous-grains ultrafins. En faisant le lien avec le mécanisme de raffinement des grains par déformation plastique (40) présenté sur la figure I-7, ces dislocations à l'intérieur des blocs lamellaires ont tendance à s'arranger entre elles pour générer des murs de dislocations de façon à subdiviser le grain initial en des sous-grains de plus en plus fins, jusqu'à atteindre le domaine nanométrique.

Pour résumer, ces observations faites sur un acier inoxydable par MET montrent que pour les paramètres de traitement SMAT considérés (30 minutes de traitement et billes de $\varnothing 3 \text{ mm}$), la structure en extrême surface de l'échantillon peut atteindre le régime nanométrique. Une microstructure biphasée constituée de grains nanométriques (d'austénite et de martensite) à orientation aléatoire est ainsi formée. En effet, après traitement SMAT, l'acier 316L est constitué de trois couches distinctes, avec un comportement différent : une couche nanostructurée de quelques micromètres d'épaisseur en extrême surface suivie d'une couche de transition (couche relativement raffinée + couche fortement déformée) d'environ $\sim 175 \mu\text{m}$ d'épaisseur et enfin d'une couche à cœur correspondant à la structure initiale du matériau.

A travers la génération de nanostructures en extrême surface, le SMAT a des effets directs sur le comportement mécanique. On essayera dans la suite de montrer les effets de ces déformations et de présenter les techniques de caractérisation généralement utilisées dans la littérature. Par ailleurs, il existe une quantité importante d'articles portant sur les effets de la taille de grains au sein des nanomatériaux, ainsi que sur leur comportement mécanique. En effet, la taille de grains a de multiples influences sur le comportement des nanomatériaux. D'après la relation bien connue de Hall-Petch, un gradient de taille de grains a un effet direct sur la dureté. Dans ce cadre, Waltz (44)(45) a étudié l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur sous la surface SMATée pour un acier inoxydable austénitique (316L). La figure I-9 présente l'évolution de la dureté locale obtenue par nanoindentation après 30 minutes de traitement SMAT avec des billes en acier 100Cr6 de $\varnothing 3 \text{ mm}$.

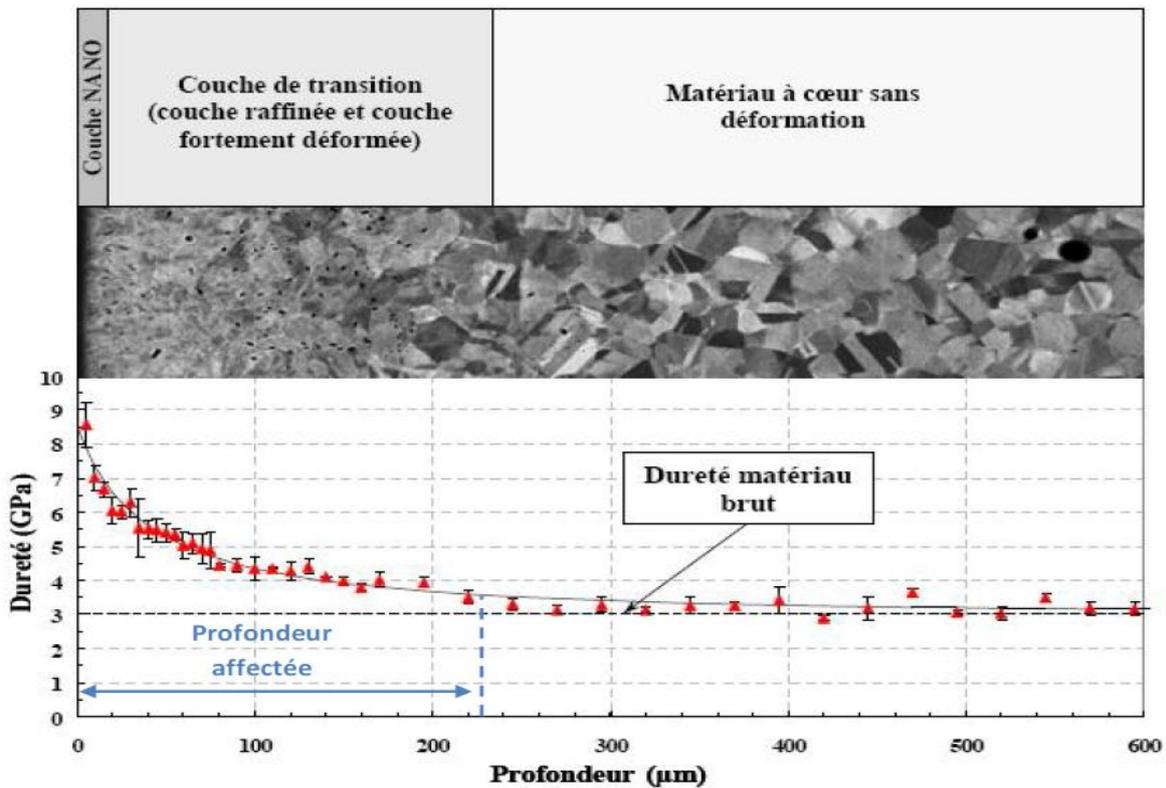


Figure I-9 Gradient de dureté locale obtenu par nanoindentation sur une éprouvette SMATée pendant 30 minutes avec des billes de \varnothing 3mm (44).

La figure I-9 révèle une nette augmentation de la micro-dureté entre le cœur et l'extrême surface du matériau. Cette augmentation est en cohérence avec la dépendance de type Hall-Petch entre la dureté et le libre parcours moyen des dislocations (44). De la même manière que pour la dureté, les modifications microstructurales induites par SMAT ont un impact direct sur les courbes contrainte-déformation (46) (47).

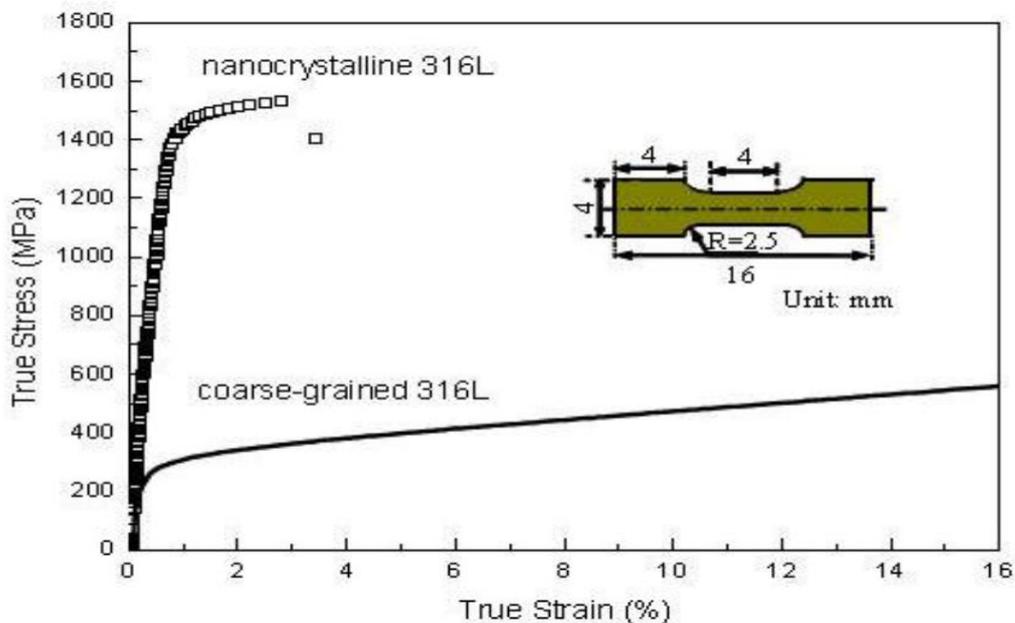


Figure I-10 Courbes contrainte-déformation pour un acier inoxydable nanostructuré et à gros grains (46).

Les figures I-10 et I-11 montrent bien l'effet du raffinement des grains de la couche nanocristalline couplé à celui de la couche de transition sur la limite d'élasticité et la résistance à la traction des échantillons en acier 316L SMATés. Ces courbes contrainte-déformation mettent en évidence l'impact significatif de la nanostructure sur l'acier inoxydable (46) (47). En effet, les échantillons à microstructure raffinée en surface présentent des limites d'élasticité et des résistances mécaniques environ 5 à 6 fois plus importantes que celles mesurées sur ces mêmes aciers à gros grains.

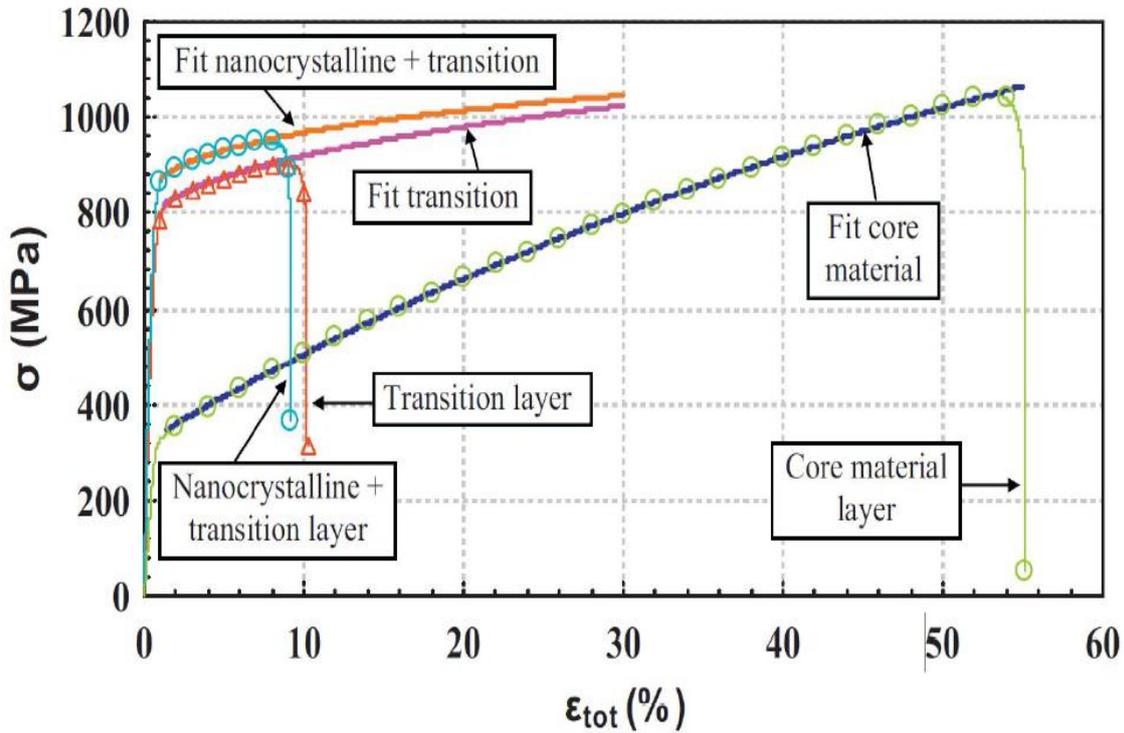


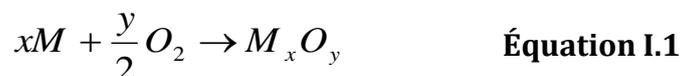
Figure I-11 Courbes contrainte-déformation pour un acier inoxydable nanostructuré et à gros grains (47).

Dans la suite de ce chapitre, on présentera une étude bibliographique sur le principe de l'oxydation à hautes températures et les principaux facteurs d'influence dont dépend ce phénomène, ainsi que son interaction avec les procédés de nanostructuration et plus précisément le grenailage.

II. Oxydation des matériaux métalliques à hautes températures

1. Thermodynamique de l'oxydation à hautes températures

L'oxydation est la réaction qui est attribuée à la mise en contact d'un métal M avec un gaz oxydant. Les analyses effectuées sur les alliages lors de ce travail sont faites à l'air ambiant, donc l'élément oxydant qui intervient principalement est le dioxygène. Cela implique donc la formation potentielle d'oxydes à la surface de l'alliage.



Dans cette équation, M est le métal, O est l'espèce oxydante, c.-à-d. l'oxygène, et x et y sont des coefficients stœchiométriques.

Si la vitesse d'oxydation est très faible à température ambiante (25°C), elle devient importante pour des températures supérieures à 400°C.

Les oxydes formés sont différents selon les constituants présents dans l'alliage. Comme pour la plupart des réactions chimiques, la prévision de la nature des produits de réaction se fait suivant deux points de vue complémentaires : la cinétique (hétérogène) et la thermodynamique (48). D'un point de vue cinétique, l'oxyde recouvrant l'alliage sera celui qui se forme le plus rapidement, suivant une loi cinétique logarithmique, linéaire, parabolique, cubique ou mixte (49). Par contre, les lois de la thermodynamique indiquent que subsistera la phase énergétiquement la plus stable. Les diagrammes d'Ellingham-Richardson ($\Delta G^\circ = f(T)$) ou encore les diagrammes de phases permettent d'apporter un pronostic thermodynamique concernant l'oxyde susceptible de se former (au bout d'un temps suffisamment long ou jusqu'au moment où un des réactifs est en défaut) (50).

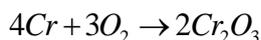
La formation d'une couche d'oxyde(s) plus ou moins épaisse est associée à la résistance à l'oxydation à haute température d'un alliage. La couche sera protectrice si elle est fine, continue, non-volatile, compacte (sans porosité), adhérente, mécaniquement stable et si elle constitue une barrière à la diffusion des atomes, des molécules ou des ions, donc caractérisée par une lente vitesse de croissance (en pratique avec une cinétique parabolique) qui est corrélée à son épaisseur (51).

La caractérisation de cette couche d'oxyde est donc essentielle. Ses principales caractéristiques sont donc :

- L'épaisseur de la couche d'oxydes présente à la surface de l'échantillon, qui est en relation directe avec la prise de masse ; ce qui peut notamment être expérimenté par l'Analyse Thermo-Gravimétrique (cf. chapitre II).
- La nature des oxydes formés joue un rôle très important, qui peut être notamment caractérisée par la Diffraction des Rayons X ou la spectroscopie Raman (cf. chapitre II).
- La couche peut parfois présenter certaines porosités ou de nombreuses fissures.
- La coalescence des lacunes ou des impuretés à l'interface oxyde/métal peut entraîner une mauvaise adhérence de la couche.
- Son caractère continu permet de limiter le phénomène d'oxydation.

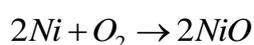
L'oxydation à hautes températures a donné lieu à de nombreux travaux (52) (53) (54). En raison de leurs champs d'applications importants, l'oxydation de certains métaux a été particulièrement étudiée.

On peut citer l'oxydation des aciers inoxydables principalement utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique, qui fait intervenir le rôle protecteur de la chromine(55).



Équation I.2

L'oxydation du nickel utilisé dans l'industrie chimique (sels, catalyseurs, colorants) a également été souvent étudiée(56).



Équation I.3

Les alliages à base de nickel ou de fer riches en chrome sont utilisés dans les industries nucléaires (réacteurs à eau pressurisée) et automobiles (lignes d'échappement), pour leurs capacités à former une couche protectrice de chromine. (57)

Le problème d'adhérence entre la couche d'oxyde et le métal peut conduire à un effet néfaste de l'oxydation, car un décollement de celle-ci remet le métal en contact direct avec l'oxygène et provoque une surconsommation de l'alliage. Une nouvelle oxydation peut appauvrir l'alliage en élément sollicité pour former la couche d'oxyde (par exemple: le chrome formant la chromine).

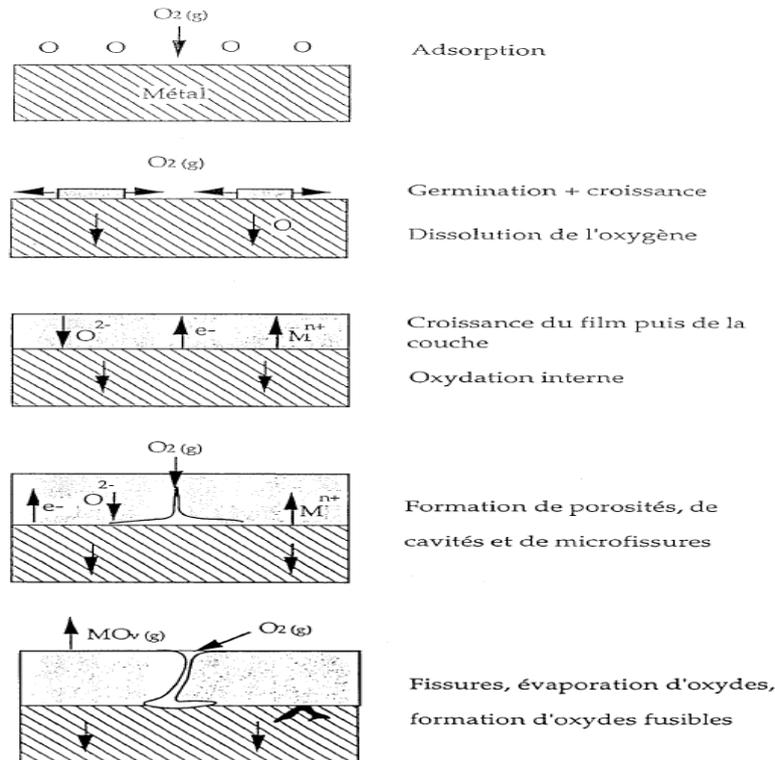


Figure I-12 Schématisation, selon Kofstad, de la réaction métal-oxygène (58).

2. Facteurs d'influence sur l'oxydation (température, état de surface, durée, orientations cristallographiques, composition du métal...)

L'oxydation d'un acier est dépendante de trois paramètres : l'environnement extérieur, la composition de l'alliage et le mode de croissance de la couche protectrice.

a- Les paramètres extérieurs :

Les conditions pratiques d'utilisation d'un métal font qu'il est instable sous l'effet du gaz environnant. Il va nécessairement réagir, suivant la composition du gaz et les conditions de réaction, pour former des oxydes, des sulfures, carbures, nitrures ou encore des composés mixtes de réaction. Nous nous intéresserons surtout à l'action de l'oxygène. Les facteurs extérieurs seront principalement la température, la pression partielle d'oxygène et le temps. D'autres paramètres peuvent être pris en considération comme, l'état de surface, la composition ou encore la structure du matériau.

b- Le mode de croissance de la couche :

Lors de l'oxydation, après la phase de germination, une fine couche recouvre le métal et le protège du gaz ambiant. Le phénomène d'oxydation se poursuit fréquemment par diffusion suivant la théorie de Wagner (59). Trois types de diffusion peuvent se

manifester, une diffusion interne (ou anionique) quand l'oxygène diffuse de l'extérieur vers le métal, une diffusion externe (ou cationique) quand c'est un cation métallique de l'alliage qui diffuse vers l'interface externe ou bien une diffusion mixte qui est la combinaison entre les deux. La diffusion se produit via des sites interstitiels, des lacunes au niveau des grains ou des joints de grains d'oxyde et elle dépend de l'alliage étudié (60). Plusieurs autres phénomènes peuvent aussi être rencontrés pendant le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde : des contraintes de croissance ou thermiques dont nous rappelons en II.6, la formation de couches multiples, la formation de composés volatils...

c- La composition du métal ou de l'alliage :

L'identification du mode d'oxydation dépend essentiellement de la composition du substrat métallique. La chromine et l'alumine sont les oxydes les plus protecteurs contre l'oxydation à hautes températures. Ils se forment à la surface des échantillons grâce à une réserve de l'élément constitutif de la couche au sein du substrat. Il existe des alliages chromino-formeurs (M-Cr-Ni ou M-Cr avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Cr_2O_3 et des alliages alumino-formeurs (M-Cr-Al ou M-Al avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Al_2O_3 (60).

La composition de l'acier permet de définir thermodynamiquement les oxydes susceptibles d'être formés. Néanmoins, des impuretés peuvent intervenir dans la cinétique d'oxydation en favorisant la formation d'un oxyde différent. Le problème de l'hétérogénéité dans les aciers peut aussi être responsable de la variation des résultats obtenus sur deux échantillons étudiés dans les mêmes conditions d'oxydation.

3. Mécanismes liés à la croissance des couches d'oxydes

Si la réaction entre l'oxydant et le substrat est possible thermodynamiquement, la réaction de l'oxygène avec le métal conduit alors à la formation d'une couche superficielle d'oxyde. La formation de cette couche ralentit le processus d'oxydation mais n'empêche pas la réaction chimique entre l'oxygène et le métal. La croissance de la couche se poursuit donc en faisant intervenir différentes étapes décrites dans (58):

- absorption du dioxygène à la surface du métal et dissociation éventuelle en atomes,
- nucléation de l'oxyde avec formation d'une couche bi-dimensionnelle,
- croissance tridimensionnelle de la couche d'oxyde : apparition d'un film superficiel.

La croissance de la couche fait intervenir la diffusion des espèces, notamment les défauts ponctuels, par exemple via les courts-circuits de diffusion. Cette dernière étape peut se faire de deux manières élémentaires différentes :

- croissance interne (ou anionique) : demi-réaction à l'interface oxyde/air avec création ou consommation de particules diffusantes et incorporation de l'oxygène au réseau de l'oxyde. Les ions O^{2-} atteignent le métal en diffusant à travers la couche d'oxyde déjà formée.
- croissance externe (ou cationique) : demi-réaction à l'interface métal/oxyde avec création ou consommation de particules diffusantes et incorporation du métal au réseau de l'oxyde. Les ions métalliques diffusent à travers la couche d'oxyde et arrivent au contact de l'oxygène en surface.

La croissance est le plus souvent mixte, avec prédominance de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes.

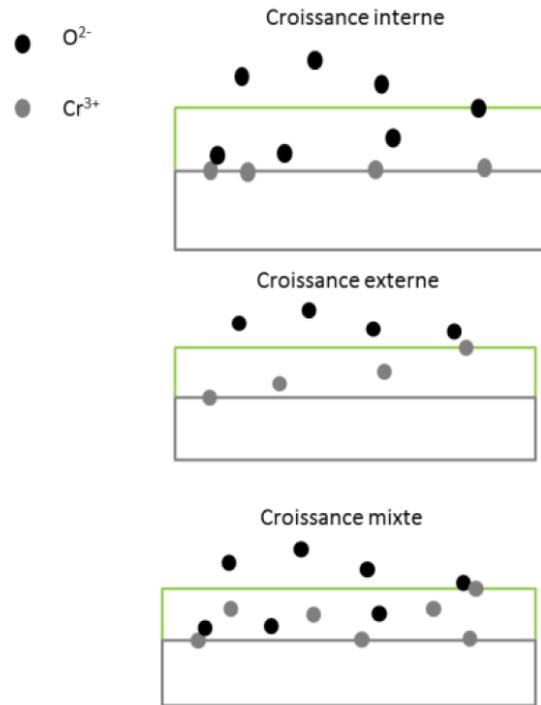


Figure I-13 Illustration schématique des différents mécanismes de diffusion des espèces à travers une couche d'oxyde dans le cas de la chromine (61).

4. Cinétiques de l'oxydation à hautes températures

a- Régimes d'oxydation

Si les mécanismes de croissance informent sur la façon dont sont formées les couches, les courbes de cinétique d'oxydation, obtenues la plupart du temps par Analyses Thermo-Gravimétriques, permettent d'estimer la vitesse d'oxydation d'un métal ou d'un alliage en quantifiant l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en fonction du temps. Deux régimes principaux sont ainsi décrits :

- Un régime d'oxydation linéaire, comme dans le cas du chrome pur, qui peut correspondre à la croissance d'une couche d'oxyde poreuse pour laquelle le transport des espèces est assuré par diffusion à l'état gazeux. La relation entre la

$$\text{prise de masse et le temps d'oxydation est : } \left(\frac{\Delta M}{S}\right) = K_1 t \quad \text{Équation I.4}$$

Avec k_1 la constante de vitesse linéaire d'oxydation, exprimée habituellement en $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

- Un régime d'oxydation parabolique correspondant à la croissance d'une couche d'oxyde dense, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état solide dans la couche d'oxyde. La relation entre la prise de masse et le

$$\text{temps d'oxydation est } \left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = K_{Mp} t \quad \text{Équation I.5}$$

Avec k_{Mp} la constante de vitesse parabolique d'oxydation, exprimée habituellement en $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$.

Les couches d'oxydes sur alliages alumino et chromino-formeurs correspondent assez fréquemment à ces régimes paraboliques et offrent une bonne protection vis-à-vis de l'oxydation à hautes températures. On peut avoir des cas intermédiaires entre ces deux régimes, ils sont décrits dans les références (62) (63) (64).

b- Accidents cinétiques

Si les cinétiques d'oxydation permettent de connaître la vitesse d'oxydation des matériaux, elles permettent également de mettre en évidence des mécanismes conduisant à une perte d'intégrité de la couche.

- L'évaporation, lorsque l'oxyde est volatil et se transforme en gaz. La cinétique est plus lente si la vitesse de formation de l'oxyde est supérieure à celle du gaz, décroît si la vitesse de transformation de l'oxyde en gaz est supérieure à la vitesse de formation de l'oxyde, ou stagne si les vitesses de formation des deux sont égales.
- La fissuration. Dans ce cas, les cinétiques montrent de brusques sauts dus à une reprise de l'oxydation favorisée par les fissures, qui remettent à nu le métal.
- L'écaillage, qui se traduit par des brusques décrochements de la courbe cinétique.

5. Caractérisation de la morphologie de la couche d'oxydes

Les techniques d'imagerie telles que le MEB, l'AFM ou le MET permettent de caractériser la morphologie et la structure de la couche d'oxydes se formant à la surface des aciers inoxydables. La couche d'oxyde se formant à l'air sous des hautes températures, comprises entre 600°C et 1000°C sur des aciers inoxydables, a souvent été décrite par une structure en double couche composée d'une couche interne compacte et protectrice et d'une couche externe poreuse, formée de cristallites plus ou moins larges et dispersées (52) (55).

La morphologie de la couche externe évolue en fonction des conditions d'exposition du milieu ainsi que de l'état de surface du matériau. Trois types de morphologies pouvant cohabiter à la surface d'un échantillon oxydé ont été recensés :

- des cristallites octaédriques ou tétraédriques pouvant être classées en 2 populations suivant leurs tailles. Les petites cristallites ont une taille moyenne de 50 nm et recouvrent la majeure partie de la surface tandis que celles de la deuxième famille ont une taille supérieure à 200 nm et sont réparties de façons discrètes (52).
- des plaquettes
- et des filaments mesurant entre quelques centaines de nanomètres et plusieurs microns.

6. Contraintes mécaniques induites lors de l'oxydation

a- Partition des déformations

Les déformations et le niveau de contraintes dans un matériau sont étroitement liés. La déformation totale est souvent décomposée en une somme de différents termes de déformation :

$$\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_{Viscoélastique} + \mathcal{E}_{Plastique} + \mathcal{E}_{Viscoplastique} + \mathcal{E}_{Thermique} + \mathcal{E}_{Autre} \quad \text{Équation I.6}$$

Cette formulation générale peut être simplifiée dans le cas particulier de systèmes oxydes sur substrat métallique :

$\mathcal{E}_{Viscoélastique}$ se décompose en deux termes : une déformation élastique (réversible et instantanée) et une déformation anélastique (réversible et retardée). Cette dernière que l'on rencontre habituellement dans les polymères, caoutchouc et composites ne sera pas prise en compte dans le cas des couches d'oxydes étudiées.

$\mathcal{E}_{Plastique}$ représente la déformation plastique (irréversible et instantanée) intervenant seulement à partir d'un certain seuil de contraintes. Compte-tenu du faible nombre de systèmes de glissements dans les films céramiques, la déformation plastique est quasi-inexistante (65) et sera donc considérée comme négligeable.

\mathcal{E}_{Autre} représente la déformation liée aux variations intrinsèques de volume (précipitation, transformation ou changement de phase, réactions chimiques s'accompagnant d'une dilatation, incompatibilité mécanique aux interfaces, incompatibilités aux joints de grains, dissolution de l'oxygène dans le substrat, épitaxie...). Dans le cas des oxydes thermiques, elle se traduit essentiellement par un terme lié à la croissance des oxydes $\mathcal{E}_{Croissance}$.

Dans notre étude, l'équation se réduit ainsi à quatre termes :

$$\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_{élastique} + \mathcal{E}_{Croissance} + \mathcal{E}_{Viscoplastique} + \mathcal{E}_{Thermique} \quad \text{Équation I.7}$$

$\mathcal{E}_{élastique}$ est un terme de déformation liée à la contrainte dans le système par le modèle de Hooke $\varepsilon_{ij}^{élastique} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{ll} \delta_{ij}$, avec ν et E respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young du matériau et δ_{ij} le symbole de Kronecker.

$\mathcal{E}_{Viscoplastique}$ rend compte de l'écoulement de la matière par fluage qui joue un rôle dans la relaxation des contraintes dans le matériau.

$\mathcal{E}_{Thermique}$ traduit une dilatation thermique, associée à un changement de température.

Elle s'écrit : $\int_{T_i}^{T_f} \alpha(T) dT$

$\mathcal{E}_{Croissance}$ est liée à la croissance de la couche. Dans le cas d'oxydes thermiques, elle est liée à la différence entre le volume de l'oxyde formé et le volume du métal.

On peut classer ces quatre paramètres en deux catégories :

- $\mathcal{E}_{Viscoplastique}$ et $\mathcal{E}_{élastique}$ sont des déformations agissant en réponse à une contrainte dans le matériau.
- $\mathcal{E}_{Thermique}$ et $\mathcal{E}_{Croissance}$ sont des paramètres moteurs des contraintes dans le matériau. On notera respectivement les contraintes associées σ_{cr} et σ_{th} à $\mathcal{E}_{Croissance}$ et $\mathcal{E}_{Thermique}$.

Par convention, la contrainte est notée σ , et sa valeur est négative dans le cas de contraintes de compression et positive dans le cas de contraintes de traction. Les contraintes résiduelles dans le film sont déterminées à température ambiante. Elles proviennent de la somme des contraintes de croissance et des contraintes thermiques. L'estimation précise de ces niveaux de contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes est un point important. En effet, les modèles théoriques décrivant les mécanismes d'endommagement dépendent directement de ces niveaux de contraintes (61).

b- Contraintes de croissance

Lorsqu'une couche d'oxyde se développe sur un métal, elle n'a pas de raison d'avoir un volume identique à celui du matériau qui lui a donné naissance. En général, les couches d'oxydes ont un volume supérieur à celui du métal sous-jacent. Ainsi, les contraintes déterminées dans ces couches sont la plupart du temps des contraintes de compression.

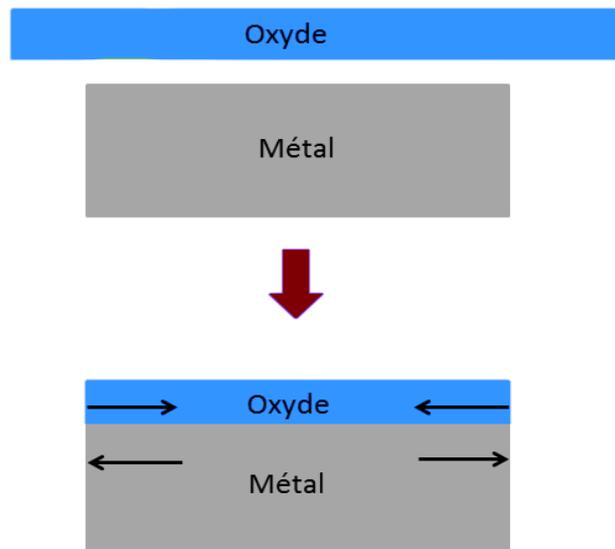


Figure I-14 Contraintes de croissances dues à une simple variation de volume entre l'oxyde formé et le métal.

Un modèle extrêmement simple permettant de calculer les contraintes dues aux différences de volumes entre l'oxyde et le métal a été développé initialement par Pilling et Bedworth (66). Selon ce modèle, la variation de volume entre le métal et l'oxyde est décrite par le rapport donné à l'Équation I.8, appelé rapport de Pilling et Bedworth (RPB). Il représente le rapport entre le volume de produit formé par la réaction et le volume de réactif consommé pour le former.

$$RPB = \frac{V(\text{oxyde})}{V(\text{Métal})} = \frac{M_{\text{oxyde}} \rho_{\text{metal}}}{nM_{\text{metal}} \rho_{\text{oxyde}}} \quad \text{Équation I.8}$$

Avec V le volume molaire, M la masse molaire, n est le nombre d'atomes de métal pour une molécule d'oxyde formé et ρ la masse volumique.

Des contraintes de compression dans l'oxyde sont attendues dans le cas $RPB > 1$ et des contraintes de traction sont attendues dans le cas $RPB < 1$ (65). Les contraintes dans l'oxyde sont déduites en fonction de ce rapport grâce à la relation suivante :

$$\sigma_{cr} = \frac{-E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \left[w \left(RPB^{1/3} - 1 \right) \right] \quad \text{Équation I.9}$$

E_{ox} et ν_{ox} sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'oxyde. Le facteur w est un facteur correctif dû au fait que le rapport de Pilling et Bedworth conduit à des niveaux de contraintes souvent largement surestimés du fait des phénomènes de relaxation pouvant avoir lieu à haute température (65) (67).

Ce modèle historique est surtout utilisé qualitativement pour savoir si les contraintes générées dans la couche d'oxyde sont de compression ($RPB > 1$) ou de traction ($RPB < 1$). Il souffre néanmoins de plusieurs limitations importantes (68) :

- Il ne s'applique qu'aux oxydes formés par mécanisme anionique, ce qui ne permet pas de l'utiliser, par exemple, dans le cas de la chromine formée principalement par mécanisme cationique. Pour autant, certains travaux ont proposé des modèles alternatifs permettant d'utiliser le RPB pour quantifier des contraintes de croissance générées dans des systèmes métal/oxyde répondant à un mécanisme de croissance cationique (69).

- Le modèle considère une déformation isotrope de l'oxyde, or la déformation dans la direction de la croissance de l'oxyde est qualifiée de « libre de contrainte » puisque rien ne s'y oppose contrairement aux déformations dans les directions parallèles à la couche d'oxyde.

- Il ne s'exprime pas simplement en taux de déformation.

- Comme déjà évoqué ci-dessus, il ne permet pas de quantifier proprement les niveaux de déformations et de contraintes, sans l'utilisation d'un facteur correctif w défini de façon ad'hoc.

De plus, de nombreux paramètres ne sont pas pris en compte dans ce modèle et sont à considérer pour évaluer les contraintes dues à la croissance de l'oxyde :

- **Relations d'épitaxie**

Pour des plans d'accolement différents entre l'oxyde et le substrat, une déformation des réseaux est induite et des contraintes peuvent alors être générées à l'interface. Ces phénomènes sont très localisés et leur présence diminue avec l'épaisseur de la couche, (70). Néanmoins, il semblerait que pour certains systèmes, l'effet de l'épitaxie persiste pour des couches plus épaisses (71).

- **Phénomènes diffusionnels et mode de croissance de la couche**

On considère généralement que l'oxyde en surface est libre de contrainte lors d'une croissance cationique tandis que les contraintes sont maximales lorsque la croissance se fait par diffusion anionique. Néanmoins, bon nombre de couches croissent par diffusion mixte. Dans certains matériaux (Cr_2O_3 sur Ni-Cr, Al_2O_3), des phénomènes de diffusion latérale sont assez fréquemment suggérés (70) et observés à partir d'une diffusion inter granulaire (72)(73). Il existe également une possibilité de croissance anisotrope de la couche et donc d'une expansion volumique qui en résulte. Enfin, si la couche d'oxyde est considérée la plupart du temps comme compact, ce n'est pas toujours le cas (74). Les épaisseurs des couches non compactes sont ainsi sous-estimées.

- **Modifications microstructurales**

Les modifications microstructurales dans l'oxyde vont s'accompagner d'une modification de volume pouvant générer des déformations et donc des contraintes. On peut citer différentes sources pour ces modifications :

Les défauts liés à la croissance de la couche d'oxyde qui sont de trois types principaux :

- Les pores résultant de l'accumulation de lacunes à l'interface substrat-oxyde lors d'une croissance cationique de la couche. Dans le cas d'une diffusion mixte, ces pores peuvent être englobés dans le film, mais ils peuvent aussi être injectés dans le substrat.
- Les inclusions, par exemple l'oxydation interne due à la diffusion aux joints de grains de Cr_2O_3 sur Ni-Cr (72) (56).
- Les microfissures qui peuvent avoir une influence notable sur le comportement mécanique du système.

La présence de plusieurs phases. On peut citer notamment dans le cas des alliages chromino-formeurs :

- La présence de NiCr_2O_4 ou de NiO pour des substrats de Ni-Cr contenant moins de 30 % de chrome, qui induit des déformations et donc des modifications des niveaux de contraintes.
- La présence de spinelles $(\text{Fe,Cr})_x\text{O}_y$ (75) ou la substitution en fer de certains atomes de chrome dans la couche, dans le cas de substrats Fe-Cr (76) (77).
- La présence d'impuretés dans les oxydes ou la pénétration de l'hydrogène par exemple dans le cas des zircaloy dans les réacteurs nucléaires.

Certains de ces phénomènes peuvent également être rencontrés dans le substrat. Dans ce cas, son comportement mécanique, via le module d'Young par exemple est modifié, entraînant une variation des niveaux de déformations et donc de contraintes.

- **Géométrie et rugosité de l'échantillon**

La géométrie de l'échantillon peut induire des modifications de la cinétique de croissance et de la distribution des contraintes (78), notamment en certains points particuliers (arêtes, congés, etc). De même, la rugosité du substrat peut induire une surface ondulée formée de faces convexes et concaves ayant un effet sur la distribution des contraintes (79). Cela a été mis expérimentalement en évidence dans la chromine par Mougín (76).

Tous ces phénomènes ont lieu lors de la croissance de la couche pendant sa montée et son maintien en température (régime isotherme). Au refroidissement, un supplément de contraintes est ajouté au système. Il s'agit de la contrainte thermique, dont les niveaux sont d'autant plus importants que la température d'oxydation est élevée, et que le différentiel de dilatation thermique entre le substrat et l'oxyde est grand.

C - Contraintes thermiques

Lorsque le système se refroidit, les matériaux le composant subissent une contraction dont l'amplitude dépend de la valeur de leur coefficient de dilatation. En général, le coefficient de dilatation des oxydes est inférieur à celui du substrat.

Quelques exemples tirés de la littérature (70) sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Matériaux	$\alpha \times 10^6$ (à 900K)
Cr	9,5
Cr ₂ O ₃	6
Fe	16,4
FeO	14,8
Fe ₂ O ₃	13,8

Tableau I-2 Coefficients de dilatation pour différents métaux et oxydes thermiques.

En fonction de ces différences de coefficients de dilatation, des contraintes thermiques apparaissent alors dans l'oxyde et dans le métal. Elles sont calculées comme suit (50) (65):

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_m)(T_f - T_i)}{1 - \nu_{ox}} \quad \text{Équation I.10}$$

Cette équation présuppose plusieurs hypothèses :

- les coefficients de dilatation et les modules d'Young varient peu avec la température,
- l'épaisseur de l'oxyde est bien souvent négligeable devant l'épaisseur du métal.
- la couche d'oxyde est considérée en moyenne ou constituée d'une seule phase ; le traitement est bicouche (oxyde + métal)
- les déformations sont d'origines élastiques et thermiques uniquement

Les contraintes thermiques ainsi calculées dans l'exemple d'une couche de Cr₂O₃ sur un substrat de Ni-Cr sont données dans le tableau ci-dessous :

Température (°C)	Contraintes thermiques calculées (GPa)
700	-2,67
800	-3,06
900	-3,45
1000	-3,84

Tableau I-3 Contraintes thermiques calculées pour un système Cr₂O₃/Ni-Cr.

Les paramètres utilisés sont : $E_{ox} = 314$ GPa, $\nu_{ox} = 0,28$, $\alpha_{ox} = 5,67 \times 10^{-6} + (1,23 \times 10^{-9}) T$ (K) et $\alpha_m = 12,93 \times 10^{-6} + (5,7 \times 10^{-9}) T$ (K) déterminées d'après la référence (80) .

7. Oxydation à hautes températures de l'acier inoxydable 316L

Alors qu'il est largement utilisé dans l'industrie, relativement peu de travaux exposent des résultats concernant l'oxydation de l'AISI 316 L à hautes températures. Bautista a comparé l'oxydation à 900°C de deux aciers élaborés par métallurgie des poudres (81) : un acier austénitique 316L et un acier ferritique 434L. Ses résultats montrent que la porosité de ces matériaux induit un comportement différent par rapport aux aciers conventionnels. Dans le cas d'aciers élaborés par la métallurgie des poudres, la vitesse d'oxydation et la composition de la couche dépendent fortement non seulement du taux de porosité dans l'acier, mais aussi de la teneur en nickel du métal de base. Lors de cette étude, il semble que ce soit l'acier ferritique qui présente le meilleur comportement lors de l'oxydation à hautes températures.

Hierro a également étudié l'oxydation de l'AISI 316L entre 700 et 900°C pendant des durées maximales de 200 h (82). La nature des produits de corrosion a été analysée par MEB, DRX et EDS. Les résultats indiquent que la porosité augmente non seulement la vitesse de réaction, mais conditionne aussi la nature des oxydes dans la couche formée. Après des durées d'exposition longues à 900°C, il se forme $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$, Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . A 700°C, pendant 24 h, il détecte les oxydes Cr_2O_3 et $(Fe, Cr)_2O_3$. Après plus de 200 h, il observe une proportion plus importante de Cr_2O_3 et moins d'oxydes de fer.

8. Effet de la modification des surfaces sur l'oxydation à hautes températures

a. Raffinement des grains et densité des joints de grains

La taille des grains influe également sur la résistance à l'oxydation de l'alliage. Différents travaux montrent que la diffusion des ions le long des joints de grains est beaucoup plus rapide que dans les grains eux-mêmes (83)(84)(60)(85)(86). Le raffinement des grains augmente la densité des joints de grains qui à son tour augmente la vitesse à laquelle les ions de chrome peuvent diffuser à travers l'alliage (87). Cela conduit à la formation rapide de la couche d'oxyde de Cr_2O_3 , ce qui ralentit finalement la croissance de la couche d'oxyde en raison de sa faible perméabilité (83) (86) et donc augmente son caractère protecteur. Une étude sur l'acier 304 inoxydable dans l'air humide a révélé une faible résistance à l'oxydation sur des échantillons à gros grains due à la formation d'une couche non-protectrice riche en fer (86).

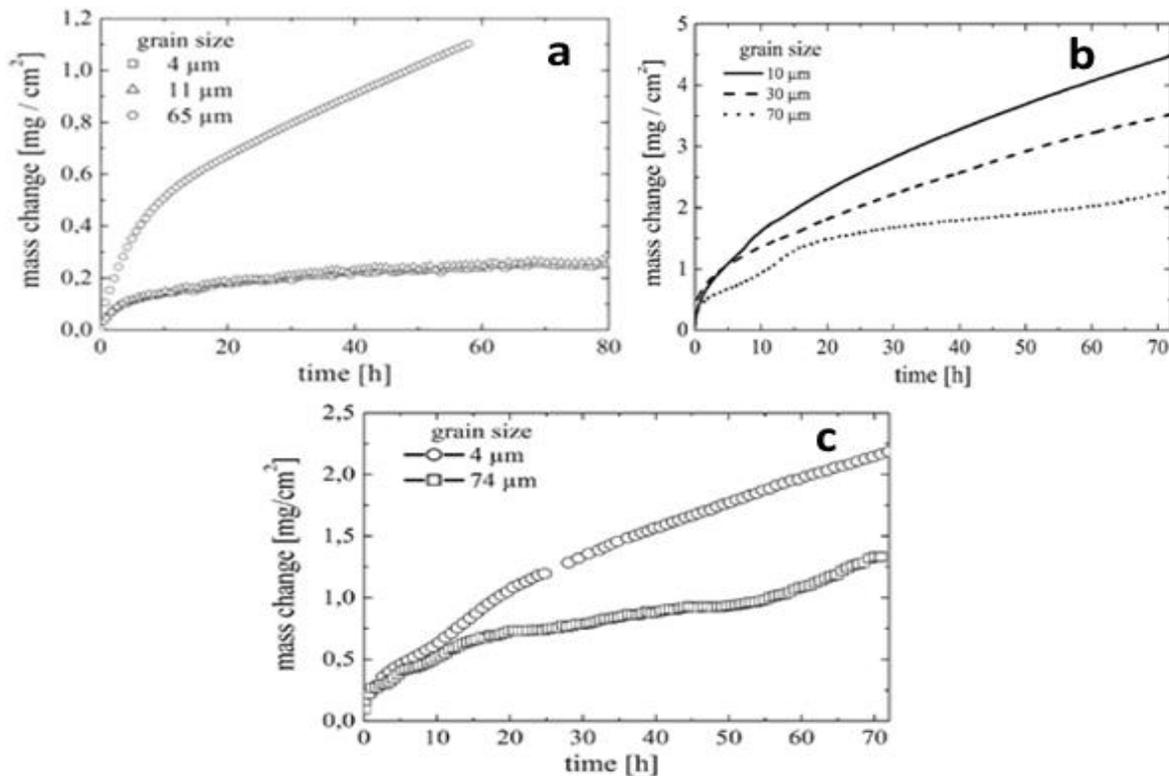


Figure I-15 Cinétique d'oxydation mesurée par thermogravimétrie pour des aciers avec différentes tailles de grain et pourcentages de chrome (a. Oxydation CrNi18-8 à 750°C b. Oxydation d'un acier contenant 1.5% de chrome à 550°C c. Oxydation d'un acier contenant 2.25% de chrome à 550°C)(88).

Des échantillons avec une microstructure raffinée ont ainsi montré une meilleure résistance à l'oxydation en raison de la grande densité du réseau de joints de grains qui favorise de plus en plus la diffusion du chrome et garantit la croissance stable d'une couche protectrice de chromine (88). D'autres études ont montré le même effet d'une nanostructure superficielle sur la résistance lors de l'oxydation des aciers inoxydables (89). Ces études dévoilent que la composition d'oxyde des échantillons à grains fins est élevée en chromine, par rapport aux échantillons à grains grossiers qui sont plutôt riches en oxydes de fer. L'oxydation sélective de chrome est en corrélation avec la structure particulière à grains fins du métal (88).

b. Etat de surface et rugosité

Différents travaux ont été menés pour étudier l'influence de la rugosité d'un substrat sur son comportement à l'oxydation à hautes températures. Zhiming a réalisé des mesures de prise de masse et des tests de cohésion des couches d'oxyde(s) formées sur un alliage de nickel qui a été recouvert par des revêtements de NiCoCrAlY de différentes rugosités, puis oxydé à 1100C° (voir Figure 1.17). Ses observations mènent à conclure que les oxydes formés sur des substrats avec une surface plus lisse possèdent une meilleure adhérence que sur ceux avec une surface plus rugueuse. Concernant la résistance à l'oxydation, il a remarqué que les prises de masse diminuent avec la diminution de la rugosité du substrat. En effet, le revêtement pulvérisé sur le substrat avec une rugosité inférieure fournit une protection antioxydante relativement plus élevée que celle fournie par le revêtement avec le substrat rugueux (90).

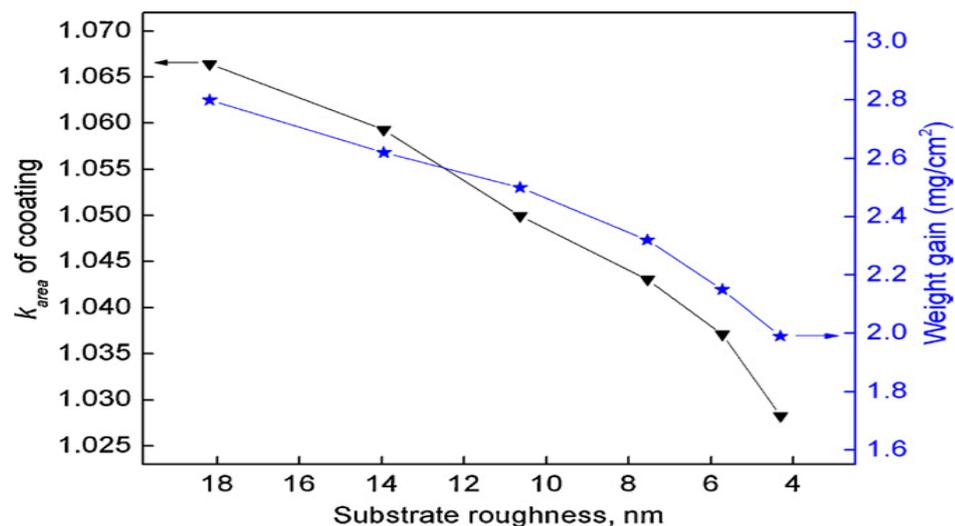


Figure I-16 Les variations de la prise de masse en fonction de la rugosité du substrat (90).

c. Effet du grenailage

Le grenailage est parmi les techniques utilisées pour augmenter la résistance à l'oxydation à hautes températures des aciers inoxydables (91)(92). Cette méthode consiste à induire des contraintes de compression au niveau de la surface traitée par l'intermédiaire d'impacts de billes. Ce traitement provoque une importante densité de joints de grains et de joints de macles au voisinage de la surface ($\sim 50 \mu m$) (44). Comme

présenté précédemment, le raffinement des grains en surface augmente la diffusion du chrome vers la surface pour produire une couche protectrice d'oxyde de Cr_2O_3 (93)(83)(94). Une étude menée par Tan et al. en 2008 (92) a ainsi montré que le traitement de grenailage peut améliorer la résistance à l'oxydation à hautes températures. Dans cette étude, l'alliage nickel-fer-chrome 800H affiche une meilleure résistance à l'oxydation dans l'eau après le grenailage ultrasonore. Cela est dû à la surface grenillée qui présentait deux zones de structures différentes : une zone avec des grains ultra-fins à la surface et une région de transition en sous-couche. Les échantillons grenillés formaient des couches minces d'oxydes composées principalement d'oxyde de chrome à cause de la diffusion améliorée du chrome. Le grenailage permet non seulement l'augmentation de la résistance à l'oxydation à haute température, mais également la fatigue, la dureté, la fermeture des porosités et la résistance à la fissuration par corrosion (92). On s'attend potentiellement à ce genre d'effets pour le SMAT.

III. Références bibliographiques :

1. Lee K-M, Lee D-J, Ahn H. XRD and TEM studies on tin oxide (II) nanoparticles prepared by inert gas condensation. *Mater Lett.* 2004;58(25):3122–5.
2. Fecht HJ, Hellstern E, Fu Z, Johnson WL. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metall Trans A.* 1990;21(9):2333–7.
3. Kemble EC, Birch F. Percy Williams Bridgman: April 21, 1882-August 20, 1961. Columbia University Press; 1970.
4. Langford G, Cohen M. Strain hardening of iron by severe plastic deformation. *ASM Trans Quart.* 1969;62(3):623–38.
5. Iwahashi Y, Wang J, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. *Scr Mater.* 1996;35(2):143–6.
6. Furukawa M, Horita Z, Langdon TG. Developing Ultrafine Grain Sizes Using Severe Plastic Deformation. *Adv Eng Mater.* 2001 Mar 1;3(3):121–5.
7. Valiev RZ, Langdon TG. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Prog Mater Sci.* 2006 Sep;51(7):881–981.
8. Zhao YH, Liao XZ, Jin Z, Valiev RZ, Zhu YT. Structure and property evolutions of EACPed 7075 Al alloy during annealing. *Min Met Mater Soc.* 2004;511–8.
9. Segal VM. Methods of stress-strain analysis in metal-forming. Minsk: Acad of Sciences of the Belorussian SSR, Physicotechnical Inst, USSR; 1974.
10. Nakashima K, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing. *Acta Mater.* 1998;46(5):1589–99.
11. Bahadori SR, Dehghani K, Akbari Mousavi SAA. Comparison of microstructure and mechanical properties of pure copper processed by twist extrusion and equal channel angular pressing. *Mater Lett.* 2015 Aug;152:48–52.

12. Zhilyaev A., Nurislamova G., Kim B-K, Baró M., Szpunar J., Langdon T. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion. *Acta Mater.* 2003 Feb;51(3):753–65.
13. Jian L. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach. *J Mater Sci Technol.* 1999;15:193.
14. Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Mater Sci Eng A.* 2004 Jul;375-377:38–45.
15. Tao N, Zhang H, Lu J, Lu K. Development of nanostructures in metallic materials with low stacking fault energies during surface mechanical attrition treatment (SMAT). *Mater Trans.* 2003;44(10):1919–25.
16. Liu G, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening. *Mater Sci Eng A.* 2000;286(1):91–5.
17. Liu G, Wang SC, Lou XF, Lu J, Lu K. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening. *Scr Mater.* 2001;44(8):1791–5.
18. Tao NR, Wang ZB, Tong WP, Sui ML, Lu J, Lu K. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. *Acta Mater.* 2002;50(18):4603–16.
19. Tao NR, Sui ML, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Mater.* 1999;11(4):433–40.
20. Sandá A, García Navas V, Gonzalo O. Surface state of Inconel 718 ultrasonic shot peened: Effect of processing time, material and quantity of shot balls and distance from radiating surface to sample. *Mater Des.* 2011 Apr;32(4):2213–20.
21. Zhu KY, Vassel A, Brisset F, Lu K, Lu J. Nanostructure formation mechanism of α -titanium using SMAT. *Acta Mater.* 2004 Aug;52(14):4101–10.
22. Ye C, Telang A, Gill AS, Suslov S, Idell Y, Zwiack K, et al. Gradient nanostructure and residual stresses induced by Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility. *Mater Sci Eng A.* 2014 Sep;613:274–88.
23. Roland T, Reirant D, Lu K, Lu J. Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability. *Mater Sci Eng A.* 2007 Feb;445-446:281–8.
24. Roland T, Reirant D, Lu K, Lu J. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. *Scr Mater.* 2006 Jun;54(11):1949–54.
25. Waltz L, Reirant D, Roos A, Garnier C, Olier P. Effect of interfacial oxidation occurring during the duplex process combining surface nanocrystallisation and co-rolling. *Surf Coat Technol.* 2011 Jun;205(19):4608–13.
26. Wen L, Wang Y, Zhou Y, Guo LX, Ouyang JH. Iron-rich layer introduced by SMAT and its effect on corrosion resistance and wear behavior of 2024 Al alloy. *Mater Chem Phys.* 2011 Mar;126(1-2):301–9.

27. Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization (SNC) of materials and its effect on mechanical behavior. *Compr Struct Integr.* 2003;8:495–528.
28. C. Pilé. Le grenailage ultrasons : caractérisation du procédé et influence sur la fatigue d'alliages TiAl. LASMIS, Université de Technologie de Troyes; 2005.
29. C. Garnier. étude par caméra infrarouge de la température générée par grenailage ultrasons au sein de la surface des échantillons métalliques, données non publiées.
30. Lu J, Peyre P, Nonga CO, Benamar A, Flavenot JF. Residual Stress and Mechanical Surface Treatments. SEM Baltim. 1994;
31. Kobayashi M, Matsui T, Murakami Y. Mechanism of creation of compressive residual stress by shot peening. *Int J Fatigue.* 1998;20(5):351–7.
32. Brinksmeier E, Cammett JT, König W, Leskovar P, Peters J, Tönshoff HK. Residual Stresses — Measurement and Causes in Machining Processes. *CIRP Ann - Manuf Technol.* 1982;31(2):491–510.
33. MOREL C. Surface Nanostructuring through a Technique Derived from Shot–Peening: Recent Advances. [cited 2015 Dec 2]; Available from: <http://www.shotpeener.com/library/pdf/2014001.pdf>
34. Tony Prézeau et Teddy Muler, Winoa, Emmanuel Dransart (EMTT), Yves Giraud (ECM Technologies). Amélioration par un prétraitement mécanique de NanoPeening® des performances des traitements thermo-chimiques. *Traitements & Matériaux* 412; 2011.
35. Arifvianto B, Suyitno, Mahardika M. Effects of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on a rough surface of AISI 316L stainless steel. *Appl Surf Sci.* 2012 Mar;258(10):4538–43.
36. Arifvianto B, Suyitno, Mahardika M, Dewo P, Iswanto PT, Salim UA. Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on microhardness, surface roughness and wettability of AISI 316L. *Mater Chem Phys.* 2011 Feb;125(3):418–26.
37. Wohlfahrt H. The influence of peening conditions on the resulting distribution of residual stress. In: *Proceedings of the Second International Conference on Shot Peening [Internet].* 1984 [cited 2015 Dec 2]. p. 316–31. Available from: <http://www.shotpeener.com/library/pdf/1984068.pdf>
38. Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Mater Sci Eng A.* 2004 Jul;375-377:38–45.
39. Tao NR, Sui ML, Lu J, Lua K. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Mater.* 1999;11(4):433–40.
40. Tao NR, Wang ZB, Tong WP, Sui ML, Lu J, Lu K. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. *Acta Mater.* 2002;50(18):4603–16.
41. Wu X, Tao N, Hong Y, Xu B, Lu J, Lu K. Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of AL-alloy subjected to USSP. *Acta Mater.* 2002 May 8;50(8):2075–84.

42. Zhang H., Hei Z., Liu G, Lu J, Lu K. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. *Acta Mater.* 2003 Apr;51(7):1871–81.
43. Roland T. Génération de nanostructures par traitement de nanocritallisation superficielle SMAT sur matériaux métalliques et étude des propriétés mécaniques associées [Internet]. Troyes; 2006 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.theses.fr/2006TROY0011>
44. Waltz L. Comportement mécanique de structures multicouches obtenues par co-laminage de tôles nanostructurées: essais et simulation [Internet]. Troyes; 2009 [cited 2015 Dec 2]. Available from: <http://www.theses.fr/2009TROY0017>
45. Waltz L, Retraint D, Roos A, Olier P. Combination of surface nanocrystallization and co-rolling: Creating multilayer nanocrystalline composites. *Scr Mater.* 2009;60(1):21–4.
46. Chen XH, Lu J, Lu L, Lu K. Tensile properties of a nanocrystalline 316L austenitic stainless steel. *Scr Mater.* 2005 May;52(10):1039–44.
47. Petit J, Waltz L, Montay G, Retraint D, Roos A, François M. Multilayer modelling of stainless steel with a nanocrystallised superficial layer. *Mater Sci Eng A.* 2012 Feb;536:124–8.
48. Galerie A, Fouletier J, Sarrazin P. Les mécanismes de la corrosion sèche-Une approche cinétique: Une approche cinétique [Internet]. EDP sciences; 2012 [cited 2015 Dec 2]. Available from: https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=d_uPII15MIYC&oi=fnd&pg=PR3&dq=Les+m%C3%A9canismes+de+la+corrosion+s%C3%A8che++Une+approche+cin%C3%A9tique_+Une+approche+...+Alain+Galerie,+Jacques+Fouletier,+Pierre+Sarrazin++Google+Livres.html&ots=A2Uc4Pe1Y&sig=IVTfUew5MdSjru1Rls4Y7yDvnic
49. Birks N, Meier GH, Pettit FS. Introduction to the high temperature oxidation of metals [Internet]. Cambridge University Press; 2006 [cited 2015 Dec 2]. Available from: https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=5Q2iBV35yogC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Birks+,+N.,+G.H.+Meier,+and+F.S.+Pettit,+Introduction+To+The+High-Temperature+Oxidation+of+Metals.+2nd+ed.+2006,+New+York+Cambridge+University+Press.&ots=ZlslgtpVDw&sig=dgFRcfjCO_L1uoTnCEc_o0_g2xE
50. Galerie A, Fouletier J, Sarrazin P. Les mécanismes de la corrosion sèche-Une approche cinétique: Une approche cinétique [Internet]. EDP sciences; 2012 [cited 2015 Dec 2]. Available from: [https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=d_uPII15MIYC&oi=fnd&pg=PR3&dq=P.+SARRAZIN,+A.+GALERIE,+J.+FOULETIER,+Les+m%C3%A9canismes+de+la+corrosion+s%C3%A8che++une+approche+cin%C3%A9tique,+Les+Ulis++EDP+Sciences,+2000,+334+p.+\(Coll.+monographie+de+%C2%AB+mat%C3%A9riologie+%C2%BB,+n%C2%B05\).&ots=A2Uc4Pf1X&sig=LWFwK3MIN1qaNO1bhU_afhfA7B8](https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=d_uPII15MIYC&oi=fnd&pg=PR3&dq=P.+SARRAZIN,+A.+GALERIE,+J.+FOULETIER,+Les+m%C3%A9canismes+de+la+corrosion+s%C3%A8che++une+approche+cin%C3%A9tique,+Les+Ulis++EDP+Sciences,+2000,+334+p.+(Coll.+monographie+de+%C2%AB+mat%C3%A9riologie+%C2%BB,+n%C2%B05).&ots=A2Uc4Pf1X&sig=LWFwK3MIN1qaNO1bhU_afhfA7B8)
51. Messaoudi K, Huntz AM, Lesage B. Diffusion and growth mechanism of Al₂O₃ scales on ferritic Fe-Cr-Al alloys. *Mater Sci Eng A.* 1998;247(1):248–62.
52. Buscail H, El Messki S, Riffard F, Perrier S, Cueff R, Caudron E, et al. Characterization of the oxides formed at 1000° C on the AISI 316L stainless steel—Role of molybdenum. *Mater Chem Phys.* 2008;111(2):491–6.

53. Jin Q, Li J, Xu Y, Xiao X, Zhang W, Jiang L. High-temperature oxidation of duplex stainless steels S32101 and S32304 in air and simulated industrial reheating atmosphere. *Corros Sci.* 2010 Sep;52(9):2846–54.
54. HU X, ZHANG B, CHEN S, Feng F, JIANG J. Oxide Scale Growth on High Carbon Steel at High Temperatures. *J Iron Steel Res Int.* 2013;20(1):47–52.
55. Piekoszewski J, Sartowska B, Barlak M, Konarski P, Dąbrowski L, Starosta W, et al. Improvement of high temperature oxidation resistance of AISI 316L stainless steel by incorporation of Ce–La elements using intense pulsed plasma beams. *Surf Coat Technol.* 2011 Nov;206(5):854–8.
56. Calvarin G, Molins R, Huntz AM. Oxidation Mechanism of Ni–20Cr Foils and Its Relation to the Oxide-Scale Microstructure. *Oxid Met.* 2000;53(1-2):25–48.
57. Maxim IV. Recouvrement du combustible nucléaire vitrocéramique: I. Stabilité du système combustible-pellicule-fluide de refroidissement. *J Nucl Mater.* 1969 Jul;31(3):330–8.
58. Worch H. P. Kofstad, High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science, London/New York 1988, 546 Seiten mit 222 Illustr. und 6 Tabellen, \pounds 68.00, ISBN 1-85166-154-9. *Cryst Res Technol.* 1989;24(4):378–378.
59. Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *J Electrochem Soc.* 1952;99(10):369–80.
60. Stott FH, Wood GC, Stringer J. The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales. *Oxid Met.* 1995;44(1-2):113–45.
61. Guerain M. Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron [Internet]. Université de La Rochelle; 2012 [cited 2015 Dec 2]. Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829836/>
62. F. Riffard. [Thèse de doctorat]. [Clermont Ferrand II]; 2001.
63. Hindam H, Whittle DP. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. *Oxid Met.* 1982 Dec;18(5-6):245–84.
64. Paul A, Odriozola JA, San Miguel MA, Sanz JF, Alvarez LJ. Experimental and molecular dynamics simulation analysis of LaCrO₃ precipitation in chromia scales. *Acta Mater.* 2000;48(11):2951–8.
65. Schütze M. Protective oxide scales and their breakdown. Wiley; 1997.
66. Pilling NB. The oxidation of metals at high temperatures. 1923.
67. Baxter DJ, Natesan K. Mechanical considerations in the degradation of structural materials in aggressive environments at high temperatures. *Rev High Temp Mater.* 1983;5(3-4):149–250.
68. Balbaud F, Desgranges C, Duhamel C, Marchetti L, Molins R, Perrin S, et al. Corrosion et protection des matériaux à haute température [Internet]. Presses Mines ParisTech; 2011 [cited 2015 Dec 2]. 390 p. Available from: <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00636612>

69. Evans HE. The role of oxide grain boundaries in the development of growth stresses during oxidation. *Corros Sci.* 1983;23(5):495–506.
70. Oxydation des matériaux métalliques HUNTZ-AUBRIOT Anne-Marie, PIERAGGI Bernard [Internet]. Librairie Lavoisier. [cited 2015 Dec 2]. Available from: <http://www.lavoisier.fr/livre/materiaux/oxydation-des-materiaux-metalliques/huntz-aubriot/descriptif-9782746206571>
71. Stringer J. Stress generation and relief in growing oxide films. *Corros Sci.* 1970;10(7):513–43.
72. Calvarin Amiri G. CORRELATION ENTRE CINETIQUE D'OXYDATION, MICROSTRUCTURE ET COMPORTEMENT MECANIQUE. APPLICATION A DU FEUILLARD Ni-20 Cr [Internet]. 1998 [cited 2015 Dec 2]. Available from: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=192862>
73. Moulin P, Huntz AM, Lacombe P. Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr. *Acta Metall.* 1980;28(6):745–56.
74. Messaoudi K, Huntz AM, Lesage B. Diffusion and growth mechanism of Al₂O₃ scales on ferritic Fe-Cr-Al alloys. *Mater Sci Eng A.* 1998;247(1):248–62.
75. Tsai S-C. Relation entre l'autodiffusion et le mécanisme de croissance des couches d'oxyde de chrome. Effet de l'yttrium [Internet]. 1996 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=174005>
76. Mougín J. Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques: étude des contraintes et de l'adhérence [Internet]. 2001 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=14196647>
77. Honda K, Atake T, Saito Y. Infrared Spectra of Oxide Films on SUS430 Stainless Steel. *J Mater Res.* 1992;7:80–4.
78. Dionnet B. Influence des contraintes sur l'oxydation dans l'air à haute température d'alliages réfractaires [Internet]. 1993 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=158717>
79. M. Parise. Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in situ et ex-situ texture, phase, contrainte [thèse de doctorat,]. ENSMP; 1996.
80. Daghigh S. Evolution des contraintes dans le système Ni-Cr-Cr₂O₃ en fonction de la température. Etude in situ par diffraction des rayons X et modélisation [Internet]. Paris 11; 1996 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.theses.fr/1996PA112313>
81. Bautista A, Velasco F, Campos M, Rabanal ME, Torralba JM. Oxidation behavior at 900 C of austenitic, ferritic, and duplex stainless steels manufactured by powder metallurgy. *Oxid Met.* 2003;59(3-4):373–93.
82. Sobral AVC, Franco CV, Hierro MP, Perez FJ, Ristow Jr W. Oxidation of injection molding 316L stainless steel at high temperature. *Mater Corros.* 2000;51(11):791–6.
83. Mannesmann, S. DMV 304 HCu, Boiler Grade DMV 304 HCu, in Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes.

84. Schaffer JP, Saxena A, Antolovich SD, Sanders TH, Warner SB. The science and design of engineering materials [Internet]. Irwin Chicago; 1995 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://people.virginia.edu/~rfk2u/mse606.pdf>
85. Trindade VB, Krupp U, Wagenhuber PE-G, Christ H-J. Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high-temperatures-. Part I: The different role of alloy grain boundaries. *Mater Corros*. 2005;56(11):785–90.
86. Peng X, Yan J, Zhou Y, Wang F. Effect of grain refinement on the resistance of 304 stainless steel to breakaway oxidation in wet air. *Acta Mater*. 2005;53(19):5079–88.
87. Piehl C, Toekei Z, Grabke HJ. Influence of chromium diffusion and different surface finishes on the oxidation behaviour of chromium steels. *Mater High Temp*. 2000;17(2):243–6.
88. Trindade V, Christ H-J, Krupp U. Grain-size effects on the high-temperature oxidation behaviour of chromium steels. *Oxid Met*. 2010;73(5-6):551–63.
89. WANG X, WANG L, ZHU M, ZHANG J, LEI M. Influence of high-intensity pulsed ion beams irradiation on oxidation behavior of 316L stainless steel at 700°C. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2006 Jun;16, Supplement 2:s676–80.
90. Li Z, Qian S, Wang W. Influence of superalloy substrate roughness on adhesion and oxidation behavior of magnetron-sputtered NiCoCrAlY coatings. *Appl Surf Sci*. 2011 Oct;257(24):10414–20.
91. Simms HG. Oxidation behaviour of Austenitic stainless steels at high temperature in supercritical plant [Internet]. University of Birmingham; 2011 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://etheses.bham.ac.uk/1689/>
92. Tan L, Ren X, Sridharan K, Allen TR. Effect of shot-peening on the oxidation of alloy 800H exposed to supercritical water and cyclic oxidation. *Corros Sci*. 2008;50(7):2040–6.
93. Wiley: Corrosion of Stainless Steels, 2nd Edition - A. John Sedriks [Internet]. [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471007927.html>
94. Grabke HJ, Auer W, Bennett MJ, Bregani F, Gesmundo F, Hall DJ, et al. Points to be considered in thermogravimetry. *Mater Corros*. 1993;44(8):345–50.

Chapitre II : Matériau et techniques expérimentales

Table des matières

Chapitre 2 : Matériau et techniques expérimentales

I.	Matériau étudié : acier inoxydable 316L.....	41
1.	Etat métallurgique et propriétés caractéristiques	41
2.	Observations microscopiques de la microstructure initiale.....	42
3.	Contraintes résiduelles, rugosité et dureté.....	42
II.	Traitements des échantillons	43
1.	Première étape : traitement de nanostructuration de surface (SMAT).....	43
2.	Deuxième étape : traitement intermédiaire	48
3.	Troisième étape : oxydation à hautes températures (avec et sans SMAT).....	49
III.	Diffraction des Rayons X (DRX).....	52
1.	Principes de la DRX.....	52
2.	Mode opératoire et appareillage utilisé.....	53
3.	Traitement des données via Maud.....	54
4.	Analyse des contraintes par diffraction des rayons X	56
IV.	Spectroscopie Raman	58
1.	Principes de la spectroscopie Raman	58
2.	Mode opératoire et appareillage utilisé.....	59
3.	Analyse des phases dans la couche d'oxydes.....	60
4.	Analyse des contraintes par spectroscopie Raman.....	60
V.	Expériences complémentaires	63
1.	La Microscopie.....	63
2.	La Thermogravimétrie (ATG)	64
VI.	Références bibliographiques :	65

Chapitre II: Matériau et techniques expérimentales

I. Matériau étudié : acier inoxydable 316L

La caractérisation initiale (composition, microstructure, impuretés ou état de surface) de l'alliage chromino-formeurs utilisé dans cette étude est un préalable obligatoire. En effet, il a été rappelé au premier chapitre que les cinétiques d'oxydation, ainsi que la nature des phases d'oxydes formés à hautes températures sont des caractéristiques qui dépendent entre autres de la nature des substrats et de leurs conditions de préparation. Le matériau d'étude dans notre cas est un acier inoxydable austénitique 316L.

1. Etat métallurgique et propriétés caractéristiques

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier inoxydable austénitique polycristallin correspondant à la norme AFNOR X2CrNiMo18.14.3 (Norme AISI 316L-ASTM F138 et Norme ISO 5832-1). Il a été élaboré par la société Böhler Edelstahl et a été fourni sous la forme de barres laminées de diamètre 35 mm par la société ACNIS International à l'état hyperefforté, afin d'obtenir une phase austénitique métastable homogène. Pour l'étude, ces barres de diamètre 35 mm ont été découpées par une scie circulaire sous la forme de disques d'épaisseur 3 mm.

La composition chimique du matériau est donnée dans le tableau II.1.

Eléments	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu	Ti	V
% Masse	48,4	0,013	1,7	0,26	0,17	0,003	17,37	2,80	14,52	0,088	0,08	<0,005	0,07

Tableau II-1 Composition chimique de l'acier inoxydable X2CrNiMo18-14-3, 1.4404 (ou 316L suivant la norme US) suivant les spécifications fournies par Böhler Edehlstahl.

Cet acier inoxydable est un acier fortement allié, très résistant aux agents de corrosion. On l'obtient par l'ajout de chrome, de nickel et d'autres éléments : l'addition de carbone augmente la résistance à la traction ainsi que la dureté de l'acier ; le manganèse prévient la fragilité à chaud et augmente également la dureté ; le chrome lui confère sa résistance à la corrosion, à l'oxydation ainsi qu'à l'abrasion des surfaces, tandis que le nickel augmente la résistance mécanique et le durcissement.

Le tableau II.2 donne les caractéristiques mécaniques moyennes à 20°C de cet alliage.

Type d'acier	Charge test		Résistance à la Traction Rm (N/mm ²)	Test d'allongement Amin	Dureté HV	Allongement à la rupture %
	Rp0.2 (N/mm ²)	Rp0.1 (N/mm ²)				
316 L	190	225	490-690	≥ 40 %	175-178	< 60 %

Tableau II-2 Caractéristiques mécaniques de l'acier inoxydable X2CrNiMo18-14-3 (données fournies par la société ACNIS International).

2. Observations microscopiques de la microstructure initiale

Afin de décrire les modifications apportées au matériau par le traitement de surface étudié et l'oxydation à hautes températures, il convient de caractériser la microstructure initiale de cet acier 316L. Une étude métallographique de l'acier a été effectuée à l'aide d'un microscope à sonde ionique focalisée FIB à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille, ainsi que par microscopie numérique disponible dans notre laboratoire.

Avant toute observation, un polissage rigoureux a été mené jusqu'à atteindre un état poli-miroir de l'échantillon. Le protocole de polissage est effectué à l'aide d'une succession de papiers abrasifs SiC possédant les grades suivants : 320, 400, 800, 1000, 1200. Ensuite, des feutres avec pâte diamantée respectivement 6, 3 et 1 μm ont été utilisés pour éliminer toutes traces de rayures introduites par les papiers abrasifs.

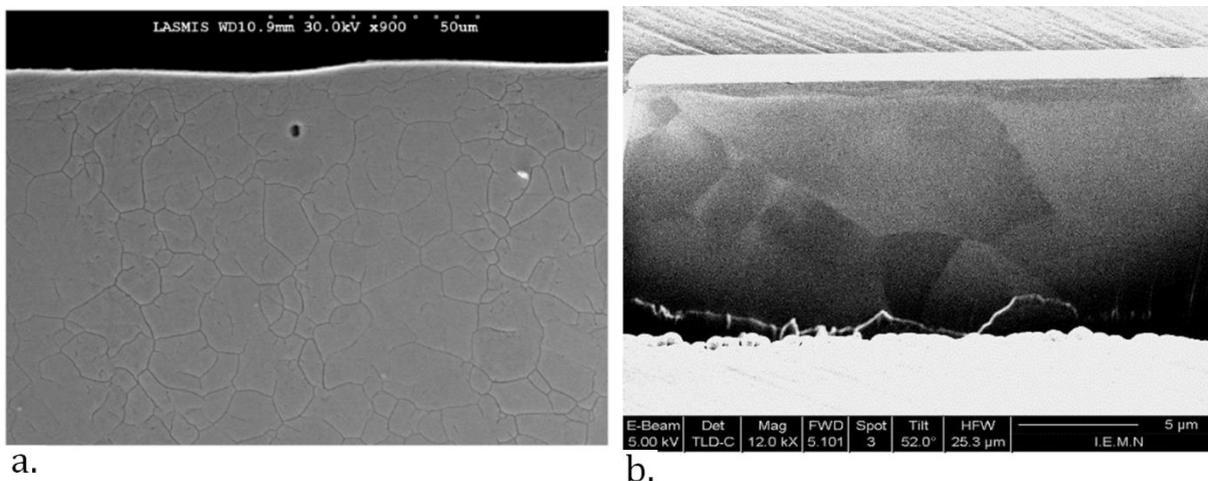


Figure II-1 Images en coupe transverse de l'échantillon brut d'acier inoxydable 316L. Image MEB réalisé par Chemkhi et al (1) b. Microscopie électronique à balayage sur une coupe réalisée par FIB

L'observation au MEB en coupe transverse de la figure II.1 présente l'état initial de l'acier étudié dans cette thèse. Cette observation ne révèle aucune modification notable de la microstructure entre la surface et le coeur du matériau puisque la taille des grains y est similaire. Nous pouvons nettement distinguer sur la figure II.1.a des grains grossiers de tailles comprises entre 20 et 100 μm .

3. Contraintes résiduelles, rugosité et dureté

Les paramètres tels que la rugosité, la dureté et les contraintes résiduelles du matériau sont déterminants pour définir les performances du matériau. Il s'avère qu'en général, les rugosités R_a obtenues après un traitement de grenailage classique varient de 1,5 μm à 4 μm pour des grenailles d'acier de 0,35 et 0,8 mm de diamètre (2). Les duretés et les contraintes résiduelles de compression atteignent quant à elles des valeurs respectivement de l'ordre de 400 $\text{HV}_{0,025}$ et de -500 MPa pour des aciers martensitiques grenillés avec un taux de recouvrement de 100% (3).

Le bénéfice des contraintes résiduelles de compression générées en surface du matériau se traduit particulièrement par un retard à l'initiation de fissures et par une baisse des vitesses de propagation des fissures pour des applications en fatigue. Toutefois, l'intensité de grenailage ne doit pas dépasser une certaine limite pour ne pas endommager la surface du matériau et alors induire une diminution de ses performances en fatigue. Un surgrenailage peut en effet entraîner un risque de

détérioration ou d'altération de l'intégrité de la surface traitée par l'introduction de défauts tels que des microfissures et/ou des rugosités anormales qui pourraient causer l'initiation d'une fissure de manière prématurée.

Dans notre cas, outre le fait qu'il permette de générer des nanostructures en surface de matériaux métalliques et donc d'augmenter radicalement leur dureté, le traitement de nanocristallisation superficielle SMAT permet aussi de générer des profils de contraintes résiduelles de compression sur une profondeur plus importante par rapport au grenailage classique, tout en conservant une rugosité Ra de la surface plus qu'acceptable (proche de 1 μm) (4)(1).

II. Traitements des échantillons

D'un point de vue expérimental, les conditions de traitement font intervenir trois étapes successives :

1. Première étape : traitement de nanocristallisation de surface (SMAT)

La première étape de cette démarche consiste à appliquer un traitement mécanique de surface SMAT. Comme cela a été décrit au chapitre 1, le SMAT nécessite le réglage de plusieurs paramètres. En se basant sur différents plans d'expériences élaborés lors de travaux précédents réalisés dans notre laboratoire (4) (1) (5) (6), deux jeux de paramètres ont été retenus pour étudier l'influence du SMAT sur la résistance à l'oxydation.

	Condition 1 (ou SH)	Condition 2 (ou SVH)
Masse de billes	20 g	20 g
Nature	acier 100Cr6	acier 100Cr6
Diamètre	3 mm	3 mm
Distance pièce sonotrode	15 mm	20 mm (max)
Amplitude	$\pm 12,5 \mu\text{m}$	$\pm 12,5 \mu\text{m}$ (15 min) puis $\pm 25 \mu\text{m}$ (5 min)
Temps de traitement	30 min	20 min

Tableau II-3 Les différentes conditions envisagées lors de notre étude.

Les échantillons traités sont des plots en acier inoxydable 316L ASTM F138, de diamètre 35 mm et d'épaisseur 3 mm. La totalité des échantillons a été traitée sur les deux faces. La photographie de la figure II.2 montre l'aspect visuel de trois échantillons avant et après le traitement SMAT. L'échantillon avant le traitement SMAT sert de référence.

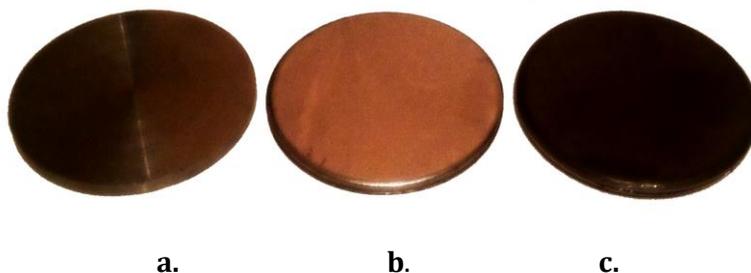


Figure II-2 Photographies des échantillons en acier inoxydable ; a. avant traitement b. après traitement condition 1 c. après traitement condition 2.

- Caractérisation des surfaces après SMAT

L'objet de cette caractérisation est de faire une pré-étude pour analyser les effets des deux traitements SMAT choisis sur l'acier inoxydable 316L. En effet, avant d'oxyder les échantillons, il est nécessaire de quantifier les changements apportés par le traitement sur la microstructure, rugosité, dureté et contraintes résiduelles. Cette étape permettra de choisir les paramètres optimaux de ce procédé.

Dans la suite, une description qualitative et quantitative de ces changements sera présentée, ainsi qu'une brève description des différentes techniques d'analyses utilisées.

En premier lieu, l'évolution de la rugosité de la surface des échantillons a été évaluée avant et après traitement, pour les deux conditions de traitement choisies (cf. tableau II.3). À l'aide d'un profilomètre à contact mécanique 'Surtronic3+' de Taylor-Hobson (longueur de palpage de 4 mm, longueur de cut-off de 0,8 mm et rayon de pointe 5 μm), cinq points de mesures ont été réalisés à différents endroits de la surface. Ces mesures ont été moyennées afin d'obtenir une estimation de l'écart-type dû à la dispersion des mesures expérimentales.

Il existe plusieurs critères pour caractériser la rugosité d'une surface, mais ici la moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs R_a a été choisie. Ce paramètre de rugosité moyenne est en effet fréquemment utilisé (7). En revanche, il ne donne pas d'information sur les irrégularités de surface, ni sur leurs formes. Pour cela, la rugosité totale R_t qui correspond à la somme du pic maximal et du creux maximal observés sur la longueur analysée a aussi été utilisée. Les valeurs de la rugosité R_a et R_t des échantillons SMATés sous différentes conditions sont présentées dans le tableau II.4.

	Réponse moyenne	
	Rugosité R_a (μm)	Rugosité R_t (μm)
Non traité poli	0,03 \pm 0,04	0,40 \pm 0,02
SMATé condition 1 SH	0,75 \pm 0,08	4,42 \pm 0,39
SMATé condition 2 SVH	1,49 \pm 0,22	8,48 \pm 1,16

Tableau II-4 Rugosité pour les différentes conditions de traitements.

On remarque que les deux conditions étudiées génèrent deux états de surfaces relativement différents en termes de rugosité. En effet, pour la condition 2, dont le paramètre de puissance de la sonotrode est plus intense, une rugosité plus importante est observée. Cela est cohérent avec le plan d'expérience mené par Chemkhi et al. (1). Ceci confirme que la rugosité augmente avec l'augmentation de la puissance et diminue avec une augmentation du temps de traitement.

i. Dureté après traitement

Des profils de micro-dureté ont été réalisés sur une coupe transverse pour le cas de l'échantillon brut et des deux traitements étudiés. Ces mesures ont pour objectif de quantifier l'écrouissage induit lors du traitement SMAT, et aussi pour suivre son évolution en fonction de la profondeur.

Les échantillons ont été découpés puis enrobés à chaud (180°C) et polis mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs SiC de 400 à 1200 en granulométrie, puis sur feutre avec de la pâte diamantée 6 μm avant l'indentation. Les indents ont été réalisés directement sur la surface transverse des échantillons traités (voir figure II.3). Ces mesures ont été

effectuées avec une charge de 25 g à l'aide d'une machine de micro-dureté Vickers FM-300e. Afin d'obtenir l'écart-type dû à la dispersion des mesures, cinq mesures de dureté ont été réalisées pour chaque profondeur étudiée (sur la figure II.3, on peut observer une partie de ces cinq indents). Les résultats sont présentés sur la figure II.4.

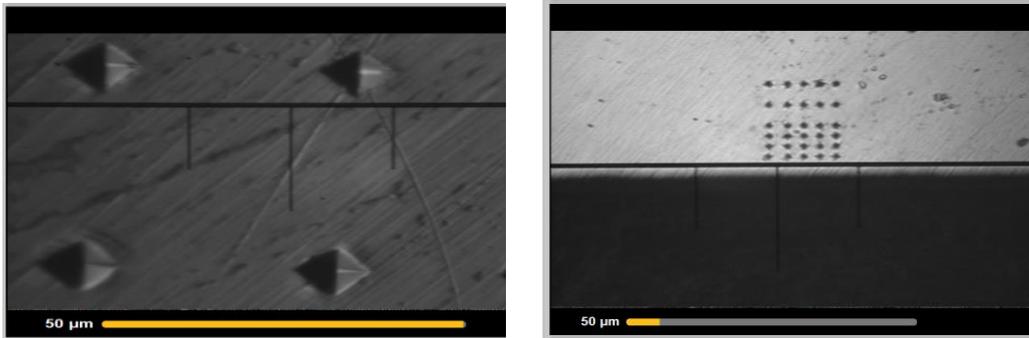


Figure II-3 Section transverse d'un échantillon 316L vue au microscope optique montrant la position des indents de micro-dureté.

Ces profils mettent en évidence l'effet bénéfique du traitement SMAT. Ces mesures indiquent une augmentation significative de la dureté lorsqu'on se rapproche de la couche superficielle nanostructurée. En extrême surface, cette dureté est de $500\text{HV}_{0,025}$ ce qui représente environ deux fois la dureté du matériau sans traitement. Par ailleurs, la dureté diminue progressivement au cours d'une phase transitoire pour finalement retrouver la valeur du matériau de base « loin » de la surface (à une profondeur de $250\ \mu\text{m}$).

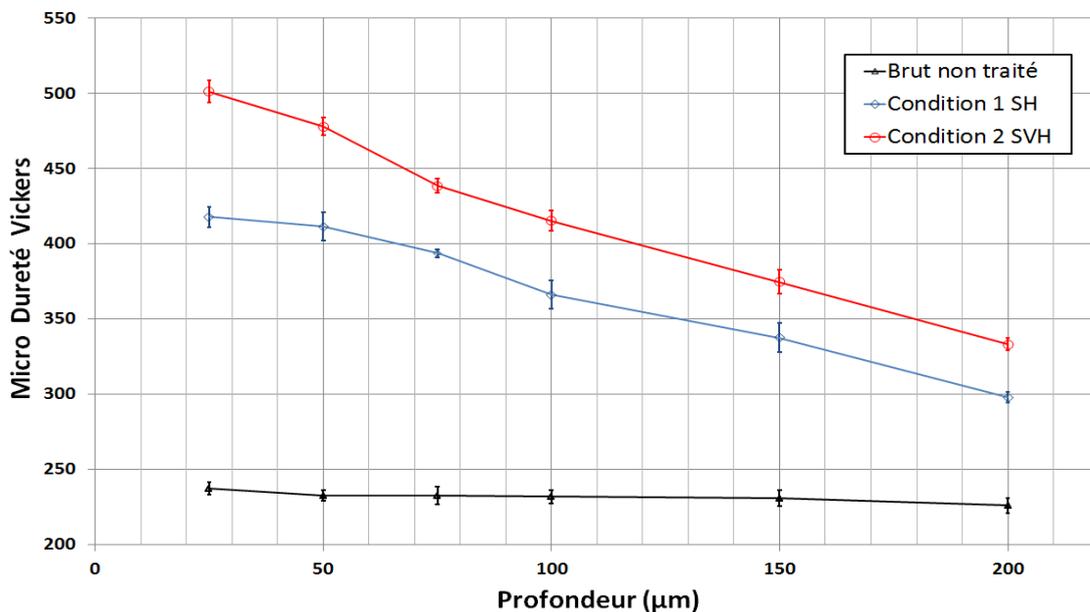


Figure II-4 Evolution de la micro-dureté HV 0,025 en fonction de la profondeur [µm] pour les différentes conditions.

Cela semble cohérent avec les observations optiques qui seront présentées dans la suite de ce chapitre II. La comparaison des profils de micro-dureté des échantillons montre une tendance inverse par rapport à l'évolution de la taille des grains. L'affinement de la microstructure de l'acier inoxydable jusqu'à la formation d'une couche de nanograins par le procédé SMAT se traduit donc par une augmentation importante de la dureté en surface de l'échantillon en accord qualitatif avec la relation de Hall-Petch (8) (6) et avec

l'existence de phénomènes d'écroûissage nécessaires à la formation de grains de taille nanométrique.

L'effet des deux conditions choisies peut être également souligné : plus la puissance et le temps de traitement sont grands (condition 2), plus grande est la micro-dureté proche de la surface traitée.

ii. Contraintes résiduelles après traitement

Afin d'évaluer les contraintes résiduelles en surface avant et après le traitement de nanocrystallisation superficielle, la méthode de diffraction des rayons X a été mise en oeuvre, en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du Cr en appliquant la méthode classique des $\sin^2 \psi$, qui sera rappelée au paragraphe III.2 de ce chapitre.

	Contraintes résiduelles (MPa)	
	Circonférentielle	Radiale
Non traité poli	-252,7 ± (39)	-292,2 ± (42)
SMATé conditions 1 SH	-416,4 ± (28)	-427,3 ± (22)
SMATé conditions 2 SVH	-550,8 ± (43)	-508,4 ± (45)

Tableau II-5 Contraintes résiduelles pour les différentes conditions de traitements.

Ce tableau montre l'introduction de contraintes résiduelles superficielles de compression, suite au traitement SMAT. La condition 1 permet une augmentation des contraintes de compression par rapport à l'échantillon brut, de l'ordre de 150 MPa. Quant au traitement SMAT 2, il génère simplement une légère augmentation des contraintes résiduelles de compression par rapport au traitement précédent de l'ordre de 150 MPa. En outre, l'introduction de ces contraintes résiduelles de compression se fait d'une manière homogène. Cela sera davantage détaillé au chapitre IV qui traitera plus spécifiquement la problématique des contraintes.

iii. Observations microscopiques de la microstructure après traitement

La figure II.5 représente une vue réalisée au microscope numérique de la section, transverse de l'échantillon SMATé selon les conditions 1. Les traces des impacts des billes (enfouissement de la matière) sont observables à l'extrême surface suite à la déformation plastique sévère induite par le procédé.

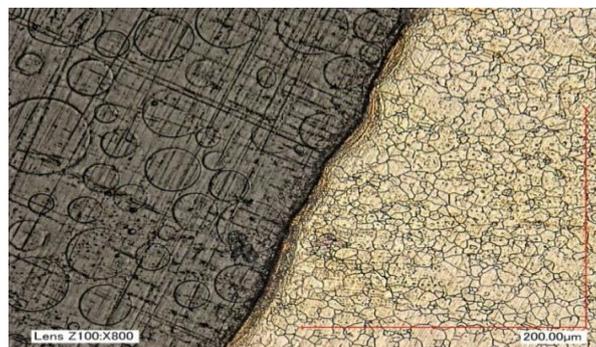


Figure II-5 Microstructure de l'échantillon traité par SMAT (condition 1), observée au microscope numérique (1).

Pour obtenir plus d'informations sur les changements structuraux induits lors du SMAT, une analyse par MEB a été réalisée par Chemkhi (1) sur un échantillon SMATé selon la condition 1. La figure II.6 met en évidence l'existence d'un gradient de taille de grains en allant de la surface vers l'intérieur du matériau. La zone affectée par le traitement correspond à une épaisseur de l'ordre de 150 μm . La figure II.7 illustre une coupe transverse de deux échantillons, obtenue par FIB avant traitement et après traitement SMAT (Condition 2).

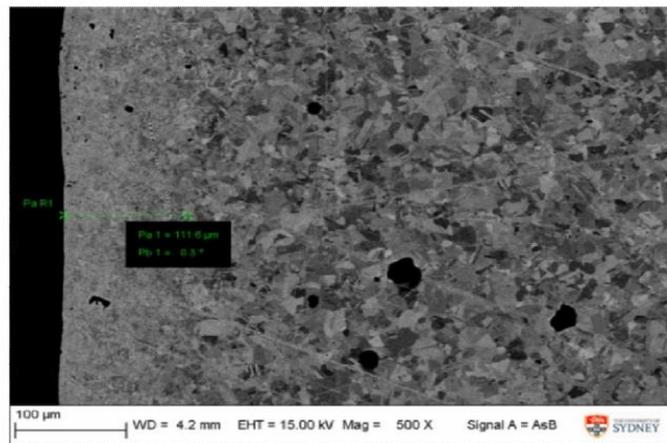


Figure II-6 Microstructure de l'échantillon traité par SMAT (Condition1), obtenue au MEB (observation réalisée dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Sydney en Australie) (1).

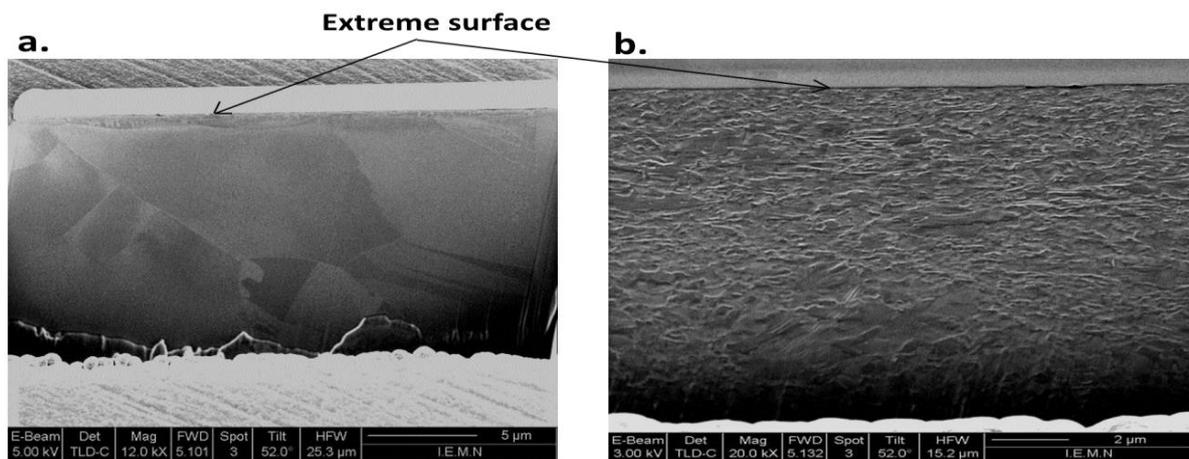


Figure II -7 Coupes transverses des échantillons, obtenue par FIB a. Brut avant traitement b. Traité par SMAT (Condition 2)

Une étude des cartographies d'orientation par la technique EBSD a été réalisée sur des échantillons traités selon les deux conditions choisies. Les cartographies EBSD des obtenues, illustrées sur la figure II.8, permettent d'étudier les déformations plastiques induites lors du traitement SMAT.

Les deux coupes transverses révèlent une évolution de l'orientation cristallographique d'une part et de la taille des grains d'autre part. Sur les deux figures a et b qui représentent les deux conditions du traitement, on ne distingue pas clairement la présence des nanograins contrairement à la déformation plastique qui est localement élevée au voisinage de la surface impactée. La résolution utilisée ici étant trop élevée

pour distinguer des nanograins en extrême surface, ces derniers ont été mis en évidence par une technique complémentaire, à savoir l'EBSD-TKD (9).

On peut observer aussi des variations de couleur au sein d'un même grain. Cette variation peut traduire la présence de distorsions plastiques. Par ailleurs, des traits sombres apparaissent à l'intérieur de certains grains et semblent indiquer la formation de macles et/ou de bandes de glissement, induites probablement par la déformation plastique sévère générée par les impacts. D'un autre côté, si on compare les micrographies des deux échantillons, on constate que pour la condition 2 l'acier présente une zone affectée par une déformation sévère plus importante sous la surface.

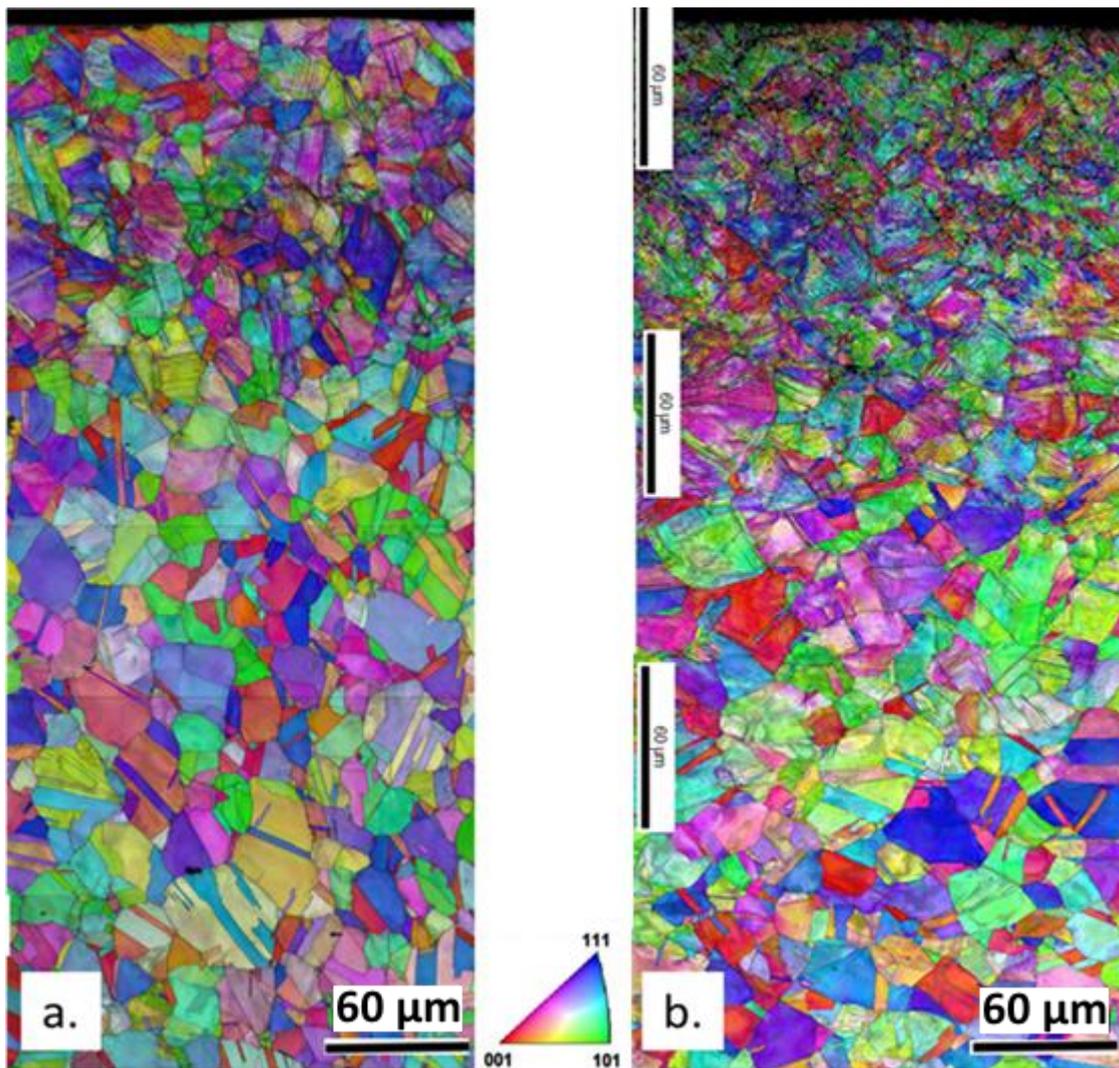


Figure II-8 Cartographies d'orientations obtenues par EBSD des échantillons en coupe transverse a. Condition 1 b. Condition 2.

2. Deuxième étape : traitement intermédiaire

Une étape intermédiaire de polissage a été réalisée. Cette étape s'est avérée avoir un rôle très important vis-à-vis de la résistance à l'oxydation, et cela pour plusieurs raisons. En effet, le polissage permet tout d'abord de faire disparaître les contaminations de la surface dues au traitement SMAT (10). Ces contaminations peuvent, dans certains cas spécifiques, intervenir dans les processus d'oxydation. D'autre part, le polissage permet de réduire la rugosité générée par le SMAT et donne l'avantage de pouvoir faire

abstraction de l'effet de la rugosité généré par le traitement. Ainsi il est possible de tester uniquement l'effet structural induit par le SMAT sur la résistance à l'oxydation. Cette démarche a été proposée initialement par Chemkhi et al. dans une étude de couplage entre le traitement SMAT sur un acier 316L et la nitruration plasma : un polissage mécanique avait été réalisé avant le traitement de nitruration, dans le but de diminuer la rugosité afin de favoriser la diffusion de l'azote.

Par ailleurs, pendant cette étape de polissage, le contrôle de l'épaisseur enlevée est indispensable pour pouvoir conserver au maximum la couche nanocristalline générée par SMAT. À l'aide d'une polisseuse vibrante, nous avons opté pour un polissage mécanique pour enlever 3 μm de la couche superficielle. Cette opération consiste à indenter les surfaces des échantillons traités avec différentes charges avant l'étape de polissage et à suivre l'évolution de la taille de l'empreinte au cours du polissage. Une relation entre la diagonale et la profondeur de l'empreinte permet ensuite de connaître l'épaisseur de la couche enlevée par polissage.

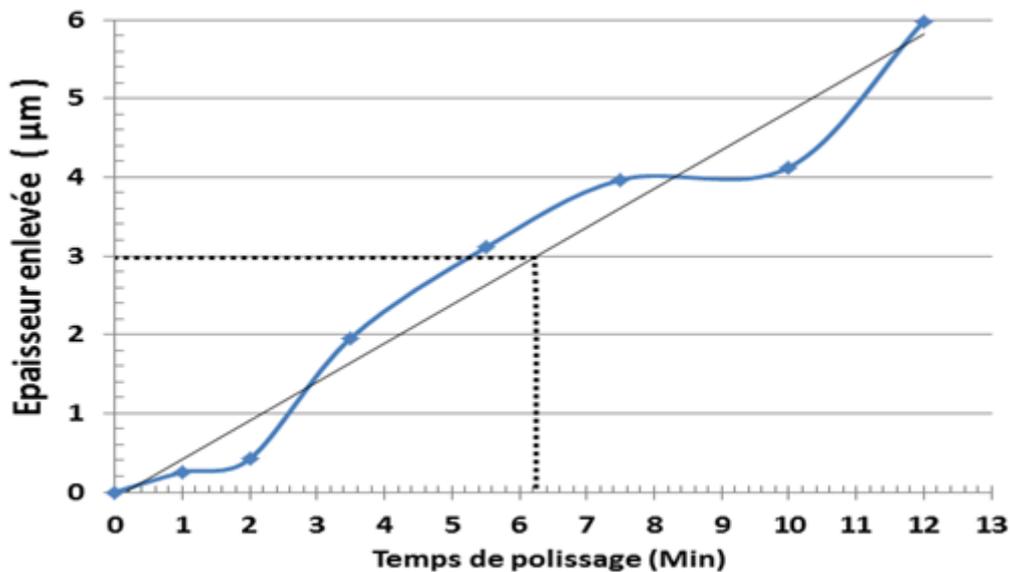


Figure II-9 Evolution de l'épaisseur enlevée en fonction du temps de polissage.

Sur la figure II.9, on observe l'évolution de l'épaisseur enlevée en fonction du temps de polissage : au fur et à mesure que le temps de polissage augmente, à pression constante, la taille de l'empreinte diminue et donc l'épaisseur enlevée augmente. Cette méthode permet ainsi de régler le temps de polissage en fonction de l'enlèvement de matière souhaité. Il est à noter que les valeurs des épaisseurs enlevées varient selon l'emplacement de l'indent (bord ou centre de l'échantillon), ce qui nécessite de multiples mesures. Cette dispersion est incluse dans les barres d'incertitude.

3. Troisième étape : oxydation à hautes températures (avec ou sans SMAT)

a. Températures et durées d'oxydation étudiées

Malgré la diversité des études sur la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables, une divergence existe quant aux valeurs des températures et des durées adéquates à utiliser. Cette étude est rendue nécessaire lors du couplage avec le procédé SMAT. Pour limiter le nombre de conditions à étudier, la durée d'oxydation a été fixée à 20h. Afin de représenter les conditions d'utilisation industrielle, les températures d'oxydation

analysées dans la majorité des études dans la littérature (11) (12) (13) (14) varient entre 600°C et 1100°C. Dans cette étude, trois températures ont été retenues, à savoir 650, 700 et 750°C. Cependant, il est nécessaire d'étudier l'impact de ces sollicitations thermiques sur la stabilité des nanostructures formées après le traitement SMAT. C'est ainsi l'objectif de la partie suivante.

b. Vérification de la stabilité de la nanostructure générée par SMAT avec la température

La présence des nanograins induits par le traitement SMAT devrait améliorer la diffusion du chrome lors de l'oxydation. Théoriquement, avec l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains, la couche nanocristalline devrait donc faciliter la formation d'une couche protectrice de chromine. C'est cette interrogation que nous allons explorer par différentes mesures. Sachant que l'oxydation se fera à différentes températures allant de 650°C à 750°C sur des durées pouvant atteindre 20 h, il est tout d'abord nécessaire de vérifier si les nanostructures formées après SMAT restent stables après de telles sollicitations thermiques.

Des études similaires ont été réalisées auparavant (15) (16) sur des échantillons en acier inoxydable. Dans notre cas la stabilité de la nanostructure sera étudiée principalement à l'aide de tests de micro-dureté.

Les conditions de traitement des échantillons sont présentées dans le tableau II.6.

Désignation	SMAT	Oxydation
NS-OX20-650 ou 700 ou 750	Non	Pendant 20h à 650°C ou 700°C ou 750°C
SH-OX20-650 ou 700 ou 750	Traité condition 1	Pendant 20h à 650°C ou 700°C ou 750°C
SVH-OX20-650 ou 700 ou 750	Traité condition 2	Pendant 20h à 650°C ou 700°C ou 750°C

Tableau II-6 Les acronymes des traitements SMAT et oxydation. Le premier « S » désigne SMAT avec SH la condition 1 et SVH la condition 2, le « OX » désigne Oxydation, le premier chiffre désigne la durée d'oxydation en h, et le deuxième la température en °C. « NS » signifie Non-SMATé

c. Evolution de la dureté après oxydation

Pour suivre l'évolution de la microstructure des échantillons SMATés et de l'écrouissage introduit après SMAT en fonction des températures d'oxydation, une analyse de la micro-dureté a été entreprise sur la section transversale des différents échantillons qui ont été oxydés pendant 20h à des températures allant de 550 °C à 850°C . Pour chaque échantillon, cinq mesures de dureté ont été réalisées pour les mêmes profondeurs, afin de déterminer l'écart-type dû à la dispersion des mesures. Les résultats sont illustrés sur les figures II.10, II.11 et II.12.

Les cinq profils obtenus sur coupes transverses révèlent une évolution en fonction de la température pour les échantillons traités selon les conditions 1 (SH) et 2 (SVH). En comparant les différentes conditions de traitement, on remarque que la dureté proche de la surface a tendance à diminuer avec une augmentation de la température d'oxydation. Cette diminution est quantitativement remarquable à partir de 750°C, pour

le jeu de conditions 1 et de façon encore plus prononcée pour le jeu de conditions 2. Cela peut être le résultat de l'activation des mécanismes de grossissement des grains localement à cet endroit, induisant un changement de microstructure sous l'effet des sollicitations thermiques.

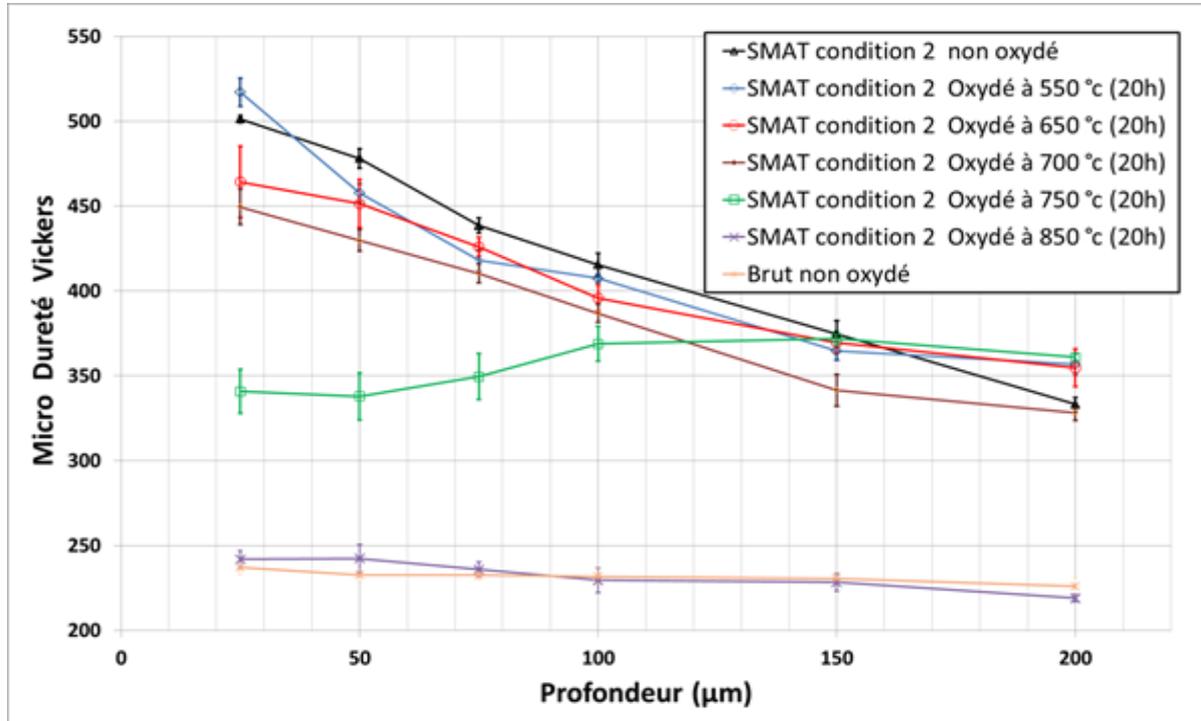


Figure II-10 Profils sur section transverse de la micro-dureté Vickers HV 0,025 en fonction des différentes températures d'oxydation pour les échantillons traités sous la condition 2 (SVH).

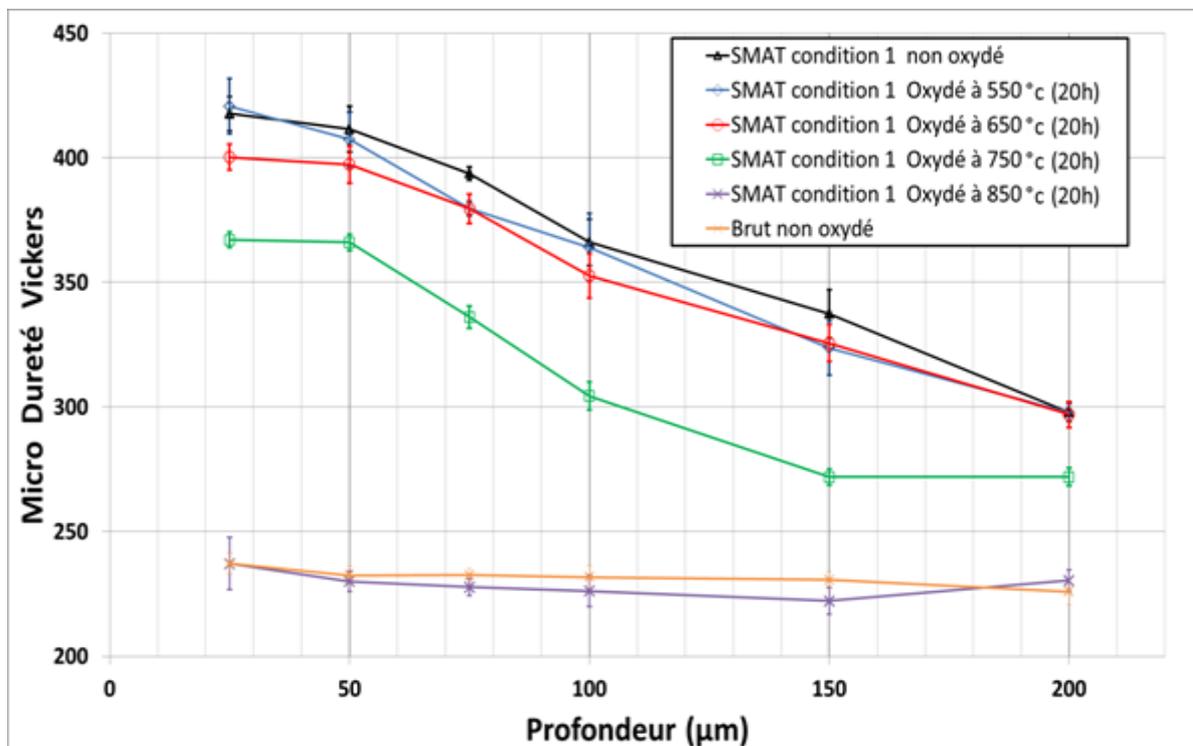


Figure II-11 Profils sur section transverse de la micro-dureté Vickers HV 0,025 en fonction des différentes températures d'oxydation pour les échantillons traités sous la condition 1 (SH).

Loin de la surface, vers 200 μm , on constate que les différents échantillons présentent des duretés analogues. En comparant les profils de dureté des trois échantillons oxydés à 550°C, 650°C et 700°C, on constate que la micro-dureté reste stable, impliquant que les nanostructures semblent rester présentes, malgré quelques petites fluctuations, qui peuvent être attribuées à l'incertitude de mesures.

Les échantillons non SMATés et oxydés à différentes températures ne présentent pas de changements aussi spectaculaires par rapport aux échantillons SMATés. On remarque néanmoins une faible augmentation de la dureté qui pourrait être due à un écrouissage au voisinage de la surface causé par les sollicitations thermiques sur le métal.

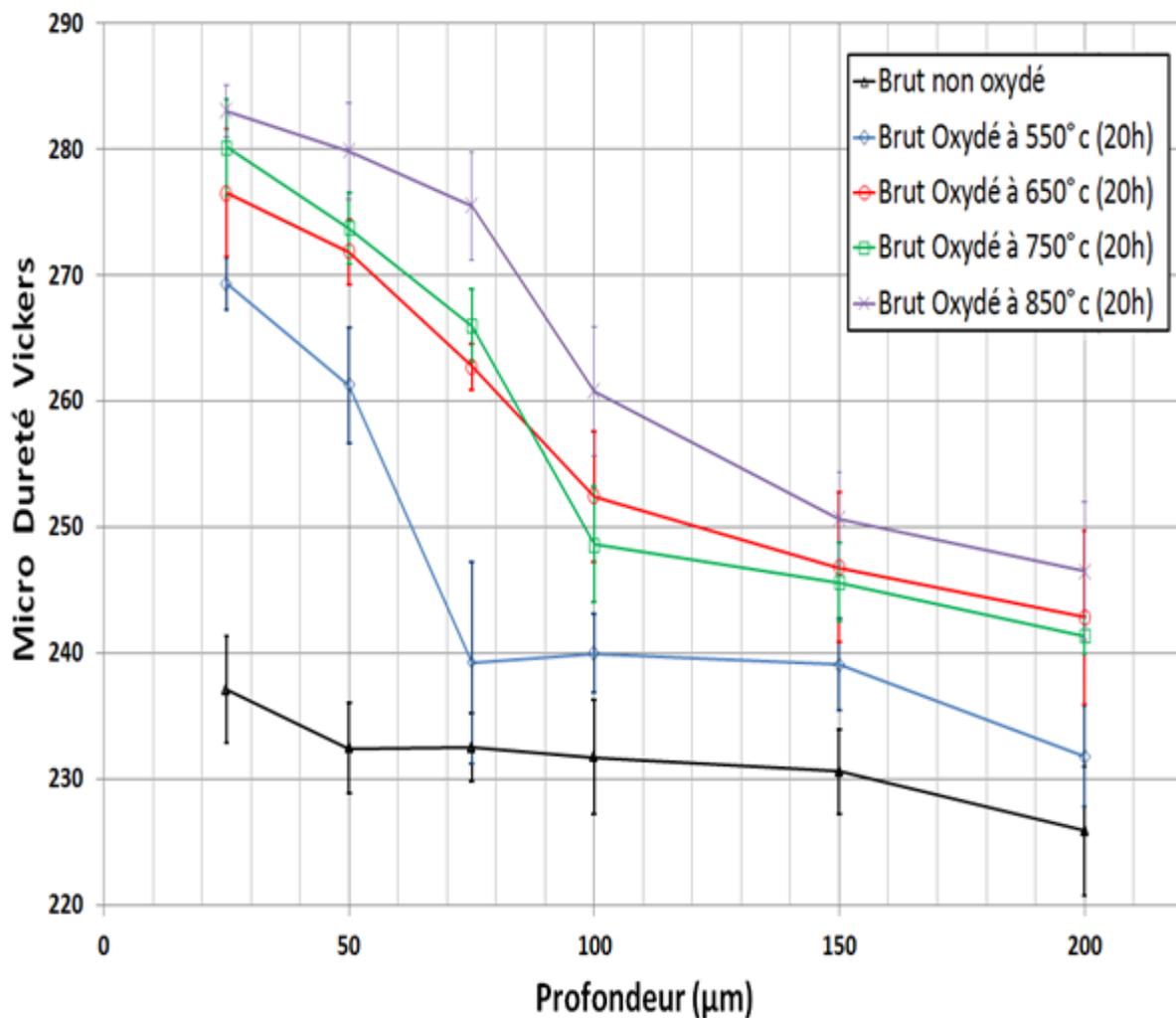


Figure II-12 Profils sur section transverse de la micro-dureté Vickers HV 0,025 en fonction des différentes températures d'oxydation pour les échantillons non traités

III. Diffraction des Rayons X (DRX)

1. Principes de la DRX

Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg (17) :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad \text{Equation II.1}$$

Où n est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires (hkl) et θ l'angle d'incidence des rayons X.

Ainsi, lorsque l'angle du faisceau incident augmente progressivement, jusqu'à ce que la condition de diffraction soit vérifiée pour la première famille de plans réticulaires (hkl), un faisceau diffracté sera capté par le détecteur. Ceci permet de représenter l'intensité des rayons diffractés en fonction de la position angulaire (2θ), faisant apparaître des pics de diffraction (diffractogramme).

L'angle 2θ de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la structure cristalline de l'échantillon. Donc à chaque phase cristalline correspond une signature unique ; c'est l'ensemble caractéristique des pics de diffraction. La comparaison de ces derniers avec la base de données qui fournit un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) (18) permet, a priori, une caractérisation et une identification de la structure cristalline de toutes les phases présentes dans le matériau avec celles de la base de données de référence. Le dépouillement des diffractogrammes permet de suivre l'évolution d'une structure cristalline du matériau de base en fonction de différents types de traitement (mécanique, thermochimique...).

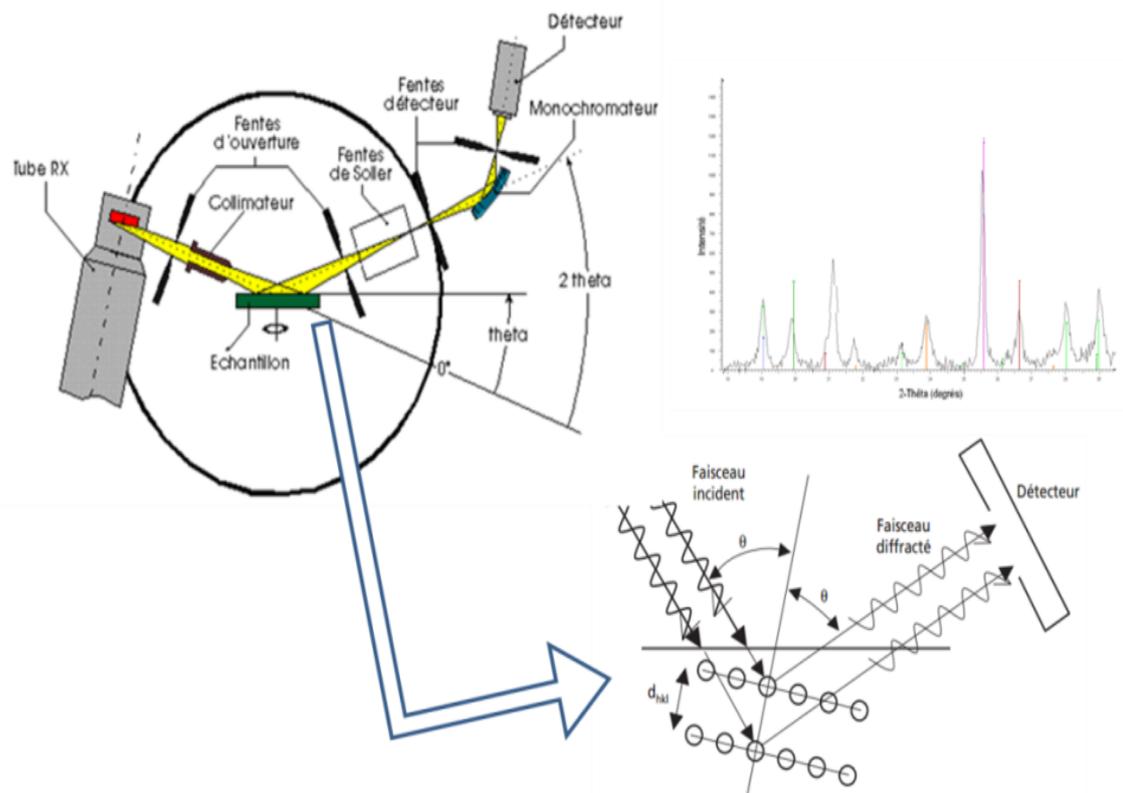


Figure II-13 Schéma de principe de la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) .

2. Mode opératoire et appareillage utilisé

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) sur un appareil Seifert PTS-3000.

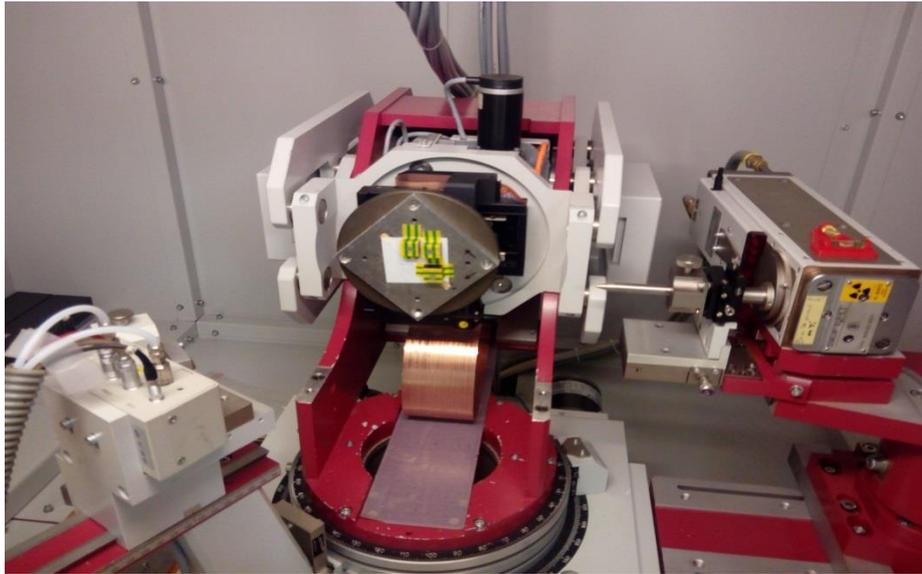


Figure II-14 Diffractomètre SEIFERT XRD 3000

La taille du faisceau sur l'échantillon est de quelques mm^2 (collimateur de diamètre 2 mm) et sa profondeur de pénétration (quelques microns) est toujours supérieure à l'épaisseur des couches d'oxyde formées car les pics de substrat sont systématiquement visibles.

3. Traitement des données via Maud

L'analyse des données a principalement été réalisée avec le logiciel MAUD. MAUD est l'acronyme de MAterial Using Diffraction. Ce logiciel a été développé par Luca Lutterotti de l'université de Trent en Italie. En se basant sur la méthode de Rietveld (19), cette application permet de modéliser via une fonction mathématique un diffractogramme théorique se rapprochant le plus possible du diffractogramme expérimental.

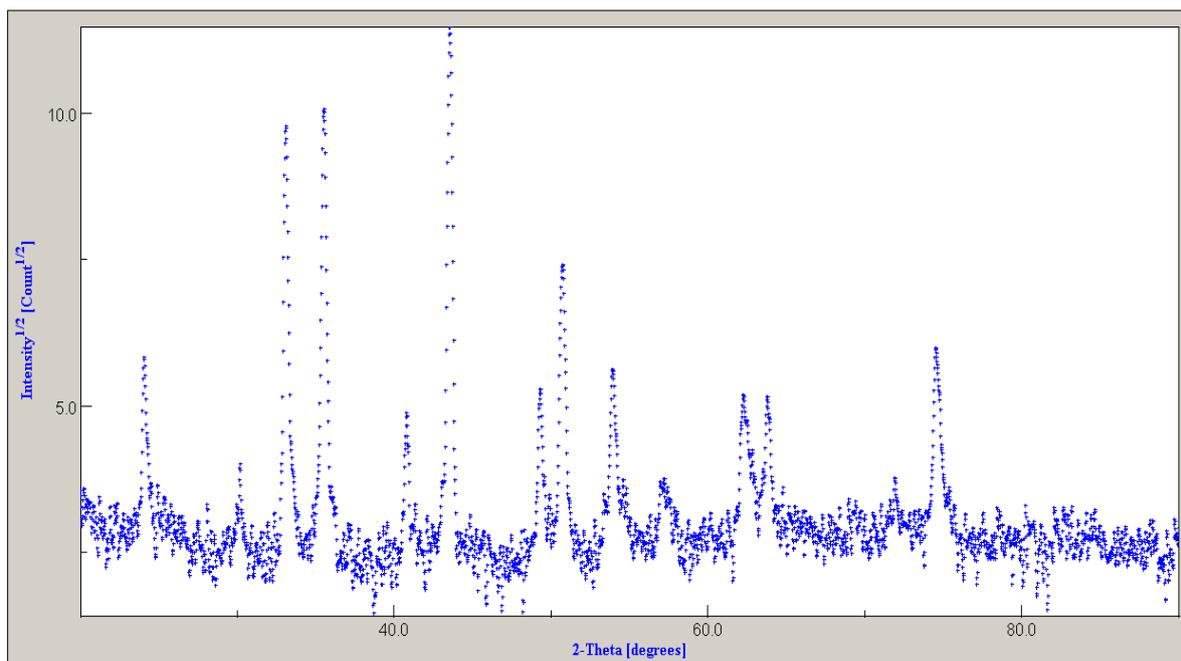


Figure II-15 Diffractogramme expérimental à analyser

Ce modèle est ajusté par différents paramètres de sorte que la différence (ou résidu) entre les deux diffractogrammes soit la plus petite possible. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à raffiner, le modèle mathématique peut être plus ou moins complexe. La méthode repose sur la théorie de diffraction des cristaux. Un cristal est défini par quatre grandes caractéristiques : la composition ou la répartition des phases, la structure cristalline, la texture cristalline ou l'orientation des grains, et les sous-structures qui représentent les défauts dans le réseau et leur répartition à l'intérieur des grains. Ces caractéristiques sont définies par autant de paramètres qui influencent les pics de diffraction, aussi bien la position, la hauteur que la largeur.

De plus, des paramètres liés à l'interaction rayonnement matière influencent aussi les pics. Parmi ces paramètres, on trouve les facteurs de diffusion atomique (coefficient de diffusion de Rayleigh entre les photons X et les atomes) et les coefficients d'absorption. En connaissant ces paramètres, il est alors possible de déterminer la position des pics de diffraction, ainsi que leur surface (aire sous les pics)...

Afin de minimiser l'écart entre le diffractogramme expérimental et théorique, MAUD dispose d'un algorithme basé sur des méthodes de minimisation par moindres carrés.

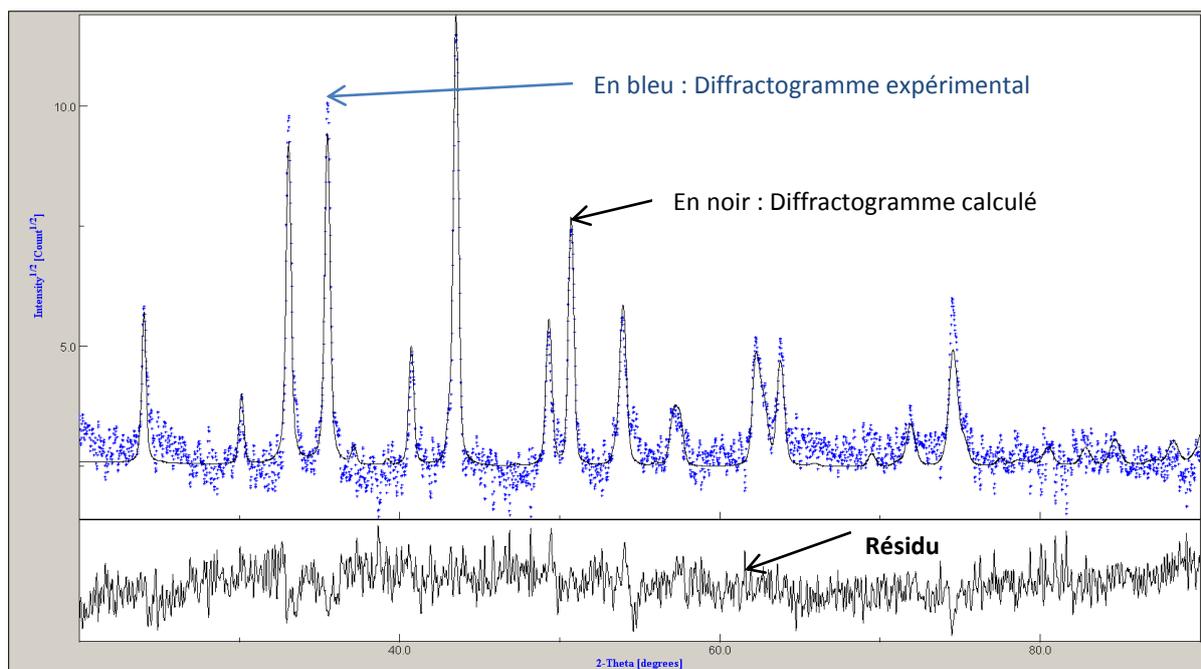


Figure II-16 Fitting final du diffractogramme expérimental

L'utilisateur possède un indicateur pour connaître la qualité du fitting du diffractogramme calculé en affichant le résidu pondéré. Lorsque ce résidu est inférieur ou égal à 10%, l'auteur du logiciel préconise d'arrêter le raffinement du modèle. Cette procédure a été suivie lors du dépouillement.

En regroupant le maximum de données sur le matériau étudié et en fixant les paramètres de la machine, il est donc possible d'extraire les informations qui nous intéressent. La partie suivante présente un exemple de réalisation qu'il est possible de faire avec MAUD. Seuls les résultats seront présentés ; les détails pour les obtenir seront donnés en Annexe I.

A l'issue de l'analyse complète des données via MAUD, on obtient ainsi le diffractogramme illustré sur la figure 2.15.

Il est alors possible d'extraire plusieurs informations. On peut par exemple déterminer le pourcentage de chaque phase présente ou encore l'intensité des pics, mais aussi la taille des cristallites ainsi que les microdéformations du réseau.

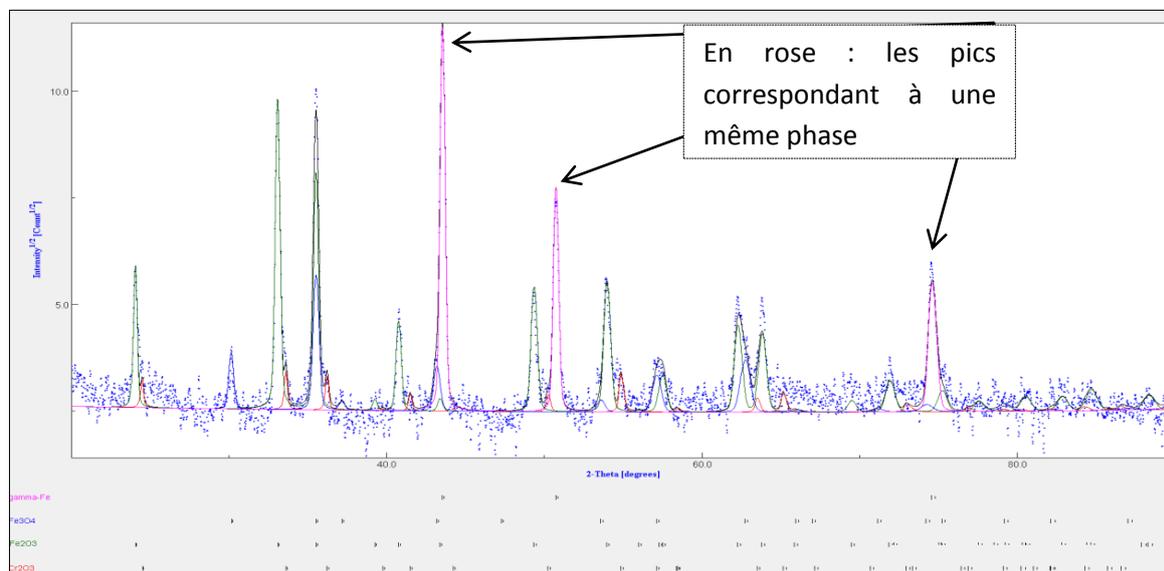


Figure II-17 Fitting final du diffractogramme expérimental avec les différentes phases identifiées

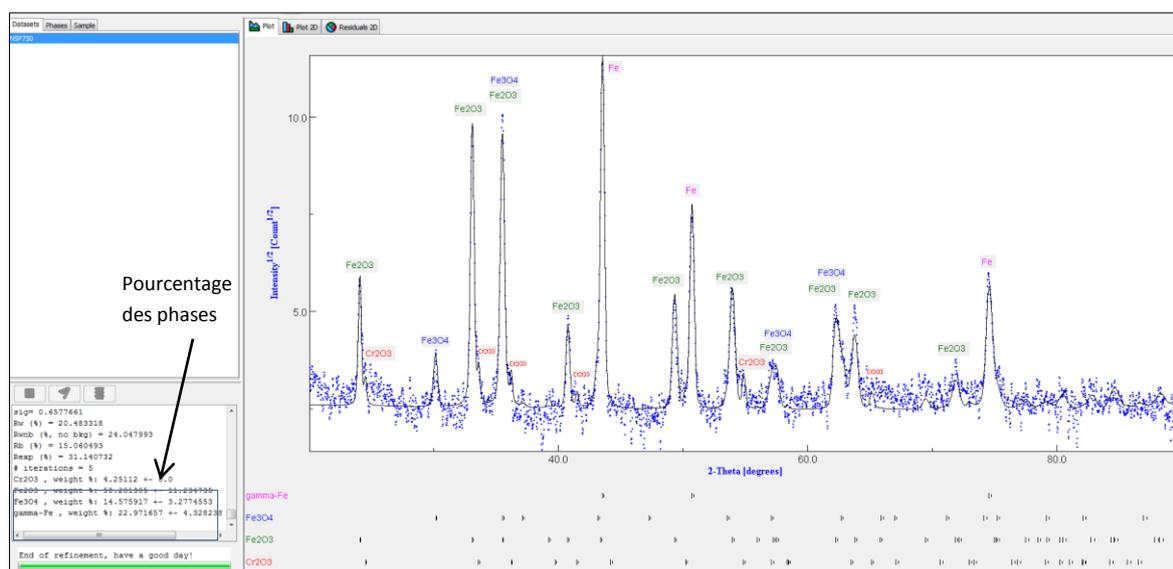


Figure II-18 Extraction des pourcentages des phases via MAUD

4. Analyse des contraintes par diffraction des rayons X

a. Méthode des $\sin^2(\Psi)$

Le diffractomètre utilisé (Seifert PTS-3000) permet aussi d'accéder aux contraintes résiduelles. Ce type d'analyse se base sur le suivi des variations des distances interréticulaires d'une famille de plans cristallins. La variation de la position des pics

diffractions $\Delta\theta$ est proportionnelle à la déformation élastique induite suite à une action extérieure au matériau (mécanique ou autre).

La loi des $\sin^2 \psi$ est obtenue à partir de la définition de la déformation dans la direction de la mesure (donnée par les angles φ et ψ) et de la différentiation de la loi de Bragg. Une expression de cette loi explicitant les composantes du tenseur des contraintes peut être obtenue en se rappelant d'une part, que la mesure se fait sur des déformations élastiques et d'autre part, que le modèle de Hooke peut être utilisé moyennant une adaptation des rigidités aux plans en condition de Bragg :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1 + \mathcal{G}}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2(\psi) - \frac{\mathcal{G}}{E} Tr(\sigma) = \frac{1}{2} S_2 \sigma_{\varphi} * \sin^2(\psi) + S_1 * Tr(\sigma) \quad \text{Equation II.2}$$

Avec S_1 et S_2 les coefficients élastiques radiocristallographiques qui dépendent du module de Young E , du coefficient de Poisson ν et des plans (hkl) considérés. Lors de la construction de cette relation, plusieurs hypothèses sont faites (absence de gradient, absence de texture, absence d'incompatibilité plastique...). Notamment, nous considérerons ici, après vérification expérimentale, que les matériaux étudiés (métal ou oxydes) sont exempts de texture macroscopique. En d'autres mots, le modèle de Hooke ne fait apparaître que deux souplesses indépendantes.

Cette relation permet de déterminer les niveaux de contraintes à partir des mesures de 2θ pour plusieurs angles ψ . Dans notre cas, la position 2θ de la famille de plans du pic étudié est relevée pour au moins 7 angles ψ différents ($\psi=0$; 3 $\psi+$ et 3 $\psi-$ équidistants en $\sin^2\psi$). $\ln(d_{hkl})$ est alors tracé en fonction de $\sin^2\psi$. Une droite est alors obtenue et son coefficient directeur permet d'accéder au niveau de contraintes dans le matériau (Figure 2.17). Un bon alignement des points, que l'on peut vérifier grâce au coefficient de corrélation, permet de valider la pertinence de la régression linéaire, et donc l'absence de gradient de déformation et/ou de cisaillement et/ou de texture.

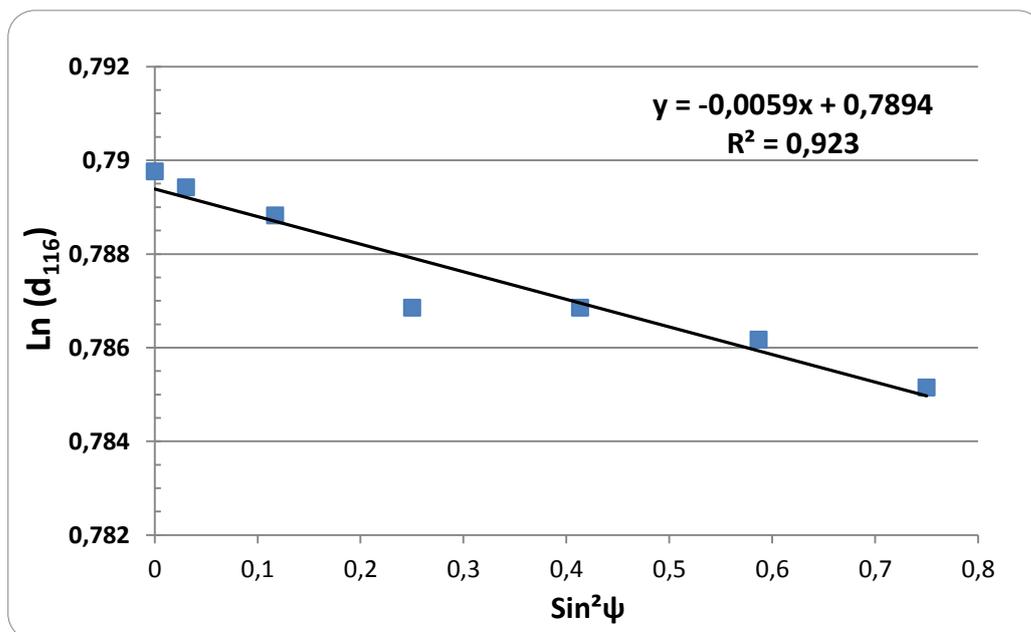


Figure II-19 Exemple de droite des $\sin^2\psi$ obtenue pour la détermination des contraintes dans une couche de chrome

b. Limitations de la méthode des $\sin^2\psi$

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la valeur du niveau de contraintes déterminées par cette méthode. En premier lieu, il convient de bien s'assurer de l'alignement des points sur une droite. La position 2θ du pic de diffraction est la grandeur mesurée pour accéder à la contrainte dans le matériau. La détermination de cette position se fait par une simulation du pic par une distribution Gaussienne, Lorentzienne ou bien encore une Pseudo-Voigt. Le pic doit être de bonne qualité pour que le fitting soit suffisamment précis, avec un rapport signal sur bruit suffisant. Dans le cas contraire, une forte incertitude peut en résulter. A priori, il est nécessaire de travailler à de grands angles pour accroître le déplacement des raies de diffraction et donc la précision de la mesure (en diminuant l'incertitude associée). Pour les oxydes, il faut réaliser un compromis car les pics les plus intenses (avec le meilleur rapport signal sur bruit) sont majoritairement aux petits angles. De plus, en raison de la profondeur de pénétration du faisceau, on peut également observer une réponse du substrat qui peut venir perturber la mesure, notamment si des pics du substrat et du film d'oxydes sont proches.

IV. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'excitation des modes de vibration de la matière. Lorsqu'elle est couplée à un microscope optique confocal, un faisceau de taille micrométrique peut être obtenu à la surface d'un matériau et on accède alors à des informations à une échelle locale.

1. Principes de la spectroscopie Raman

Les molécules d'un matériau possèdent un état de vibration fondamental. Ces molécules peuvent interagir avec un rayonnement monochromatique et passer à un niveau de vibration d'énergie plus élevée [ref]. Leur désexcitation peut alors se faire de différentes manières (20) :

- Par diffusion élastique : La majorité des molécules reviennent à leur niveau de vibration fondamental en émettant des photons de même énergie que celle de la lumière incidente. C'est la diffusion Rayleigh.
- Par diffusion inélastique : Une fraction des molécules excitées ne revient pas au niveau de départ. Elles émettent un photon d'énergie différente de l'énergie du rayonnement incident :
 - si le niveau d'énergie atteint est plus faible, on parle de diffusion Stokes ;
 - s'il est plus élevé, on parle de diffusion Anti-Stokes ; ces derniers photons étant moins nombreux statistiquement à une température donnée.

Sur un spectre Raman, l'axe des abscisses représente généralement une différence de nombres d'ondes (en cm^{-1}), soit $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{diff}}$ entre la lumière excitatrice ν_0 et la lumière diffusée ν_{diff} . Cette différence est donc nulle pour la diffusion élastique (Rayleigh), positive pour les raies Stokes et négative pour les raies Anti-Stokes. L'axe des ordonnées donne l'intensité du signal collecté.

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation de la matière condensée, très utilisée par exemple pour l'étude des transitions de phases (21). Elle permet aussi de déterminer les valeurs des contraintes dans un matériau solide, puisque les fréquences de vibration des molécules varient avec le niveau de chargement de ce matériau (20). Cette propriété permet de remonter au niveau de contraintes à condition

de disposer d'un étalonnage adéquat, fonction de l'état de chargement du solide, et des fréquences de vibration lorsque les molécules sont libres de contraintes, permettant alors de remonter au coefficient piézo-spectroscopique. C'est le facteur de proportionnalité entre la contrainte et la variation du nombre d'onde.

2. Mode opératoire et appareillage utilisé

Les mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées aux Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement de l'université de la Rochelle dans le cadre d'une collaboration avec Jean Luc Grousseau-Poussard. Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre haute-résolution XY Dilor-Jobin Yvon, présenté schématiquement sur la figure II.20. La source excitatrice est un laser hélium-néon de longueur d'onde $\lambda=632,817$ nm et de puissance maximale 10 mW. La lumière laser diffusée par l'échantillon, une fois collectée par les objectifs de grossissement, sera filtrée dans un premier temps par un filtre Notch afin d'éliminer certains rayonnements parasites. La lumière sera ensuite diffractée par l'intermédiaire d'un réseau appelé réseau de transmission (transmission grating) de 1200 traits/mm avant d'être transmise au détecteur CCD. Cette étape permet la décomposition du signal et finalement l'indexation des fréquences de vibration en fonction de leurs intensités collectées. La précision sur les fréquences est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. L'échantillon est placé sur une platine XY et observé grâce à une caméra qui permet de visualiser et imager la surface, en particulier les zones à intérêt spécifique. La sonde Raman possède des dimensions de $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ permettant ainsi l'étude d'objets dont la taille est de l'ordre de la dizaine de μm .

Le pilotage du spectromètre est garanti par le logiciel LABSPEC. Ce logiciel permet ainsi :

- d'enregistrer des spectres et des photos de la surface,
- de contrôler la température du détecteur CCD,
- de choisir la puissance Laser,
- de choisir la plage de fréquence étudiée,
- de diminuer ou d'augmenter la taille du trou confocal,
- d'analyser les spectres, en particulier :
 - soustraire le bruit de fond,
 - pré-déterminer les positions des bandes Raman,
 - simuler les profils des raies Raman afin d'extraire la position, la largeur à mi-hauteur, l'intensité intégrée de chaque bande de vibration.

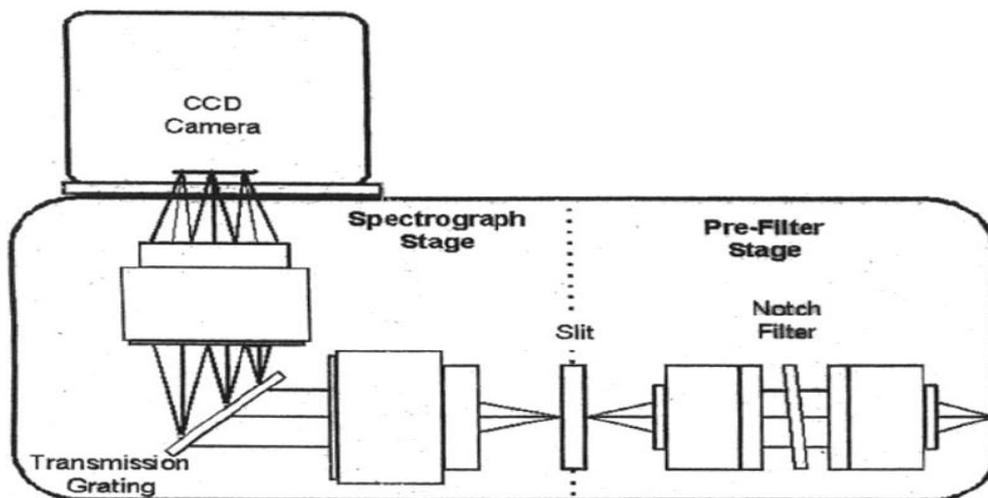


Figure II-20 Schéma du spectromètre Raman utilisé au LASIE (22)

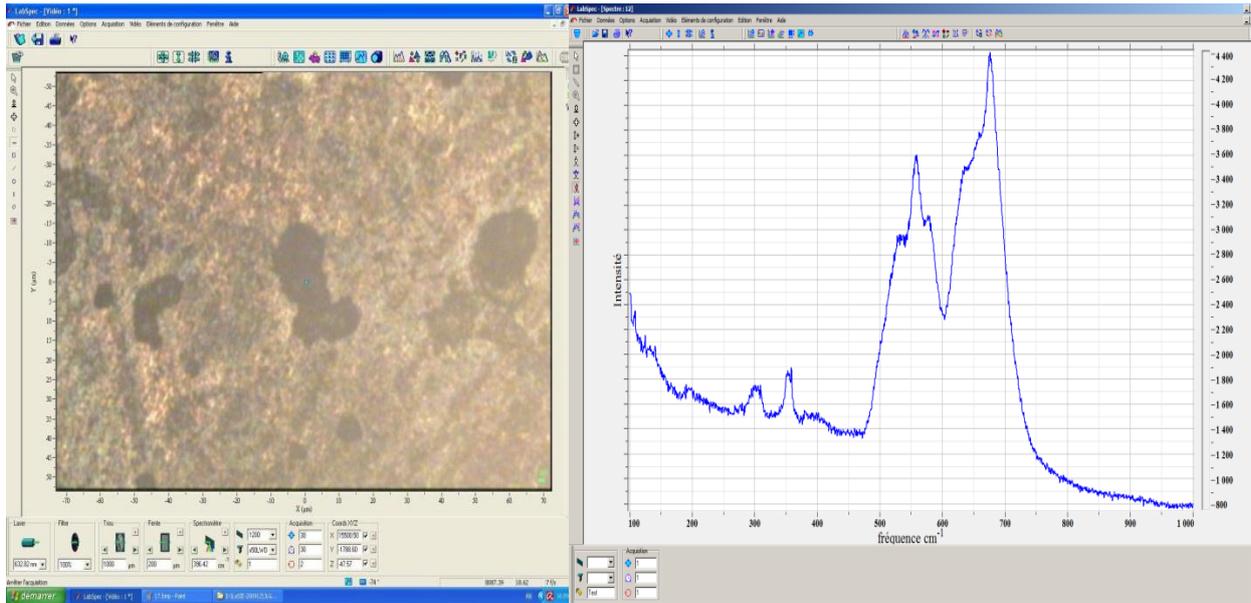


Figure II-21 Image de la zone de surface étudiée

Figure II-22 Spectre Raman caractéristique d'un échantillon SMATé oxydé pendant 20h à 750 °C

3. Analyse des phases dans la couche d'oxydes

Les radiations de la source laser émises sur l'échantillon ont produit une lumière qui sera recueillie par le détecteur. A partir du décalage en fréquence, qui correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu étudié, la variation d'énergie observée sur le photon renseigne sur les niveaux énergétiques de vibration de la molécule concernée. Par ailleurs, chaque oxyde est caractérisé par des bandes de vibrations caractéristiques qui le définissent. Ainsi, les spectres mesurés sont analysés et comparés à ces modes de vibrations caractéristiques afin d'identifier les phases d'oxyde présentes dans la couche étudiée.

4. Analyse des contraintes par spectroscopie Raman

A partir d'un traitement statistique des données, une valeur moyenne de contrainte résiduelle dans le film d'oxyde adhérent est donnée. La démarche sera davantage détaillée dans le chapitre IV. La détermination des contraintes par spectroscopie Raman repose sur le déplacement sous l'effet d'une contrainte de certaines bandes de vibration Raman du matériau considéré. Une calibration entre les déplacements de ces bandes et le niveau de contraintes dans le matériau est alors nécessaire. La spectroscopie Raman sera utilisée pendant cette étude, notamment comme technique d'analyse des contraintes résiduelles ou des contraintes de croissance dans les films d'oxydes.

a. Principe de l'effet piézo-spectroscopique

Pour les oxydes, les modes du spectre Raman caractéristique sont actifs sous l'effet des contraintes. Néanmoins dans la plupart des études, seul un mode est souvent utilisé. Un mode isotrope (mode A_{1g} Aux alentours de 553 cm^{-1}) est exploité pour les différents étalonnages et pour la détermination des contraintes, grâce à un coefficient linéaire qui lie la contrainte et la vibration pour ce mode. Par exemple, dans les travaux de Guérain (22), le spectre typique de la chromine obtenu sur le système Ni-30Cr/Cr₂O₃ est présenté sur la figure II.23.

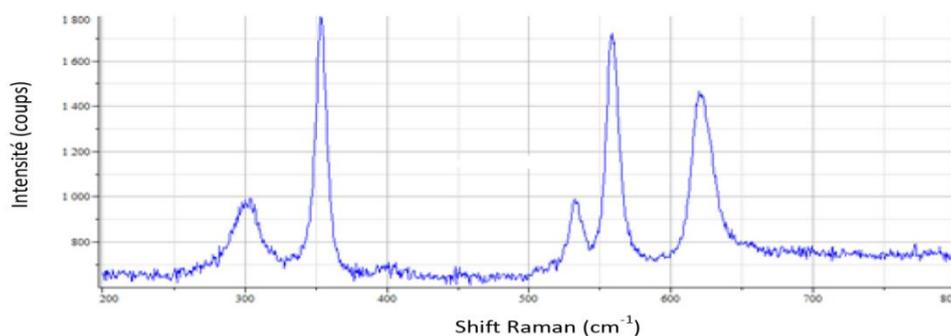


Figure II-23 Spectre Raman caractéristique de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (22).

Le logiciel LABSPEC permet de soustraire le bruit de fond et de déterminer la position des bandes Raman. Lorsque la couche de chromine est sous contrainte, les bandes Raman sont décalées par rapport à leurs valeurs de référence (libre de contrainte) :

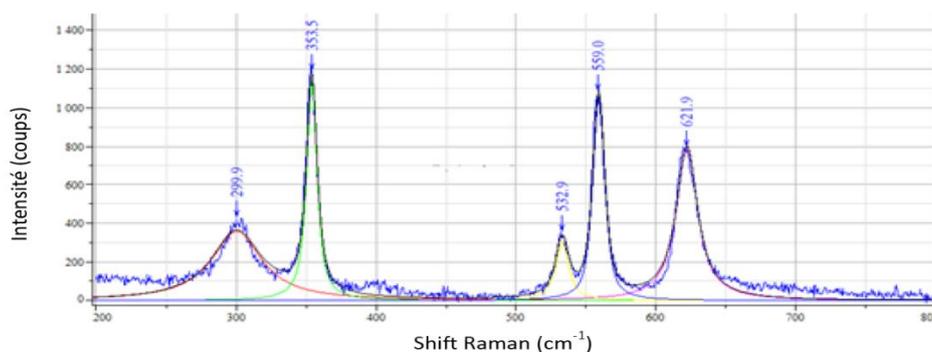


Figure II-24 Spectre Raman caractéristique de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sous contrainte après régression. Les positions des principales bandes sont indiquées (22).

La régression des pics est réalisée au moyen d'une fonction Lorentzienne ou Gaussienne. Par ailleurs, la position des bandes Raman n'évoluant pas avec la puissance du faisceau laser, cette dernière a toujours été fixée à 100 % soit 10 mW. Une telle puissance permet de pénétrer le plus profondément possible dans la couche d'oxyde, tout en conservant des temps de comptage raisonnables. Selon les conditions de manipulation dans notre étude, le faisceau laser pénètre jusqu'à 0,6 μm dans la couche d'oxyde (23).

La détermination des niveaux de contraintes dans l'oxyde de chrome est basée sur l'évolution de la position de la raie A1g de la chromine, entre un matériau sous contrainte et un matériau libre de contrainte. Il est donc nécessaire de connaître la position de ce mode A1g lorsque la chromine est libre de contrainte. Une revue de ces valeurs de référence à température ambiante a été effectuée par Hou et al(24). Le tableau II.7 est issu de cette publication.

Référence	Source de Cr_2O_3	Fréquence (cm^{-1})
Kitamura et al. (25)	Poudre recuite	555,4
Hou et al. (24)	Poudre recuite	$554,2 \pm 0.5$
	Ecaille	$554,7 \pm 0.1$
McCarty et Boehme (26)	Poudre pressée	553
Calvarin et al. (27)	Poudre pressée et recuite	553,7
Kemdehoundja et al. (28)	Poudre grattée	551,55
Mougin et al. (29)	Ecaille	551,45
Birnie et al. (30)	Monocristal $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	551-554

Tableau II.7 Fréquence Raman du pic A1g pour la chromine libre de contrainte dans la littérature.

Le nombre d'onde ν_0 (A_{1g}) présenté dans le tableau précédent est relié à la température ambiante, et ne peut être utilisé pour des mesures in-situ à haute température. En effet, les pics Raman se déplacent vers les petits nombres d'onde avec l'augmentation de la température d'oxydation. Pour cela la détermination de la fréquence de référence à chaque température étudiée dans notre travail est indispensable.

Afin de déterminer les nombres d'ondes libres de contrainte en fonction de la température Kemdehoundja et al ont utilisé la poudre de chromine libre de contrainte pour réaliser des spectres de références de 20°C (293 K) à 900°C (1173 K). Les résultats enregistrés sont portés sur le tableau II.8 et la figure II.26.

T (°C)	20	300	400	500	600	700	750	800	850	900
ν_0 (cm^{-1})	551,5	546,5	544,2	541,9	538,6	536,5	534,7	531,3	529,7	527,6

Tableau II.8 Les valeurs de (A_{1g}) ν_0 de la chromine en fonction de la température

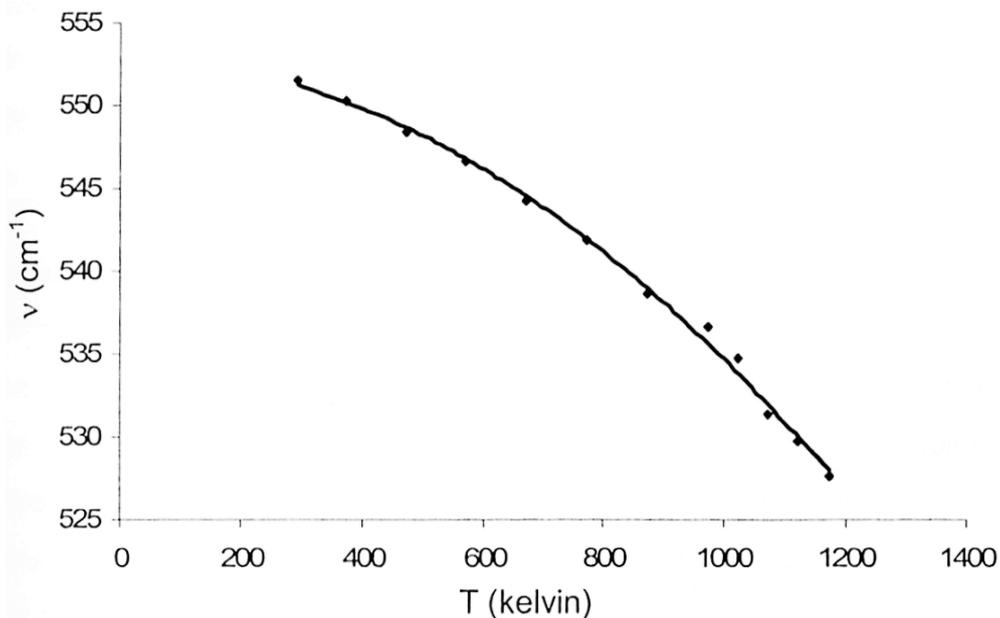


Figure II-25 Evolution du nombre d'onde de référence (A_{1g}) de la chromine avec la température.

Lorsqu'un cristal est sujet à un état de contraintes homogènes dans le repère cristallographique du matériau, une variation $\Delta\nu$ des fréquences caractéristiques des bandes spectrales Raman est observée. Cet effet, appelé effet piézo-spectroscopique, a été étudié en premier lieu par Grabner (31), Ma et Clarke (32) dans l'alumine. L'équation mathématique représentant ces déplacements est donnée par : $\Delta\nu = \prod_{ij} \sigma_{ij}$

Dans cette équation, Π_{ij} est le tenseur des coefficients piézo-spectroscopiques liant la variation de fréquence au niveau de contraintes, et $\Delta\nu$ est un scalaire.

Lorsqu'un matériau polycristallin n'est pas texturé et ne possède pas de contrainte résiduelle interne, la calibration est alors possible. Il peut être soumis à une source de contrainte homogène et isotrope et le décalage de la bande de vibration peut s'écrire :

$$\overline{\Delta\nu} = \prod \sigma$$

Dans ce cas, Π représente la trace du tenseur des coefficients piezospectroscopiques et σ l'opposé de la pression hydrostatique. La variation du nombre d'onde est telle que $\overline{\Delta\nu} = \nu - \nu_0$ avec ν_0 la position de la bande Raman pour un matériau libre de contrainte et ν la position de la bande Raman pour un matériau sous contrainte.

b. Limitations de la spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman repose donc sur la différence de position du mode de vibration A_{1g} entre l'oxyde contraint et non contraint, ainsi que sur une calibration. Les sources d'erreurs sont diversifiées. On peut les classer en trois catégories principales :

- Erreur sur le choix de la référence de l'état libre de contrainte,
- Erreur sur la détermination de la position des raies Raman mesurées,
- Erreur sur la validité de la calibration utilisée.

La valeur de référence du pic Raman de l'état libre de contrainte varie selon les auteurs. Ces différences peuvent entraîner des variations de quelques GPa, donc de l'ordre de grandeur de certaines valeurs mesurées. La connaissance précise de cette valeur est donc extrêmement importante et peut grandement influencer sur les résultats obtenus. La détermination des contraintes repose aussi en grande partie sur la calibration qui donne la relation entre le niveau de contraintes et le déplacement des pics Raman. Tous ces facteurs combinés engendrent des erreurs de mesures qui peuvent être relativement importantes. Ces incertitudes seront détaillées quantitativement dans le chapitre IV.

V. Expériences complémentaires

1. La Microscopie

a. Microscope optique

La microscopie optique permet d'examiner la microstructure du matériau. Dans le cadre de cette thèse, certaines caractéristiques ont été examinées comme la morphologie, la taille des grains, l'épaisseur de la couche oxydée etc., avant et après un traitement de surface. Les échantillons ont été découpés par une scie mécanique puis enrobés à 180°C avec une résine conductrice. Ensuite, afin d'avoir des échantillons polis miroir, un premier polissage mécanique sous l'eau a été effectué, pour éviter l'échauffement et permettre l'élimination des produits d'abrasion, sur des papiers abrasifs SiC de granulométrie décroissante de grades 600, 800, 1200. Une deuxième opération de finition a été réalisée sur des feutres successifs avec de la pâte diamantée 6 μm , 3 μm et 1 μm .

b. Microscope électronique à balayage équipé d'un faisceau d'ions focalisés (FIB)

Pour en savoir plus sur la nanostructure ainsi que sur l'épaisseur et la morphologie des couches d'oxydes formés en coupe transverse, nous avons fait réaliser des coupes perpendiculaires à la surface de nos échantillons par FIB ainsi que des observations des différents échantillons analysés. Les préparations FIB (Focused Ion Beam) ont été faites par David Troadec à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille.

Pendant cette préparation, après avoir sélectionné la zone d'intérêt dans le MEB équipé d'un FIB, il a été nécessaire de déposer sur la surface de l'échantillon un film métallique

de platine d'environ un micron d'épaisseur. Ce film a pour rôle de protéger la surface du matériau pendant la réalisation des coupes transverses à l'aide du FIB.

L'appareil utilisé « DualBeam » est équipé de deux canons : un canon à électrons et un canon à ions Ga. La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon selon le même principe qu'un microscope électronique à balayage conventionnel. Le second canon émet un faisceau d'ions Ga dont il est possible de faire varier l'énergie de 5 à 30 kV et l'intensité 1 pA à 20 nA. S'ils sont suffisamment accélérés, les ions Ga sont capables d'arracher les atomes de l'échantillon et ainsi obtenir une coupe transverse à l'extrême surface de l'échantillon (« tranchée » de taille 20 μ m de largeur et 10 μ m de profondeur environ).

Comme avantages, le FIB se caractérise par rapport aux autres méthodes d'observations par une localisation et un prélèvement précis de la zone d'intérêt, avec une résolution spatiale de l'ordre de 7 nm.

c. La technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

La technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction) permet d'obtenir des informations locales de nature cristallographique sur des matériaux monocristallins ou polycristallins (33). L'analyse cristallographique locale repose sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés et l'utilisation de la loi de Bragg.

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface dont nous désirons déterminer l'orientation. Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de l'éprouvette, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celle-ci. Une partie des électrons se trouve en incidence de Bragg par rapport aux plans cristallins de l'échantillon et sont diffractés suivant deux cônes, appelés « cônes de Kossel ».

L'intersection de ces deux cônes avec le dispositif de détection placé face à l'échantillon forme deux lignes délimitant une bande. Les bandes observées, appelées « bandes de Kikuchi », sont donc simplement les traces sur l'écran des plans diffractants (hkl).

2. L'Analyse Thermo-Gravimétrique ou thermogravimétrie (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été conduites par Jean-Luc Grosseau-Poussard au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement de l'Université de la Rochelle à l'aide d'une Thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B (figure II.25). Ce dispositif est constitué d'une microbalance et d'un four à résistance de graphite permettant d'atteindre des températures élevées (autour de 1600°C) à 1°C près. La régulation de la température est assurée par un thermocouple de type Pt/Pt-Rh.

La microbalance est composée d'un fléau porté par un ruban de torsion. Le système est asservi par les bobines magnétiques qui permettent la compensation de la prise de masse en maintenant le fléau dans la même position. Le courant qui circule dans les bobines est tout d'abord analysé par le contrôleur, puis transmis au micro-ordinateur qui le transforme en prise de masse. Cette microbalance permet de suivre les variations de masse pouvant atteindre 20 grammes avec une précision de 1 μ g.

Les échantillons ont été chauffés à la vitesse de 20°C par minute, sous atmosphère d'argon de type U (Ar 99,995%, N₂ < 20 ppm, H₂ < 10 ppm, CH₄ < 5 ppm, CO₂ < 5 ppm, H₂O < 5 ppm). Le four est ensuite stabilisé à la température de consigne 650, 700 et 750°C.



Figure II-26 Thermobalance SETARAM TGDTA 92B du laboratoire LASIE (22)

Une tare est réalisée à l'entrée du gaz réactif pour signifier le début de l'expérience. Lors de l'oxydation isotherme, le flux est de l'ordre de 1 litre/heure sous pression atmosphérique. A la fin de l'oxydation isotherme à la température de consigne, le four est coupé et l'échantillon revient à température ambiante. Les données recueillies sur ordinateur sont ensuite converties au format ASCII pour être traitées.

VI. Références bibliographiques :

1. Chemkhi M. Nanocristallisation superficielle couplée à la nitruration plasma pour augmenter les propriétés de fatigue et d'usure d'alliages métalliques [Internet]. Troyes; 2014 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.theses.fr/2014TROY0038>
2. Wagner L. Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys. Mater Sci Eng A. 1999;263(2):210–6.
3. Eleiche AM, Megahed MM, Abd-Allah NM. The shot-peening effect on the HCF behavior of high-strength martensitic steels. J Mater Process Technol. 2001;113(1):502–8.
4. Roland T. Génération de nanostructures par traitement de nanocristallisation superficielle SMAT sur matériaux métalliques et étude des propriétés mécaniques associées [Internet]. Troyes; 2006 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.theses.fr/2006TROY0011>

5. C. Pilé. Le grenailage ultrasons : caractérisation du procédé et influence sur la fatigue d'alliages TiAl. LASMIS, Université de Technologie de Troyes; 2005.
6. Waltz L. Comportement mécanique de structures multicouches obtenues par co-laminage de tôles nanostructurées: essais et simulation [Internet]. Troyes; 2009 [cited 2015 Dec 2]. Available from: <http://www.theses.fr/2009TROY0017>
7. Bernard RAPHET. États de surface - Caractérisation. 2008.
8. Chokshi AH, Rosen A, Karch J, Gleiter H. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scr Metall.* 1989;23(10):1679–83.
9. Proust G, Restraint D, Chemkhi M, Roos A, Demangel C. Electron Backscatter Diffraction and Transmission Kikuchi Diffraction Analysis of an Austenitic Stainless Steel Subjected to Surface Mechanical Attrition Treatment and Plasma Nitriding. *Microsc Microanal.* 2015 Aug;21(04):919–26.
10. Waltz L, Restraint D, Roos A, Garnier C, Olier P. Effect of interfacial oxidation occurring during the duplex process combining surface nanocrystallisation and co-rolling. *Surf Coat Technol.* 2011;205(19):4608–13.
11. Piekoszewski J, Sartowska B, Barlak M, Konarski P, Dąbrowski L, Starosta W, et al. Improvement of high temperature oxidation resistance of AISI 316L stainless steel by incorporation of Ce–La elements using intense pulsed plasma beams. *Surf Coat Technol.* 2011 Nov;206(5):854–8.
12. WANG X, WANG L, ZHU M, ZHANG J, LEI M. Influence of high-intensity pulsed ion beams irradiation on oxidation behavior of 316L stainless steel at 700°C. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2006 Jun;16, Supplement 2:s676–80.
13. Simms HG. Oxidation behaviour of Austenitic stainless steels at high temperature in supercritical plant [Internet]. University of Birmingham; 2011 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://etheses.bham.ac.uk/1689/>
14. Buscail H, El Messki S, Riffard F, Perrier S, Cueff R, Caudron E, et al. Characterization of the oxides formed at 1000° C on the AISI 316L stainless steel—Role of molybdenum. *Mater Chem Phys.* 2008;111(2):491–6.
15. Roland T, Restraint D, Lu K, Lu J. Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability. *Mater Sci Eng A.* 2007 Feb;445-446:281–8.
16. Nikitin I, Altenberger I, Maier HJ, Scholtes B. Mechanical and thermal stability of mechanically induced near-surface nanostructures. *Mater Sci Eng A.* 2005;403(1):318–27.
17. Klug HP, Alexander LE. *Diffraction Procedures.* Wiley N Y. 1974;
18. Mighell AD, Hubbard CR, Stalick JK, Holomany MA. NBS* AIDS83: A Manual Describing the Data Format Used in NBS* AIDS83. JCPDS-Int Cent Diffr Data Swart PA USA. 1983;

19. Ortiz AL, Cumbreira FL, Sanchez-Bajo F, Guiberteau F, Caruso R. Fundamental parameters approach in the Rietveld method: a study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental profile. *J Eur Ceram Soc.* 2000;20(11):1845–51.
20. Keresztury G. Raman Spectroscopy: Theory. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy* [Internet]. John Wiley & Sons, Ltd; 2006 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0470027320.s0109/abstract>
21. Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Halow I, Bailey SM, Schumm RH, et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for Elements 54 through 61 in the Standard Order of Arrangement. [Internet]. National Bureau of Standards, Washington, DC; 1971 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/4021549>
22. Guerain M. Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron [Internet]. Université de La Rochelle; 2012 [cited 2015 Dec 2]. Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829836/>
23. Kemdehoundja M. Analyse par microspectroscopie Raman de l'évolution des contraintes de croissance et résiduelles au cours de la formation de films de chromine sur l'alliage Ni-30Cr.: conséquences sur les mécanismes d'endommagement [Internet]. La Rochelle; 2008 [cited 2016 Jan 13]. Available from: <http://www.theses.fr/2008LAROS251>
24. Hou PY, Ager J, Mougín J, Galerie A. Limitations and advantages of Raman spectroscopy for the determination of oxidation stresses. *Oxid Met.* 2011;75(5-6):229–45.
25. Kitamura K, Nishiyama Y, Otsuka N, Kudo T. In Situ Growth-Stress Measurement of Cr_2O_3 Scale Formed on Stainless Steels by Raman Spectroscopy. *Mater Sci Forum.* 2006;522-523:489–96.
26. McCarty KF, Boehme DR. A Raman study of the systems $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. *J Solid State Chem.* 1989;79(1):19–27.
27. Calvarin G, Huntz AM, Hugot Le Goff A, Joiret S, Bernard MC. Oxide scale stress determination by Raman spectroscopy application to the NiCr/Cr₂O₃ system and influence of yttrium. *Scr Mater.* 1998;38(11):1649–58.
28. Kemdehoundja M, Grosseau-Poussard JL, Dinhut JF, Panicaud B. Growth stresses in $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ thermal oxide films determined by in situ high temperature Raman spectroscopy. *J Appl Phys.* 2007 Nov 1;102(9):093513.
29. Mougín J, Le Bihan T, Lucazeau G. High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *J Phys Chem Solids.* 2001;62(3):553–63.
30. Birnie J, Craggs C, Gardiner DJ, Graves PR. Ex situ and in situ determination of stress distributions in chromium oxide films by Raman microscopy. *Corros Sci.* 1992;33(1):1–12.
31. Grabner L. Spectroscopic technique for the measurement of residual stress in sintered Al₂O₃. *J Appl Phys.* 1978;49(2):580–3.

32. Ma Q, Clarke DR. Stress Measurement in Single-Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence. *J Am Ceram Soc.* 1993;76(6):1433–40.
33. Humphreys FJ. Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD). *Scr Mater.* 2004;51(8):771–6.

Chapitre III : Oxydation à hautes températures de l'AISI 316L : Aspects physico-chimiques

Table des matières

Chapitre III : Oxydation à hautes températures de l'AISI 316L : Aspects physico-chimiques

I.	Morphologie et composition des couches d'oxyde(s).....	71
1.	Analyse des phases.....	71
2.	Evolution des pourcentages de phases en fonction du temps	82
II.	Etude des cinétiques d'oxydation	85
	Gain de masse par thermogravimétrie	85
III.	Morphologie de la face externe et coupe transversale des couches d'oxyde	90
1.	Oxydation isotherme du 316L brut poli à différentes températures.....	90
2.	Oxydation isotherme du 316L SMATé VH poli à différentes températures.....	93
IV.	Evolution des épaisseurs d'oxydes.....	94
V.	Comparaison des cinétiques et mécanismes d'oxydations.....	95
1.	Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des cinétiques d'oxydation de l'acier AISI 316L....	97
2.	Influence des conditions d'oxydations.....	98
3.	Effet du traitement SMAT	98
4.	Scénarii d'oxydation du 316L en fonction des traitements mécaniques	100
VI.	Références bibliographiques	104

Chapitre III : Oxydation à haute température de l'AISI 316L : Aspects physico-chimiques

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales illustrées au chapitre 2. Les mesures de gain de masse suite aux différents essais d'oxydation réalisés seront notamment explicitées, ainsi que les diffractogrammes par rayons X et les spectrogrammes Raman. On finira par présenter les observations microscopiques réalisées pour la caractérisation de la morphologie et l'identification des oxydes formés.

I. Morphologie et composition des couches d'oxydes

1. Analyse des phases

Les analyses des phases formées au cours des 20 premières heures d'oxydation de l'acier 316L ont été réalisées par l'intermédiaire de deux méthodes : par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons, juste après leur sortie du four pour la DRX et de manière in-situ pour la spectroscopie Raman. L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la formation de certains types d'oxydes pour les différents traitements, ainsi que pour les différentes températures étudiées.

a) Avant oxydation

L'acier inoxydable 316L étudié présente une structure cristalline austénitique cubique à faces centrées (fcc) métastable.

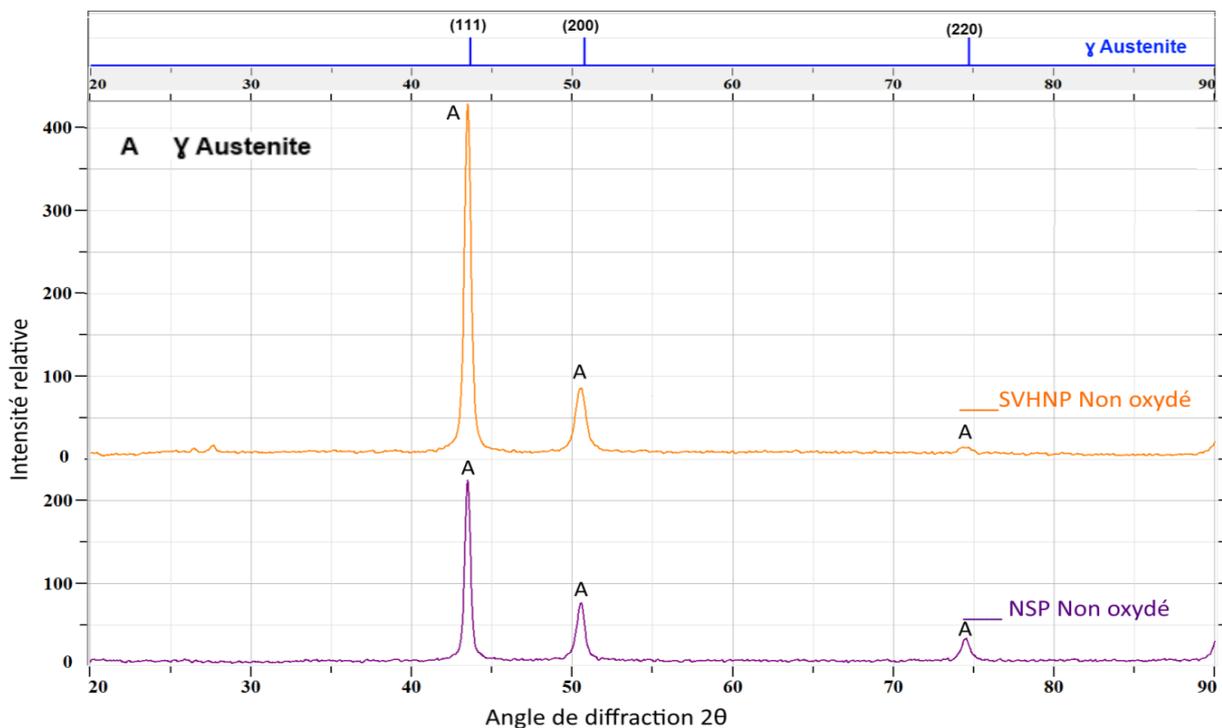


Figure III.1. Analyse par DRX de l'alliage 316L avant et après traitement SMAT (avant oxydation).

Il est possible d'observer, à travers la comparaison entre les diffractogrammes obtenus sur le SVHNP (SMAT Seul) et le brut NSP sur la figure III.1, l'absence de martensite, phase qui peut être présente suite à la déformation plastique sévère induite par SMAT sur un acier inoxydable (1). Cette absence de martensite est en désaccord avec les résultats de Roland et al. (1), mais en accord avec ceux de Chemkhi et al. (2). Elle peut être expliquée par la différence d'intensité entre les traitements mécaniques utilisés, ainsi qu'à la composition des aciers qui est légèrement différente.

b) Après oxydation

❖ Effet du traitement SMAT

Des analyses DRX et Raman ont été effectuées afin de détecter les probables modifications dans la structure des couches d'oxydes entre les différentes températures et les différentes conditions de traitement SMAT, pendant 20 heures d'oxydation (comme expliqué au chapitre II). Les analyses DRX ont été effectuées sur la surface des échantillons oxydés en ATG, alors que les analyses Raman ont été réalisées in-situ sur d'autres échantillons de géométrie différente. Dans cette première partie, nous allons essayer de mettre en évidence l'effet du traitement pour chaque température choisie.

- Analyse par DRX de l'AISI 316L à 650°C après 20 heures

La figure III.2 montre les différents diffractogrammes obtenus pour les 3 échantillons étudiés (analyse en conditions de Bragg-Brentano).

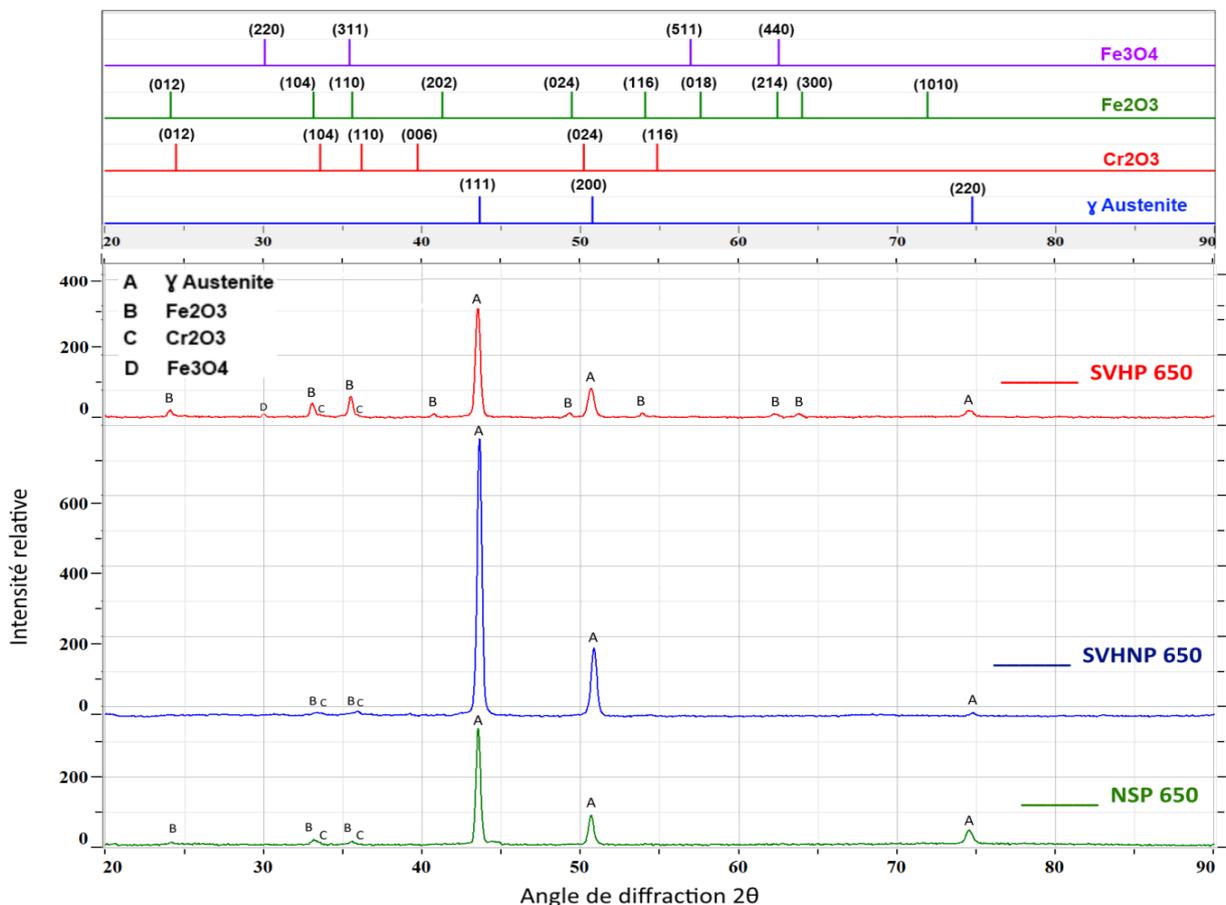


Figure III.2. Analyse par DRX de l'alliage 316L traité et oxydé pendant 20h à 650°C

Ces diffractogrammes permettent l'identification des phases formées à l'aide de la comparaison des pics observés avec ceux des fichiers « PDF » (Powder Diffraction File) de la base de données de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) (3).

Pour faciliter la tâche d'identification des phases formées lors des différents traitements, la position des pics de diffraction ainsi que leurs intensités relatives données par les fichiers « PDF » sont indiquées en haut de la figure, pour les différentes phases susceptibles d'être présentes dans le matériau de l'étude.

L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la formation de l'hématite Fe_2O_3 et de la chromine Cr_2O_3 , pour les trois échantillons étudiés. La magnétite Fe_3O_4 ne se forme que dans le cas de l'échantillon SMATé poli qui manifeste des pics d'oxydes relativement plus intenses, ce qui met en évidence la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse. On peut également conclure que, à $650^\circ C$, la couche d'oxyde formée est assez fine, car les pics du métal sont toujours bien visibles après oxydation.

- Analyse par Raman de l'AISI 316L à $650^\circ C$ après 20 heures

La figure III.3 montre les différents spectres Raman obtenus pour les 3 échantillons étudiés à $650^\circ C$. Ces derniers permettent l'identification des phases formées à l'aide de la comparaison des pics observés avec les modes de vibration des différents oxydes susceptibles de se former. Pour faciliter la tâche d'identification lors des différents traitements, les modes de vibrations des différents oxydes sont indiqués sur chaque figure.

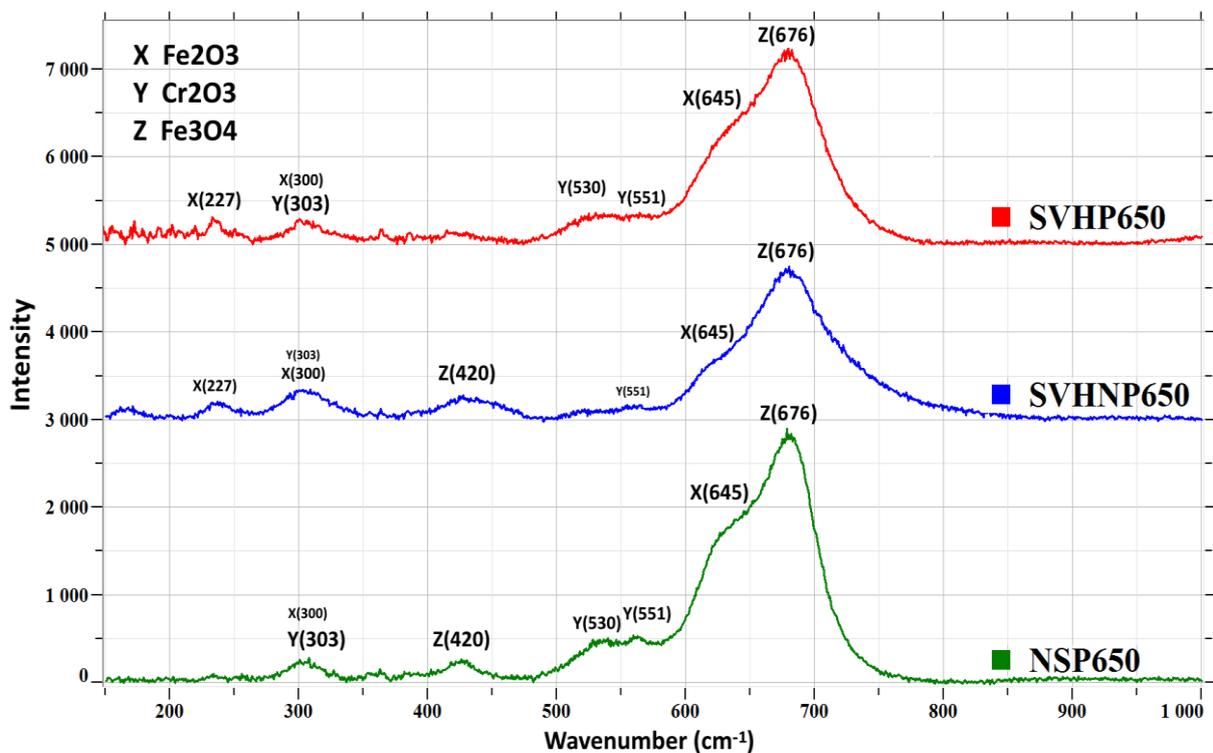


Figure III.3. Analyse par Raman de l'alliage 316L traité et oxydé pendant 20h à $650^\circ C$

A 650°C, l'analyse Raman révèle la formation des oxydes Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et Fe_3O_4 pour les trois conditions de traitement. Ces résultats sont en relativement bon accord avec les analyses DRX, en tenant compte de quelques informations qualitatives supplémentaires. Par exemple, la présence de la magnétite dans les échantillons non traité NSP650 et SMATé non poli SVHNP650 n'a pas été observée sur les diffractogrammes. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que le volume sondé est plus petit en Raman qu'en DRX et correspond à l'extrême surface de l'échantillon.

- Analyse par DRX de l'AISI 316L à 700°C après 20 heures

Les analyses DRX des phases formées après les 20 premières heures d'oxydation de l'acier à 700°C sont données sur la figure III.4. A 700°C, l'analyse DRX révèle la formation des mêmes oxydes par rapport au cas précédent à 650°C. Par contre, la proportion relative des phases évolue très nettement.

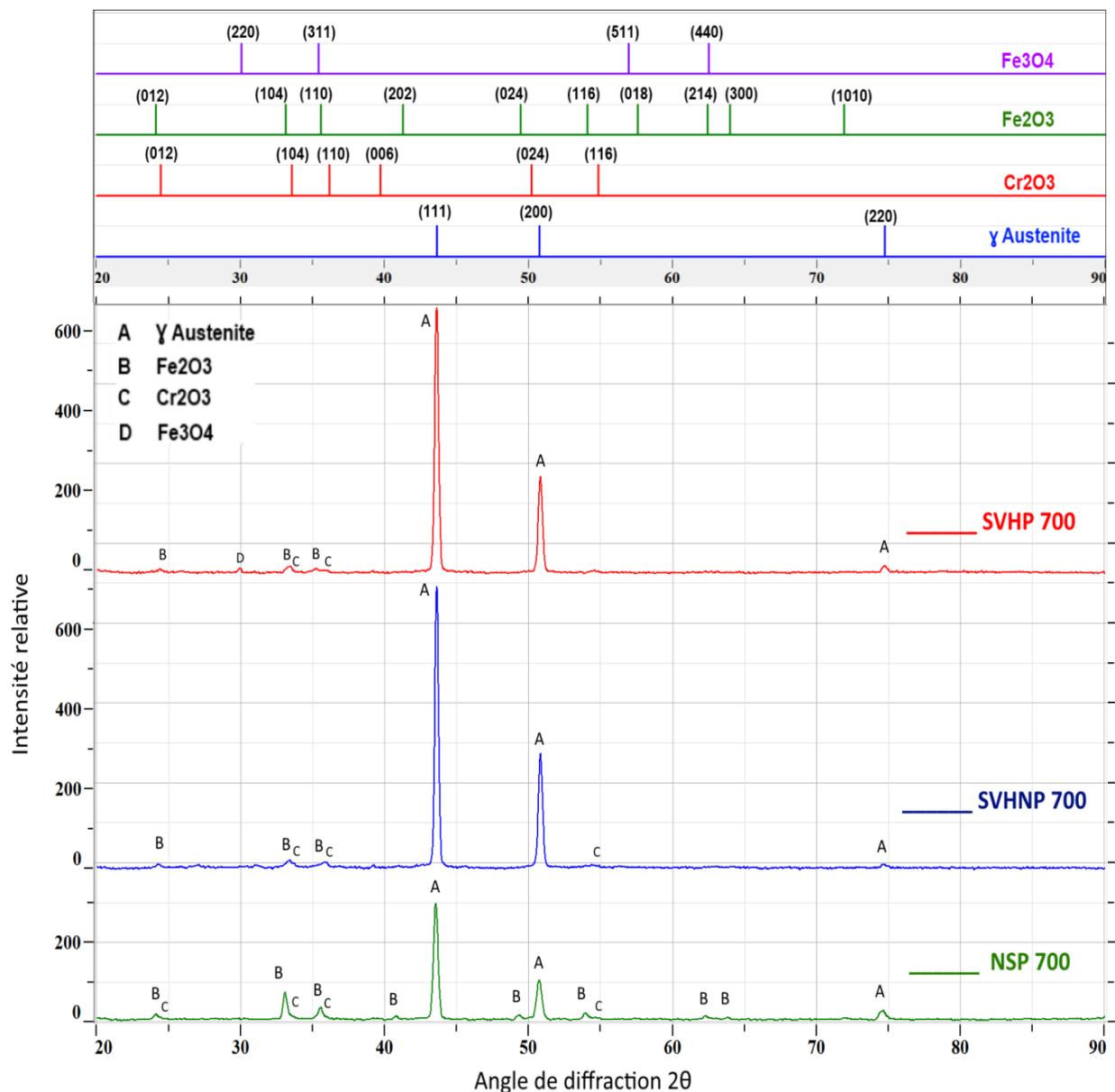


Figure III.4. Analyse par DRX de l'alliage 316L traité et oxydé pendant 20h à 700°C

En effet, les intensités des pics d'oxydes pour le cas Non SMATé sont plus importantes par rapport au cas traité. Le métal reste toujours apparent après oxydation. L'échantillon SMATé poli se distingue toujours par la formation de la magnétite.

- Analyse par Raman de l'AISI 316L à 700°C après 20 heures

En plus de la confirmation des oxydes observés lors des mesures DRX, à 700°C, l'analyse Raman de la figure III.5 révèle aussi la formation de la chromite FeCr_2O_4 lors de l'oxydation de l'échantillon non traité NSP700. La spectroscopie Raman de la surface oxydée de l'échantillon SMATé non poli SVHNP700 montre aussi des pics comparables à ceux des modes de vibration de la spinelle NiFe_2O_4 .

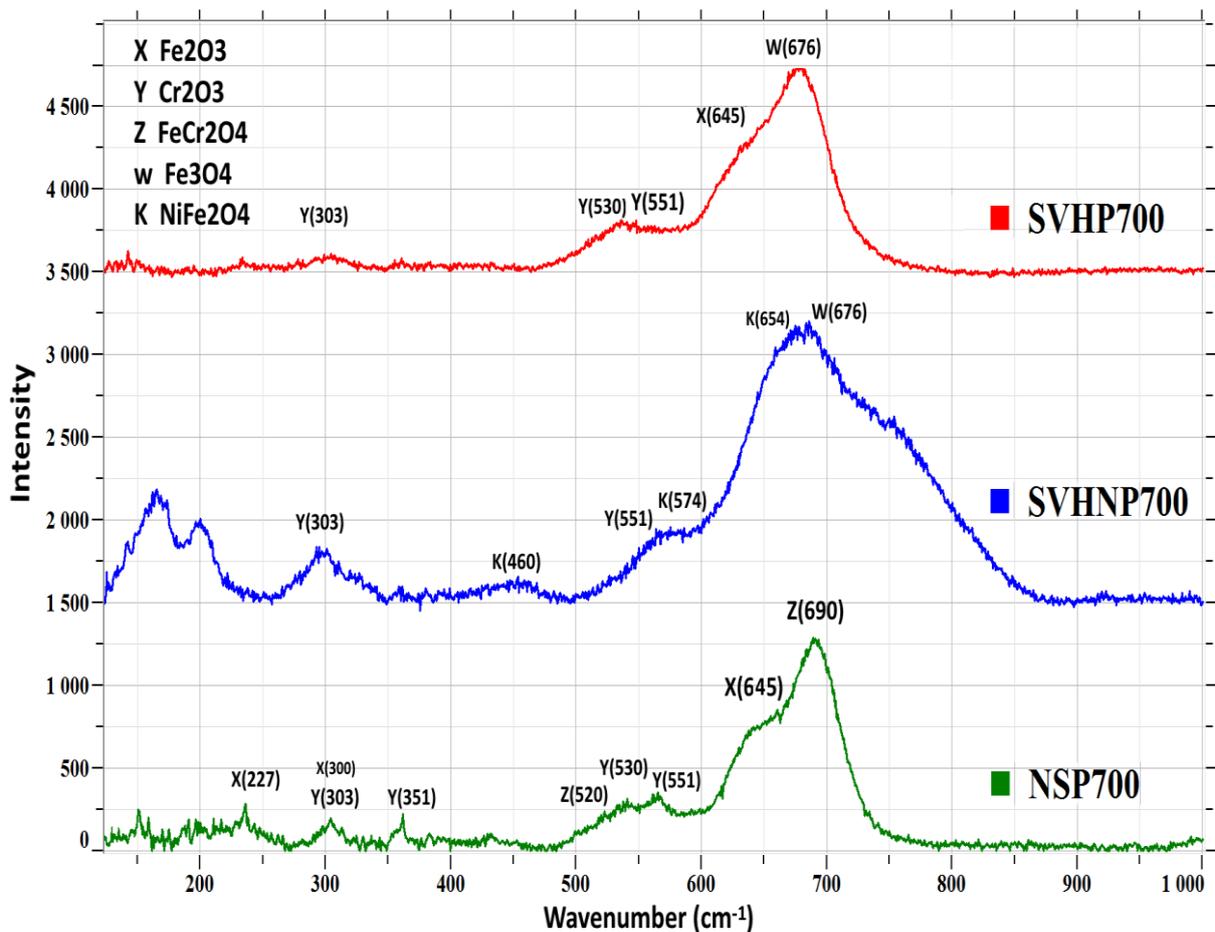


Figure III.5. Analyse par Raman de l'alliage 316L traité et oxydé pendant 20h à 700°C

- Analyse par DRX de l'AISI 316L à 750°C après 20 heures

Les analyses DRX des phases formées après les 20 premières heures d'oxydation de l'acier à 750°C sont données sur la figure III.6.

Comme à 650°C et 700°C, l'analyse DRX révèle la formation de l'oxyde Cr_2O_3 pour les trois conditions étudiées. On remarque, contrairement aux autres températures étudiées, que la magnétite Fe_3O_4 est détectable à 750°C pour les différents échantillons. L'hématite Fe_2O_3 n'est présente que dans la couche d'oxyde de l'échantillon non traité

qui présente des pics d'oxydes relativement importants, ce qui permet de prédire que cette couche formée est assez épaisse, mais encore assez fine pour ne pas masquer totalement le substrat métallique.

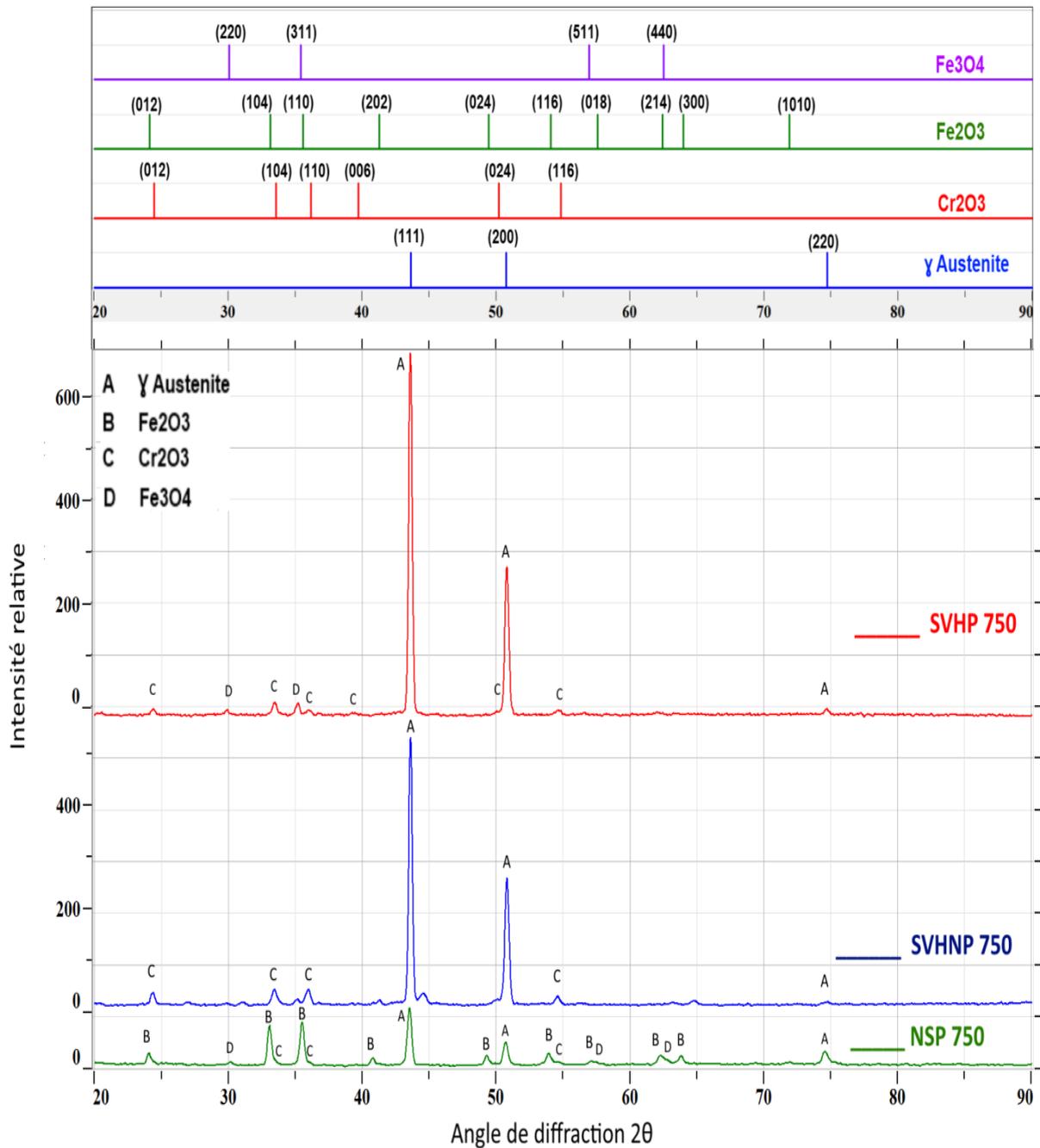


Figure III.6. Analyse par DRX de l'alliage 316L traité et oxydé pendant 20h à 750°C

- Analyse par Raman de l'AISI 316L à 750°C après 20 heures

La figure III.7 indique clairement que, quel que soit l'échantillon analysé, on obtient simultanément des raies correspondant à la chromine Cr_2O_3 et à la magnétite Fe_3O_4 . Par contre, les aires des pics de chacun de ces deux oxydes varient d'un échantillon à un autre. On remarque aussi la présence de raies caractéristiques de la spinelle NiFe_2O_4 seulement dans le cas des échantillons traités. Le SVH Non Poli pourrait être distingué

par la formation de l'oxyde de titane, alors que le SVHP se distingue par une couche d'oxyde plus riche en chromine. De façon générale, la présence possible du titane pourrait être attribuable à la contamination de la surface de l'échantillon par la sonotrode en Ti6Al4V par l'intermédiaire des billes pendant le SMAT. Les pourcentages de phases seront présentés quantitativement ultérieurement (paragraphe I.2).

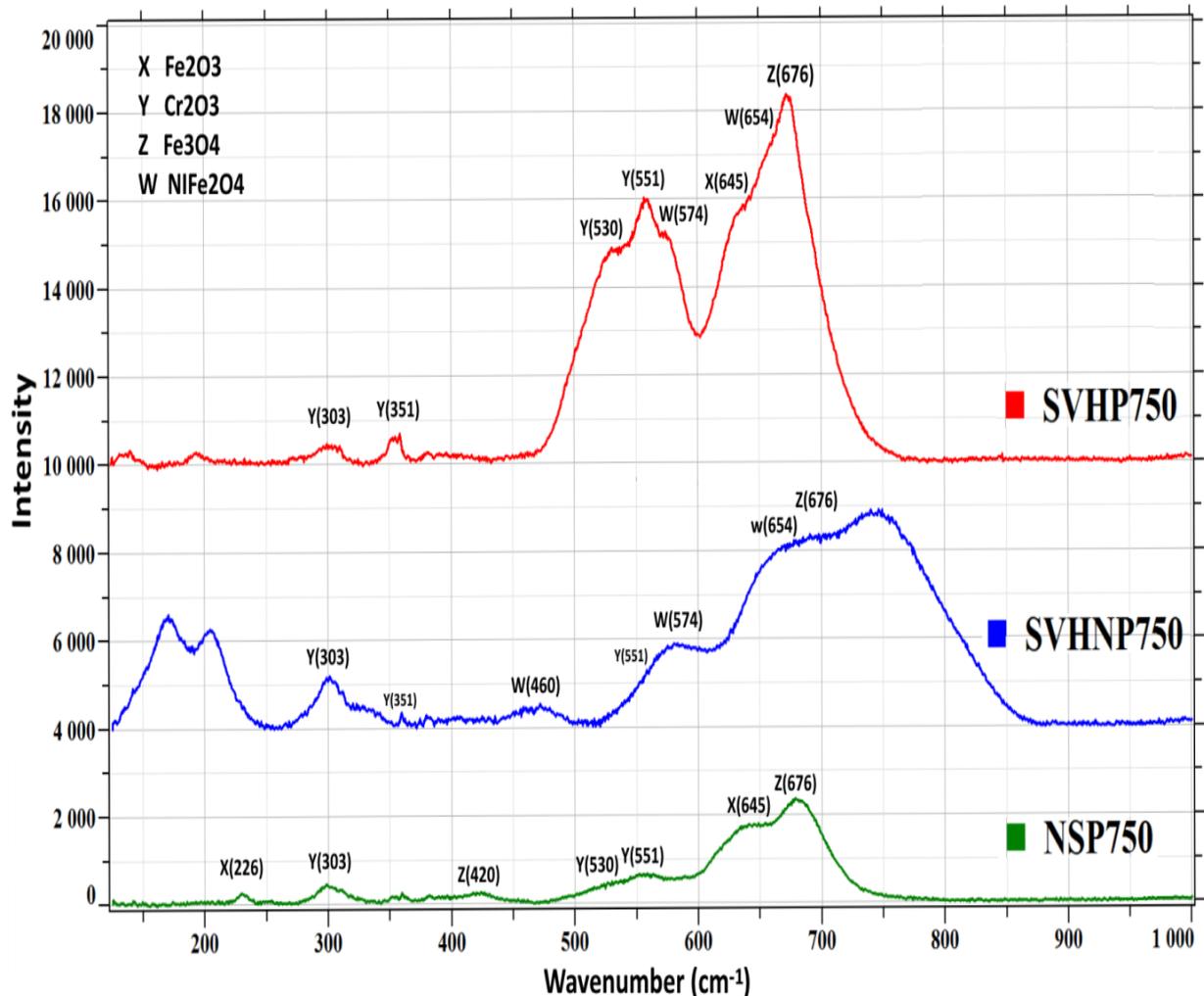


Figure III.7. Analyse par Raman de l'alliage 316L traité et oxydé pendant 20h à 750°C

c) Effet de la température

Dans cette partie, les mêmes analyses DRX et Raman vont être utilisées pour mettre en évidence les modifications dans la structure des couches d'oxydes entre les différentes températures pendant 20 heures d'oxydation.

- Analyse par DRX de l'AISI 316L non traité (NSP) après 20 heures

La comparaison des analyses par DRX sur l'AISI 316L brut, après 20 heures d'oxydation isotherme entre 650 et 750°C, est présentée sur la figure III.8.

Pour les échantillons bruts, l'analyse DRX révèle la formation des oxydes Fe₂O₃ et Cr₂O₃ dès la première température d'oxydation 650°C. L'hématite et la chromine restent présentes également pour 700°C et 750°C. La proportion relative de ces deux phases

évolue en fonction de la température. En effet, plus la température d'oxydation augmente, plus la couche d'oxyde semble épaisse avec des pics d'oxydes plus intenses. La magnétite Fe_3O_4 est détectable à partir de 750°C et le métal est toujours apparent durant tous les tests d'oxydation.

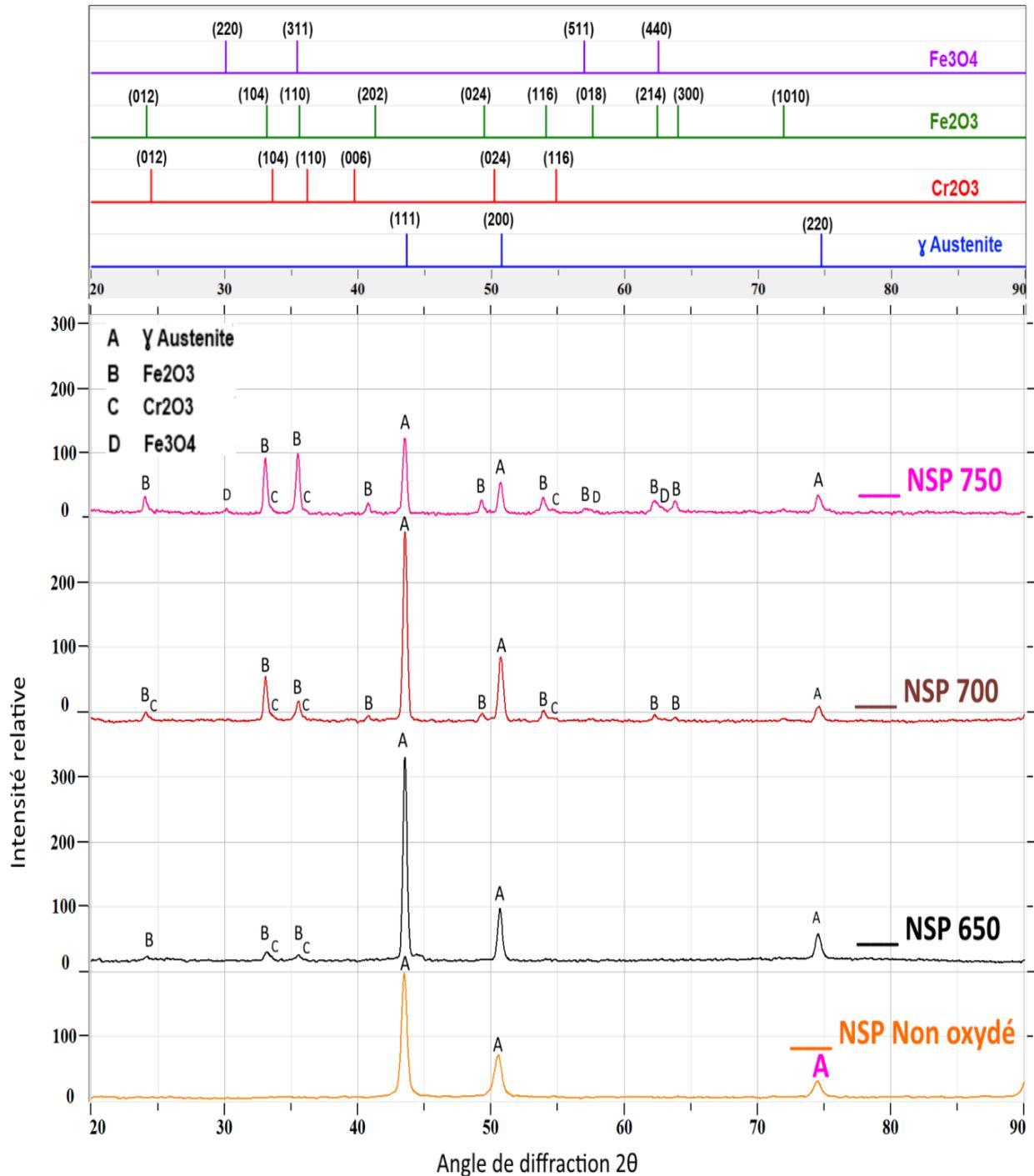


Figure III.8. Analyse par DRX de l'alliage 316L non traité et oxydé pendant 20h pour les différentes températures ; le NSP non oxydé est rajouté pour comparaison

- Analyse par Raman de l'AISI 316L non traité (NSP) après 20 heures

La comparaison des analyses par Raman sur l'AISI 316L brut, après 20 heures d'oxydation isotherme entre 650 et 750°C, est présentée sur la figure III.9.

Ces analyses indiquent que les couches d'oxydes sont toujours constituées de la chromine Cr_2O_3 et de l'hématite Fe_2O_3 . Il est assez remarquable de noter que la magnétite Fe_3O_4 est présente à 650°C et 750°C alors que l'oxydation à 700°C se distingue par la formation de la chromite FeCr_2O_4 qui peut être le résultat d'une réaction entre la chromine Cr_2O_3 et l'hématite Fe_2O_3 (4).

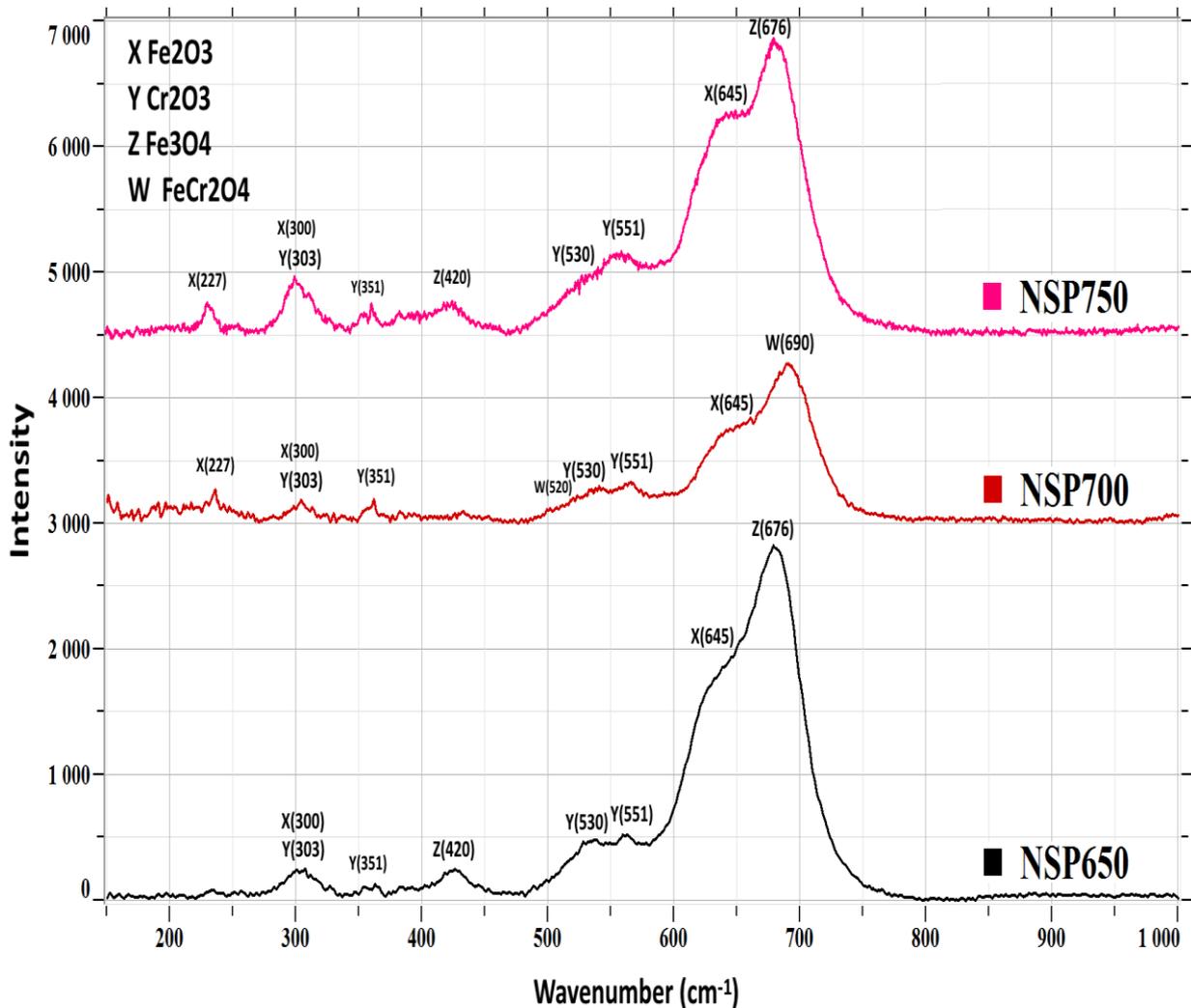


Figure III.9. Analyse Raman sur l'alliage 316L non traité et oxydé pendant 20h pour les différentes températures.

- Analyse par DRX de l'AISI 316L traité non poli (SVHNP) après 20 heures

Les diffractogrammes obtenus sur l'échantillon SMATé, non poli et oxydé pendant 20h, sont présentés sur la figure III.10. On remarque que les pics d'oxydes sont relativement faibles par rapport aux pics du métal. Ceci indique que la couche d'oxyde est très fine par rapport à la couche analysée par les rayons X. On enregistre la présence de la chromine et de l'hématite après oxydation isotherme pour les deux températures à 650°C et 700°C. À 750°C, la couche d'oxydes est composée uniquement de chromine

Cr₂O₃ (dans les limites de résolution de la DRX). On n'observe absolument pas de magnétite pour toutes les températures considérées.

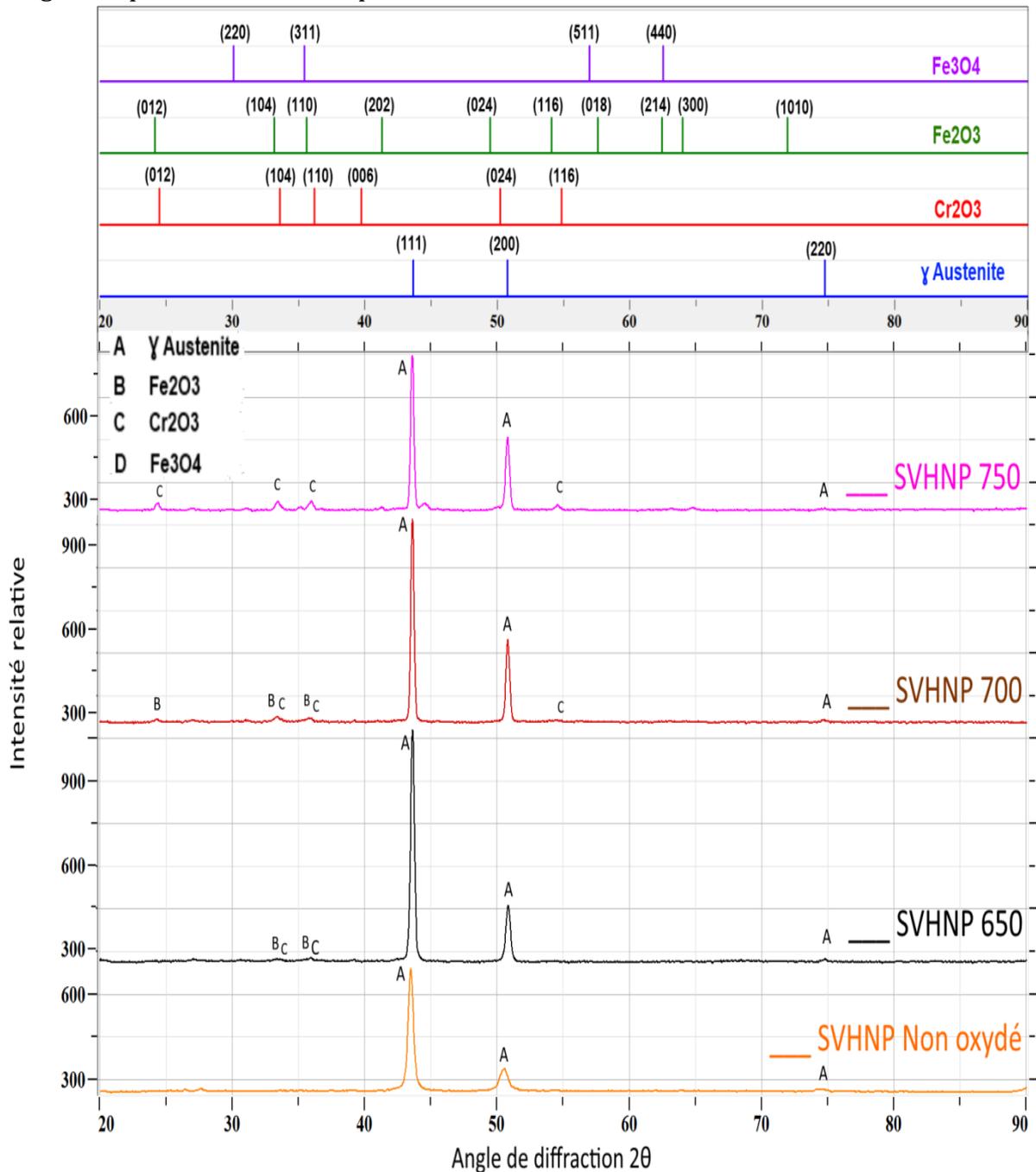


Figure III.10. Analyse DRX sur l'alliage 316L traité non poli et oxydé pendant 20h pour les différentes températures ; le SVHNP a été rajouté pour comparaison

- Analyse par Raman de l'AISI 316L traité non poli (SVHNP) après 20 heures

Pour les échantillons traités non polis, les analyses Raman révèlent la formation des oxydes Fe₂O₃, Cr₂O₃ et Fe₃O₄ pour les trois températures, avec des proportions différentes. En effet, les raies relatives à la chromine sont d'autant plus étroites que la

température augmente. À partir de 700°C, on enregistre la formation de la spinelle NiFe_2O_4 .

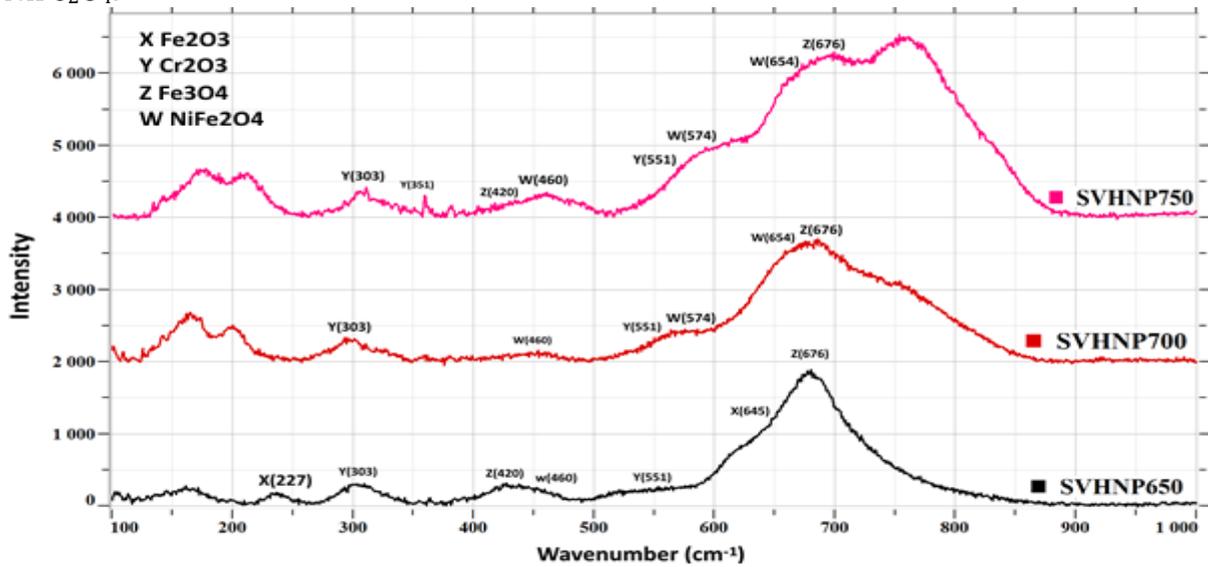


Figure III.11. Analyse Raman sur l'alliage 316L traité non poli oxydé pendant 20h pour différentes températures

- Analyse par DRX de l'AISI 316L traité poli (SVHP) après 20 heures

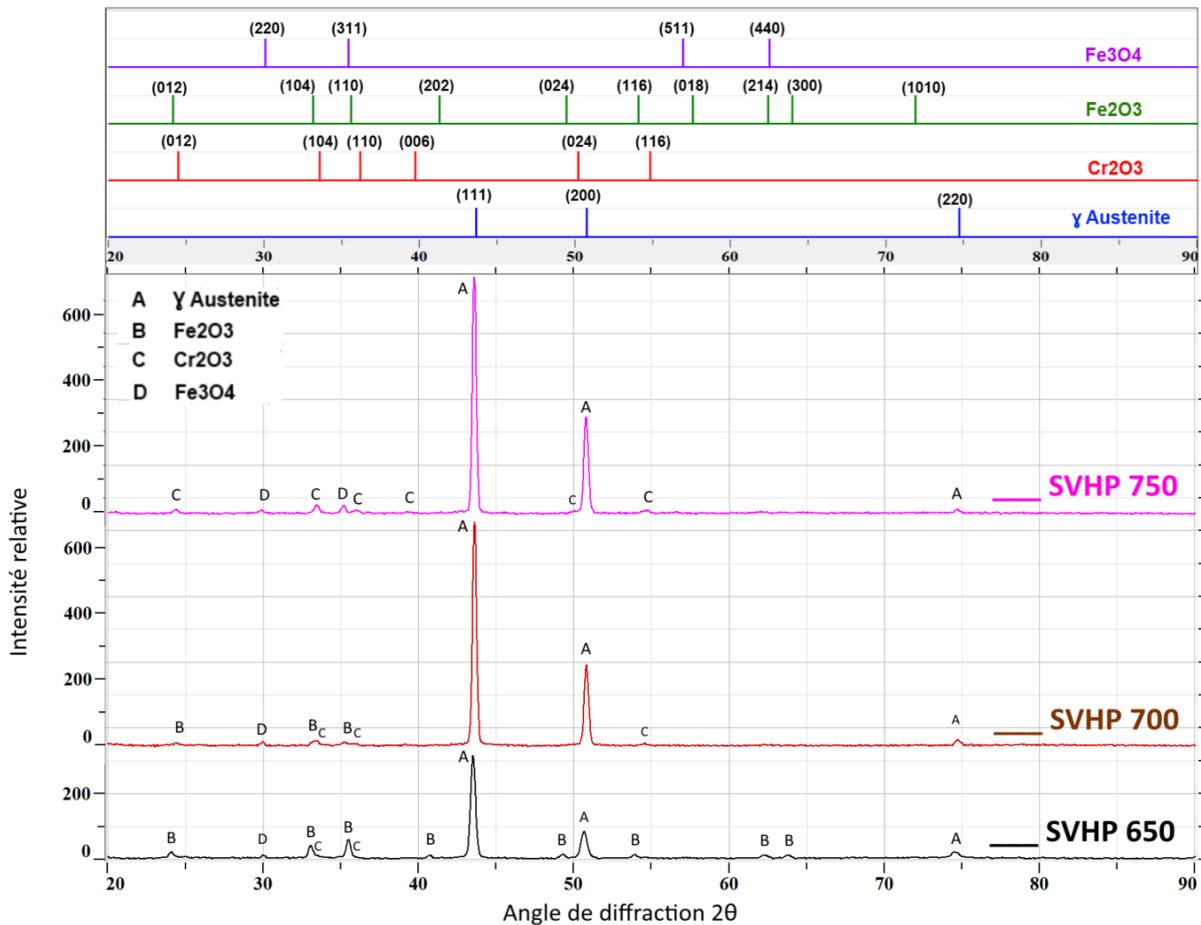


Figure III.12. Analyse par DRX de l'alliage 316L traité poli et oxydé pendant 20h pour les différentes températures

La comparaison des analyses par DRX sur l'AISI 316L traité poli, après 20 heures d'oxydation isotherme entre 650 et 750°C, est présentée sur la figure III.12. L'analyse DRX révèle la formation des oxydes Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et Fe_3O_4 dès la première température d'oxydation 650°C. En augmentant la température, à 700°C, la couche d'oxyde est constituée par les mêmes oxydes ; néanmoins la proportion de l'hématite diminue. Contrairement à l'échantillon brut, on remarque qu'à faible température, la couche d'oxydes est plus épaisse et les pics d'oxydes sont plus apparents. À 750°C, la couche d'oxyde est constituée principalement de magnétite et de chromine. Contrairement au cas SVHNP, la magnétite est présente pour toutes les températures.

- Analyse par Raman de l'AISI 316L traité poli (SVHP) après 20 heures

La figure III.13 indique clairement que, quelle que soit la température d'oxydation, on obtient simultanément les raies correspondant à la chromine Cr_2O_3 , à la magnétite Fe_3O_4 et à l'hématite Fe_2O_3 . Par contre, les aires des raies de chacun de ces oxydes varient d'une température à une autre. Le SVHP à 750°C se distingue par une couche d'oxydes plus riche en chromine et par la formation de la spinelle NiFe_2O_4 .

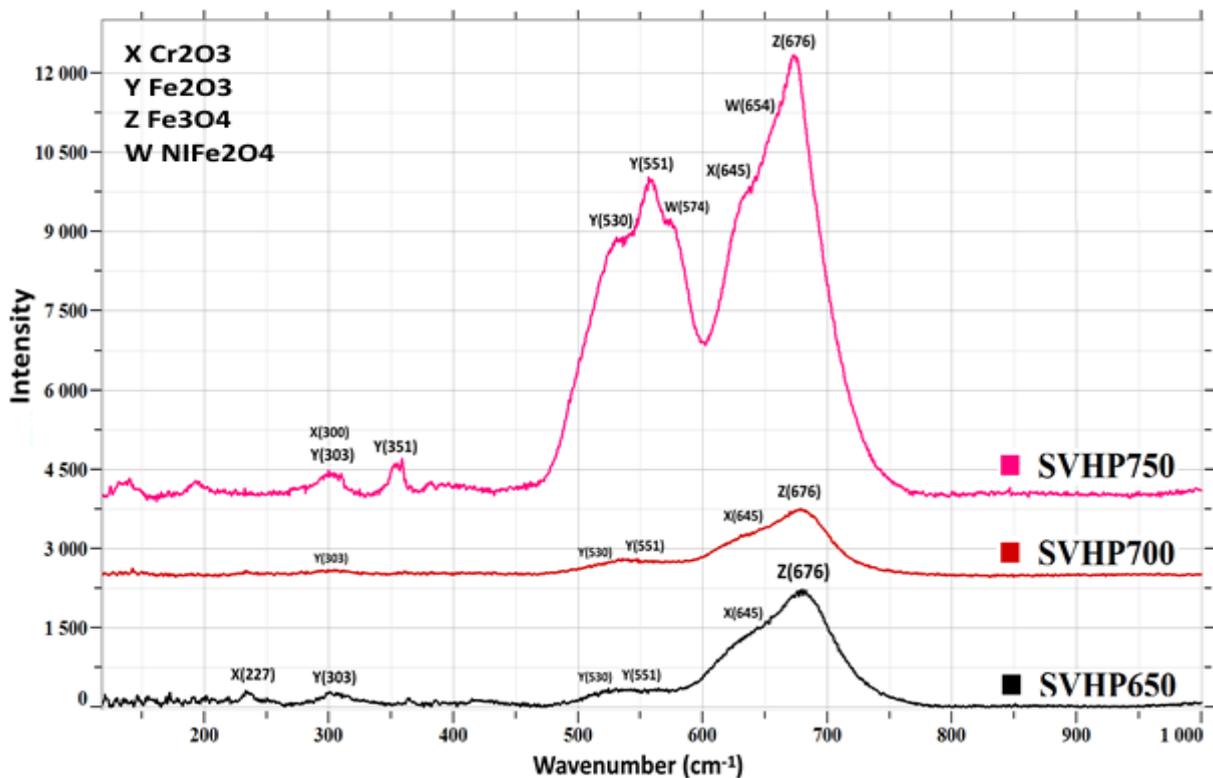


Figure III.13. Analyse par Raman de l'alliage 316L traité poli oxydé pendant 20h pour différentes températures

2. Evolution des pourcentages de phases en fonction du temps

L'étude des diffractogrammes bruts ne permet pas de donner une information quantitative précise sur les phases identifiées. Une analyse plus détaillée des diffractogrammes a donc été réalisée.

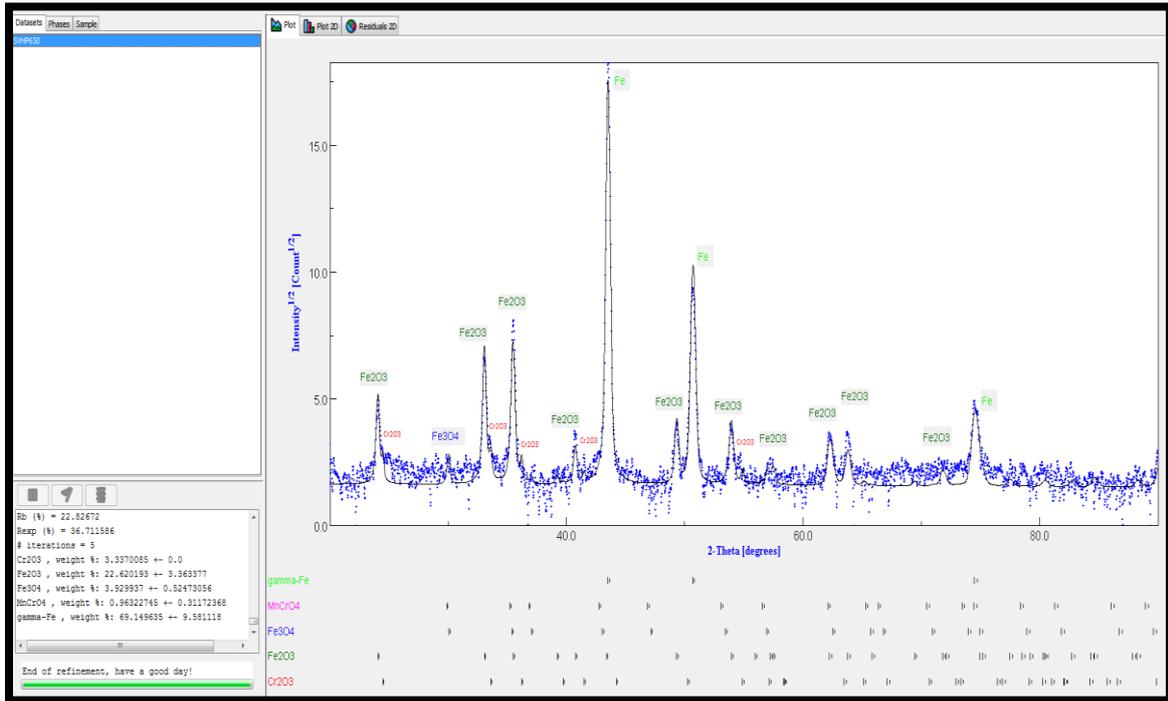


Figure III.14. Extraction des pourcentage des phases via MAUD pour l’échantillon SVHP650

En prenant en considération l'intensité normalisée de chacune des phases présentes dans la zone analysée et en calculant l'aire sous les pics du diffractogramme, le logiciel MAUD permet d'extraire le pourcentage de chaque phase. Pendant cette partie, on présentera directement les pourcentages de chaque phase. Cela nous conduira à avoir une idée plus précise sur l'évolution des épaisseurs d'oxydes pour chaque condition étudiée, ainsi que les proportions de chaque oxyde dans les couches formées par oxydation à haute température. Les tableaux suivants résument les phases détectées sur les différents diffractogrammes et spectres Raman. Cette analyse quantitative a été réalisée uniquement sur les diffractogrammes DRX. On se limitera à une analyse qualitative des résultats Raman.

T (°C)	Traitement	Phase (DRX)	Pourcentage de phase	Pourcentage de l'oxyde	Analyse Raman
650°C	NSP	Fe (γ)	72%		Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Fe ₂ O ₃	24%	85%	
		Cr ₂ O ₃	4%	15%	
	SVHNP	Fe (γ)	97%		Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Fe ₂ O ₃	1,8%	60%	
		Cr ₂ O ₃	1,2%	40%	
	SVHP	Fe (γ)	69%		Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Fe ₂ O ₃	22%	75%	
		Cr ₂ O ₃	4%	12%	
Fe ₃ O ₄		5%	13%		

Tableau III.1 Récapitulatif des phases formées à 650°C et leurs pourcentages extraits par le logiciel MAUD

Pour 20h d'oxydation, dans l'acier inoxydable 316L à 650°C, on remarque que l'hématite est toujours majoritaire dans la couche d'oxydes formée pour les trois conditions de traitement. On peut également remarquer que la couche d'oxydes pour l'échantillon SVHNP est peu visible en diffraction des rayons X. Ceci confirme la faible épaisseur et/ou le décollement possible de cette couche au cours du test. Malgré l'identification de la magnétite par Raman, cet oxyde n'est observé par DRX que dans l'échantillon SVHP, où il représente une proportion minoritaire au sein de la couche.

T (°C)	Traitement	Phase (DRX)	Pourcentage de phase	Pourcentage d'oxyde	Analyse Raman
700°C	NSP	Fe (γ)	66%		Fe ₂ O ₃ - FeCr ₂ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Fe ₂ O ₃	31%	91%	
		Cr ₂ O ₃	3%	9%	
	SVHNP	Fe (γ)	94%		Fe ₃ O ₄ - NiFe ₂ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Fe ₂ O ₃	3%	50%	
		Cr ₂ O ₃	3%	50%	
	SVHP	Fe (γ)	93%		Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Fe ₂ O ₃	3%	42%	
		Cr ₂ O ₃	3%	42%	
		Fe ₃ O ₄	1%	14%	

Tableau III.2 Récapitulatif des phases formées à 700°C et leurs pourcentages extraits par le logiciel MAUD

Les résultats à 700°C apparaissent dans le tableau III.2 : Fe₂O₃ est encore la phase dominante pour les échantillons non traités. Par contre, sa proportion dans la couche d'oxyde, est inférieure à celle obtenue à 650°C. Si on s'intéresse à un échantillon traité, on remarque que le pourcentage de l'hématite est décroissant, contrairement à la proportion de la chromine qui est de plus en plus significative. Il doit être aussi remarqué que l'intensité des pics d'oxydes pour l'échantillon SVHP est relativement plus importante par rapport à celle observée à 650°C, ce qui nous autorise à prédire une couche d'oxyde plus épaisse.

T (°C)	Traitement	Phase (DRX)	Pourcentage de phase	Pourcentage d'oxyde	Analyse Raman
750°C	NSP	Fe (γ)	22%		Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Fe ₂ O ₃	58%	76%	
		Cr ₂ O ₃	4%	6%	
		Fe ₃ O ₄	14%	18%	
	SVHNP	Fe (γ)	82%		Fe ₃ O ₄ - NiFe ₂ O ₄ - Cr ₂ O ₃
		Cr ₂ O ₃	15%	83%	
		Fe ₃ O ₄	3%	17%	
	SVHP	Fe (γ)	90%		Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃ - NiFe ₂ O ₄
		Cr ₂ O ₃	7%	70%	
		Fe ₃ O ₄	3%	30%	

Tableau III.3 Récapitulatif des phases formées à 750°C et leurs pourcentages extraits par le logiciel MAUD

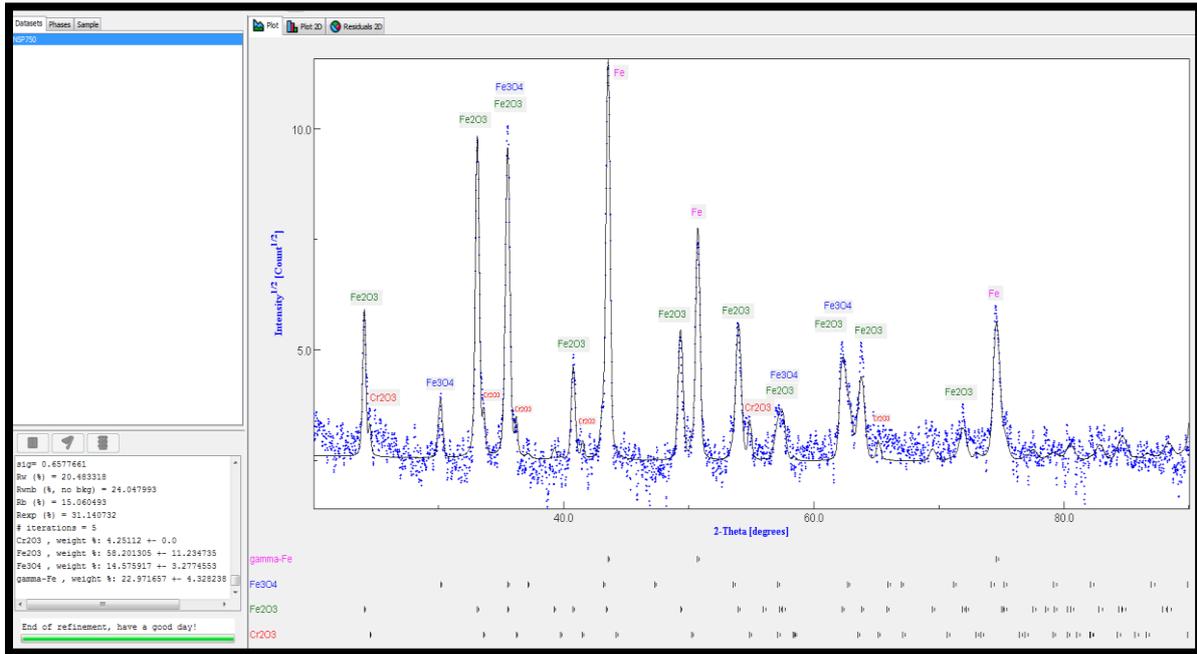


Figure III.15. Extraction des pourcentages des phases via MAUD pour l'échantillon NSP750

Le tableau III.3 présente les pourcentages de phases extraits par MAUD suite aux tests d'oxydation à 750°C.

En analysant les résultats, il apparaît que pour les échantillons non traités, Fe_2O_3 est la phase dominante quelle que soit la température d'oxydation. Sa valeur augmente de façon continue avec la température, conformément à ce qui a été dit plus haut. En revanche, pour les échantillons traités, l'hématite Fe_2O_3 majoritaire à basse température est inhibée au-delà de 700°C. Au contraire, bien qu'initialement présente également dans les échantillons traités, la chromine Cr_2O_3 croît avec la température. La cinétique d'oxydation des échantillons traités semble donc a priori reliée à une croissance préférentielle de la chromine dès 700°C. Ceci nous amène à conclure que le procédé SMAT utilisé sur le 316L inverse la phase d'oxyde majoritaire, en inhibant la croissance de l'hématite et en favorisant la formation de la chromine. Mais ceci se fait à un rythme plus faible, puisque la couche d'oxyde est apparemment d'épaisseur plus faible après SMAT, ce qui va être confirmé par l'analyse des cinétiques d'oxydation.

II. Etude des cinétiques d'oxydation

- Gain de masse par thermogravimétrie

Des tests d'oxydation ont été réalisés à 650°C, 700°C et 750°C sous atmosphère d'air, pour une durée de 20h. Les figures présentées dans cette section correspondent aux prises de masse rapportées à l'aire de surface, ou prises de masse surfacique, en fonction du temps d'oxydation pour les échantillons 316L bruts et traités.

a) Oxydation isotherme à 650°C

La figure III.16 présente les courbes de prise de masse des aciers AISI 316L oxydés à 650°C. Pour les trois conditions étudiées, on observe un seul régime pendant la prise de

masse : le régime est parabolique avec des vitesses d'oxydation différentes selon le type de traitement.

Les constantes paraboliques calculées après 20 heures d'oxydation sont les suivantes :

$K_{Mp\ NSP} = 7,03 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour l'acier brut,

$K_{Mp\ SVHNP} = 1,74 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour l'acier SMATé non poli,

$K_{Mp\ SVHP} = 2,77 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour l'acier SMATé poli.

La vitesse d'oxydation est plus faible avec l'acier 316L brut. Cet acier montre une prise de masse très faible pendant les 20 premières heures d'oxydation. Par contre, les aciers SMATés présentent une prise de masse plus importante que pour l'acier brut. Néanmoins, on remarque une différence de constante de vitesse entre les deux échantillons traités. En outre, la vitesse d'oxydation parabolique dans le cas poli est plus importante que pour le cas non poli.

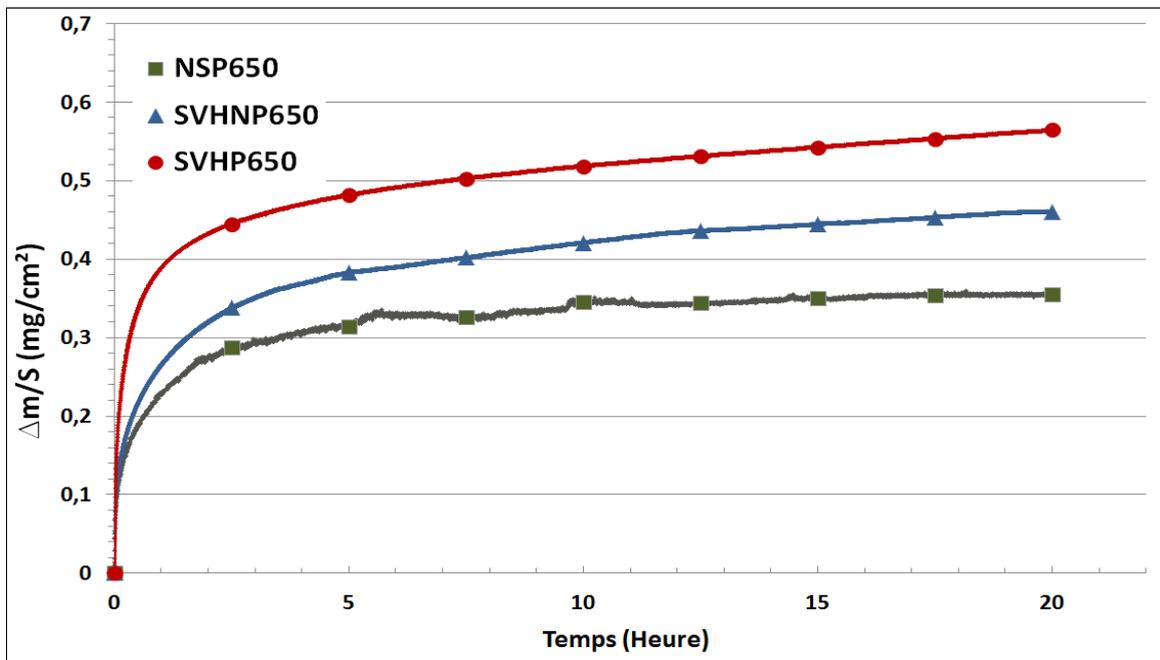


Figure III.16. Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L à 650°C pour les différentes conditions.

b) Oxydation isotherme à 700°C

La figure III.17 présente les courbes de prise de masse des aciers AISI 316L oxydés à 700°C.

A 700°C, la prise de masse de l'acier traité poli SVHP est toujours la plus importante par rapport aux autres conditions. Un régime parabolique est majoritairement observé pour les trois courbes. Comme à 650°C, la constante de vitesse parabolique k_{Mp} est plus faible dans le cas non traité ($k_{Mp} = 8,46 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) que dans le cas traité poli ($k_{Mp} = 9,36 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$). Par contre, l'échantillon SMATé non poli SVHNP a une prise de masse semblable au brut, avec une vitesse un peu plus faible au début. Il apparaît alors une

courte étape transitoire de 3 heures au cours de laquelle la prise de masse est plus lente et n'obéit pas au régime parabolique observé par la suite.

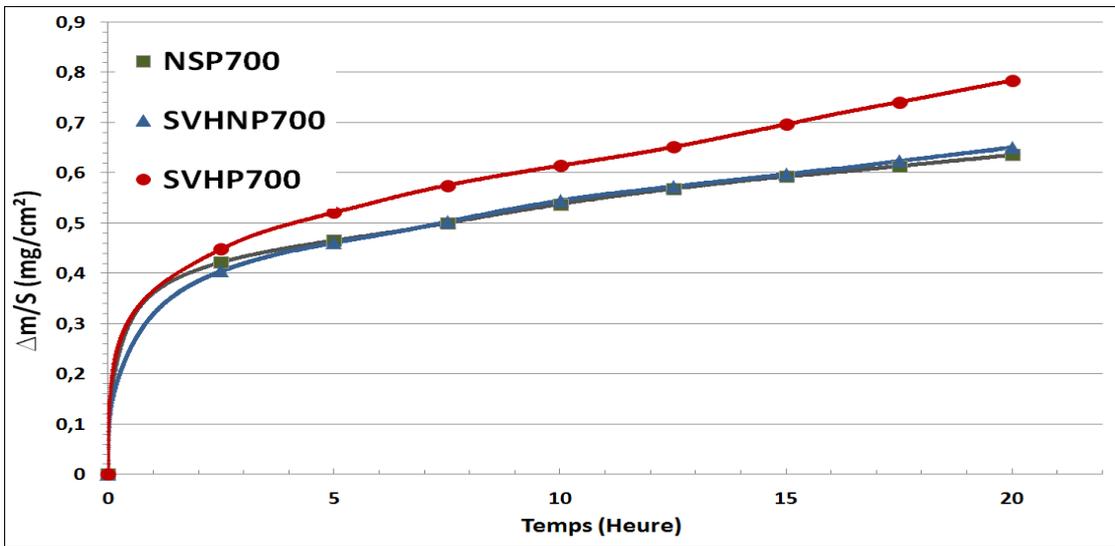


Figure III.17. Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L à 700°C pour les différentes conditions.

c) Oxydation isotherme à 750°C

Les courbes de prise de masse en fonction du temps d'oxydation à 750°C sont données sur la figure III.18. Pour l'échantillon non traité NSP, deux régimes sont observés : la prise de masse commence par un régime paralinéaire (avec une constante de vitesse parabolique k_{Mp} de $7,26 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) ; après 5 heures d'oxydation, on remarque une transition et le régime devient linéaire avec une pente de $9,82 \cdot 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

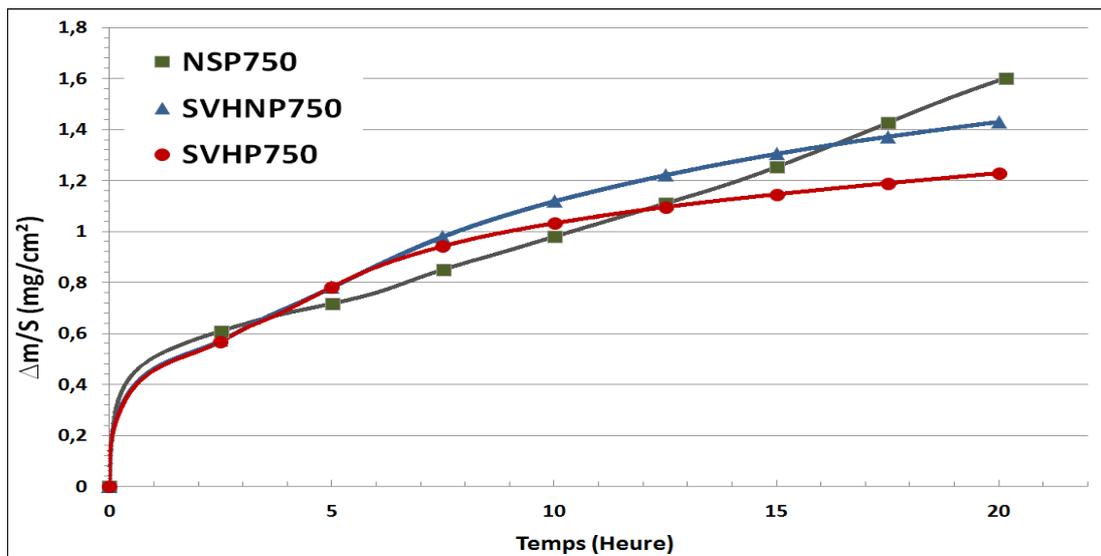


Figure III.18. Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L à 750°C pour les différentes conditions.

D'un autre côté, les courbes des échantillons traités présentent deux régimes paralinéaires, avec une évolution de la constante de vitesse parabolique de $34,2 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $3,26 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le SVHP et de $7,5 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $13,6 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le SVHNP.

Contrairement aux autres températures d'oxydation étudiées, on remarque une inversion des résistances à l'oxydation pour les 3 conditions. En effet, l'acier brut est le moins résistant avec la prise de masse la plus importante, alors que la prise de masse est la plus faible pour l'acier traité poli. Une explication possible de cette inversion pourrait être que la formation des oxydes de chrome est favorisée au détriment des oxydes de fer à 750°C . Cette inversion a également été observée en termes de proportions des phases analysées à partir des mesures DRX. En effet, ce changement de comportement pourrait finalement être relié au raffinement des grains induit par le traitement.

d) Oxydation isotherme du 316L brut à différentes températures

La figure III.19 présente les prises de masse des échantillons bruts oxydés entre 650°C et 750°C .

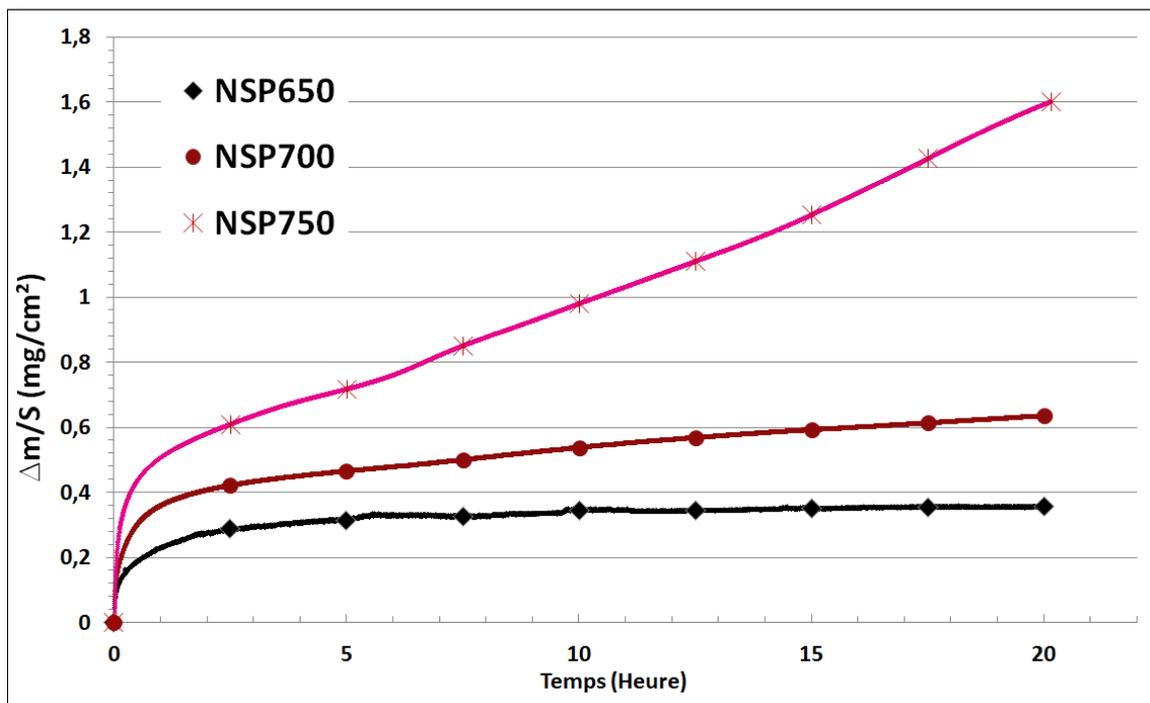


Figure III.19. Courbes de prise de masse des aciers AISI 316L bruts pour les différentes températures.

En comparant les différentes courbes, on peut montrer que pour les basses températures, 650°C et 700°C , les prises de masse suivent un seul régime parabolique avec un gain de masse relativement faible. À 750°C , par contre, nous observons 2 régimes d'oxydation différents. Après 5h d'oxydation, le 1^{er} régime parabolique observé au début est remplacé par une prise de masse qui varie linéairement de façon plus accélérée.

e) Oxydation isotherme des aciers 316L SMATés non polis à différentes températures

La figure III.20 présente les prises de masse des échantillons SMATés non polis, oxydés entre 650°C et 750°C. Nous observons une allure de courbe parabolique du début à la fin du test pour les températures 650 et 700°C.

A 750°C, même si la courbe présente globalement un gain de masse relativement important par rapport aux autres températures, la prise de masse suit initialement un régime transitoire assez lent. Cette étape initiale est suivie d'une augmentation progressive de la vitesse d'oxydation après un « breakaway ». Ce phénomène permet de retrouver un deuxième régime parabolique avec une vitesse plus importante. Il s'agit d'une accélération de la prise de masse après 3 heures d'oxydation. Entre les deux régimes, on constate une augmentation de 80% de la constante de vitesse parabolique de $7,5510^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $1,3610^{-10} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ces observations nous amènent à penser qu'il y a un changement dans la cinétique d'oxydation entre 700 et 750°C.

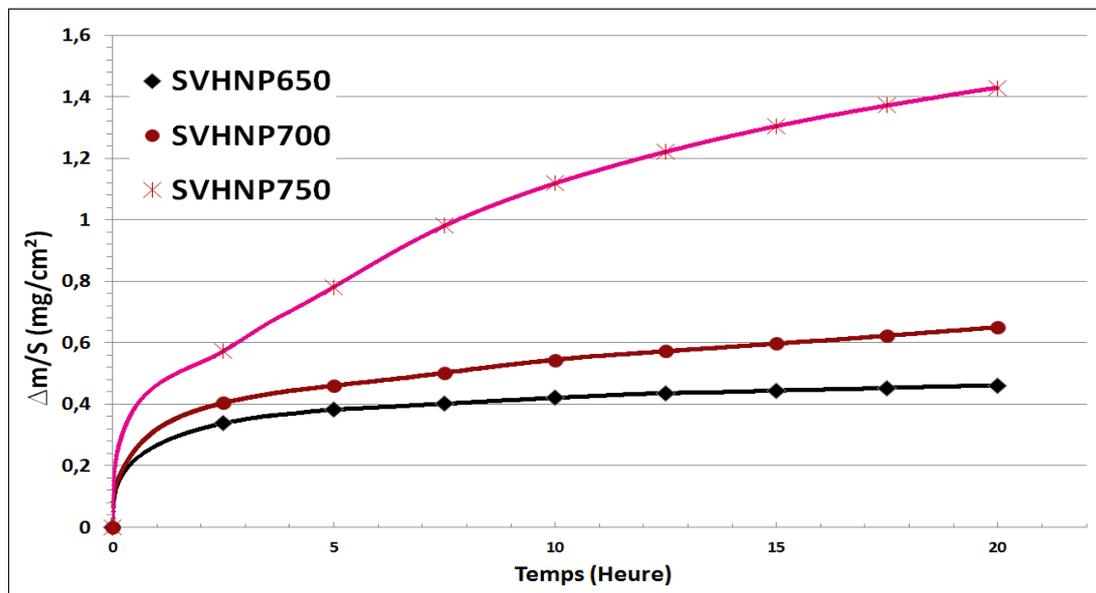


Figure III.20. Courbes de prise de masse des aciers SMATés non polis pour les différentes températures.

f) Oxydation isotherme des aciers 316L SMATés polis à différentes températures

La figure III.21 présente les prises de masse des échantillons SMATés polis, puis oxydés entre 650°C et 750°C.

En comparant les différentes courbes, on peut vérifier que pour les basses températures, 650°C et 700°C, les prises de masse suivent un seul régime parabolique avec un gain de masse relativement faible. A 725°C, on constate que la prise de masse suit toujours un unique régime parabolique, mais avec une augmentation de la vitesse relativement significative. A 750°C, la prise de masse suit initialement un régime transitoire assez lent par rapport à 725°C. Cette étape initiale est suivie d'une augmentation progressive de la vitesse d'oxydation jusqu'à atteindre un deuxième régime parabolique avec une

vitesse plus importante. Ces observations confirment qu'il y a un changement dans la cinétique d'oxydation entre 725 et 750°C.

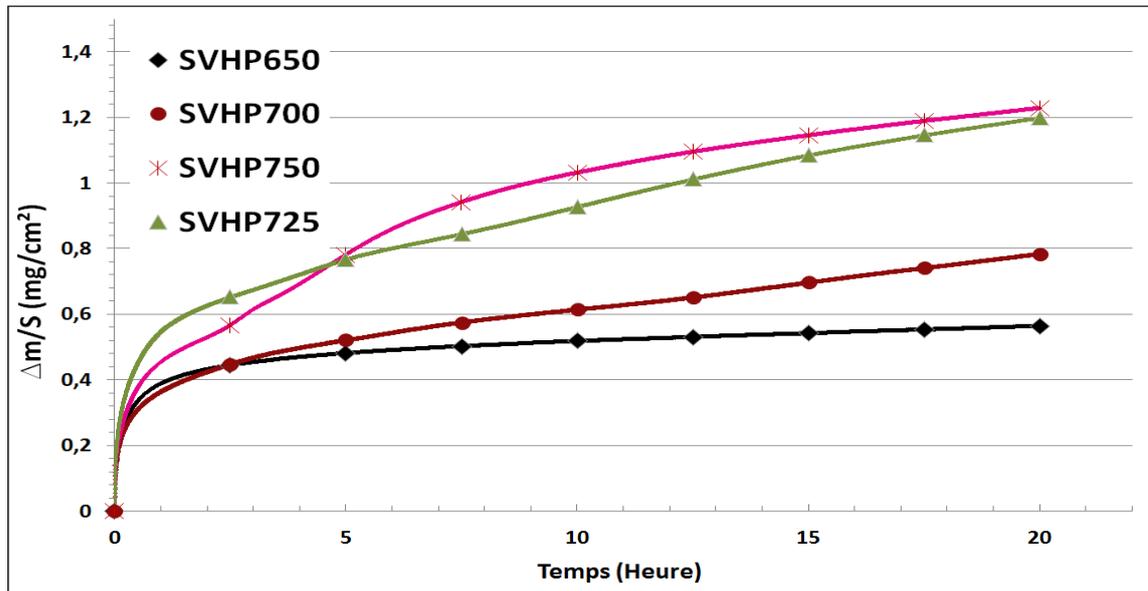


Figure III.21. Courbes de prise de masse des aciers SMATés polis pour les différentes températures.

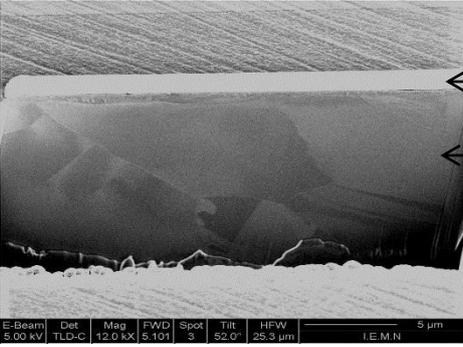
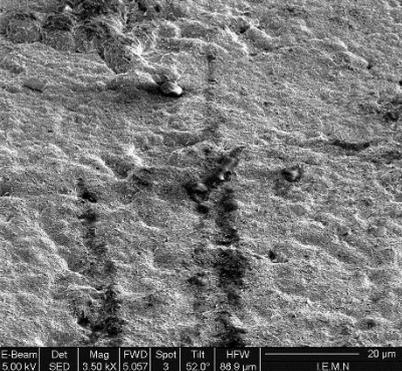
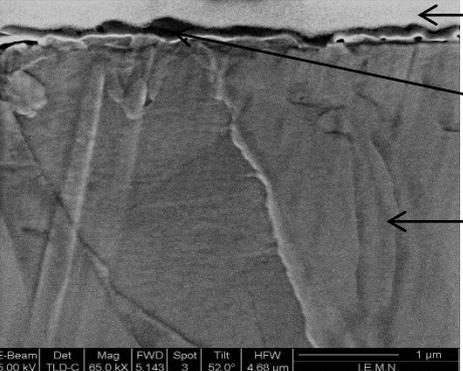
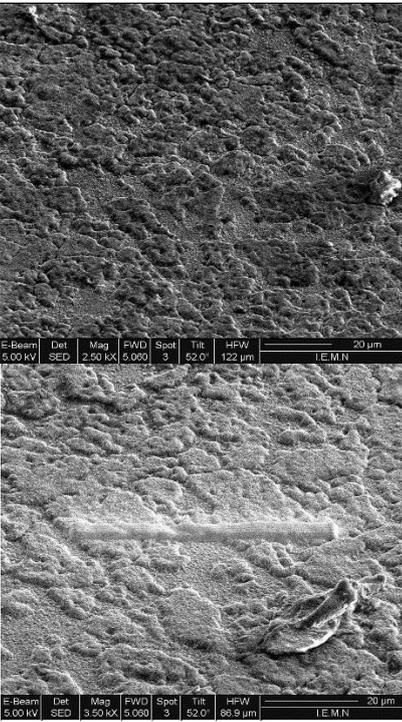
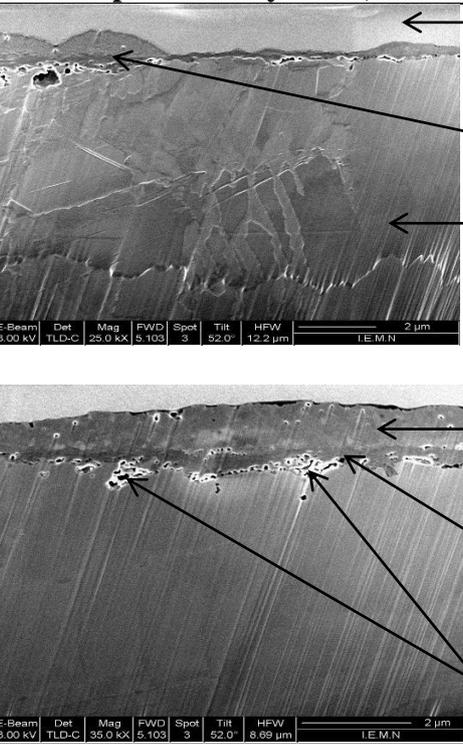
III. Morphologie de la face externe et coupe transversale des couches d'oxyde

Les couches d'oxydes observées après un usinage par FIB après des oxydations isothermes à 650°C, 700°C et 750°C pendant 20 heures sont reportées sur les tableaux III.4 et III.5. Les morphologies des faces externes et les coupes transversales correspondantes à chaque type de traitement sont présentées. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est déterminée à partir d'une dizaine de mesures effectuées sur chaque image, à différents emplacements.

1. Oxydation isotherme du 316L brut poli à différentes températures

A 650°C, la couche d'oxyde formée est très fine et présente une épaisseur d'environ 250 nm. La surface de la couche est uniforme et plane et on n'y observe ni décollement ni fissure sur la surface. A 700°C, la couche d'oxyde est constituée d'une partie interne et d'une partie externe, et fait environ 1,5 μm d'épaisseur. La couche interne est adhérente et uniforme. Par contre, l'interface externe n'est pas plane et manifeste des ondulations d'où une épaisseur variable d'oxyde. A 750°C, la couche d'oxyde prend plus d'épaisseur, environ 3 μm , et présente moins d'ondulations. On arrive aussi à distinguer la présence d'une partie interne et d'une partie externe. La coupe transversale montre que la couche est bien adhérente au métal et l'interface interne est plutôt plane contrairement à celle formée à 700°C. Sa structure présente des points d'ancrage (métal oxydé par endroits

vers l'intérieur) qui semblent se former vers l'intérieur de l'acier. La morphologie de la surface montre la présence de quelques zones écaillées et l'apparition de fissures.

Non traité poli		
T°C	Morphologie de la face externe	Coupe transversale (réalisée par FIB)
25°C		 <p>Couche en platine</p> <p>Métal</p>
650°C		 <p>Platine</p> <p>Oxyde</p> <p>Métal</p> <p>Epaisseur oxyde = (239 ± 26) nm</p>
700°C		 <p>Couche en platine</p> <p>Oxyde</p> <p>Métal</p> <p>Couche d'oxyde externe</p> <p>Couche d'oxyde interne</p> <p>Points d'ancrage</p> <p>Epaisseur oxyde = $(1,57 \pm 0,5)$ µm</p>

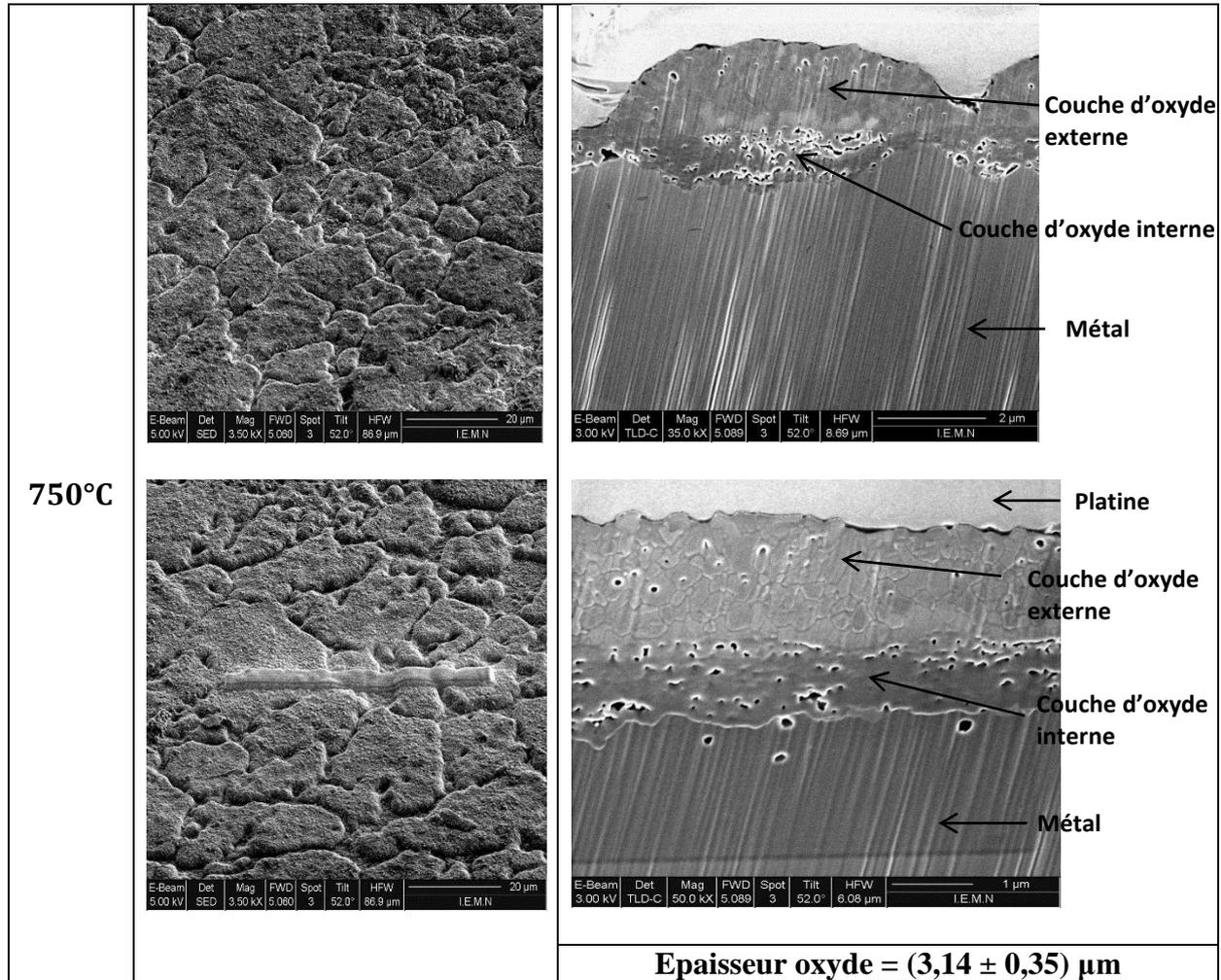
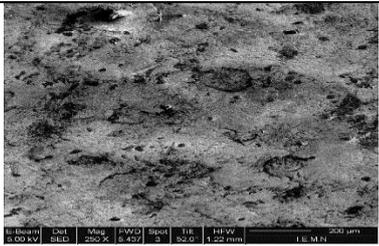
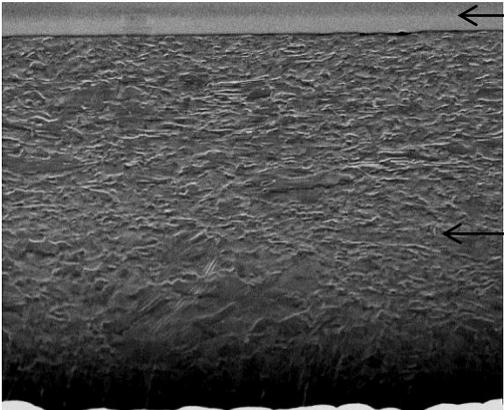
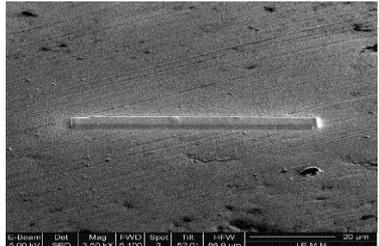
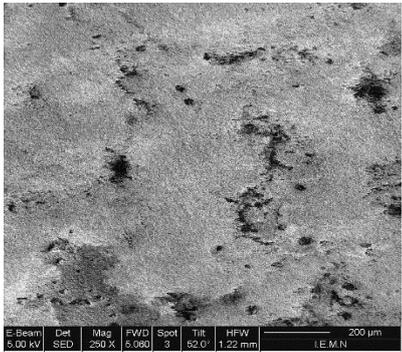
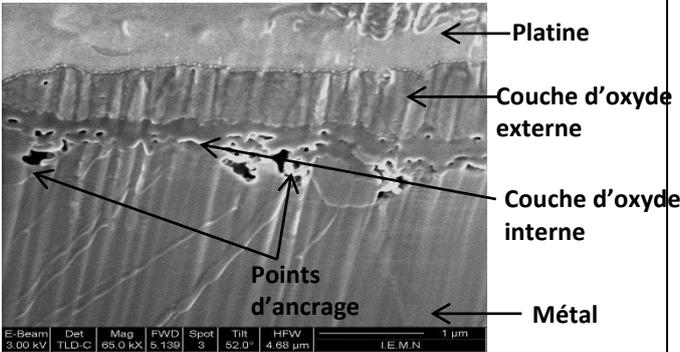
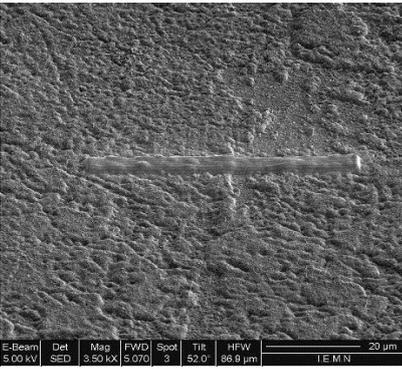


Tableau III.4 Surfaces initiales et oxydées et épaisseur des couches d'oxyde formées observées après usinage par FIB, pour les différentes températures d'oxydation sur les échantillons bruts polis.

D'un point de vue quantitatif, ces observations microscopiques sont en accord avec les prises de masse et les diffractogrammes DRX réalisés sur les échantillons bruts à différentes températures (cf. figures III.10 et III.19). Par rapport aux informations qualitatives sur la composition chimique des couches formées, des analyses EDS à différentes profondeurs pourraient également être utiles, mais n'ont pu être effectuées faute de temps. Des analyses EDS réalisées par Meski (5) sur du 316L oxydés entre 700°C et 900°C montrent la présence de fer et de chrome dans les couches d'oxydes. L'analyse est faite à proximité des deux parties interne et externe de la couche. Il est observé que plus on s'éloigne de l'interface interne, plus le chrome est présent, contrairement au fer qui est beaucoup plus présent au voisinage de la surface. Cela nous mène à conclure que la chromine Cr_2O_3 serait localisée à l'interface interne et que les oxydes de fer seraient plutôt formés en surface (externe).

2. Oxydation isotherme du 316L SMATé VH poli à différentes températures

Contrairement à la couche d'oxyde fine et uniforme formée sur l'échantillon brut à 650°C, l'échantillon SMATé poli développe une couche d'oxyde plus épaisse, constituée de deux parties interne et externe. L'épaisseur de la couche fait environ 1,5 µm. La couche est bien adhérente et aucun décollement sur la surface n'est observé. La partie interne de la couche présente des points d'ancrage qui semblent se former vers l'intérieur de l'acier.

SMATé VH Poli		
T°C	Morphologie de la face externe	Coupe transversale (image FIB)
25°C		
		
650°C		
		

Epaisseur oxyde = (1,47 ± 0,06) µm

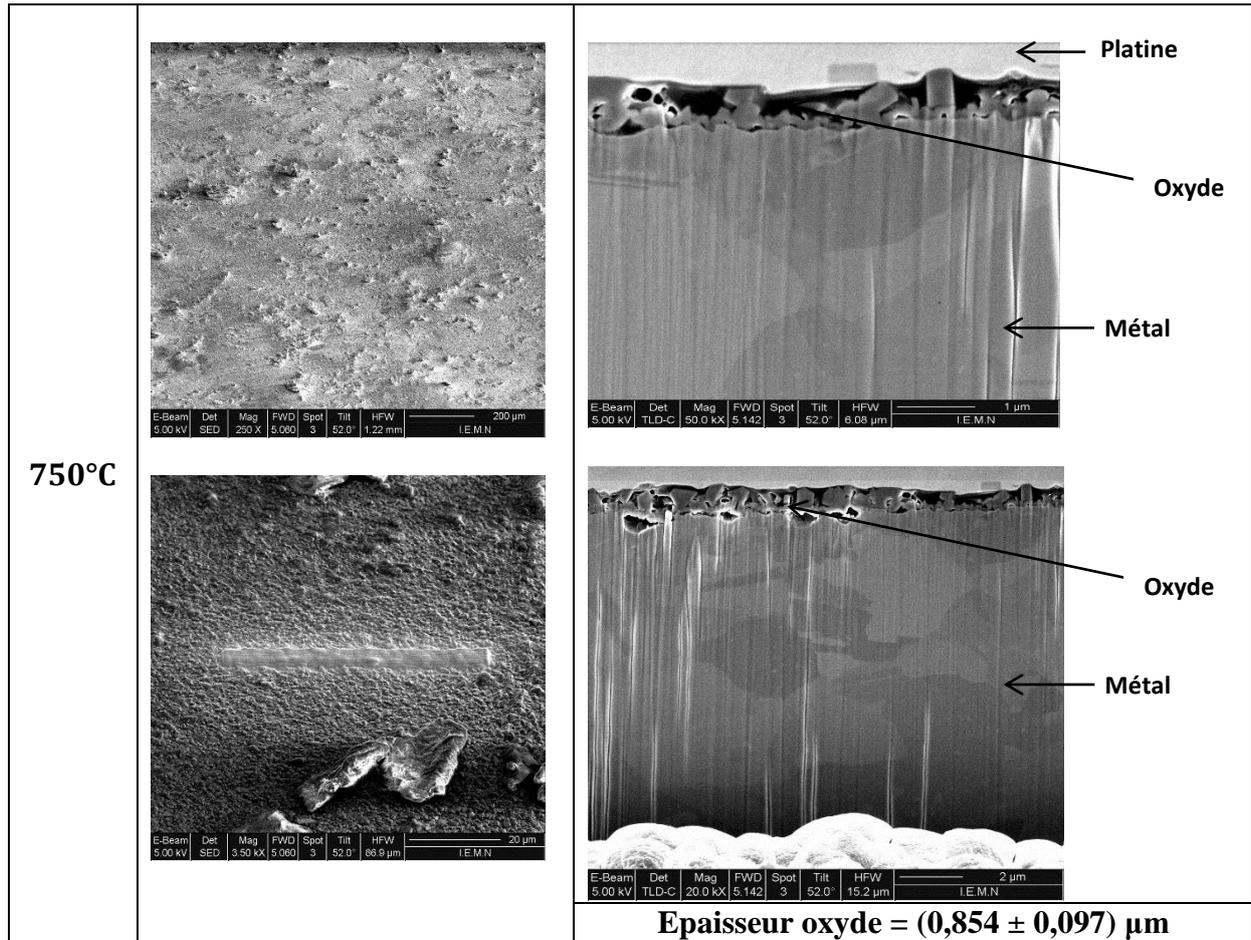


Tableau III.5 Surfaces initiales et oxydées et épaisseur des couches d'oxyde formées observées après usinage par FIB, pour les différentes températures d'oxydation sur les échantillons SMATés VH polis

A 750°C, la couche d'oxyde est plus fine et non uniforme. L'épaisseur de la couche fait environ 1 µm. La présence de poudre frittée sur la surface de l'échantillon laisse penser qu'il pourrait avoir des zones écaillées. La présence de différents décollements d'oxydes après refroidissement pourrait être responsable de la différence entre les observations microscopiques et les mesures de prise de masse qui présentent un gain de masse plus important à 750°C.

IV. Evolution des épaisseurs d'oxydes

L'analyse thermogravimétrique fournit une évolution de la prise de masse au cours de l'oxydation. Celle-ci est normalisée pour obtenir une prise de masse par unité de surface, et permettre ainsi d'effectuer des comparaisons. Ces lois cinétiques permettent aussi de prédire l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation. Pour cela, il est nécessaire de relier la vitesse de l'interface, où se produit la croissance de l'oxyde, aux flux de matière à travers la couche. On raisonne simplement en disant que pour chaque mole d'oxygène réagissant, il se forme un volume molaire d'oxyde,

durant un certain temps. Entre l'épaisseur de l'oxyde (ou la position d'une interface) et la prise de masse, il existe une relation, à condition que la couche d'oxyde soit plane et compacte pour une oxydation continue tout le long de l'interface.

Régime parabolique : $Z = \frac{M_{ox}}{aM_o\rho_{ox}} \sqrt{K_{MP}} \sqrt{t}$ **Équation III.1**

Régime linéaire : $Z = K_1 t$ **Équation III.2**

M_{ox} = masse molaire de l'oxyde ; M_o = masse molaire de l'oxygène ; ρ_{ox} = masse volumique de l'oxyde (Annexe) ; a = coefficient stœchiométrique propre à l'oxyde formé.

Non SMATé Poli		
Température d'oxydation	Epaisseur observée par FIB (µm)	Epaisseur calculée après 20 heures d'oxydation (µm)
650°C	0,239 ± 0.26	1,42 ± 0,18
700°C	1,57 ± 0.5	2,55 ± 0,18
750°C	3,14 ± 0.35	5,16 ± 0,18
SMATé VH Non Poli		
650°C		1,86 ± 0,18
700°C		2,61 ± 0,18
750°C		5,76 ± 0,18
SMATé VH Poli		
650°C	1,47 ± 0.06	2,27 ± 0,18
700°C		3,13 ± 0,18
725°C		4,82 ± 0,18
750°C	0,854 ± 0,097	4,91 ± 0,18

Tableau III.6 Epaisseurs des couches d'oxydes observées après usinage par FIB et calculées à partir des gains des masses pour les différentes conditions étudiées

La différence qui se manifeste dans le cas du SVHP750 pourrait suggérer un décollement possible, ce qui pourrait être confirmé par l'observation des écailles lors de l'inspection visuelle et par microscopie.

L'épaisseur de la couche d'oxydes sur les échantillons SMATés et oxydés à haute température a été réduite par rapport à celle formée sur les échantillons NSP. La couche d'oxyde sur ces échantillons est dominée par des oxydes riches en chrome contrairement à celles des échantillons NSP qui sont riches en oxyde de fer.

V. Comparaison des cinétiques et mécanismes d'oxydations

Les principaux résultats cinétiques relatifs à l'oxydation de l'acier AISI 316L sont regroupés dans le tableau III.7.

Ce tableau montre que les constantes de vitesse paraboliques sont toujours plus faibles lors de l'oxydation de l'acier AISI 316 L brut. Pour les trois types de traitement étudiés, on remarque aussi que les courbes de prise de masse sont paraboliques aux faibles températures 650 et 700°C. Par contre, à partir de 725°C, nous constatons une « anomalie » avec un phénomène de "breakaway".

Sur l'acier brut oxydé à 750°C, la courbe de prise de masse suit initialement un régime transitoire parabolique assez lent. Cette étape initiale est suivie d'une accélération progressive de la vitesse d'oxydation. Ce phénomène s'atténue pour retrouver un régime linéaire avec une vitesse relativement importante. Sur les aciers SMATés, on observe toujours ce phénomène, mais sans changement de type de régime. En effet, la prise de masse reste parabolique, mais seul un changement de vitesse est constaté. Les échantillons SMATés non polis subissent une accélération avec une augmentation du K_{Mp} de $7,555 \cdot 10^{-10}$ à $1,363 \cdot 10^{-09} \text{ kg}^2\text{s}^{-1}\text{m}^{-4}$. Par ailleurs, la vitesse parabolique des échantillons SMATés polis diminue avec une chute du K_{Mp} de $3,422 \cdot 10^{-09}$ à $3,273 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2\text{s}^{-1}\text{m}^{-4}$.

Non SMATé Poli					
T°C	Nombre de régime	Type du régime		K_{Mp} (kg²s⁻¹m⁻⁴)	K1 (kg s⁻¹m⁻²)
650°C	1	Parabolique		$6,885 \cdot 10^{-12}$	
700°C	1	Parabolique		$9,465 \cdot 10^{-11}$	
750°C	2	1	Parabolique	$7,266 \cdot 10^{-10}$	
		2	Linéaire		$9,824 \cdot 10^{-08}$
SMATé VH Non Poli					
650°C	1	Parabolique		$1,741 \cdot 10^{-11}$	
700°C	1	Parabolique		$1,608 \cdot 10^{-10}$	
750°C	2	1	Parabolique	$7,555 \cdot 10^{-10}$	
		2	Para-linéaire	$1,363 \cdot 10^{-09}$	$-1,260 \cdot 10^{-07}$
SMATé VH Poli					
650°C	1	Parabolique		$2,777 \cdot 10^{-11}$	
700°C	1	Parabolique		$8,469 \cdot 10^{-10}$	
725°C	2	1	Parabolique	$6,772 \cdot 10^{-10}$	
		2	Parabolique	$1,5 \cdot 10^{-09}$	
750°C	2	1	Parabolique	$3,422 \cdot 10^{-09}$	
		2	Para-linéaire	$3,273 \cdot 10^{-10}$	$-1,985 \cdot 10^{-08}$

Tableau III.7 Constantes cinétiques relatives à l'oxydation de l'acier AISI 316L brut et SMATé.

Ce phénomène d'accélération ou de décélération de la prise de masse a été observé par de nombreux auteurs (6)(7)(8). Afin d'expliquer ce phénomène, de nombreuses suppositions ont été avancées comme la volatilisation de Cr_2O_3 en CrO_3 (9) ou la formation de couches d'oxydes très poreuses (10). Il a été montré par Riffard (4) que le « breakaway » serait dû à la formation d'oxydes fer dans la couche d'oxyde, suite à l'absence ou à la discontinuité de la chromine protectrice à l'interface interne de la couche.

1. Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des cinétiques d'oxydation de l'acier AISI 316L

Les figures III.22 et III.23 montrent les diagrammes d'Arrhenius obtenus à partir des constantes de vitesses paraboliques d'oxydation de l'acier AISI 316L entre 650 et 750°C pour les temps courts et les temps longs.

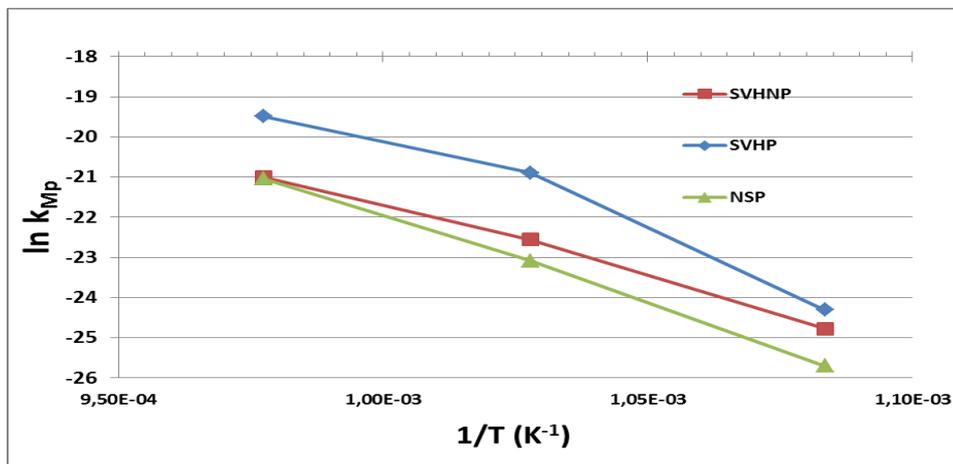


Figure III.22. Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesses paraboliques d'oxydation de l'acier AISI 316L entre 650 et 750°C, KMp ($\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$) pour les temps courts.

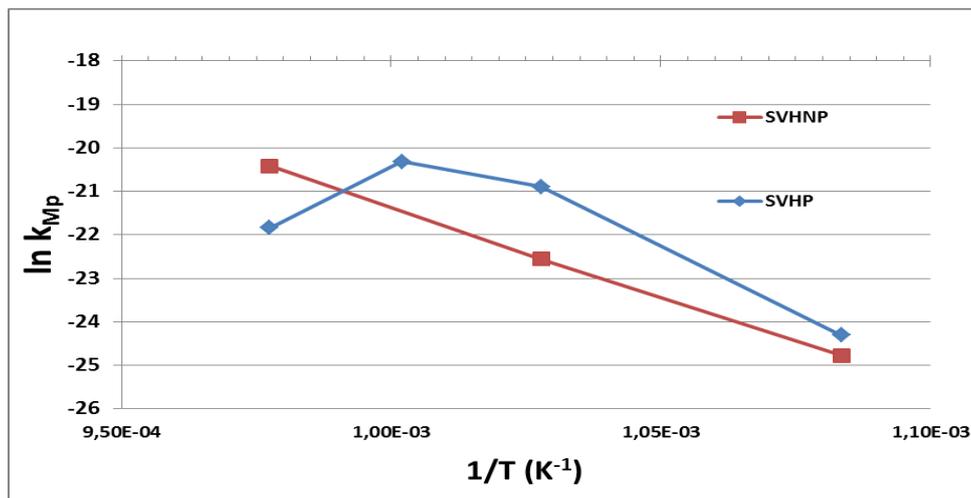


Figure III.23. Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des constantes de vitesses paraboliques d'oxydation de l'acier AISI 316L entre 650 et 750°C, KMp ($\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$) pour les temps longs.

Ces diagrammes font apparaître un faible, mais réel, effet du substrat sur les constantes de vitesses paraboliques mesurées pendant le régime stationnaire. D'après le diagramme d'Arrhenius pour les temps courts (figure III.22), l'énergie d'activation calculée à partir de la pente de la droite $\ln kMp = f(1/T)$ s'élève à $E_{a_{nsp}} = 366 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (entre 650 et 750°C), $E_{a_{svhnp}} = 296 \text{ kJ mol}^{-1}$ (entre 650 et 750°C). Par ailleurs, on distingue une transition au niveau de l'échantillon traité poli. En effet, $E_{a_{svhp}} = 510 \text{ kJ mol}^{-1}$ (entre 650 et 700°C) et $E_{a_{svhp}} = 240 \text{ kJ mol}^{-1}$ (entre 700 et 750°C). Dans le cas de la formation d'une couche de chromine sur de l'acier inoxydable, les énergies d'activation proposées dans la littérature sont de l'ordre de 250 à 290 kJ mol⁻¹ (10). La différence observée entre l'énergie d'activation obtenue sur l'acier AISI 316L non traité et celle de la littérature indique que la couche d'oxydes n'est pas contrôlée uniquement par la croissance de la chromine mais sûrement par la croissance d'un mélange d'oxydes.

Pour les échantillons traités, entre 700 et 750°C, l'énergie d'activation se rapproche des valeurs de la littérature concernant la chromine. Il est notamment intéressant de remarquer qu'à haute température, la formation de la chromine semble majoritairement privilégiée sur les échantillons SMATés, en accord avec l'énergie d'activation obtenue.

2. Influence des conditions d'oxydation

On remarque que quelle que soit la température, les échantillons SMATés présentent un gain de masse suivant une cinétique paralinéaire décélérante qui tend à se stabiliser à partir d'un certain temps. Cela suggère que, après 20 heures d'oxydation, le gain de masse a tendance à se stabiliser par la formation d'une couche continue d'oxyde protectrice qui limite la croissance rapide de l'oxyde de fer. Par ailleurs, contrairement aux échantillons SMATés, les échantillons bruts présentent un changement de régime en fonction de la température. En effet, le régime protecteur parabolique observé à faible température (650 et 700°C) se transforme en un régime linéaire avec une croissance plus rapide à 750°C.

3. Effet du traitement SMAT

Le mécanisme derrière la résistance à l'oxydation améliorée des échantillons traités et oxydés à haute température pourrait être dû principalement à la présence des joints de grains. En effet, pendant le SMAT, la modification de la microstructure du métal en générant une couche nanostructurée permet d'augmenter la densité des joints de grains au voisinage de la surface. Ceci pourrait provoquer une augmentation de la diffusivité du chrome le long de ces joints de grains (11). Cela favoriserait alors la formation de la chromine protectrice ou des oxydes riches en chrome. Ces oxydes de protection empêcheraient la croissance des oxydes de fer, tels que Fe₂O₃ et Fe₃O₄, qui ont une plus grande discordance de dilatation thermique avec le substrat, et qui sont donc plus susceptibles de se détacher (11). Ce mécanisme semblerait en cohérence avec les résultats des échantillons. L'analyse des pourcentages de phases réalisés par DRX sur les

oxydes développés sur les échantillons SMATés et oxydés à haute température démontre que la couche d'oxydes est riche en chromine avec peu d'oxydes de fer détecté. Par ailleurs, les oxydes riches en chrome sont moins susceptibles de se décoller par rapport aux oxydes de fer, car leur coefficient de dilatation thermique est plus proche de celui du substrat (11). Cette caractéristique d'adhérence (état mécanique ou champ de contrainte) est peut être améliorée par le SMAT, étant donné que ce traitement introduit des contraintes de compression au niveau local dans l'acier, changeant ainsi l'état de sollicitation de la surface et pouvant réduire le risque de décollement.

La différence apportée par le traitement SMAT résulterait principalement de l'effet de la taille des grains sur le flux de chrome qui présente, par ailleurs, un important coefficient de diffusion dans le système (11). Pour mettre en évidence l'apport de la nanostructure, on se basera dans la suite sur les équations du flux de chrome au niveau du volume des grains et des joints de grains pour une géométrie semi-infinie et en supposant que le transfert est négligeable à travers l'intérieur des grains :

$$j_L \approx \frac{d^2 D_L (C_B - C_1)}{(\pi D_L t)^{1/2}} \quad \text{Équation III.3}$$

$$j_B \approx \frac{2dw D_B (C_B - C_1)}{(\pi D_B t)^{1/2}} \quad \text{Équation III.4}$$

Le ratio du flux de chrome diffusant aux joints de grains par rapport à celui diffusant dans le réseau cristallin sera donné par :

$$\frac{j_B}{j_L} = \frac{2w}{d} \left(\frac{D_B}{D_L} \right)^{1/2} \quad \text{Équation III.5}$$

où d est la taille de grain, w est la largeur du joint de grain qui est habituellement d'environ 0,5 nm (12) ; D_L et D_B sont respectivement les coefficients de diffusion dans le volume des grains et dans les joints de grains, C_B et C_1 sont respectivement la concentration volumique fixe et la concentration surfacique, t est la durée d'oxydation.

Le rapport des flux du chrome (j_B / j_L) en fonction de la taille des grains (d) peut être calculé. Comme la taille des grains diminue de 100 μm pour les échantillons bruts à 20 nm pour les échantillons SMATés, le rapport de flux du Cr (j_B / j_L) augmente de 0,001 à 5 et le pourcentage de chrome transporté via les joints de grains augmente de 0,1% à 80%.

Cette augmentation significative du flux de chrome à travers les joints de grains en raison de la nanostructuration superficielle favoriserait la formation des oxydes riches en chrome qui se sont avérés majoritaires sur les échantillons SMATés et oxydés à haute température. Ces oxydes riches en Cr, tels que Cr_2O_3 et FeCr_2O_4 , améliorent non seulement la résistance à l'oxydation, mais aussi présentent une meilleure tenue mécanique en raison de la faible différence entre les coefficients de dilatation thermique de ces oxydes et du métal.

4. Scénarios possibles d'oxydation du 316L en fonction des traitements mécaniques

Les observations après usinage par FIB nous ont permis d'observer une couche d'oxydes constituée de deux parties, internes et externes. Selon les analyses de phases par DRX et spectroscopie Raman, cette couche est composée principalement d'oxydes de fer et de chrome. Ces observations sont cohérentes avec la littérature. En effet, les analyses EDS réalisées dans les travaux de Meski (5) et Simms (13) sur des aciers austénitiques oxydés à haute température ont permis non seulement de mettre en évidence la présence de ces deux oxydes, mais aussi de préciser leurs distributions dans cette couche. Ces observations concluent sur une répartition qui se traduit par une zone externe riche en fer et une zone interne riche en chrome. Cela montre également que plus on s'éloigne de l'interface interne, plus le chrome est présent, contrairement au fer qui est beaucoup plus présent au voisinage de la surface. Cette répartition est également celle que nous pouvons observer par l'ensemble des différentes informations expérimentales qui ont été menées. Par ailleurs, ces travaux (5) et (13) ont constaté aussi une croissance nodulaire initiale de la couche interne riche en chrome avec la formation de nodules entre les joints de grains aux temps courts. En effet, la possibilité de la formation de ces îlots riches en chrome le long de la surface interne vient de la facilité du transport des ions de chrome à travers les joints de grains. En fonction du temps d'oxydation, ces nodules se développent à la fois latéralement et verticalement jusqu'à ce qu'ils fusionnent ensemble pour former une couche d'oxyde continue.

Ce modèle de croissance a été aussi observé dans les alliages Ni-20Cr à 600 et 900°C (14). Cette étude a démontré que deux étapes d'oxydation se produisent. La première étape consiste en la nucléation et la croissance de NiO sur la surface extérieure du grain. Pendant ce temps, des îlots de Cr_2O_3 , beaucoup plus petits, se forment au niveau des joints de grains, entre les oxydes NiO, en raison de la vitesse de diffusion élevée du chrome à travers les joints de grains (14). L'oxyde NiO continue à croître à 600°C aussi longtemps que l'oxyde protecteur Cr_2O_3 n'a pas encore développé une couche continue.

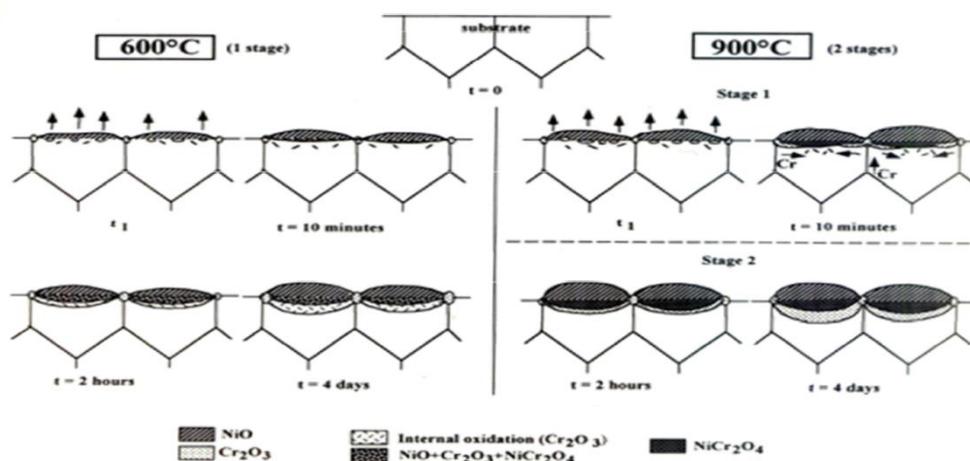


Figure III.24 Schéma explicatif montrant le mécanisme d'oxydation pour la croissance nodulaire de l'alliage Ni-20Cr (14).

A des températures élevées de 700 à 900°C, la deuxième étape débute avec la formation d'une couche d'oxyde continue riche en chrome. Cette étape est associée à un comportement protecteur, avec une vitesse parabolique de croissance puisque les îlots d'oxyde de chrome fusionnent pour former une couche continue, qui contrôle globalement la cinétique de croissance par diffusion lente à travers cette couche.

Ce mécanisme semble pouvoir être appliqué à la croissance de l'oxyde sur le 316L (alliage Fe-Cr). L'oxyde de fer pourrait croître entre les joints de grains sur les grains eux-mêmes, et l'oxyde de chrome formerait alors des îlots au niveau des joints de grains, dûs à la diffusion accrue du chrome le long de ces joints.

Les couches internes riches en chrome continueraient de croître latéralement et enfin se rejoindraient pour former une couche intérieure continue sous l'oxyde de fer. Le comportement de l'oxyde deviendrait alors plus protecteur (via un régime parabolique), en diminuant la cinétique d'oxydation et en bloquant la diffusion du fer. Cela pourrait commencer éventuellement et préférentiellement aux temps longs, lorsque le gain de masse des échantillons tend à se stabiliser. Cet oxyde de type duplex se formant sur les aciers austénitiques a également été rapporté lors d'autres études, notamment (15).

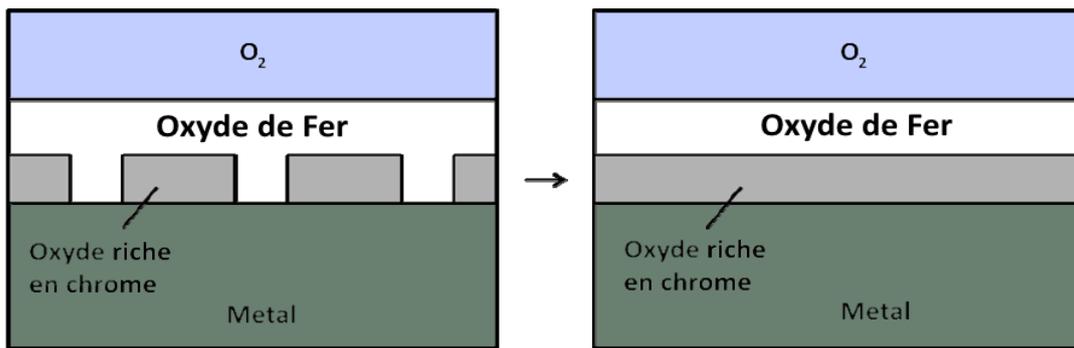


Figure III.25 Schéma représentant la variation de la morphologie au cours de la croissance de l'oxyde sur la surface d'échantillons en 316L.

T	Morphologie de la couche d'oxyde	Epaisseur et composition		Observations
Non SMATé Poli (NSP)				
650°C		Ep = 0,25 µm		- Une seule couche d'oxyde homogène riche en oxyde de fer.
		Δm/S = 0,35 mg/cm²		
		Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
		85%	15%	

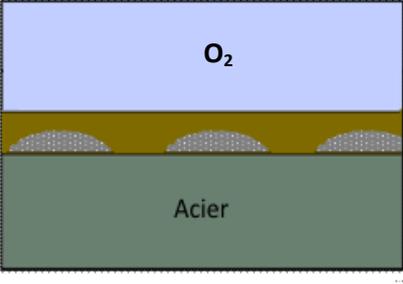
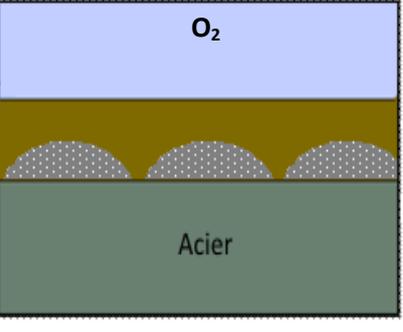
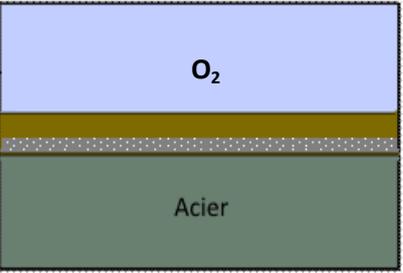
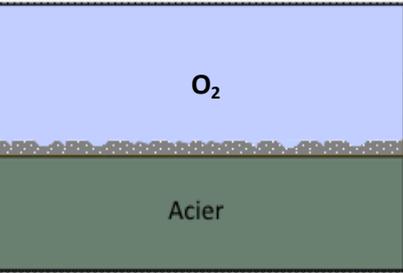
700°C		Ep = 1,5 µm Δm/S = 0,62 mg/cm²		- Une couche d'oxyde composée de deux parties. La partie interne est composée de petits îlots riches en oxyde de chrome.
		Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
		91%	9%	
750°C		Ep = 3,1 µm Δm/S = 1,6 mg/cm²		- Une couche d'oxyde composée de deux parties. - La partie interne est toujours composée d'îlots riches en oxyde de chrome. - Les îlots sont plus développés, mais la couche de chromine reste discontinue.
		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	
		76%	18%	
Smat Very High Poli (SVHP)				
650°C		Ep = 1,4 µm Δm/S = 0,55 mg/cm²		- Une couche d'oxyde composée de deux parties - Les îlots se rejoignent pour former une couche interne continue, riche en chromine
		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	
		75%	13%	12%
750°C		Ep = 0,8 µm Δm/S = 1,2 mg/cm²		- La partie externe riche en oxyde de fer se décolle et seulement la partie interne riche en chrome reste adhérente.
		Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	
		30%	70%	

Tableau III.6 Récapitulatif de la morphologie et de la composition des couches d'oxydes pour les différents échantillons

Les analyses après usinage par FIB réalisées sur les échantillons bruts montrent qu'à faible température (650°C) une région avec une seule couche d'oxyde est observée. La région supérieure homogène, riche en oxyde de fer, est peut-être celle où la croissance rapide de cet oxyde s'est accélérée au cours du temps et surpasserait alors la croissance très lente des îlots d'oxyde riches en chrome. Ceux-ci seraient faiblement développés à cause de la faible température d'oxydation, et auraient donc une influence négligeable. Dans ce cas, les oxydes de fer se développeraient en une couche d'oxyde continue et prédominante. Par contre, à 700 et 750°C, on observe une région avec une double couche d'oxydes. Ainsi, à partir de 700°C, le mécanisme de la barrière de diffusion de la couche de chromine commencerait à se manifester avec la formation de petits îlots

riches en chrome plus significatifs. Ces îlots continueraient à croître à 750°C, pour former une couche interne discontinue riche en chromine. La croissance lente de ces îlots ne bloquerait que partiellement la diffusion des ions fer vers la couche externe riche en oxyde de fer, qui continuerait à se développer encore plus significativement à cause de l'augmentation de la température.

D'un autre côté, les échantillons traités manifestent la présence d'une double couche à partir de 650°C. En effet, la couche interne, riche en chrome, suggère que la diffusion insuffisante du chrome a été favorisée par le nombre plus important de joints de grains générés suite au traitement de nanostructuration. En effet, les îlots de chromine arriveraient à se rejoindre à partir de 650°C, pour former une barrière continue, bloquant totalement la diffusion du fer. À 750°C, on suggère qu'à cause de la différence entre les coefficients de dilatation thermique, la partie externe, riche en oxyde de fer, se serait décollée et seulement la partie interne, riche en chrome, resterait adhérente.

L'apport du traitement SMAT se manifeste clairement à haute température, notamment à 750°C, à travers la « transformation » d'un régime linéaire pour le NSP750 en un régime paralinéaire qui tend vers la stabilisation pour le SVHP750.

Le mécanisme de formation des oxydes de chrome à l'interface est dépendant de la disponibilité du chrome à la surface de l'alliage. Cela expliquerait l'épaisseur variable observée et la morphologie nodulaire et discontinue après des durées courtes d'oxydation.

VI. Conclusions :

Dans ce chapitre, l'aspect physico-chimique de l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L a été étudié. Différentes analyses et caractérisations expérimentales ont été réalisées. D'après l'analyse de la morphologie et la composition des couches d'oxydes formées, on constate que pour les échantillons bruts oxydés, le Fe_2O_3 est l'oxyde dominant pour les trois températures d'oxydation étudiées (650°C, 700°C et 750°C). Sa fraction augmente de façon continue avec la température. En revanche, pour les échantillons SMATés, l'hématite Fe_2O_3 , majoritaire à basse température, est inhibée au-delà de 700°C et son pourcentage décroît lorsque la température d'oxydation augmente, contrairement à la proportion de chromine qui est de plus en plus significative. Quant à la morphologie des couches, on remarque que pour les échantillons bruts oxydés à faible température (650°C), la couche d'oxyde est constituée d'une seule partie homogène. Par contre à 700 et 750°C, on observe une couche « duplexe » avec deux parties interne et externe. En revanche, cette double couche se manifeste dès 650°C pour les échantillons SMATés qui présentent des signes de décollement à haute température (750°C). D'après l'étude du gain de masse liée à la cinétique d'oxydation, on a constaté qu'à « basses » températures (650°C et 700°C), les échantillons bruts présentent un gain de masse moins important par rapport aux échantillons SMATés. A plus haute température (750°C), on remarque une inversion de la résistance à l'oxydation. En effet, l'acier SMATé est le plus résistant, avec une prise de masse plus faible que l'acier brut. D'après ces observations, l'existence d'un effet bénéfique du SMAT sur la résistance à

l'oxydation de l'acier 316L pour les hautes températures a donc été mise en évidence. En effet, la cinétique d'oxydation des échantillons traités semble être reliée à une croissance préférentielle de la chromine dès 700°C. Ceci nous amène à conclure que le procédé SMAT utilisé sur le 316L inverse la phase d'oxyde majoritaire, en inhibant la croissance de l'hématite et en favorisant celle de la chromine, elle-même favorisée par le mécanisme de nanostructuration de surface. Le mécanisme derrière la résistance à l'oxydation améliorée des échantillons traités et oxydés à haute température serait ainsi dû principalement à la présence plus importante de joints de grains après SMAT. Un scénario d'oxydation pour les échantillons bruts et SMATés a ainsi été proposé pour toutes les températures étudiées.

VII. Références bibliographiques:

1. Roland T, Reirant D, Lu K, Lu J. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. *Scr Mater.* 2006 Jun;54(11):1949–54.
2. Chemkhi M. Nanocristallisation superficielle couplée à la nitruration plasma pour augmenter les propriétés de fatigue et d'usure d'alliages métalliques [Internet]. Troyes; 2014 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.theses.fr/2014TROY0038>
3. File PD, others. Joint committee on powder diffraction standards. ASTM Phila Pa. 1967;9–185.
4. Riffard F, Buscaill H, Caudron E, Cueff R, Issartel C, Perrier S. Yttrium implantation effect on 304L stainless steel high temperature oxidation at 1000°C. *J Mater Sci.* 2002 Sep;37(18):3925–33.
5. EL MESSKI S. présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR D'UNIVERSITE. Université d'Auvergne; 2012.
6. Huntz AM, Reckmann A, Haut C, Sévèrac C, Herbst M, Resende FCT, et al. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Mater Sci Eng A.* 2007;447(1):266–76.
7. F. Riffard. [Thèse de doctorat]. [Clermont Ferrand II]; 2001.
8. Capitan MJ, Paul A, Pastol JL, Odriozola JA. X-ray diffraction study of oxide scales formed at high temperatures on AISI 304 stainless steel after cerium deposition. *Oxid Met.* 1999;52(5-6):447–62.
9. Kumar L, Venkataramani R, Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Garg SP. Studies on the oxidation behavior of Inconel 625 between 873 and 1523 K. *Oxid Met.* 1996;45(1-2):221–44.
10. Hussain N, Shahid KA, Khan IH, Rahman S. Oxidation of high-temperature alloys (superalloys) at elevated temperatures in air. II. *Oxid Met.* 1995;43(3-4):363–78.
11. Tan L, Ren X, Sridharan K, Allen TR. Effect of shot-peening on the oxidation of alloy 800H exposed to supercritical water and cyclic oxidation. *Corros Sci.* 2008;50(7):2040–6.
12. Fisher JC. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *J Appl Phys.* 1951;22(1):74–7.

13. Simms HG. Oxidation behaviour of Austenitic stainless steels at high temperature in supercritical plant [Internet]. University of Birmingham; 2011 [cited 2015 Dec 17]. Available from: <http://etheses.bham.ac.uk/1689/>
14. Calvarin G, Huntz AM, Molins R. Oxidation mechanism of Ni–20Cr thin strips and effect of a mechanical loading. Mater High Temp. 2000;17(2):257–64.
15. Garrett JCP, Lister SK, Nolan PJ, Crook JT. Some factors in the oxidation of austenitic stainless steels. In: Corrosion of steels in CO₂ Proceedings of the British Nuclear Energy Society international conference at Reading University, 23-24 September 1974 [Internet]. 1974 [cited 2015 Dec 17]. Available from: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:7230484

Chapitre IV : Oxydation à hautes températures de l'AISI 316L : aspects mécaniques

Table des matières

Chapitre IV : Oxydation à hautes températures de l'AISI 316L : aspects mécaniques

I.	Détermination des contraintes résiduelles après traitement SMAT et avant oxydation	108
II.	Détermination des contraintes résiduelles à température ambiante dans l'oxyde.....	109
1.	Détermination des contraintes résiduelles après retour à température ambiante dans l'oxyde de fer : hématite Fe_2O_3	112
2.	Détermination des contraintes résiduelles dans l'oxyde de chrome : chromine Cr_2O_3	115
III.	Evolution des contraintes de croissance dans la couche d'oxydes par spectroscopie Raman. 118	
	Mesures in – situ pendant l'oxydation	118
IV.	Modélisation de l'évolution des contraintes lors de l'oxydation à hautes températures ...	119
1.	Modèle d'évolution des contraintes dans les oxydes	119
2.	Confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux	124
3.	Résultats des simulations	126
4.	Conclusion	128
V.	Références bibliographiques.....	128

Chapitre 4 : Oxydation à hautes températures de l'AISI 316L : aspects mécaniques

I. Détermination des contraintes résiduelles après traitement SMAT et avant oxydation

Avant d'étudier les contraintes résiduelles après oxydation, on doit avoir une idée sur l'état initial des contraintes dans le métal. Sachant que le procédé SMAT induit généralement des contraintes résiduelles de compression en surface, la mesure des apports de chacun des « traitements » en termes de contrainte est indispensable.

Afin d'évaluer les contraintes résiduelles en surface, avant et après le traitement de nanocristallisation superficielle, la méthode de diffraction des rayons X a été utilisée. Cela a été fait en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du Chrome via un goniomètre de laboratoire et en appliquant la méthode classique des $\sin^2 \phi$. Comme présenté précédemment au chapitre I, le traitement SMAT conduit à des déformations isotropes dans le plan (1). Toutefois, pour s'assurer de l'homogénéité de la distribution des contraintes sur la surface traitée, deux zones de l'échantillon ont été analysées (centre et bord). Par ailleurs, les échantillons ont été découpés par électro-érosion après traitement SMAT, pour répondre aux exigences dimensionnelles des mesures ATG et de la spectroscopie Raman. L'analyse des contraintes a été faite avant et après découpage pour s'assurer que les échantillons n'ont pas été affectés par cette découpe.

Pour les différentes zones analysées, le tableau montre l'évolution des contraintes résiduelles radiales et circonférentielles obtenues pour les différents traitements.

Echantillons	Zones d'analyse des contraintes résiduelles [MPa]					
	Avant découpe				Après découpe	
	Milieu		Bord		Circonf	Radiale
Circonf	Radiale	Circonf	Radiale			
Brut d'usinage	437	293	-12.6	299		
Brut d'usinage poli	-138.7	-120.3	-225.4	-86.2	-252.7 ± (39)	-292.2 ± (42)
SMAT High	-454.5	-485.1	-483.2	-473	-416.4 ± (28)	-427.3 ± (22)
SMAT High Poli					-397 ± (33)	-387.6 ± (36)
SMAT Very High	-564.3	-562.2	-538.9	-527.5	-550.8 ± (43)	-508.4 ± (45)
SMAT Very High Poli					-423.3 ± (35)	-421.2 ± (37)

Table IV.1 : Valeurs des contraintes résiduelles [MPa] circonférentielles et axiales pour les différentes conditions de traitement.

Ce tableau montre l'introduction de contraintes résiduelles superficielles de compression, suite à l'opération de polissage des échantillons bruts, même si ces valeurs restent relativement faibles. Le traitement SMAT « High » augmente les contraintes de compression, de l'ordre de 150 MPa. Quant au traitement SMAT « Very High », il génère simplement une légère augmentation des contraintes résiduelles de compression par rapport au traitement « High ». Ces observations permettent de mettre en évidence le fait que le traitement SMAT introduit des contraintes résiduelles de compression de manière homogène dans les deux zones analysées. On constate une légère diminution des contraintes résiduelles de compression après polissage des échantillons SMATés. Cela peut être expliqué par le fait que l'enlèvement successif de couches a pour conséquence de relaxer en partie l'état de contrainte initial.

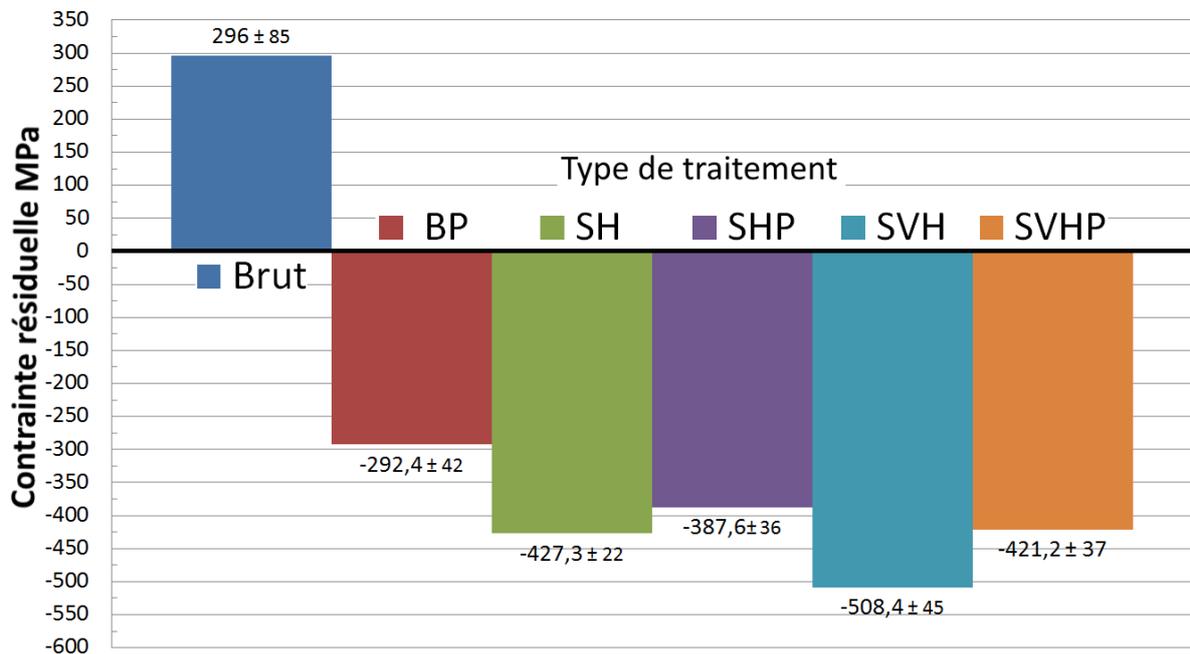


Figure IV.1 : Valeurs des contraintes résiduelles « axiales » [MPa] pour les différentes conditions de traitement.

II. Détermination des contraintes résiduelles à température ambiante dans l'oxyde

A température ambiante, les contraintes résiduelles générées dans un oxyde peuvent être définies comme étant la somme des contraintes obtenues lors de la croissance de la couche et des contraintes thermiques (2). La détermination de ces contraintes peut généralement être réalisée par l'intermédiaire de deux méthodes expérimentales :

- La diffraction des rayons X (3) ; cette méthode repose sur la mesure des variations des distances inter-réticulaires induites lors de la mise sous contrainte d'un matériau (voir chapitre 2).
- La spectroscopie Raman, (4) qui est souvent utilisée pour évaluer les contraintes dans les oxydes. En effet, la contrainte provoquant le déplacement de certains modes de vibration Raman du matériau a inspiré certains chercheurs à calibrer la

relation entre le déplacement de ces bandes et le niveau de contraintes. Birnie et al. (5) ont proposé une calibration qui a permis de lier ces déplacements à la contrainte résiduelle dans une couche de chromine développée à 800°C sur du chrome pur. Sur ce même substrat, cette calibration a été confirmée par Mougin et al. (6) à l'aide d'une cellule haute pression sur une couche de chromine développée à 900°C.

Le tableau IV.2 présente une synthèse des niveaux de contraintes résiduelles mesurés dans des couches de chromine grâce à ces deux méthodes :

Auteur	Substrat	Température (°C)	σ_r (GPa)	Méthode
Barnard 2010 (7)	Ni-20Cr-4Fe	800	-1.4 à -1.8	DRX
Kemdehoundja 2008 (8)	Ni-30Cr	700-900	-1 à -3	Raman
Mougin 2001(6)	Fe-18 Cr	900	-1.8 à -3	Raman
Mougin 2001(6)	Fe-18Cr-TiNb	900	-1.6 à -2.9	Raman
Mougin 2001(6)	Cr	900	-0.8 à -1.3	Raman
Calvarin 1998 (9)	Ni-30Cr	900	-2 à -3.5	Raman

Tableau IV.2 Contraintes résiduelles dans la chromine déterminées par différents auteurs.

A la lecture de ce tableau, on remarque que les valeurs des contraintes résiduelles sont de l'ordre du GPa. On constate aussi que ces valeurs sont fortement dépendantes de la température et de la nature du substrat. Par ailleurs, d'autres paramètres peuvent aussi influencer sur la génération des contraintes. En effet, certains travaux concernent l'avancement de la réaction, la vitesse de refroidissement (8) et la rugosité initiale de la surface. D'un autre côté, on peut aussi constater d'après la littérature récente que la spectroscopie Raman a en quelque sorte remplacé la DRX pour la détermination des contraintes dans les films d'oxydes, même si cette dernière est encore quelque fois utilisée (7).

Une comparaison entre les niveaux de contraintes obtenus par ces deux méthodes sur un même film d'oxyde de chrome a été effectuée par Guérain et al. (2). Cette confrontation a permis de confirmer les valeurs des niveaux de contraintes et de montrer une certaine concordance entre les deux méthodes expérimentales.

Néanmoins, l'existence d'un gradient de contrainte dans les couches d'oxydes peut être à l'origine d'une discordance entre ces deux techniques. En effet, la spectroscopie Raman ne sonde généralement qu'une partie superficielle de la surface des couches d'oxydes, tandis que la couche sondée par diffraction des rayons X a une épaisseur plus importante. La combinaison entre la présence du gradient de contrainte et ces conditions de mesure conduit à des valeurs de niveaux de contraintes différentes obtenues par chacune des deux méthodes de mesure.

Les niveaux de contraintes obtenus lors de la croissance dans l'oxyde peuvent également être déterminés grâce à ces deux méthodes, soit directement lors de mesures in-situ en

température pendant l'oxydation, soit par soustraction de la contrainte thermique calculée à la contrainte résiduelle totale déterminée expérimentalement après retour à la température ambiante, en prenant garde aux possibles relaxations des contraintes. Des exemples de niveaux de contraintes de croissance obtenus dans la chromine par différents auteurs sont présentés dans le tableau VI.3.

Auteur	Substrat	Température (°C)	σ (GPa)	Méthode
Huntz 1998 (10)	Ni-30Cr	900	-0.1	DRX
Zhu 1997 (11)	Ni-30Cr	900-1000	-0.3 à -1	DRX
Kemdehoundja (8)	Ni-30Cr	700	-0.65	Raman
		750	-0.8	
		800	-0.75 à -1.5	
		900	-0.96 à -2.3	
Mougin 2001 (6)	Cr	900	-1.6 à -2.2	Raman
Hou 2011 (12)	Cr	750	-0.8 à -0.65	Raman

Tableau IV.3 Contraintes de croissance dans la chromine déterminées par différents auteurs.

A partir de ce tableau et bien que les valeurs des contraintes de croissances soient bien inférieures aux valeurs des contraintes thermiques calculées dans le chapitre 1, on remarque qu'elles restent non négligeables.

D'un autre côté, ces valeurs sont bien trop importantes pour, en les ajoutant aux contraintes thermiques (calculées au chapitre I, Tableau I.12), retrouver les valeurs estimées des contraintes résiduelles (Tableau IV.2), qui ont été déterminées dans la pratique par de nombreux auteurs.

Cette différence peut être expliquée par le phénomène de relaxation des contraintes qui peut avoir lieu aussi bien pendant l'oxydation, que pendant le refroidissement. Les mécanismes de relaxation des contraintes sont multiples et peuvent être reliés/couplés à d'autres phénomènes ; on peut notamment citer (13) :

- Un changement du mécanisme de croissance : pendant l'oxydation, la croissance peut être plus ou moins cationique et ainsi varier en fonction du temps, de la température et/ou de la présence des impuretés. La croissance, intervenant ainsi dans la génération des lacunes et des cavités à l'interface métal-oxyde, va conduire à un adoucissement mécanique du substrat favorisant ainsi la relaxation (14).
- Selon les propriétés mécaniques du système, des déformations plastiques ou viscoplastiques du substrat et/ou de l'oxyde peuvent se manifester (15) (16).
- Des phénomènes d'endommagement mécanique : le cloquage et la fissuration, suivis souvent par un écaillage, peuvent être un mode destructeur conduisant à une relaxation des contraintes.

Dans le cas d'alliages modèles tels que les chromino-formeurs, les trois modes de relaxation des contraintes décrits ici sont particulièrement importants, puisque c'est la compétition entre ces trois modes qui va influencer sur le niveau de contrainte de la couche de chromine.

Pour le système acier inoxydable 316L, les phases majoritaires constitutives de la couche d'oxyde sont principalement l'hématite Fe_2O_3 et la chromine Cr_2O_3 (cf. chapitre III). C'est donc dans ces phases que sera mesuré le niveau des contraintes. Le choix des échantillons étudiés se fait de manière à ce que la quantité d'oxyde formée soit suffisante pour que l'intensité diffractée puisse être analysée correctement. La méthode mise en œuvre concerne un pic de Bragg choisi aux « grands » angles pour minimiser l'incertitude sur la déformation associée.

Les contraintes dans l'hématite seront déterminées uniquement par la méthode de diffraction X. En effet, à cause du manque de données sur le coefficient piézo-spectroscopique pour l'hématite, la méthode de spectroscopie Raman ne peut pas être utilisée. Par ailleurs, étant donné que les pics observés par DRX caractérisant la chromine ne sont pas assez intenses pour être exploités proprement afin d'en extraire les contraintes, ces dernières ne seront mesurées que par spectroscopie Raman.

1- Détermination des contraintes résiduelles après retour à température ambiante dans l'oxyde de fer : hématite Fe_2O_3

a- Résultats obtenus par diffraction des rayons X dans l'hématite

Le pic 2θ utilisé correspond à la famille de plans (116) de l'hématite Fe_2O_3 . La position 2θ du pic (116) est déterminée pour 7 angles ψ différents. Pour chaque valeur de ψ , un balayage 2θ entre 53 et 57° est effectué, avec des temps compris entre 10 et 15 secondes par pas selon la température et la durée d'oxydation et des pas angulaires de $0,01^\circ$. La liste des valeurs de ψ est la suivante : $\Psi = -60 ; -40 ; -20 ; 0 ; 10 ; 30 ; 50$.

La position du centre de gravité du pic est déterminée manuellement en fittant les pics par le logiciel Lapspec pour chaque valeur de ψ considérée. La grandeur $Ln(dc) = Ln(\lambda/2 \sin(\theta c))$ est tracée en fonction de $\sin^2\psi$, θc et dc étant respectivement l'angle de Bragg et la distance interréticulaire. En supposant un « fitting » linéaire, le coefficient directeur A des droites tracées est tel que :

$$A = \frac{s_2(hkl)}{2} \sigma \quad \text{Equation IV.1}$$

La constante élastique radiocristallographique (CER) $\frac{s_2(hkl)}{2}$ dépend de la famille de plans considérée, soit (116) dans notre étude (cf. Annexe II pour le détail des calculs et des valeurs). Par exemple, les modèles de Reuss et Voigt permettent d'obtenir cette CER en effectuant une homogénéisation de l'échelle microscopique vers l'échelle macroscopique sous des hypothèses particulières :

- Le modèle de Voigt (17) suppose que la déformation est la même à toutes les échelles,
- Le modèle de Reuss (18) suppose que la contrainte est la même à toutes les échelles.

La moyenne arithmétique des bornes précédentes (approche dite de Neerfeld-Hill) pour la raie (116) de l'hématite permet d'obtenir une estimation rapide et précise des paramètres suivants : $\nu(116) = 0,145$ et $E(116) = 207$ GPa.

La contrainte peut alors être extraite de l'équation IV.1. La figure IV.2 montre quatre droites des $\sin^2\psi$ pour quatre états de contraintes différents.

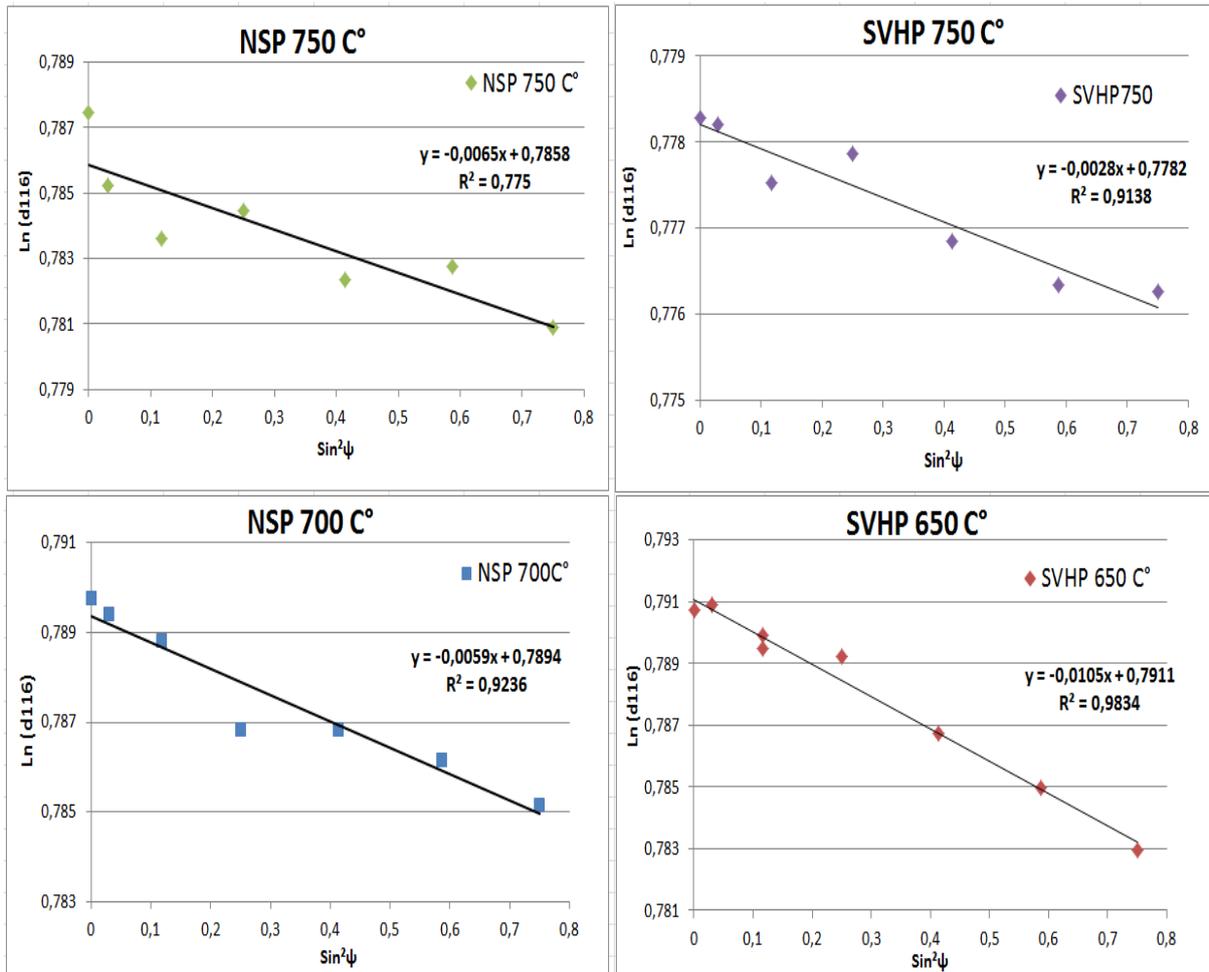


Figure IV.2 Droites des $\sin^2\psi$ obtenues pour l'hématite pour différentes conditions de traitement.

b- Calcul de l'incertitude

Selon cette méthode de mesure, l'origine de l'incertitude associée au calcul de la contrainte est essentiellement liée à l'incertitude sur la pente de la droite des $\sin^2\psi$ et de l'incertitude sur la position 2θ des pics. La différenciation de l'équation des $\sin^2\psi$ permet de réaliser une approche classique du calcul d'incertitude qui se traduit par

$$\text{l'expression suivante : } (\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4}{S_2} \left| \frac{(\text{supcot } \text{an}\theta\Delta\theta)}{(\sin^2\psi)_M - (\sin^2\psi)_m} \right| \text{ avec M et m respectivement}$$

les valeurs maximum et minimum des $\sin^2\psi$.

Les principales sources d'incertitude de la position des pics de diffraction sont :

- Afin de fitter la position du pic, des simulations à l'aide d'une Gaussienne ou d'une Lorentzienne sont réalisées. L'incertitude liée aux simulations est calculée ainsi : $\frac{|(2\theta^G) - (2\theta^L)|}{2}$ avec $2\theta^G$ représentant la valeur obtenue pour une simulation Gaussienne et $2\theta^L$ la valeur obtenue pour une simulation Lorentzienne. Cette erreur est en général autour de $0,008^\circ$.
- La calibration de la machine de diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'une poudre de silicium libre de contrainte. En effet, la position des raies est systématiquement corrigée et l'erreur induite lors de la simulation des positions de cette poudre doit être prise en compte. Elle s'exprime de la même façon que l'incertitude sur la position du pic de l'hématite, elle est évaluée ainsi de la même façon qu'expliqué dans le point précédent.
- L'incertitude due au positionnement de l'échantillon. En effet la position de la surface dans l'axe du goniomètre est assurée à l'aide d'un comparateur gradué au centième de millimètre. Cette incertitude associée au décentrement de l'échantillon est estimée à : $\frac{-180}{\pi} \frac{h \sin 2\theta}{R \sin \Omega}$ avec h un déplacement vertical par rapport au centre de l'échantillon, Ω l'angle d'incidence et R la distance entre l'échantillon et le détecteur. L'ordre de grandeur de cette erreur est de 0.003° .

La somme de ces différentes incertitudes permet de calculer l'incertitude $\Delta\sigma$ associée aux mesures effectuées par diffraction des rayons X. La valeur moyenne de cette incertitude est de $\Delta\sigma = 0.3$ GPa.

c- Niveaux des contraintes résiduelles

Les résultats des contraintes après une durée d'oxydation de 20 heures à des températures entre 650 et 750°C pour les deux conditions, avec et sans traitement SMAT, sont donnés dans le tableau IV.4. Dans tous les cas, les contraintes sont de compression. La valeur absolue minimum obtenue correspond au niveau de contraintes déterminé pour le SVHP oxydé à haute température, et la valeur absolue maximum correspond à une faible température d'oxydation pour le même type de traitement SVHP. Dans le cas des échantillons non traités NSP, les niveaux de contraintes obtenus sont presque similaires pour les 2 températures.

Système 316L/Fe ₂ O ₃	Non SMATé Poli (Gpa)	Smat Very High Poli (Gpa)
650 °C		-1.896 ± 0.22
700 °C	-1.064 ± 0.123	
750 °C	-1.183 ± 0.492	-0.5 ± 0.12

Tableau IV.4 Niveaux de contraintes en GPa dans l'hématite obtenus par diffraction des rayons X avec et sans traitement SMAT.

2- Détermination des contraintes résiduelles dans l'oxyde de chrome : chromine Cr_2O_3

a- Résultats obtenus par spectroscopie Raman dans la chromine

Dans le cas de la spectroscopie Raman, le spectre acquis peut renseigner sur le niveau de contraintes de la zone correspondant à la taille du faisceau laser sur l'échantillon. Les acquisitions suffisent à obtenir des spectres de qualité permettant des simulations Gaussiennes ou Lorentziennes correctes.

Quand la présence des contraintes dans la couche d'oxyde est la seule cause du déplacement des pics Raman, on peut avoir accès à deux types d'informations : la nature des contraintes (compression ou traction selon le sens de déplacement) et la valeur absolue de ces contraintes. Dans le cas de la chromine, la détermination de ce niveau de contraintes est basée sur l'évolution de la position de la raie A1g entre l'état sollicité et l'état libre de contrainte. La position de ce mode A1g libre de contraintes, ainsi que le coefficient piézo-spectroscopique, sont indispensables pour mettre en œuvre cette méthode.

○ Etat de référence libre de contraintes en fonction de la température

Dans la littérature, La définition de la valeur de référence du pic Raman pour la chromine libre de contrainte n'est pas la même pour tous les auteurs. En effet, elle varie entre 551 et 555,4 cm^{-1} (5) (6). Si on considère les travaux de Birnie et Mougin, la comparaison entre ces deux références entraîne une différence de 1,2 GPa, ce qui peut représenter l'ordre de grandeur de certaines valeurs mesurées. Cela nous mène à souligner l'extrême importance de la connaissance précise de cette valeur, car elle peut nettement influencer les résultats obtenus. Néanmoins, on peut constater certaines similitudes dans quelques travaux pour la définition de cette valeur de référence. En effet, Mougin (6) et Kemdehoundja (8) se sont accordés sur une valeur de $551.50 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$. Dans ces deux travaux, la mesure est réalisée sur une écaille détachée d'un substrat chromino-formeur identique au nôtre, ce qui nous mène à supposer qu'il s'agit bien de la même phase de chromine possédant le même état structural. Dans notre cas, on considérera donc cette valeur de $551,55 \text{ cm}^{-1}$ comme valeur de référence du pic Raman de la chromine libre de contraintes.

○ Etalonnage pour la détermination du tenseur piézo-spectroscopique

Afin de trouver une relation entre le niveau de contraintes et le déplacement des pics Raman, une loi d'étalonnage doit être établie. Pour cela, une pression hydrostatique est en général exercée sur la poudre d'oxyde grâce à une enclume de diamant. Durant cette sollicitation, les variations du nombre d'onde $\nu(\text{A1g})$ doivent être suivies afin de tracer $\sigma = f(\Delta\nu)$. Les caractéristiques de ces étalonnages trouvées dans la bibliographie sont synthétisées dans le tableau IV.5.

La calibration réalisée par Birnie (5) sur de la poudre de chromine a conduit à la relation suivante : $\sigma = -0.28 \Delta\nu \pm 0.08$ avec σ en GPa et $\Delta\nu$ en cm^{-1} . Cette relation a été ensuite validée et raffinée par Mougin (6) en explorant une plus large gamme de pression et à partir d'une écaille d'un film de chromine : $\sigma = -0.307 \Delta\nu \pm 0.005$.

Cette expression sera exploitée dans notre cas puisqu'elle semble plus précise dans la mesure où elle a été établie sur une écaille (matériau réel) et vu qu'elle correspond à une gamme plus large de mesures.

Auteurs	Gamme de pression (GPa)	Source de Cr ₂ O ₃	Structure de la chromine
Birnie et al. (5)	0-4	Monocristal Poudre cristalline	Type Corindon
Mougin et al. (6)	0-30	Ecaille développée à 900°C	Type Corindon pour $\sigma < 13$ GPa

Tableau IV.5 Caractéristiques des étalonnages réalisés par Birnie(5) et Mougin(6) .

○ **Détermination de la position des raies Raman**

La détermination de la valeur de la contrainte repose également sur la position du pic Raman. Cette tâche est réalisée par l'intermédiaire du logiciel Lapspec qui permet de simuler la position des bandes Raman. Lorsque la couche de chromine est sous contraintes, les bandes Raman sont décalées par rapport à leurs valeurs de référence. La simulation des pics est réalisée au moyen d'une fonction Lorentzienne ou Gaussienne. Dans l'étude des spectres Raman du système 316L/Cr₂O₃, pour les différentes conditions de traitement, d'autres pics ont parfois été observés aux alentours du pic à 551cm⁻¹ considéré en plus de ceux de la chromine. Ils sont dus à d'autres phases telles que la spinelle mixte (Fe,Cr)_xO_y et ont déjà été mis en évidence dans le chapitre III. Ces pics seront pris en considération pendant la simulation afin d'avoir un fitting correct du spectre Raman et ainsi extraire la position correcte du pic étudié.

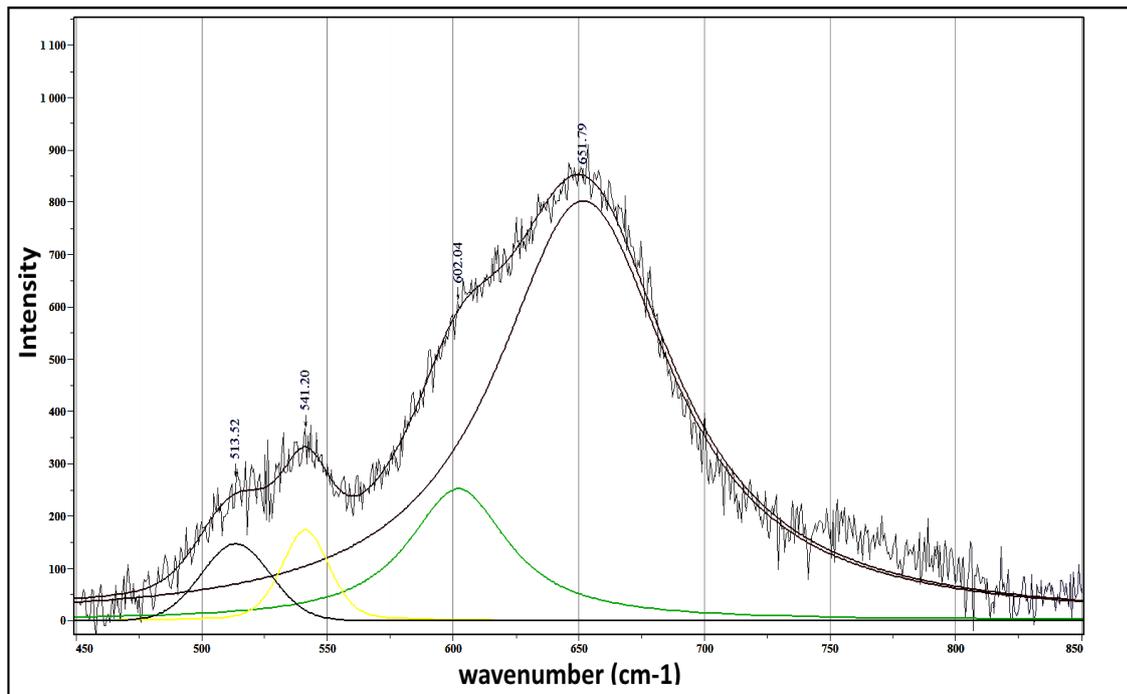


Figure IV.3 Exemple de détermination de la position des raies Raman utilisant Lapspec

b- Calcul de l'incertitude sur les contraintes

L'incertitude sur la valeur des contraintes déterminée par spectroscopie Raman dépend de plusieurs paramètres :

- L'incertitude liée à l'étalonnage du coefficient piézo-spectroscopique. Elle a été estimée à 0,005 GPa/cm⁻¹ par Mougin (6). Cette erreur provoque une incertitude sur la valeur de la contrainte de moins de 20 MPa pour des contraintes de l'ordre de 1 GPa et de 60 MPa pour des contraintes de 3,5 GPa.

- L'incertitude liée aux simulations réalisées lors de la détermination de la position du pic. Les ajustements se font par l'intermédiaire d'une Gaussienne ou d'une Lorentzienne.

L'incertitude liée aux simulations est calculée ainsi : $\frac{|\nu^G - \nu^L|}{2}$ avec ν^G représentant la valeur obtenue pour une simulation Gaussienne et ν^L la valeur obtenue pour une simulation Lorentzienne. L'erreur est estimée à 0,1 cm⁻¹.

- L'incertitude associée à la valeur de la position du pic de référence de l'oxyde libre de contrainte. Cette erreur correspond en fait à nouveau à l'incertitude précédente sur la simulation de la position du pic : 0,1 cm⁻¹.

La somme de ces différentes incertitudes permet d'estimer l'incertitude $\Delta\sigma$ associée aux mesures effectuées par Spectroscopie Raman. On obtient une valeur $\Delta\sigma$ entre ± 120 MPa et 140 MPa en fonction des niveaux de contraintes déterminés.

c- Niveaux des contraintes résiduelles

Les résultats des contraintes après une durée d'oxydation de 20 heures à des températures de 700 et 750°C, pour les trois conditions avec et sans traitement SMAT, sont donnés dans le tableau IV.6 :

Système 316L/Cr ₂ O ₃	Non SMATé Poli	Smat Very High Poli	Smat Very High Non Poli
650 °C			
700 °C	-0.956	-0.83	-2.73
750 °C	-1.817	-1.751	-3.29

Tableau IV.6 Niveaux de contraintes en GPa dans la chromine obtenus par spectroscopie Raman, avec et sans traitement SMAT

Dans tous les cas, les contraintes sont de compression. La valeur absolue minimum obtenue correspond au niveau de contraintes déterminé pour le SVHP oxydé à 700°C et la valeur absolue maximum correspond à SVHNP oxydé à 750°C. Par ailleurs, les échantillons non traités NSP ET SVHP, présentent des niveaux de contraintes presque similaires.

III. Evolution des contraintes de croissance dans la couche d'oxydes par spectroscopie Raman

- Mesures in-situ pendant l'oxydation

Les mesures réalisées in-situ, pour les températures d'oxydation égales à 700°C et 750°C, ont permis de tracer l'évolution des contraintes en fonction du temps. Ces évolutions sont représentées sur les figures IV.4 et IV.5. Sur ces figures ont également été reportées les contraintes résiduelles déterminées après retour à température ambiante (environ deux heures de refroidissement après la dernière mesure à la température d'oxydation).

On peut noter tout d'abord que les contraintes résiduelles sont de compression, quelle que soit la température. Elles augmentent en valeur absolue de 0 MPa jusqu'à environ 2 GPa lors de l'oxydation à 700°C. On observe un comportement identique à 750°C, avec une valeur minimale de contrainte légèrement plus faible qu'à 700°C.

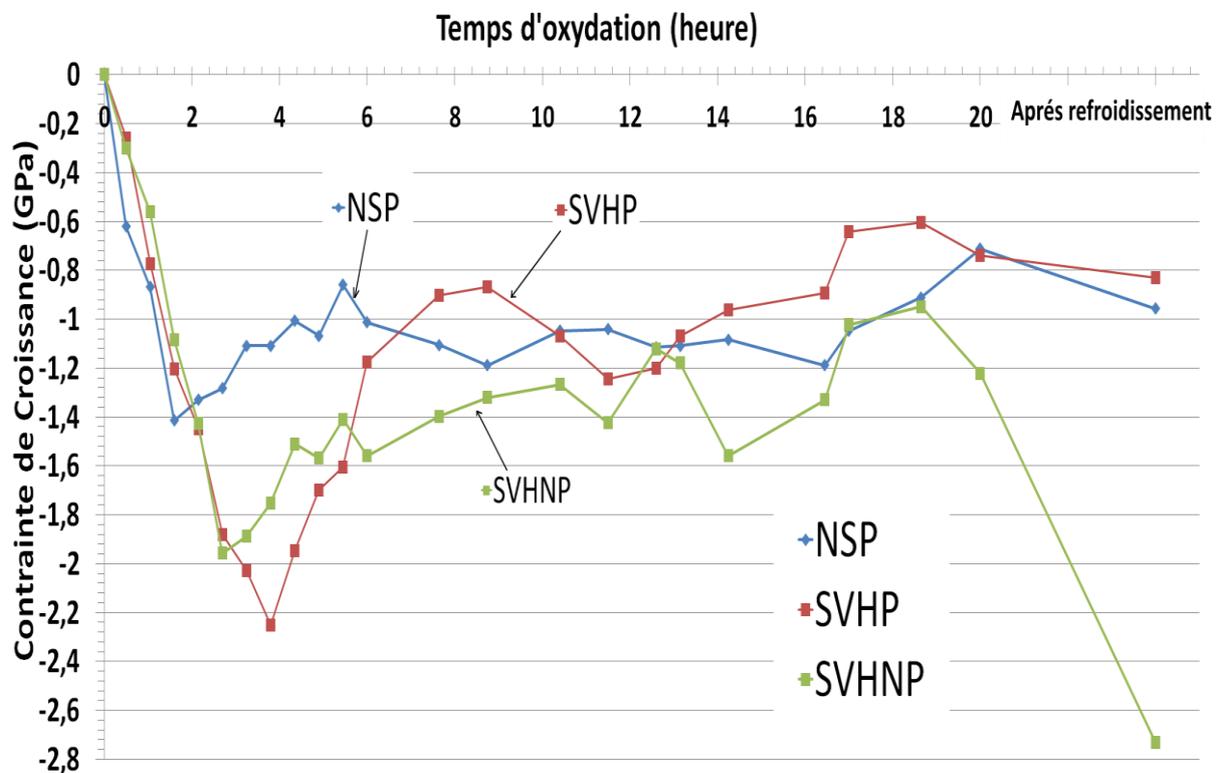


Figure IV.4 Evolution des contraintes à 700°C dans Cr_2O_3 pour les différents traitements

Au début, pour les différents traitements, on constate que le système génère des contraintes de compression qui augmentent au cours de la croissance de la couche d'oxydes. Dans une deuxième étape, la valeur absolue de la contrainte diminue, probablement en raison de phénomènes de relaxation. La forme de ces courbes est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus précédemment lors de l'oxydation isotherme d'autres systèmes métal/oxydes tels que $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}$ (19), ou $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{NiCr}_{30}$ (20). Les deux courbes correspondantes aux échantillons traités ont une allure presque similaire avec des valeurs minimales autour de -2 GPa et un temps de début de

relaxation autour de 4h. Après relaxation (pour des durées longues d'oxydation), la contrainte atteinte dans le film d'oxyde est plus faible pour les échantillons SVHP, ce qui correspond à une amplitude de relaxation plus élevée, contrairement au NSP qui a gardé à peu près le même niveau de contrainte.

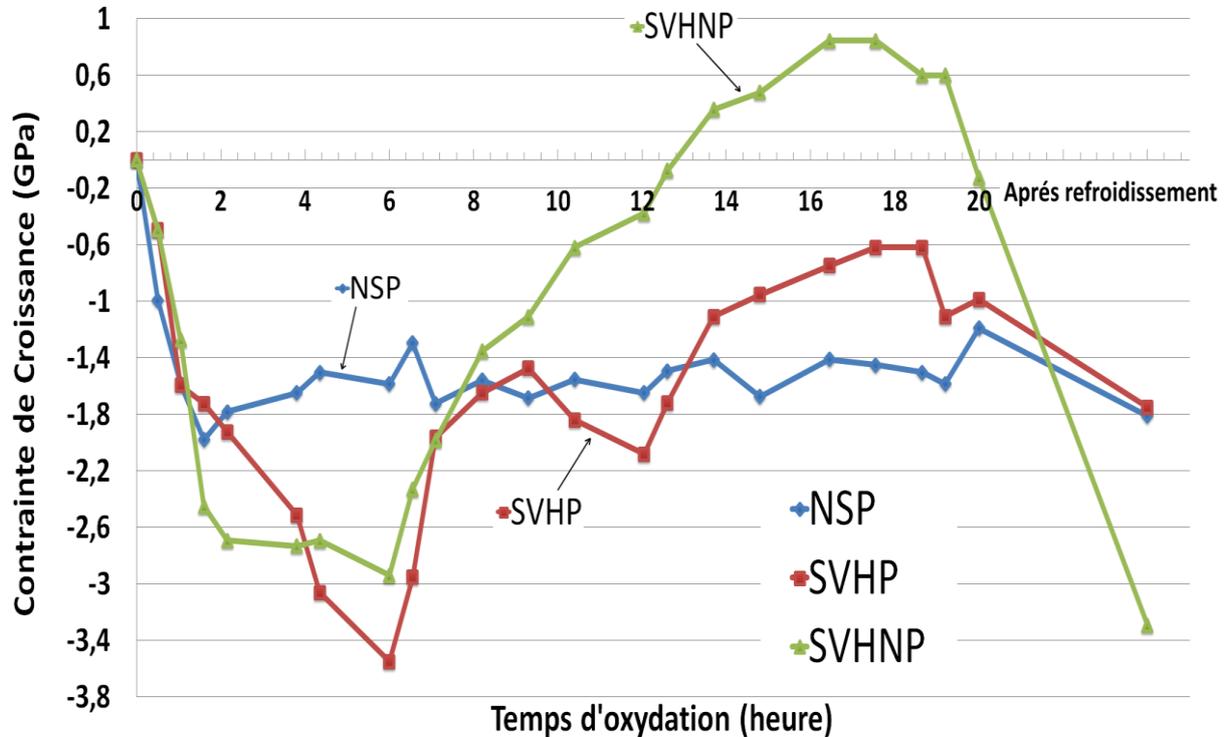


Figure IV.5 Evolution des contraintes à 750°C dans Cr_2O_3 pour les différents traitements

IV. Modélisation de l'évolution des contraintes lors de l'oxydation à hautes températures

Nous avons déterminé expérimentalement, au paragraphe précédent, qu'il se développait dans les couches d'oxydes une contrainte évoluant au cours du temps. La seconde étape a consisté à voir s'il était possible de prévoir ces contraintes par modélisation. Cependant, l'expérience conduit à une grande disparité de cas : présence de différentes couches, cloquage et/ou fissuration de ces couches, cinétiques d'oxydation dépendant du substrat et de la température... Il semble donc nécessaire de distinguer plusieurs cas. Néanmoins, à partir des différents éléments développés au chapitre I et à la fin du chapitre II, il est possible de donner une expression assez générale de la cinétique d'évolution des contraintes de croissance.

1- Modèle d'évolution des contraintes dans les oxydes

a- Hypothèses sur lesquelles est fondé le modèle

Pour élaborer le modèle, les hypothèses de départ sont celles données dans (21) :

- L'état de contrainte est supposé plan au sens large : c'est à dire que l'on se situe dans le cas de couches minces et planes et qu'il n'y a pas de gradient de contrainte normal, d'où $\sigma = \text{constante}$,

- Le cas où une seule couche d'oxyde croît à la surface du substrat est étudié. Dans notre cas d'étude on considérera une couche d'oxyde moyenne en raison de l'existence d'une couche majoritaire et la faible différence de propriété entre les deux couches d'oxyde.
- L'équilibre des forces se traduit par l'équation : $\int \sigma_{met} dz = \int \sigma_{ox} dz$. Les symboles « ox » et « met » désignent respectivement l'oxyde et le métal.
- Le système a un comportement mécanique isotrope.
- Il y a continuité du déplacement à l'interface métal/oxyde.
- Les phénomènes de décohésions mécaniques ne sont pas pris en compte (on considère qu'il n'y a notamment pas d'endommagement) ;
- La cinétique d'oxydation est modélisée par une loi complète (phénoménologique) :

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = K_{mp} t + K_1^2 t^2 \quad \text{Equation IV.2}$$

Avec K_{mp} la constante cinétique parabolique, K_1 la constante cinétique linéaire, ΔM représente la variation de masse, S est la surface oxydée de l'échantillon et t le temps d'oxydation. On obtient alors l'équation suivante en ayant nommé z l'épaisseur de la couche d'oxyde :

$$z = \sqrt{A_p^2 t + C_1 t^2} \quad \text{Equation IV.3}$$

Où

$$A_p^2 = K_{mp} \frac{M_{ox}^2}{\rho_{ox}^2 M(O)^2 a^2} \quad C_1 = K_L^2 \frac{M_{ox}^2}{\rho_{ox}^2 M(O)^2 a^2}$$

- a est le nombre d'atomes d'oxygène dans une molécule d'oxyde, $M(O)$ la masse molaire de l'oxygène, M_{ox} la masse molaire de l'oxyde et ρ_{ox} la masse volumique de cet oxyde.
- L'oxydation est supposée symétrique.

b- Mise en équations du problème

On cherchera en général à exprimer la valeur de la contrainte dans l'oxyde au cours de l'oxydation. L'algorithme de fonctionnement du modèle est alors le suivant :

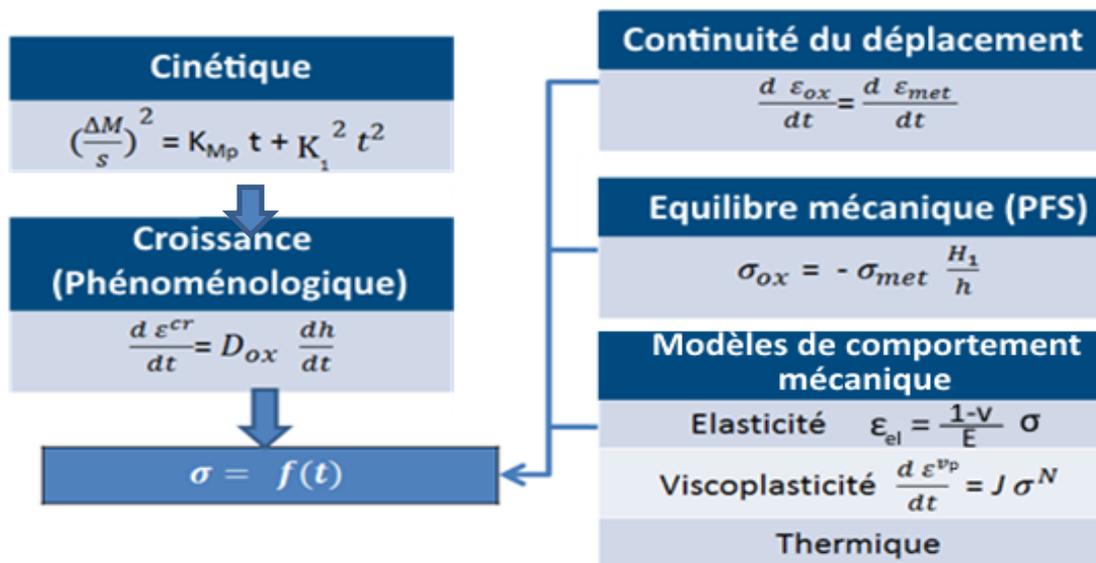


Figure IV.6 Algorithme de fonctionnement du modèle des contraintes développées lors de la croissance dans l'oxyde

Le modèle est basé sur l'équation de continuité du déplacement, ce qui conduit, après calculs, à une égalité sur les taux de déformation $\frac{d\varepsilon_{ox}}{dt} = \frac{d\varepsilon_{met}}{dt}$. Cette équation peut se décomposer dans le cas de la croissance de films d'oxyde comme suit :

$$\left(\frac{d\varepsilon_{el}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{vp}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{cr}}{dt}\right)_{ox} = \left(\frac{d\varepsilon_{el}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{vp}}{dt}\right)_{mét} \quad \text{Equation IV.4}$$

- $\varepsilon_{el} = \frac{1-\nu}{E} \sigma$ est la déformation élastique dans la couche d'oxyde, avec σ la contrainte dans le plan de la couche d'oxyde, E le module d'Young de l'oxyde et ν son coefficient de Poisson.

- ε_{vp} représente la déformation viscoplastique due à une relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde. $\dot{\varepsilon}_{visco} = J\sigma^N$ (loi de Norton) où J est le coefficient de fluage, et N l'exposant de Norton.

- ε_{cr} représente la déformation induite dans l'oxyde par la croissance de la couche d'oxyde.

On aboutit alors au système d'équations :

$$\frac{d\varepsilon_{ox}}{dt} = \frac{d\varepsilon_{met}}{dt} \quad \text{Equation IV.5}$$

Avec

$$\frac{d\varepsilon_{met}}{dt} = \frac{1-\nu_{met}}{E_{met}} \frac{d\sigma_{met}}{dt} + J_{met} \sigma_{met}^{N_{met}} \quad \text{Equation IV.6}$$

$$\frac{d\varepsilon_{ox}}{dt} = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \frac{d\sigma_{ox}}{dt} + J_{ox} \sigma_{ox}^{N_{ox}} + D_{ox} \frac{dh}{dt} \quad \text{Equation IV.7}$$

Le terme $D_{ox} \frac{dh}{dt}$ est un terme introduit par Clarke (22) dans son modèle d'approche microstructurale (cf. chapitre I), où D_{ox} est un paramètre caractérisant la croissance de la couche d'oxyde et s'exprime en m^{-1} . D_{ox} est lié aux caractéristiques microstructurales de l'oxyde (taille de grains, joints de grains par exemple...) et n'est pas un coefficient de diffusion.

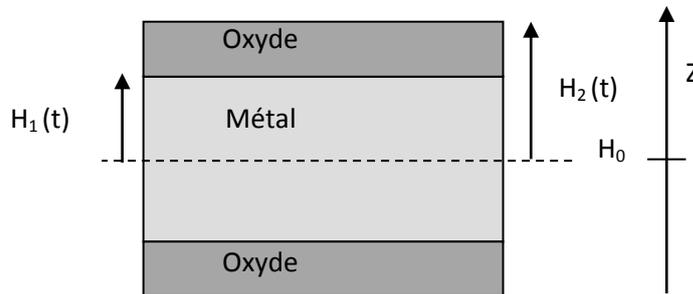


Figure IV.7 Schéma représentatif du système (cas d'une oxydation symétrique)

De par l'équilibre mécanique, on a par ailleurs :

$$\sigma_{ox} = -\sigma_{met} \theta \quad \text{Equation IV.8}$$

$$\text{Avec } \theta = \frac{H_1}{h(t)}$$

En combinant les équations précédentes, on obtient l'équation IV.9 :

$$\frac{d\sigma_{met}}{dt} \left(\frac{1-\nu_{met}}{E_{met}} + \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \theta \right) + \sigma_{met} \left(\frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \frac{d\theta}{dt} \right) + J_{met} \sigma_{met}^{N_{met}} + (-1)^{N_{ox}+1} J_{ox} \sigma_{met}^{N_{ox}} \theta^{N_{ox}} = D_{ox} \frac{dh(t)}{dt}$$

A partir de cette équation et en utilisant l'équation IV.4, on obtient l'équation IV.10 permettant d'exprimer la valeur de la contrainte dans l'oxyde en fonction du temps:

$$\frac{d\sigma_{ox}}{dt} \left(\frac{1-\nu_{met}}{E_{met}} + \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \theta \right) - \frac{1-\nu_{met}}{E_{met}} \frac{d\theta}{dt} \frac{1}{\theta} \sigma_{ox} - J_{met} (-1)^{N_{met}} \theta^{1-N_{met}} \sigma_{ox}^{N_{met}} + J_{ox} \theta \sigma_{ox}^{N_{ox}} = -D_{ox} \frac{dh(t)}{dt} \theta$$

c- Solutions analytiques et asymptotiques

Cette méthode a été mise en place de façon à identifier des valeurs approximatives de D_{ox} , par l'intermédiaire de l'équation obtenue lorsque $t \rightarrow 0$, et J_{ox} par l'intermédiaire de l'équation obtenue lorsque $t \rightarrow \infty$.

Les équations dans cette partie seront résolues en supposant la cinétique parabolique.

$$\text{On pose } y = \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \sigma_{ox}, r_1 = \frac{E_{met}}{1-\nu_{met}} \times \frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}}, r_2 = \frac{J_{met}}{J_{ox}}, \tau_{ox} = \left(\frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \right)^{N_{ox}} \times \frac{1}{J_{ox}}$$

Dans cette partie, l'équation IV.6 devient alors :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\frac{-y^{N_{ox}}}{\tau_{ox}} + \frac{1}{r_1 \theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} y + \frac{J_{met}}{J_{ox} \tau_{ox}} \left(\frac{-y}{\theta} \right)^{N_{met}} \left(\frac{E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \right)^{N_{met}-N_{ox}} - D_{ox} \frac{dh}{dt}}{1 + \frac{1}{r_1 \theta}} \quad \text{Equation IV.11}$$

- Lorsque $t \rightarrow 0, \theta \gg 1, 1 + \frac{1}{r_1 \theta} \approx 1$ et $\frac{1}{r_1 \theta^2} \frac{d\theta}{dt} y \gg \frac{J_{met}}{J_{ox} \tau_{ox}} \left(\frac{-y}{\theta} \right)^{N_{met}} \left(\frac{E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \right)^{N_{met}-N_{ox}}$

$$\text{On obtient donc l'équation : } \frac{dy}{dt} + \frac{1}{2r_1} \frac{Ap}{H_1 \sqrt{t}} y = -D_{ox} \frac{dh(t)}{dt} \quad \text{Equation IV.12}$$

Après résolution de l'équation IV.12 et développement limité au voisinage de 0, on obtient :

$$y \approx -Ap \sqrt{t} \left(D_{ox} + \frac{Z}{r_1 H_1} \right) + Z \quad \text{Equation IV.13}$$

$$\text{Avec } y(t=0) = Z$$

$$\text{L'équation IV.13 permet d'obtenir pour } Z=0 : \sigma_{ox} \approx \frac{-D_{ox} Ap}{1-\nu_{ox}} E_{ox} \sqrt{t} \quad (21) \quad \text{Equation IV.14}$$

- Lorsque $t \rightarrow \infty, \theta \gg 1, 1 + \frac{1}{r_1 \theta} \approx 1, N_{ox} \approx N_{met}, \frac{1}{r_1 \theta^2} \frac{d\theta}{dt} y \ll 1$ et $r_2 \approx 1,$

On obtient donc l'équation : $\frac{dy}{dt} + \frac{y^N}{\tau_{ox}} \approx 0$ **Equation IV.15**

La résolution de cette équation nous donne :

$$y = \left[(1-N) \left(\frac{Z^{1-N}}{1-N} - \frac{t}{\tau_{ox}} \right) \right]^{\frac{1}{1-N}} \text{ avec } y(t=0) = Z$$
 Equation IV.16

D'où on obtient finalement l'équation :

$$\sigma_{ox} = \frac{E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \left[(1-N) \left(\frac{Z^{1-N}}{1-N} - \frac{t}{\tau_{ox}} \right) \right]^{\frac{1}{1-N}}$$
 Equation IV.17

d- Utilisation d'une méthode inverse

Après utilisation de la méthode asymptotique qui permet de leur donner une première valeur approchée, les paramètres J_{met} , J_{ox} et D_{ox} sont extraits plus précisément par « méthode inverse ». Les valeurs obtenues par méthode asymptotique permettent de définir deux intervalles qui seront explorés à l'aide de la « méthode inverse », dans le but d'obtenir des valeurs réalistes pour D_{ox} et J . Cette méthode requiert l'utilisation d'un logiciel de programmation comme Matlab. La méthode utilisée ici est la même que celle décrite dans (22). Cette méthode consiste en l'extraction des paramètres (J , D_{ox}) propres aux systèmes étudiés par comparaison avec un jeu de données expérimentales. En faisant varier J et D_{ox} sur un intervalle autour des valeurs estimées par la méthode asymptotique, la méthode inverse permet de simuler l'évolution des contraintes et la comparer aux données expérimentales. Le couple de valeurs (J , D_{ox}) obtenu est celui qui permet de simuler au mieux la courbe expérimentale $\sigma = f(t)$. En effet, le couple retenu est alors celui qui permet d'obtenir une somme des écarts quadratiques minimale entre courbe simulée et courbe expérimentale. Cet écart est défini par :

$$Inf_k \left(\sum_j \left\{ \sigma_{exp}(t_j) - \sigma_{th}(t_j; (D_{ox}, J_m, J_{ox})_k) \right\}^2 \right)$$
 Equation IV.18

e- Obtention des courbes par simulation numérique

Comme on l'a mentionné dans les paragraphes précédents, le système d'équations décrivant l'évolution de la contrainte dans l'oxyde est compliqué à résoudre analytiquement. Dans des cas simplifiés, on a été en mesure de déterminer des solutions asymptotiques simples. Mais de façon générale, il n'est pas possible de donner une solution analytique explicite au problème sous forme de fonctions mathématiques simples. La seule manière d'aboutir à un résultat général est l'outil numérique. La méthode employée ici pour résoudre les équations différentielles est une méthode par différences finies.

Les équations IV.9 et IV.10 sont discrétisées en utilisant :

$$\sigma(t) \approx \sigma(t - \Delta t) + \frac{d\sigma}{dt} \times \Delta t.$$
 Equation IV.19

Les équations obtenues sont résolues par une méthode de Runge-Kutta d'ordre 3. On utilise pour cela le logiciel Matlab. Les lignes de calculs sont intégrées dans le programme et le résultat du calcul est sauvegardé dans un fichier à chaque pas de temps

jusqu'à ce que le temps total de l'expérience soit atteint. Au cours du temps, le calcul prend en compte l'évolution de l'interface par l'intermédiaire des cinétiques d'oxydation.

2- Confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux

Dans cette partie, le modèle développé précédemment va être confronté à nos résultats expérimentaux. Pour pouvoir mener la modélisation à son terme, on doit disposer d'un certain nombre de paramètres du modèle. Avec les hypothèses précédentes, une série de 10 paramètres matériaux sont a priori inconnus : deux modules d'élasticité (E et ν) à la fois de l'oxyde et du métal, deux paramètres viscoplastiques (J et N) à la fois de l'oxyde et de métal, le paramètre de croissance de l'oxyde D_{ox} , et le coefficient définissant la cinétique de la réaction d'oxydation A_p . Comme on raisonne en isotherme, les coefficients de dilatation thermique n'interviennent pas. Certaines valeurs peuvent être trouvées dans la littérature. Cependant, ces paramètres correspondent généralement à des matériaux massifs, de sorte qu'ils ne sont pas utilisables pour des couches d'oxyde. Par ailleurs, pour les métaux, ils sont parfois difficiles à utiliser car ils dépendent fortement de la température.

a- Identification des paramètres du modèle

Par conséquent, une méthode est proposée pour obtenir certains de ces paramètres. Généralement, les modules d'Young et coefficients de Poisson peuvent être utilisés directement à partir de la littérature avec une bonne confiance, aussi bien pour l'oxyde que pour le métal. Leur variabilité avec la température est soit connue, soit non critique. Le coefficient de la cinétique d'oxydation est déterminé à partir des courbes de gain de masse obtenue par thermogravimétrie (cf. chapitre III) ou peut être directement trouvé dans la littérature. Concernant le métal, les mécanismes de relaxation dominants sont généralement intragranulaires avec un exposant de Norton dans la gamme de 3 à 5 (23), alors que les mécanismes de relaxation dans les oxydes généralement par fluage-diffusion conduisent à un exposant de Norton de 1 (24). Finalement, les paramètres D_{ox} , J_{met} , J_{ox} , restent majoritairement mal connus, voire inconnus. Dans ce travail, on a essayé d'extraire les valeurs de ces paramètres à partir des relations asymptotiques, ainsi qu'en ajustant les courbes simulées aux mesures expérimentales par la méthode inverse. Pour déterminer ces caractéristiques, nous avons opté pour la méthodologie suivante :

Etape 1 : détermination d'une première estimation de D_{ox} par l'analyse asymptotique aux temps d'oxydation courts.

Etape 2 : détermination d'une première estimation des paramètres viscoplastiques par l'analyse asymptotique aux temps d'oxydation longs.

Etape 3 : extraction des coordonnées expérimentales du minimum $(t_{min}, |\sigma_{ox}|_{min})$.

Etape 4 : pour une valeur donnée de N_{ox} et à partir de $|\sigma_{ox}|_{min}$ ou t_{min} , on calcule J_{ox} avec le temps caractéristique τ_{ox} , en utilisant deux méthodes différentes.

Etape 5 : optimisation de l'ensemble des données inconnues pour extraire simultanément tous les trois paramètres.

Il est à noter que le succès des étapes précédentes dépend des courbes expérimentales (forme et nombre de points). Dans la suite, les différentes étapes sont brièvement détaillées.

- Etape1 :

Nous considérons le comportement asymptotique aux temps d'oxydation courts. Comme mentionné précédemment, l'équation IV.14 décrit l'évolution de la contrainte aux temps courts (cf. paragraphe IV.2.c) :

$$\sigma_{ox}(t) \approx -\frac{D_{ox}A_p E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \times \sqrt{t-t_0} \text{ quand } t \rightarrow 0$$

Equation IV.20

$$\Leftrightarrow \sigma_{ox}^2(t) \approx \left(\frac{D_{ox}A_p E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \right)^2 \times t + Cte$$

Si on trace $\sigma_{ox}^2(t) = kt$ pour des temps courts en utilisant les résultats expérimentaux, on peut déterminer le produit $D_{ox} \times A_p$, d'où on extrait D_{ox} si A_p est connu.

- Etape2 :

Les caractéristiques mécaniques aux temps longs peuvent également être obtenues à partir de différentes formes d'analyse. D'une part, si $N_{ox} \neq 1$ et $N_{ox} = N_m$, il a été démontré que l'évolution de la contrainte de l'oxyde en fonction du temps est donnée par la relation suivante (cf. paragraphe IV.2.c) :

$$|\sigma_{ox}|(t) \approx \left(\frac{E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \right) \left[(N_{ox}-1) \frac{t-t_0}{\tau_{ox}} + Cste \right]^{\frac{1}{1-N_{ox}}} \text{ quand } t \rightarrow \infty$$

Equation IV.21

et $\sigma_{ox} = |\sigma_{ox}| \times \text{sign}(\sigma_{ox})$

Où $\tau_{ox} \equiv \left(\frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \right)^{N_{ox}} \times \frac{1}{J_{ox}}$ est un temps caractéristique de la relaxation du système.

D'autre part, si $N_{ox} = N_m = 1$, et $J_{ox} = J_m \equiv J$, il a été également établi que l'évolution de la contrainte dans l'oxyde en fonction du temps est donnée par la relation suivante:

$$\sigma_{ox}(t) \approx Cte' \times \exp\left(\frac{-(t-t_0)}{\tau_{ox}} \right) \text{ quand } t \rightarrow \infty$$

Equation IV.22

Où $\tau_{ox} \equiv \left(\frac{1-\nu_{ox}}{E_{ox}} \right) \times \frac{1}{J}$ est un temps caractéristique de la relaxation du système ; Cte' est une constante d'intégration. Grâce aux formes analytiques ci-dessus, une régression de puissance ou une régression exponentielle peuvent être effectuées pour déterminer une valeur numérique pour J_{ox} en fonction du choix de l'exposant N.

- Etape 3:

Les formes asymptotiques données par les équations IV.20 (temps courts) et IV.22 (temps longs) peuvent également être utilisées d'une manière différente pour extraire les caractéristiques de relaxation à des temps longs (en particulier le paramètre J). Ces formes asymptotiques donnent lieu à deux autres méthodes. En particulier, le minimum ($t_{\min}, |\sigma_{ox}|_{\min}$) de cette courbe peut être extrait expérimentalement.

- Etape 4:

Pour $N_{ox} = N_m = 1$ et $J_{ox} = J_m \equiv J$, nous pouvons utiliser la valeur de contrainte minimale en la remplaçant dans les solutions analytiques. En effet, cette valeur minimale $|\sigma_{ox}|_{\min}$ peut être déterminée de sorte que nous obtenons:

$$|\sigma_{ox}|_{\min} \approx \frac{D_{ox} H_1 E_m}{1 - \nu_m} \left(1 - e^{-\frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \frac{1 - \nu_m A_P}{E_m H_1} \sqrt{\frac{\tau_{ox}}{2}}} \right) \approx C_1 \left(D_{ox} A_P \left(\frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \right)^{\frac{1}{2}} J^{-\frac{1}{2}} \right) \quad \text{Equation IV.23}$$

Pour $N_{ox} = 1$, $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ obtenu en effectuant un développement limité de la fonction exponentielle. Le temps associé t_{\min} , correspondant à ce minimum, peut également être explicité dans ce cas particulier. Il est relié à τ_{ox} et donc J_{ox} par la relation :

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

- Etape 5:

Les différents paramètres connus et inconnus sont résumés dans le tableau IV.6. Les paramètres inconnus sont a priori D_{ox} , J_m et J_{ox} . Pour déterminer ces caractéristiques, nous avons utilisé la méthode inverse en optimisant la fonction qui définit l'écart au carré entre la contrainte expérimentale et la réponse du modèle. Cette méthode consiste en la numérisation des valeurs sur un vecteur de dimension 3 (D_{ox}, J_m, J_{ox}) et de trouver l'ensemble de ces paramètres qui minimise la fonction définie par l'équation IV.18.

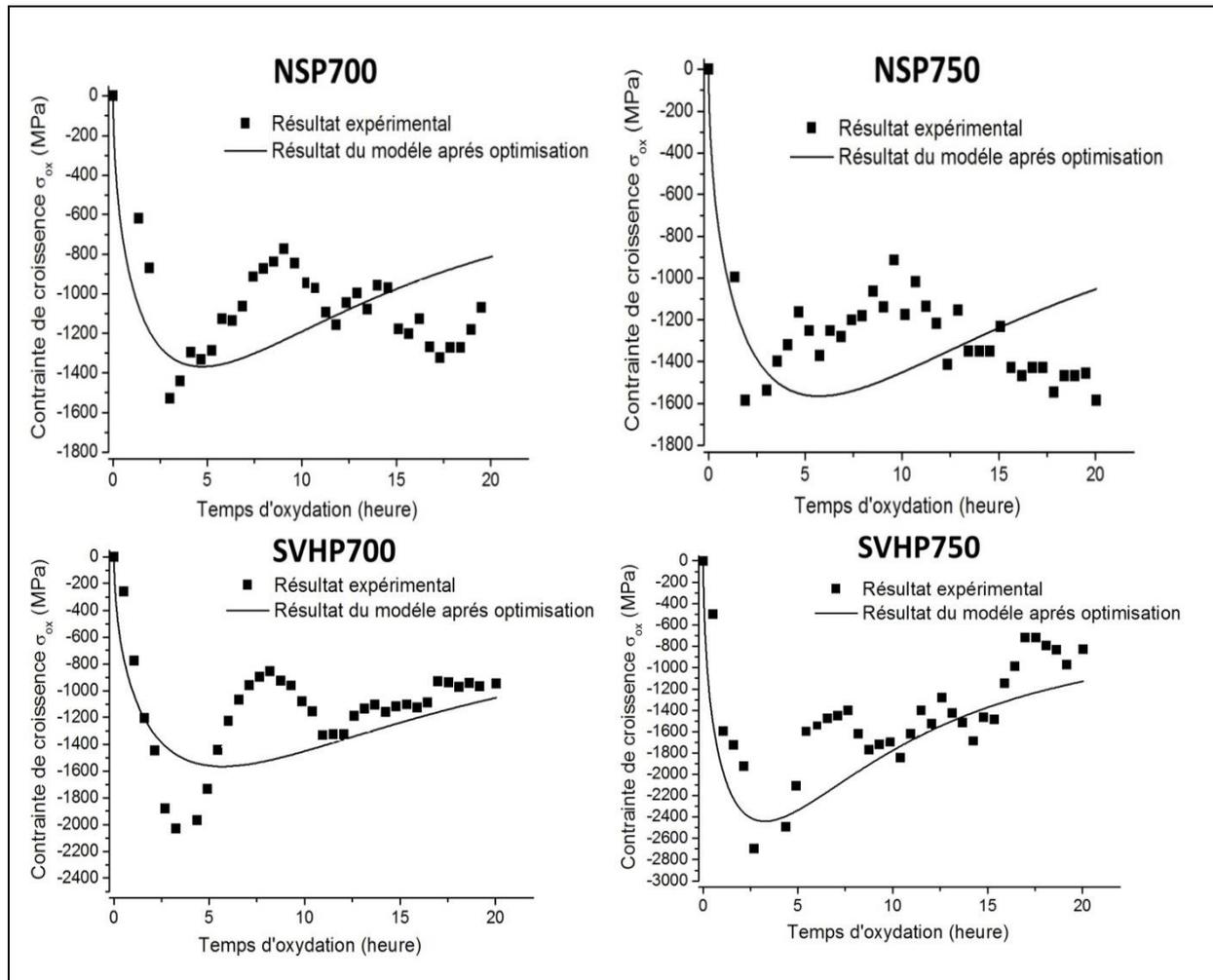
3- Résultats des simulations

Le calcul des équations différentielles régissant l'évolution de la contrainte a été effectué avec un schéma numérique explicite de Runge-Kutta, programmé sur Matlab. Le processus d'optimisation a également été programmé sur Matlab en utilisant la fonction existante "lsqcurvefit". Cette procédure a été appliquée pour les différents échantillons traités et non traités et les résultats sont donnés dans le tableau IV.6. En utilisant les paramètres ci-dessous (tableau IV.6), l'ensemble des courbes peut maintenant être déduit et comparé aux résultats expérimentaux. Ce contrôle permet de vérifier le processus d'optimisation et la qualité de la modélisation numérique. Les résultats sont ainsi présentés sur les Figures IV.8, où les données expérimentales sont comparées aux résultats du modèle après optimisation.

Système	T	A_p	D_{ox}	τ_{ox}	J_{ox}	J_m	N_m
Métal/Oxyde	(°C)	($m \cdot s^{-0.5}$)	(m^{-1})	(s)	($Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)	($Pa^{-N_m} \cdot s^{-1}$)	
NSP/ Cr_2O_3	700	5.902×10^{-9}	8653.3	20582	1.366×10^{-16}	3.25×10^{-13}	3.9
NSP/ Cr_2O_3	750	1.635×10^{-8}	3261.2	21815	1.289×10^{-16}	3.25×10^{-13}	3.9
SVHP/ Cr_2O_3	700	1.765×10^{-8}	2966.6	29211	9.628×10^{-17}	1.22×10^{-09}	3.9
SVHP/ Cr_2O_3	750	3.54×10^{-8}	2125.9	26095	1.078×10^{-16}	5.56×10^{-10}	3.9

Tableau IV.6 Valeurs des paramètres obtenus à l'issue de la méthode asymptotique

Système	T	A_p	D_{ox}	J_{ox}	J_{met}	N_m
Métal/Oxyde	(°C)	($m.s^{-0.5}$)	(m^{-1})	($Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)	($Pa^{-N_m} \cdot s^{-1}$)	
<i>NSP</i> / Cr_2O_3	700	5.902×10^{-9}	8630.5	7.14×10^{-17}	3.25×10^{-13}	3.9
<i>NSP</i> / Cr_2O_3	750	1.635×10^{-8}	3243.8	5.90×10^{-17}	3.25×10^{-13}	3.9
<i>SVHP</i> / Cr_2O_3	700	1.765×10^{-8}	3755.8	9.20×10^{-17}	1.22×10^{-09}	3.9
<i>SVHP</i> / Cr_2O_3	750	3.54×10^{-8}	3089	1.03×10^{-16}	5.56×10^{-10}	3.9

Tableau IV.7 Valeurs des paramètres obtenus à l'issue de la méthode inverse

Figure IV.8 Comparaison entre les contraintes de croissance déterminées expérimentalement et les résultats du modèle après optimisation pour les différents échantillons

On peut noter que les courbes simulées (figures IV.8), obtenues à partir des valeurs de D_{ox} et J extraites par la méthode inverse, sont relativement en bon accord avec les points expérimentaux pour les échantillons non traités et SMATés. On remarque également que pour les échantillons non traités, la différence avec la démarche asymptotique présente un écart relatif important, contrairement aux échantillons SMATés. En effet, ces derniers disposent d'un nombre suffisant de points aux temps courts, et sont aussi bien simulés par la méthode inverse que par la méthode asymptotique (annexe II).

Dans ce cas, aux temps longs, les courbes obtenues par méthode asymptotique présentent généralement le même écart par rapport aux courbes expérimentales que les courbes issues de la méthode inverse. L'origine de cet écart ne provient donc pas d'une

mauvaise identification des paramètres, mais aux hypothèses de modélisation du comportement mécanique pour ces temps longs. D'un autre côté, on observe que l'écart entre les deux méthodes d'identification pour la détermination du paramètre D_{ox} , pour une condition donnée, est moins important que pour le paramètre J . Le coefficient D_{ox} semble donc plus facile à extraire expérimentalement, malgré un nombre faible de points expérimentaux sur certaines de nos courbes. Néanmoins on constate que l'écart est relativement plus important entre les échantillons SMATés et non traité pour la détermination de ce coefficient. D'une façon générale, une incertitude sur le couple (J, D_{ox}) influe notablement sur la possibilité de prédire avec précision le comportement mécanique dans les oxydes de métaux

4- Conclusions

Les caractéristiques mécaniques, associées à la fois aux contraintes de compression générées lors de la croissance de l'oxyde et aux phénomènes de relaxation par fluage qui se produisent dans le système Cr_2O_3 croissant sur l'alliage 316L, ont été déterminées, à la fois sur des échantillons non traités et SMATés. Au début, les résultats expérimentaux mesurés à partir de micro-spectroscopie Raman ont été présentés, y compris l'étalonnage et la dépendance de différents nombres d'onde avec la température. Cela a permis de déduire l'évolution de la contrainte dans les échantillons en fonction du temps d'oxydation.

Ensuite, une brève présentation du modèle de prédiction des contraintes de croissance, et de la démarche d'identification des paramètres du modèle a été réalisée. Tout d'abord, en utilisant les formes asymptotiques valables aux temps courts ou aux temps longs d'oxydation, certains paramètres caractéristiques ont été identifiés. Ensuite, une procédure d'optimisation des données a été effectuée.

V. Références bibliographiques :

1. Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Mater Sci Eng A*. 2004 Jul;375-377:38–45.
2. Guerain M. Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron [Internet]. Université de La Rochelle; 2012 [cited 2015 Dec 2]. Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829836/>
3. Klug HP, Alexander LE. *Diffraction Procedures*. Willey N Y. 1974;
4. Keresztury G. Raman Spectroscopy: Theory. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy* [Internet]. John Wiley & Sons, Ltd; 2006 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0470027320.s0109/abstract>
5. Birnie J, Craggs C, Gardiner DJ, Graves PR. Ex situ and in situ determination of stress distributions in chromium oxide films by Raman microscopy. *Corros Sci*. 1992;33(1):1–12.

6. Mougín J, Le Bihan T, Lucazeau G. High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *J Phys Chem Solids*. 2001;62(3):553–63.
7. Barnard BR, Watkins TR, Liaw PK. An Evaluation of the Use of X-ray Residual Stress Determination as a Means of Characterizing Oxidation Damage of Nickel-Based, Cr₂O₃-Forming Superalloys Subjected to Various Oxidizing Conditions. *Oxid Met*. 2010;74(5-6):305–18.
8. Kemdehoundja M. Analyse par microspectroscopie Raman de l'évolution des contraintes de croissance et résiduelles au cours de la formation de films de chromine sur l'alliage Ni-30Cr.: conséquences sur les mécanismes d'endommagement [Internet]. La Rochelle; 2008 [cited 2016 Jan 13]. Available from: <http://www.theses.fr/2008LAROS251>
9. Calvarin G, Huntz AM, Hugot Le Goff A, Joiret S, Bernard MC. Oxide scale stress determination by Raman spectroscopy application to the NiCr/Cr₂O₃ system and influence of yttrium. *Scr Mater*. 1998;38(11):1649–58.
10. Huntz AM, Piant A, Lebrun JL, Daghigh S. Evidence of stress relaxation in thermally grown oxide layers—experiments and modelling. *Mater Sci Eng A*. 1998;248(1):44–55.
11. Zhu D, Stout JH, Shores DA. Determination of Stress Gradients in a Thermally Grown Oxide Layer Using X-Ray Diffraction. *Mater Sci Forum*. 1997;251-254:333–40.
12. Hou PY, Ager J, Mougín J, Galerie A. Limitations and advantages of Raman spectroscopy for the determination of oxidation stresses. *Oxid Met*. 2011;75(5-6):229–45.
13. Oxydation des matériaux métalliques HUNTZ-AUBRIOT Anne-Marie, PIERAGGI Bernard [Internet]. Librairie Lavoisier. [cited 2015 Dec 2]. Available from: <http://www.lavoisier.fr/livre/materiaux/oxydation-des-materiaux-metalliques/huntz-aubriot/descriptif-9782746206571>
14. Calvarin G, Molins R, Huntz AM. Oxidation Mechanism of Ni—20Cr Foils and Its Relation to the Oxide-Scale Microstructure. *Oxid Met*. 2000;53(1-2):25–48.
15. Schütze M. Protective oxide scales and their breakdown. Wiley; 1997.
16. Huntz AM. Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales. *Mater Sci Eng A*. 1995;201(1):211–28.
17. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik (1910). *Ann Phys U Chem*. 1887;31(474):401.
18. Reuss A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *ZAMM-J Appl Math Mech Für Angew Math Mech*. 1929;9(1):49–58.

19. Panicaud B, Grosseau-Poussard JL, Renault PO, Dinhut JF, Thiaudiere D, Gailhanou M. Study of stress effects in the oxidation of phosphated α -iron: in situ measurement by diffraction of synchrotron radiation. *Appl Surf Sci.* 2003;206(1):149–58.
20. Panicaud B, Grosseau-Poussard J-L, Kemdehoundja M, Dinhut J-F. Mechanical features optimization for α -Cr₂O₃ oxide films growing on alloy NiCr30. *Comput Mater Sci.* 2009;46(1):42–8.
21. Panicaud B. 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 [Internet]. Université de La Rochelle; 2004 [cited 2016 Jan 13]. Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00169180/>
22. Clarke DR. The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide. *Acta Mater.* 2003;51(5):1393–407.
23. Cannon WR, Langdon TG. Creep of ceramics. *J Mater Sci.* 1983 Jan;18(1):1–50.
24. Panicaud B, Retraint D, Grosseau-Poussard J-L, Li L, Guérain M, Goudeau P, et al. Experimental and numerical study of the effects of a nanocrystallisation treatment on high-temperature oxidation of a zirconium alloy. *Corros Sci.* 2012;60:224–30.

**Chapitre V : Éléments de
modélisation de la
nanostructuration d'un acier
316L par le procédé SMAT**

Table des matières

Chapitre V : Éléments de modélisation de la nanostructuration d'un acier 316L par le procédé SMAT

I. Introduction.....	133
II. Objectifs et motivations de cette étude.....	134
III. Démarche globale de modélisation.....	135
IV. Modèle de dynamique des billes.....	136
1. Présentation du modèle et des hypothèses.....	137
2. Effet des paramètres du procédé sur la dynamique des billes	139
3. Conclusions.....	147
V. Approche micromécanique de la nanocristallisation	147
1. Simulation des champs de déplacements locaux dus aux impacts utilisant un calcul par éléments finis	148
2. Approche micromécanique et modèle d'évolution des dislocations.....	149
VI. Conclusions.....	154
VII. Références bibliographiques :	155

Chapitre V : Éléments de modélisation de la nanostructuration d'un acier 316L par le procédé SMAT

I. Introduction

La plupart des défaillances des pièces mécaniques se manifeste initialement au niveau des surfaces, par exemple, lors d'une rupture par fatigue, usure de contact ou corrosion. Ces phénomènes sont très sensibles à la structure et aux propriétés des surfaces des matériaux. Par conséquent, l'optimisation de ces propriétés de surface peut effectivement améliorer le comportement d'un matériau. Dans cet objectif, l'étude des procédés de traitement de surface devient un domaine de recherche important dans l'industrie mécanique.

Au cours des dernières décennies, les techniques de traitements de surface par déformation plastique ont attiré de plus en plus d'intérêt en raison de leurs avantages par rapport à d'autres méthodes, telles que les dépôts chimiques ou l'élaboration des matériaux composites. Divers processus de déformation de surface ont été proposés comme Air BLAST ou le grenailage ultrasonore (ABSP, USSP) (1)(2)(3)(4), Equal Channel Angular Pressing (ECAP) (5), Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) (6)(7)(8)(9)(10), High Pressure Torsion (HPT) (11)(12), Accumulative Roll Bonding (ARB)(13), Surface Nanocrystallization and Hardening (SNH)(14), Particle Impact Processing (PIP) (15) etc. Généralement, les propriétés mécaniques et les performances apportées par ces phénomènes de déformation de surface sont principalement dues à la déformation plastique sans changement notable de la composition chimique.

Beaucoup de travaux de recherches expérimentaux ont été menés pour obtenir des structures nanocristallines par déformation plastique(1)(3)(7). Ainsi, de nombreuses études (7)(16) ont montré que les modes de déformation et les mécanismes de nanocrystallisation de la surface impactée par des billes à haute énergie dépendent principalement de la structure cristalline et de l'énergie de défauts d'empilement des matériaux traités. Cependant, l'explication théorique ou la simulation de la formation des grains à l'échelle nanométrique est toujours ambiguë et de nombreux détails concernant les mécanismes de raffinement restent encore inconnus.

L'objectif de cette partie de thèse est donc de développer un modèle numérique qui permette de simuler le traitement de surface SMAT. La méthode des éléments finis (EF) est souvent la technique la plus utilisée dans la modélisation numérique du comportement des matériaux sous conditions de traitement, fabrication et d'exploitation. Ces modélisations considèrent des tests mécaniques simples (par exemple, la compression, la traction-torsion) sur un point matériel aussi bien que la modélisation du comportement complexe de structures entières (par exemple, voitures, bâtiments...).

II. Objectifs et motivations de cette étude

Durant le traitement SMAT, les billes sont initialement contenues dans une enceinte délimitée par une sonotrode et un carénage. La sonotrode, vibrant à haute fréquence, projette aléatoirement les billes qui viennent impacter la surface de la pièce. Elles provoquent ainsi des déformations plastiques superficielles. Par conséquent, ces impacts répétés entraînent un écrouissage superficiel, l'apparition de contraintes résiduelles de compression sur une couche superficielle et la génération d'une nanostructure sur quelques dizaines de microns(17)(18). A travers ces changements métallurgiques, le traitement permet d'améliorer le comportement mécanique des pièces (comme la tenue en fatigue (19)(20) ou encore la résistance à la corrosion (21)(22)). Néanmoins, les contraintes résiduelles induites et les caractéristiques de la couche nanostructurée sont fortement liées aux paramètres du procédé, comme les vitesses d'impacts des billes, les angles d'impacts ou encore le taux de recouvrement. Ceux-ci dépendent à leur tour des paramètres « machines », tels que l'amplitude de vibration de la sonotrode, le diamètre des billes, la géométrie de l'enceinte, etc. Il faut noter également que la nature du matériau traité influence fortement les résultats du traitement. Cela peut s'expliquer par la dépendance entre les mécanismes de nanostructuration et les propriétés physiques et mécaniques du matériau. Cependant, en raison de la complexité de la dynamique des billes dans l'enceinte et de la lourdeur des expériences à mener pour caractériser le gradient de la microstructure induite, très peu d'informations sont connues sur les mécanismes de raffinement des grains dans n'importe quel matériau suite au traitement SMAT.

En raison des propriétés mécaniques améliorées des matériaux SMATés, et de la complexité du procédé, il est finalement utile d'étudier ce traitement non seulement d'une manière expérimentale, mais aussi à travers des simulations numériques, afin d'obtenir une meilleure compréhension et un meilleur contrôle du résultat espéré. Il serait très intéressant d'établir un modèle numérique du procédé SMAT afin d'examiner l'influence des paramètres des billes et des paramètres « machines » sur le changement structural à l'échelle microscopique et sur la génération des contraintes résiduelles à l'échelle macroscopique.

Durant le SMAT, les indents induits par les impacts de billes peuvent être observés, couvrant ainsi la surface de l'échantillon. Comme il est souvent prévu, un taux de recouvrement de plusieurs centaines de % est essentiel pour obtenir un traitement de bonne qualité(23)(24). Dans le cadre de l'optimisation du procédé, il est indispensable d'atteindre un taux de recouvrement suffisant. Notamment, il est important d'étudier la relation entre les paramètres du procédé et le taux de recouvrement de la pièce traitée. En outre, pour modéliser la microstructure et les changements structuraux induits par le SMAT avec plus de précision, il est nécessaire de connaître le nombre de chocs reçus par l'échantillon ainsi que les vitesses et les angles d'impacts en chaque point de la pièce. Un modèle de dynamique des billes sera donc exploité pour explorer les distributions des vitesses et des angles d'impacts correspondant à chaque paramètre « machine » choisi par l'utilisateur.

Le processus de déformation cyclique conduit, pendant le traitement, à un changement modéré de la température dans la pièce traitée. En effet, dans la simulation

numérique, l'approche thermodynamique permettant de déduire le modèle de comportement mécanique devrait prendre en compte la répartition de l'énergie apportée par les impacts des billes en une énergie dissipée (généralement dissipée sous forme de chaleur) et une énergie stockée par le matériau en raison de l'écroutissage induit, la subdivision des grains et l'introduction de dislocations. Ce transfert d'énergie et l'équilibre au cours du SMAT doivent donc être numériquement étudiés.

De plus, différentes études expérimentales ont montré que les propriétés des matériaux SMATés sont fortement influencées par les paramètres de la microstructure initiale, tels que la taille et l'orientation des grains et la densité des défauts d'empilements. Afin d'utiliser au mieux le SMAT, il est donc indispensable de tenir compte de tous ces facteurs, et de proposer un modèle de comportement multi-échelles qui puisse reproduire la procédure de raffinement des grains à l'échelle microscopique et l'état des contraintes et des déformations à l'échelle macroscopique.

En résumé, les objectifs de l'ensemble de ce chapitre peuvent être définis comme le développement d'un chaînage numérique complet qui prenne en compte les paramètres du procédé et les propriétés thermomécaniques du matériau, afin de prévoir les caractéristiques de la nanostructure générée suite au traitement SMAT.

III. Démarche globale de modélisation

Afin d'étudier la dynamique des billes, des techniques expérimentales sont actuellement utilisées (25)(26). Néanmoins, ces méthodes sont très coûteuses et ne caractérisent pas toujours précisément les trajectoires des billes. Pour cette raison, un modèle de dynamique des billes, basé sur des modèles de gaz granulaires, a été développé par Micoulaut et al. dans le cadre des travaux de recherche conjoints, entre le Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (UPMC) et le Laboratoire de Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée (UTT)(27)(28)(29). Ces travaux ont abouti à un modèle analytique en trois dimensions qui permet de simuler le traitement de grenailage ultrasonore sur des pièces simples. En calculant la trajectoire de chaque bille, il est possible de simuler des milliers d'impacts sur la surface de la pièce et de réaliser des études statistiques sur les vitesses et les angles d'impact, ainsi que sur la fréquence et la distribution de ces impacts. Ces distributions pourront être utilisées comme entrées dans des simulations numériques ultérieures d'impacts de billes. Par ailleurs, une approche micromécanique couplée à un calcul par éléments finis sera tentée pour donner l'évolution de la taille de grains en prenant en compte les dislocations et leurs interactions.

La démarche globale est représentée sur la figure V.1, où un cas d'application avec une enceinte de géométrie cylindrique est détaillé. Suivant cette approche, il est possible d'avoir une idée sur l'évolution de la taille des grains en fonction des paramètres du procédé et des propriétés du matériau de la pièce traitée. Les vitesses et les angles d'impacts obtenus par le modèle de dynamique des billes serviront d'entrées dans la deuxième étape pour simuler, avec un code de calculs par éléments finis, les impacts des billes. Suite à cette simulation, le champ de déplacements résultant est utilisé dans un second calcul par éléments finis, couplé à l'approche micromécanique en tenant compte des différentes densités de dislocations. Le but est finalement de prédire le raffinement des grains.

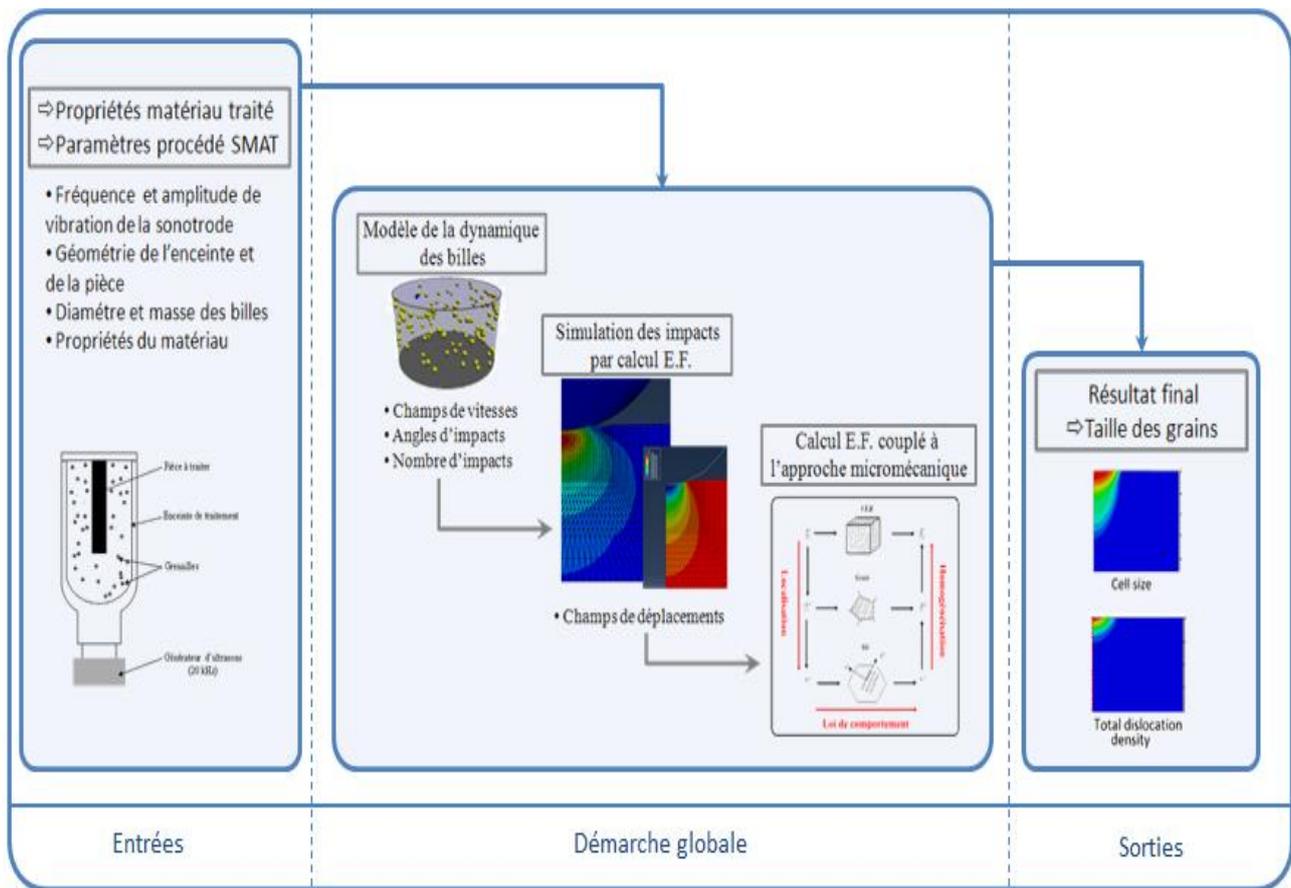


Figure V-1 Démarche globale de la modélisation

IV. Modèle de dynamique des billes

L'objectif de la première étape de cette démarche consiste donc à extraire, à partir du modèle de dynamique des billes, les distributions des vitesses et des angles d'impacts correspondant aux paramètres « machines » choisis par l'utilisateur. Le modèle de dynamique des billes est basé sur un modèle qui a été créé à l'origine pour les gaz granulaires(27)(30). Les entrées du modèle correspondent aux paramètres « machines » suivants :

- La fréquence et l'amplitude de vibration de la sonotrode ; le profil d'excitation étant triangulaire,
- Les propriétés mécaniques du matériau des billes, de la sonotrode, de la pièce et de l'enceinte,
- La quantité et le diamètre des billes,
- La géométrie de la pièce et de l'enceinte.

Le modèle utilisé dans cette étape simule la dynamique de sphères rigides placées dans une enceinte cylindrique et propulsées vers une surface plane par une membrane vibrante, comme le montre la figure V.2-a (ou dans une enceinte prismatique comme le montre la figure -b). Sur cette figure, les sphères de couleur jaune représentent les billes.

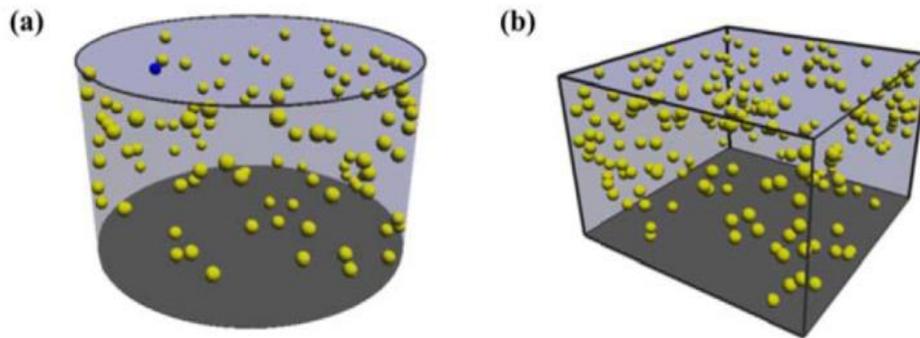


Figure V-2 Exemples de géométries d'enceinte prises en charge par le modèle: a) Cylindrique b) Prismatique (31)

1. Présentation du modèle et des hypothèses

Pendant une opération de grenailage ultrasonore, la dynamique des billes exhibe un comportement similaire à celui d'un gaz granulaires mis en vibration (32)(33). Le modèle de grenailage ultrasonore (Figure V.2) s'inspire donc d'un de ces modèles. Les principales hypothèses du modèle sont présentées ci-dessous :

- Les billes sont rigides,
- Les collisions sont binaires et inélastiques pour l'ensemble des chocs possibles : pas d'impacts simultanés entre 3 billes ou plus,
- Les dissipations, dues aux frottements pendant les chocs, sont prises en compte à l'aide de coefficients de restitution tangentiels constants appliqués à la composante tangentielle de la vitesse de rebond d'une bille,
- Les dissipations énergétiques, dues aux déformations plastiques, échauffements au lieu de contact et vibrations, sont pris en compte à l'aide de coefficients de restitution normaux appliqués à la composante normale de la vitesse de rebond d'une bille. Sa valeur suit une loi puissance qui dépend de la vitesse normale d'impacts :

$$C(V_n) = \begin{cases} C_0 & \text{si } V_n < V_0 \text{ (élastique)} \\ C_0 \left(\frac{V_n}{V_0}\right)^{-0,25} & \text{si } V_n \geq V_0 \text{ (plastique)} \end{cases} \quad \text{Equation V. 1}$$

- L'oscillation de la sonotrode correspond à un signal triangulaire.

Dans ce modèle, les billes sont représentées par des sphères. La dynamique moléculaire utilisant un algorithme par événements (34)(35) permet de suivre la trajectoire des sphères. Pour chaque impact, le modèle enregistre le type, l'instant et les coordonnées 3D, ainsi que la vitesse avant et après impact. En simulant des milliers d'impacts sur la surface à traiter, il est possible de réaliser des études statistiques sur les vitesses et les angles d'impact, ainsi que sur la fréquence et la distribution de ces impacts.

La surface de la pièce traitée est divisée en petits éléments par l'intermédiaire d'une grille de base (1 mm x 1 mm). Pour chaque élément de la grille, on peut calculer la vitesse moyenne de tous les impacts, ainsi que le nombre d'impacts et leur vitesse

maximale. La vitesse d'impacts correspond à la norme du vecteur vitesse.

La figure V.3 présente un ensemble de distribution spatiale pour un jeu de paramètres « machines ». Les paramètres constants de l'exemple sont listés dans le tableau V.1. L'ensemble des analyses est réalisé sur des données qui correspondent à 30 secondes de traitement.

Diamètre de l'enceinte	Hauteur de l'enceinte	Diamètre des billes	Masse des billes	Fréquence de vibration
D = 70 mm	H = 45 mm	Ø = 3 mm	Q = 20 g	Fr = 20 kHz

Tableau V.1 Conditions du traitement utilisé dans le modèle de dynamique des billes

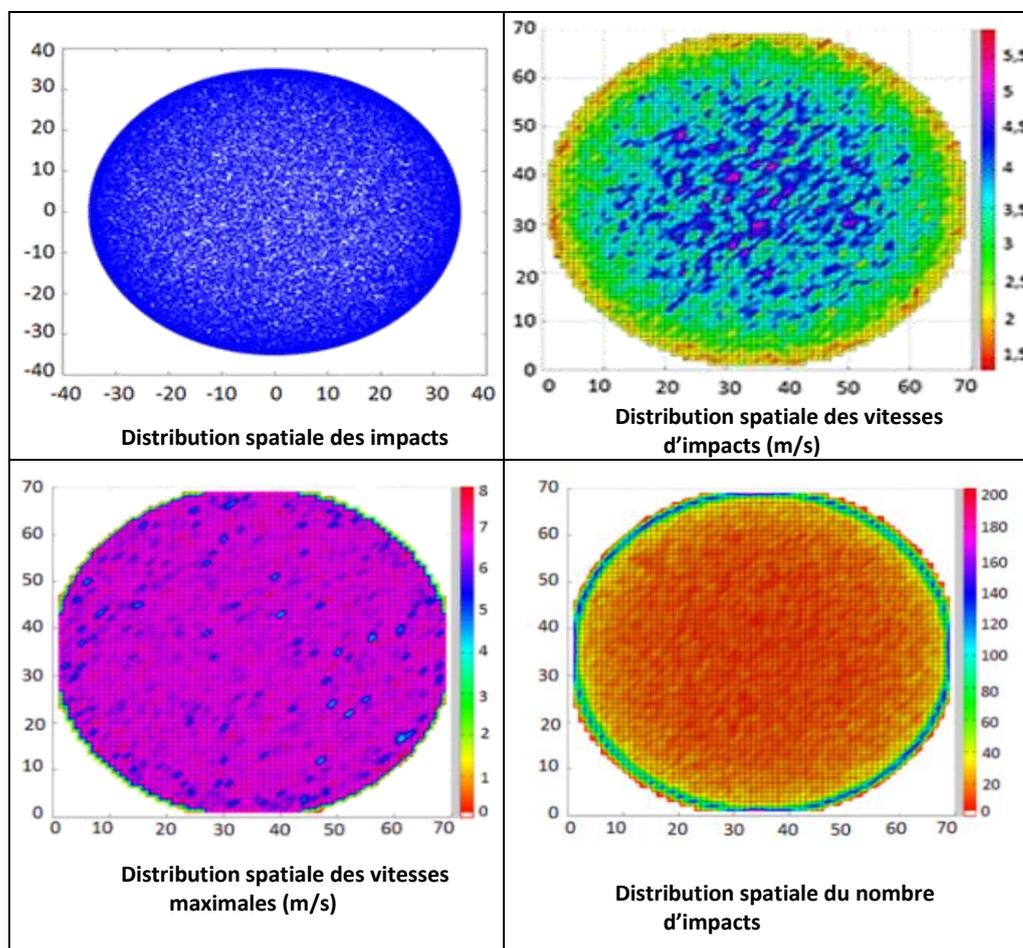


Figure V.3 Résultats du traitement utilisé dans le modèle de dynamique des billes

On constate que la distribution de la vitesse moyenne est hétérogène comme le montre la figure V.3, contrairement à la vitesse maximale qui semble être beaucoup plus homogène. Quant à la distribution des impacts, on remarque que plus on s'approche du bord de la pièce, plus le nombre d'impacts est important. Cela peut être expliqué par l'observation faite à côté des parois de l'enceinte ; il y a moins de collisions entre billes et de ce fait celles-ci gardent des trajectoires hélicoïdales dirigées vers le bas. Ce résultat

est corroboré par des travaux antérieurs (36)(37)(38).

2. Effet des paramètres du procédé sur la dynamique des billes

Nous nous intéressons à présent à l'influence des paramètres du procédé et de la géométrie de l'enceinte sur la dynamique des billes. Une enceinte cylindrique est utilisée dans cette étude. La sonotrode est positionnée à la base de l'enceinte. La pièce à traiter est plane et est positionnée au-dessus de l'enceinte. Ceci donne la possibilité d'étudier l'influence de la position de la pièce, par rapport à la sonotrode.

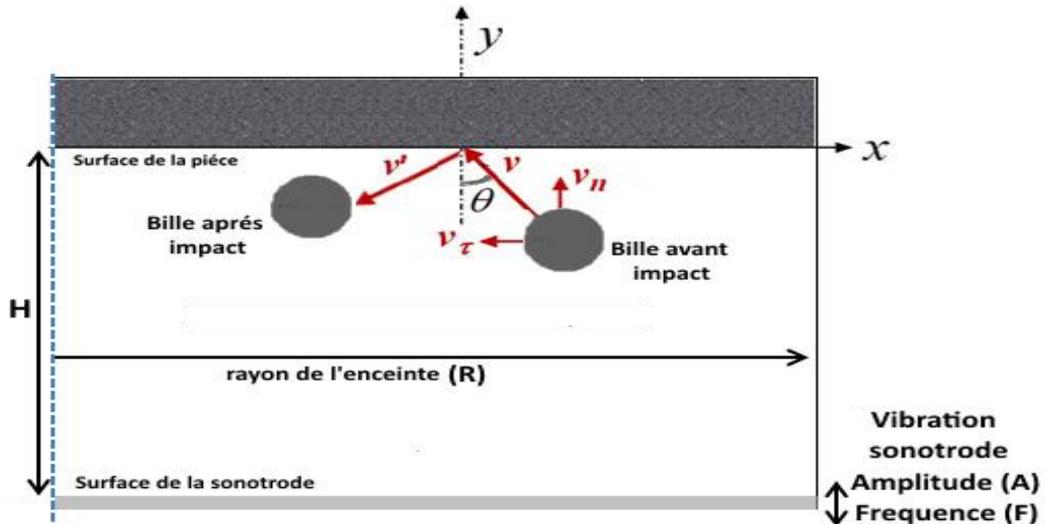


Figure V.4 Schéma illustrant un impact avec un angle θ

Paramètres	Valeurs
Enceinte cylindrique	
Rayon de l'enceinte (R)	(Variable)
Distance entre la sonotrode et la pièce (H)	(Variable)
Procédé	
Fréquence de vibration de la sonotrode (F)	20 kHz
Amplitude de vibration de la sonotrode (A)	(Variable)
Temps de grenailage simulé	30 secondes
Diamètre de billes (\emptyset)	(Variable)
Masse totale de billes (M)	(Variable)
Coefficients de restitution	
Collisions sphère – sphère et sonotrode – sphère	$C_0 = 0.9$ $V_0 = 1.2$ m/s
Collisions pièce – sphère et enceinte – sphère	$C_0 = 0.6$ $V_0 = 1.2$ m/s

Tableau V.3 Paramètres utilisés dans les simulations.

Les paramètres constants de l'étude sont listés dans le tableau V.3. Le choix des coefficients de restitution est basé sur les travaux de Micoulaut et al. (39)(38). Les paramètres « procédés » étudiés sont l'amplitude de vibration de la sonotrode A, le diamètre des billes \emptyset , la masse totale de billes M placée dans l'enceinte (correspondant à un nombre N de billes) et la distance de la pièce par rapport à la sonotrode. Le tableau V.3 présente les valeurs et les symboles attribués à chacun de ces paramètres.

Quant à l'analyse des résultats, elle sera focalisée sur la distribution des impacts, celle des vitesses et des angles d'impacts, ainsi que sur la distribution spatiale et le nombre d'impacts. L'intérêt porté à l'égard de ces grandeurs provient de leur effet sur la génération des contraintes résiduelles et la modification de la microstructure du matériau grenailé.

a. Distributions d'impacts

Le modèle donne accès aux coordonnées de chaque impact, ce qui permet d'en déduire des distributions spatiales et statistiques. Trois tailles différentes de billes sont testées pour une même masse de 20g : $\varnothing = 5$ mm (39 billes), $\varnothing = 3$ mm (181 billes) et $\varnothing = 1,5$ mm (1451 billes). Une enceinte à base cylindrique ($R = 35$ mm, $H = 45$ mm) est donc utilisée dans les calculs. La sonotrode quant à elle vibre avec une amplitude de 50 μ m crête-à-crête.

Quant aux paramètres du procédé, leur influence sur la densité d'impacts est étudiée en changeant chaque paramètre séparément, tout en gardant les autres fixes. Les densités sont évaluées sur toute la pièce traitée. La zone traitée est subdivisée à l'aide d'une grille d'éléments de 1 mm². Dans chaque élément, le nombre d'impacts cumulés est calculé. Les résultats obtenus sont ensuite affichés sur la surface de la pièce.

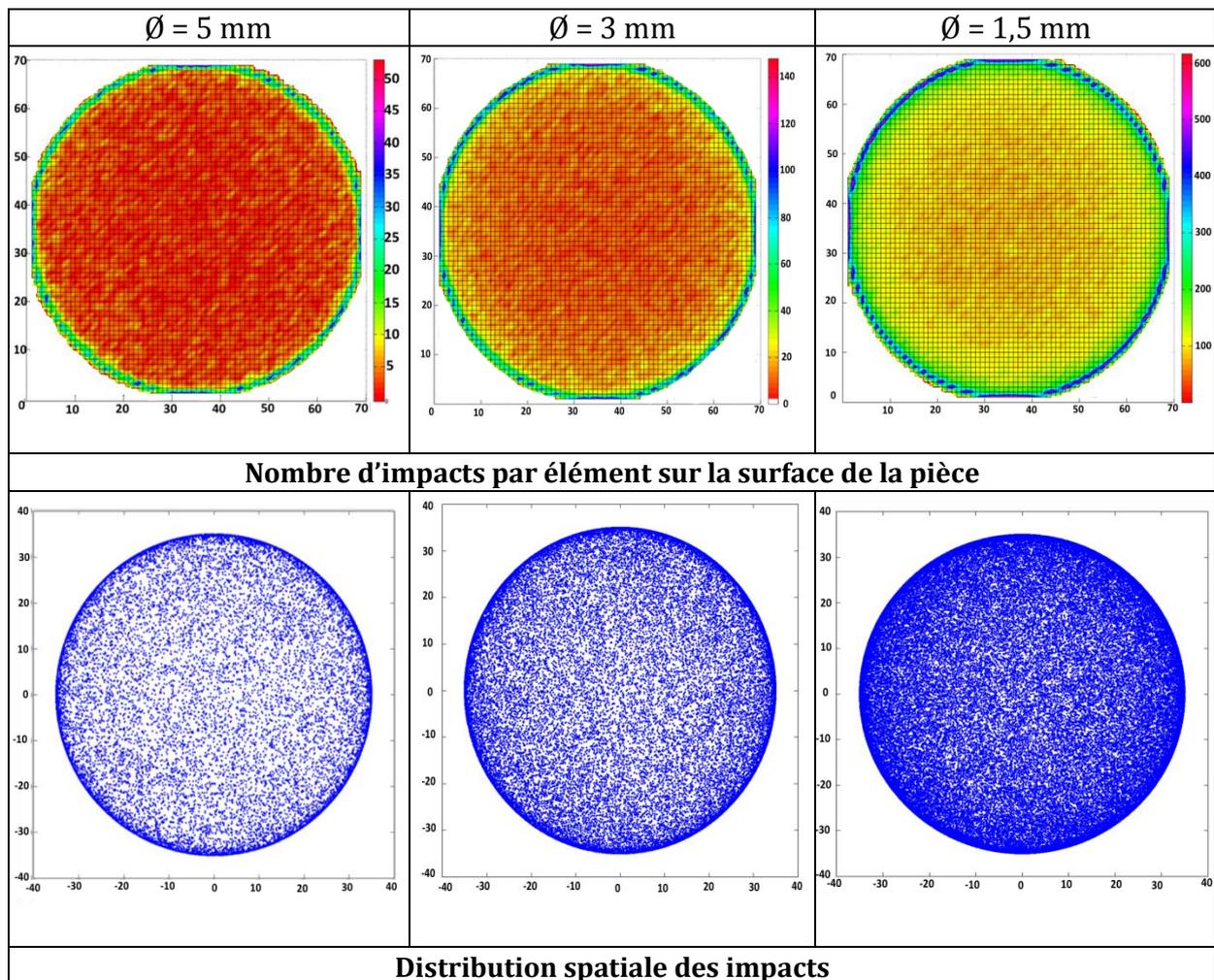


Figure V.5 Résultats des distributions et nombre d'impacts calculés par le modèle de dynamique des billes

Les illustrations, localisées sur les figures V.5, présentent la distribution spatiale des impacts des billes sur la pièce pour chacun des trois cas considérés. Ces figures permettent notamment de quantifier plus finement les différences de densité entre le centre et les bords de la pièce. Loin des parois de l'enceinte, la densité d'impacts est relativement constante, malgré une légère diminution en se rapprochant du centre de la pièce. Après analyse, il apparaît que le diamètre des billes est le plus influent, suivi de la masse totale de billes. On voit ainsi, en changeant le diamètre des billes, que le taux de recouvrement est d'autant plus important que la taille des billes est petite. Quant à l'amplitude de la sonotrode, ses effets ne sont pas négligeables, même si c'est le moins influent des paramètres. Les figures correspondantes à l'analyse de ces autres paramètres sont présentées en annexe III.

b. Vitesses d'impacts

Le modèle donne également accès aux vitesses d'impacts des billes sur la pièce traitée. Cette grandeur est généralement considérée comme le paramètre corrélé aux contraintes résiduelles induites, tel que cela a été démontré par Zarka et al. (40). De plus, la vitesse des billes joue un rôle important dans les éventuelles évolutions de la microstructure engendrée par le grenailage ultrasonore. Il est donc important d'étudier l'influence des paramètres « procédés » sur cette grandeur.

i. Distributions statistiques

Le tableau V.4 présente les valeurs moyennes et maximales de la norme de la vitesse d'impacts et de sa composante normale. Tout d'abord, il est possible d'observer que les moyennes de la vitesse d'impacts et sa composante normale ont des valeurs proches. Il en est de même pour les valeurs maximales atteintes. Ceci indique que les impacts sur la pièce sont principalement normaux. Il est également important de souligner que les valeurs maximales dépendent uniquement de l'amplitude de vibration de la sonotrode.

Cas N°	H (mm)	A (μm)	M (g)	N	\emptyset (mm)	V_{moy} m/s	V_{max} m/s	Vn_{moy} m/s	Vn_{max} m/s
1	45	25	20	181	3	2,24	5,88	2,11	5,54
2	45	12	20	181	3	1,51	3,14	1,39	3,11
3	45	50	20	181	3	3,37	10,78	3,2	10,69
4	45	25	10	91	3	2,99	6,17	2,79	6,12
5	45	25	5	45	3	3,54	6,26	3,44	6,21
6	45	25	20	77	4	2,67	5,95	2,55	5,86
7	45	25	20	39	5	3,08	6,22	2,99	6,19
8	60	25	20	181	3	2,32	5,91	2,06	5,84
9	30	25	20	181	3	2,14	5,83	1,86	5,74

Tableau V.4 Liste des valeurs moyennes de la vitesse d'impacts V, de sa composante normale Vn et de leurs valeurs maximales respectives V max et Vnmax

Les figures V.6 et V.7 présentent le pourcentage d'impacts en fonction de la vitesse d'impact, pour différentes valeurs d'amplitude de vibration et de masse des billes, en utilisant les paramètres du cas n°1. Par exemple, la figure V.6 indique que dans le cas d'une amplitude de 25 μm , 8% de tous les impacts ont une vitesse de 2,1 m/s (courbe

violette (×)). Dans l'ensemble, les distributions obtenues couvrent une large gamme de vitesses, qui ne peut pas être décrite uniquement à l'aide de valeurs moyennes et maximales.

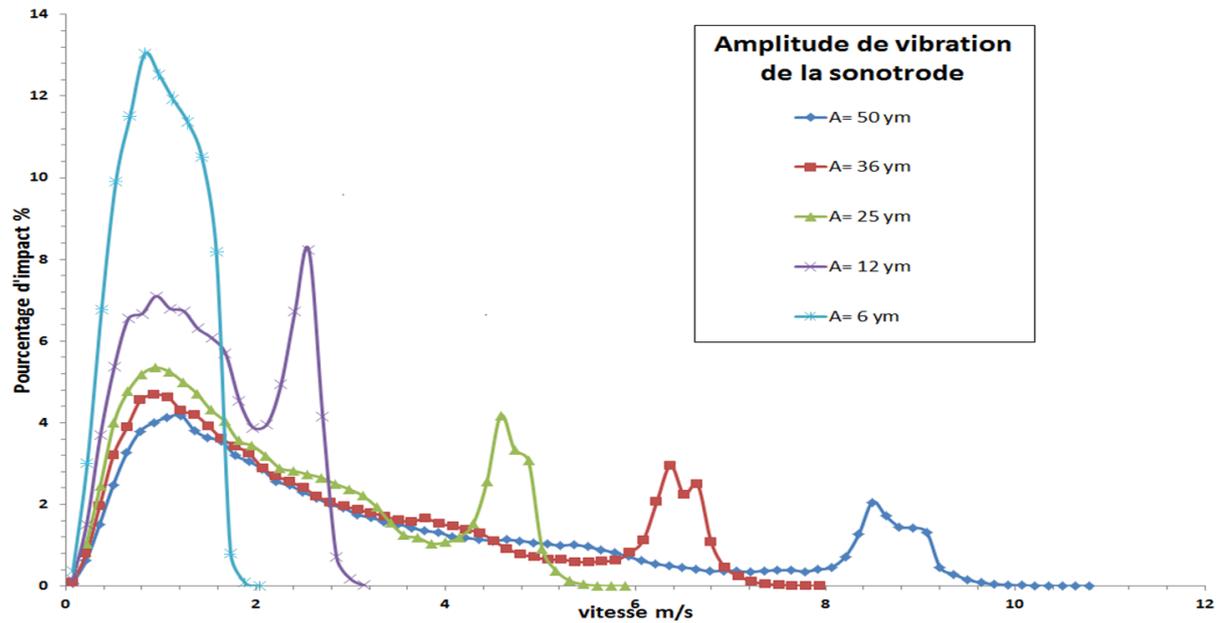


Figure V.6 Distribution statistique des vitesses d'impacts sur la pièce grenillée, pour différentes valeurs d'amplitude de vibration A.

Par ailleurs, toutes les distributions présentent un large pic aux faibles vitesses. Un second pic, plus prononcé, apparaît aux grandes vitesses d'impact. Ceci montre qu'une vitesse spécifique est « sélectionnée » par le système, pour un jeu de paramètres donné, ressemblant fortement à un effet de résonance observé expérimentalement par Leconte et al.(41). Quant à la position du second pic, elle est clairement corrélée à l'amplitude de vibration de la sonotrode. En effet, une augmentation de l'amplitude déplace le pic vers des vitesses plus élevées.

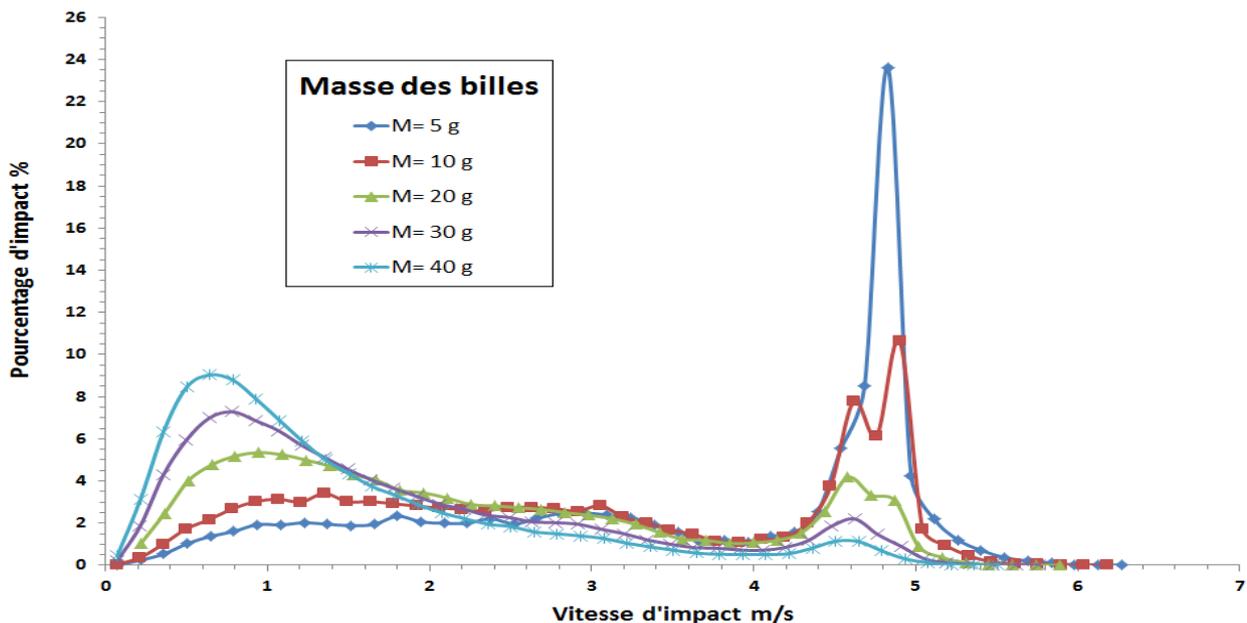


Figure V.7 Distribution statistique des vitesses d'impacts sur la pièce grenillée, pour différentes masses de billes M.

Sur la figure V.7, l'effet de la masse des billes sur la distribution des vitesses d'impacts est étudié. Une augmentation de la quantité des billes provoque une augmentation du pourcentage d'impacts à faibles vitesses, réduisant ainsi le pourcentage atteint par le second pic (aux grandes vitesses). Il apparaît également, pour $M = 5$ g, que le second pic atteint les plus hauts niveaux par rapport aux autres distributions. De plus, les distributions obtenues pour $M= 40$ g, 30 g et 20 g semblent relativement proches, comparées à celles obtenues pour $M = 10$ et 5 g. Or, une telle différence n'est pas distinguable à partir des seules valeurs moyennes et maximales atteintes par les vitesses d'impacts, calculées précédemment.

ii. Distributions spatiales

L'intérêt est ensuite porté aux distributions spatiales des vitesses d'impacts et à leurs valeurs moyennes et maximales. Ces distributions sont obtenues en divisant la surface de la pièce en cellules de $1 \times 1 \text{mm}^2$. Il devient ainsi possible de calculer, dans chaque cellule, les valeurs moyennes et maximales des vitesses d'impacts. Trois autres tailles de billes pour une même masse de 20g sont également testées : $\varnothing = 2$ mm (612 billes), $\varnothing = 3$ mm (181 billes) et $\varnothing = 5$ mm (77 billes). Les autres paramètres sont identiques à ceux du cas N°1.

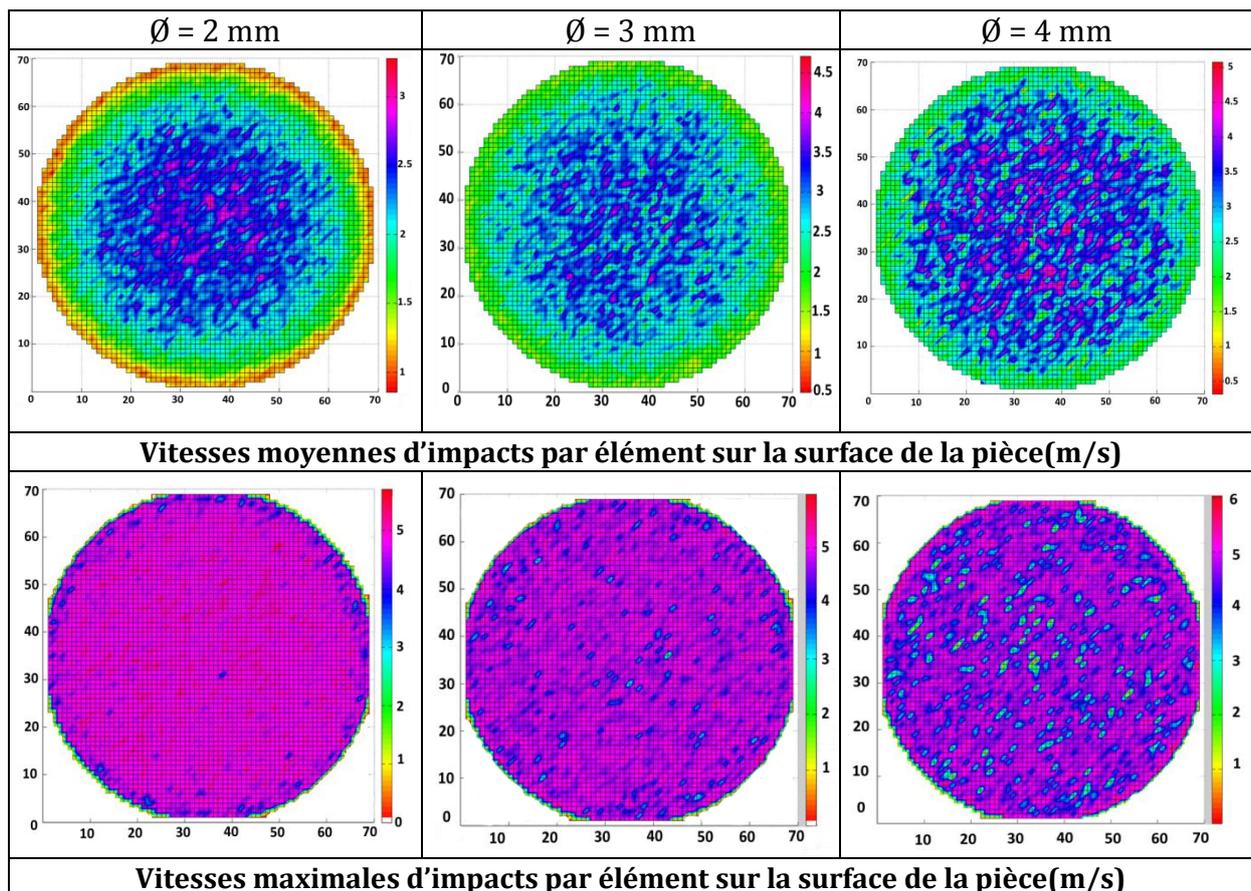


Figure V.8 Distributions spatiales des vitesses moyennes et maximales d'impacts

La figure V.8 présente la distribution spatiale des valeurs moyennes atteintes par les vitesses d'impacts, ainsi que les vitesses maximales, pour différents diamètres de bille.

Concernant les vitesses moyennes, leur distribution n'est pas homogène et les valeurs atteintes diminuent en se rapprochant des parois de l'enceinte. Les valeurs atteintes sont supérieures à la vitesse seuil de plasticité (cf. tableau V.3) , sur l'ensemble de la surface traitée. Les impacts les plus intenses se situent dans la zone centrale de la pièce, loin des parois de l'enceinte. Ceci s'explique par le fait que les billes sont piégées au voisinage des parois. Cela provoque une forte augmentation des collisions bille-enceinte et bille-bille diminuant ainsi le nombre de billes atteignant la pièce avec de grandes vitesses au bord. Les distributions des vitesses moyennes d'impacts et les niveaux atteints sont très proches de ceux des composantes normales. La contribution des vitesses tangentielles est donc négligeable.

Concernant les distributions spatiales des valeurs maximales atteintes par les vitesses d'impacts, le résultat des simulations pour les différentes configurations présente des distributions spatiales homogènes et des vitesses qui atteignent des valeurs comprises entre 5 et 6 m/s. L'intérêt porté aux valeurs maximales réside dans la dépendance des contraintes résiduelles avec les impacts les plus énergétiques (42). De telles distributions devraient produire des distributions homogènes de contraintes résiduelles de compression.

Sur la figure V. 9, les distributions spatiales des impacts ont été séparés en trois groupes. Le premier groupe correspond aux impacts avec une vitesse normale inférieure à 2 m.s⁻¹. Le second groupe correspond aux impacts avec une vitesse normale allant de 2 à 4 m.s⁻¹. Le dernier groupe correspond aux impacts avec une vitesse normale supérieure à 4 m.s⁻¹. Les paramètres utilisés pour cette simulation sont toujours identiques à ceux du cas N°1 (cf. tableau V.1). Ces résultats confirment bien que la plupart des impacts à faibles vitesses ($v < 2 \text{ ms}^{-1}$) sont très concentrés près des bords de l'enceinte, tandis que le reste des autres impacts sont dispersés dans la zone centrale de l'échantillon. De plus, les impacts avec une vitesse normale supérieure ($V > 4 \text{ ms}^{-1}$) sont davantage réunis dans la zone médiane de l'échantillon et une minorité d'entre eux sont situés au niveau des bords. Par ailleurs, les impacts avec des vitesses comprises entre 2 et 4 ms⁻¹ semblent être répartis de manière plus homogène sur toute la surface de l'échantillon, par rapport aux autres groupes d'impacts. Ces distributions sont principalement affectées par les collisions inélastiques avec les parois de l'enceinte, comme mentionné précédemment.

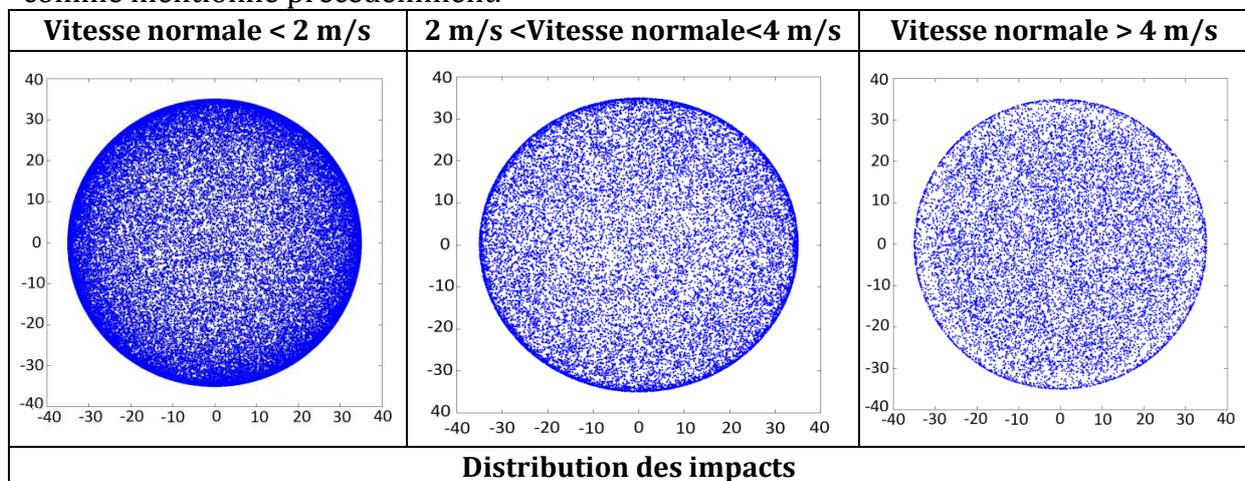


Figure V.9 (a,b,c) Répartition spatiale des impacts pour différents groupes de vitesses normales

c. Angles d'impacts

Dans la présente section, l'attention est portée sur l'angle d'impacts incident à la surface de la pièce, comme illustré sur la figure V.10. Un angle d'incidence de 0° correspond à un impact normal.

i. Distributions statistiques

Le tableau V.5 présente la distribution statistique des angles d'impacts pour des incidences proches de la normale ($\theta < 25^\circ$), des incidences quasi-tangentes, ainsi que l'angle moyen d'impact. Il apparaît que le paramètre le plus influent est le nombre de billes présentes dans l'enceinte. Quant à l'amplitude de vibration et le diamètre des billes, leur effet est finalement assez limité. Il est clair qu'une augmentation de la quantité de billes favorise les impacts entre billes et bille-enceinte. Le résultat est un accroissement de la proportion de billes déviées de leur trajectoire originale (depuis la sonotrode vers la pièce). Arrivées au niveau de la pièce, ces billes déviées ont généralement un angle d'incidence plus élevé.

Cas N°	H(mm)	A(μ m)	M(g)	N	\varnothing (mm)	Angle d'impact		
						θ_{moy}	% $\theta < 25^\circ$	% $\theta > 50^\circ$
1	45	25	20	181	3	35,11 °	38,45 %	26,15%
2	45	12	20	181	3	32,27 °	44,19%	22,08%
3	45	50	20	181	3	38,11 °	34,44%	31,66%
4	45	25	10	91	3	27,4°	53,39%	17,78%
5	45	25	5	45	3	21,61°	65,63%	12,71%
6	45	25	20	77	4	31,53 °	45,39%	22,39%
7	45	25	20	39	5	28 °	52,66%	18,42%
8	60	25	20	181	3	33,7 °	40,69%	24,28%
9	30	25	20	181	3	37,02 °	35,75%	29,26%

Tableau 5.5 Liste des valeurs moyennes des angles d'impacts θ , pourcentage d'impacts avec un angle inférieur à 25° et supérieur à 50°

ii. Distributions spatiales

La distribution est obtenue en subdivisant la surface de la pièce grenillée en cellules de $1 \times 1 \text{ mm}^2$, dans lesquelles l'angle moyen d'impacts est calculé.

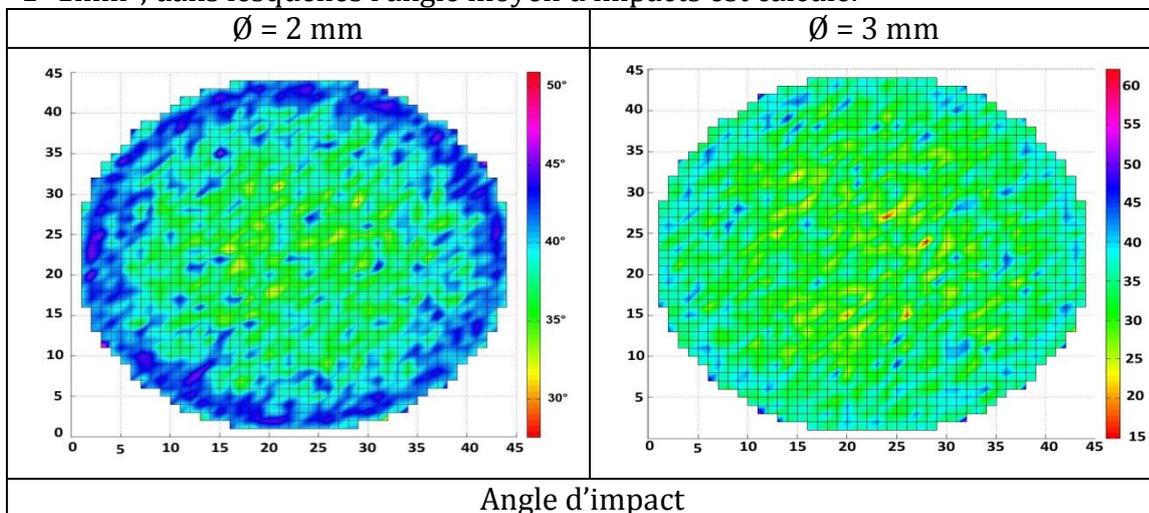


Figure V.10 Distributions spatiales des angles moyens d'impacts

Quant aux distributions spatiales des angles d'impacts, elles s'avèrent assez globalement homogènes, sauf à proximité des parois de l'enceinte où leur valeur augmente. En se basant sur les résultats de la Figure V.10, pour une taille de billes relativement faible de 2mm, les angles d'impacts situés au niveau des parois sont plus élevés, comparés au reste de la surface considérée qui présente des impacts approximativement normaux à la pièce. Cette différence n'est pas aussi significative dans le cas d'une bille de diamètre 3 mm qui manifeste une distribution spatiale relativement homogène. En d'autres termes, les impacts tangentiels semblent correspondre à des vitesses d'impacts très faibles. Cela nous a poussé à étudier plus en détails le lien entre les vitesses et les angles d'impacts.

d. Corrélacion angle-vitesse d'impacts

Les résultats présentés ci-dessus semblent indiquer une forte corrélation entre les vitesses et les angles d'impacts. Afin de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, la distribution statistique du cas n° 1 est considérée.

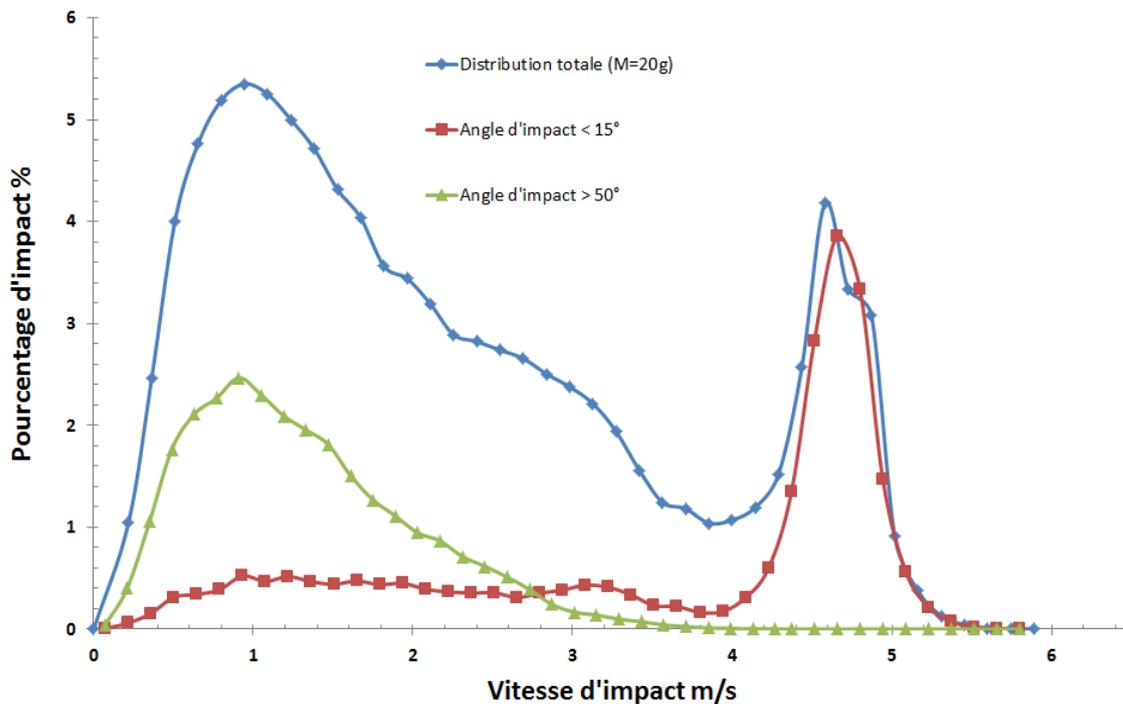


Figure V.11 Distribution statistique des vitesses d'impacts sur la pièce grenillée, pour différents angles d'impacts

La distribution statistique des vitesses moyennes d'impacts est donc tracée à nouveau sur la figure V.11 (trait bleu). Ensuite, les données ayant servi à sa construction sont séparées en deux groupes. Le premier groupe (en rouge) correspond aux incidences quasi-normales ($\theta < 15^\circ$) et le second groupe (en vert) aux angles incidents quasi-tangentiels ($\theta > 50^\circ$). Il apparaît alors clairement que les impacts normaux sont exclusivement associés aux grandes vitesses d'impacts. Ces collisions correspondent à des billes ayant des trajectoires directes, entre la sonotrode et la surface de la pièce. De manière similaire, les impacts tangentiels sont principalement associés à de faibles vitesses d'impacts. Ceux-ci ont pour origine des billes déviées, au moins une fois, de leur

trajectoire initiale par d'autres billes ou par les parois de l'enceinte.

3. Conclusions

Dans la section précédente, un modèle 3D, issu des travaux de Micoulaut et al. (27)(39), a été présenté. Il permet de simuler la dynamique des billes dans le cas d'une enceinte cylindrique. Une étude de sensibilité des paramètres du procédé a permis de mettre en évidence la capacité du modèle à accéder à différentes informations telles que les distributions statistiques et spatiales des nombres, vitesses et angles d'impacts. Ces études de sensibilité sur l'influence de chaque paramètre ont permis d'identifier clairement le rôle joué par chacun des paramètres du procédé SMAT sur la dynamique des billes.

À travers l'étude de la densité d'impacts, il apparaît notamment une différence de densité entre le centre et les bords de la pièce. Loin des parois de l'enceinte, la densité d'impacts est relativement constante, malgré une légère diminution en se rapprochant du centre. Cette hétérogénéité est remarquablement reliée à la taille des billes utilisées. Quant à l'étude des vitesses d'impacts, l'étude montre qu'une vitesse spécifique est « sélectionnée » par le système, cette vitesse est clairement guidée par l'amplitude de vibration de la sonotrode et la masse des billes. En outre, l'analyse des vitesses et des angles d'impacts montre une forte corrélation entre ces deux grandeurs. En effet, il apparaît que les impacts les plus énergétiques, au niveau de la pièce, correspondent exclusivement à des impacts normaux.

Malgré les atouts du modèle, certaines limitations identifiées subsistent. Il s'agit en particulier de la difficulté à intégrer des géométries plus complexes, semblables à celles rencontrées dans l'industrie. Cette limitation a été abordée dans les travaux de Jawad et al (43)(31) en proposant une solution numérique pour intégrer des géométries complexes. Par ailleurs, la modélisation de la vibration de la sonotrode par un signal d'oscillation triangulaire n'est pas forcément représentative des conditions réelles.

V. Approche micromécanique de la nanocristallisation

Les prochaines étapes de la démarche de chaînage numérique consistent à utiliser les résultats précédents afin de prévoir l'évolution de la taille des grains suite à l'impact d'une bille ou plusieurs billes. L'objectif est de développer une loi constitutive multiéchelles pour étudier le procédé SMAT à l'échelle microscopique et comprendre l'influence des divers paramètres caractéristiques du SMAT, tels que les vitesses et les angles d'impacts sur les changements microstructuraux. Les études lors de la phase précédente vont permettre de fournir de précieuses informations pour nous permettre de modéliser les conditions aux limites pour le matériau associées au traitement SMAT.

Afin d'étudier les procédés de déformation plastique sévère, le développement de simulations numériques se fait en général par l'intermédiaire d'algorithmes permettant de définir des modèles de comportement mécanique du matériau étudié. Dans notre cas, afin de modéliser le raffinement des grains et prévoir les tailles des grains dans chaque VER (volume élémentaire représentatif), un modèle traduisant l'évolution des densités de dislocations devra être incorporé dans une approche par transition d'échelles. Cette étude s'appuiera sur des éléments de simulation déjà développés au sein du laboratoire.

1. Simulation des champs de déplacements locaux dus aux impacts utilisant un calcul par éléments finis

Avant d'aborder la simulation micromécanique, une étape intermédiaire est nécessaire pour faire le lien avec les données issues de la simulation précédente. Les résultats obtenus par le modèle de la dynamique des billes sont utilisés, dans cette deuxième étape, comme entrées pour un calcul par éléments finis. L'objectif de cette simulation par éléments finis est d'étudier l'effet d'un ou de plusieurs impacts sur un massif semi-infini par l'intermédiaire du code Abaqus-Explicit, afin de traduire les impacts en un champ de déplacements sur la frontière de la géométrie. Le calcul a été réalisé en 2D axisymétrique, appliqué à un modèle élastoplastique. Les caractéristiques du matériau sont celles de l'acier.

Une bille, de diamètre semblable à celui utilisé dans le modèle de la dynamique des billes, est représentée géométriquement comme une sphère infiniment rigide pour simplifier les calculs. Son centre est défini comme point de référence pour le calcul. La vitesse et l'angle d'impacts sont définis comme conditions aux limites, en fonction des distributions extraites de la première étape. Un critère de contact de type Coulomb a été utilisé, avec un coefficient de frottement isotrope égal à 0,3. En tenant compte des symétries, seule la moitié du massif a été analysée. La pièce a été bridée pour éliminer tout mouvement de corps rigide. Des tests de convergence ont été effectués en utilisant différents types de maillages, afin d'assurer des résultats numériques cohérents. La figure V.12 montre un exemple de résultat issu de la simulation par éléments finis.

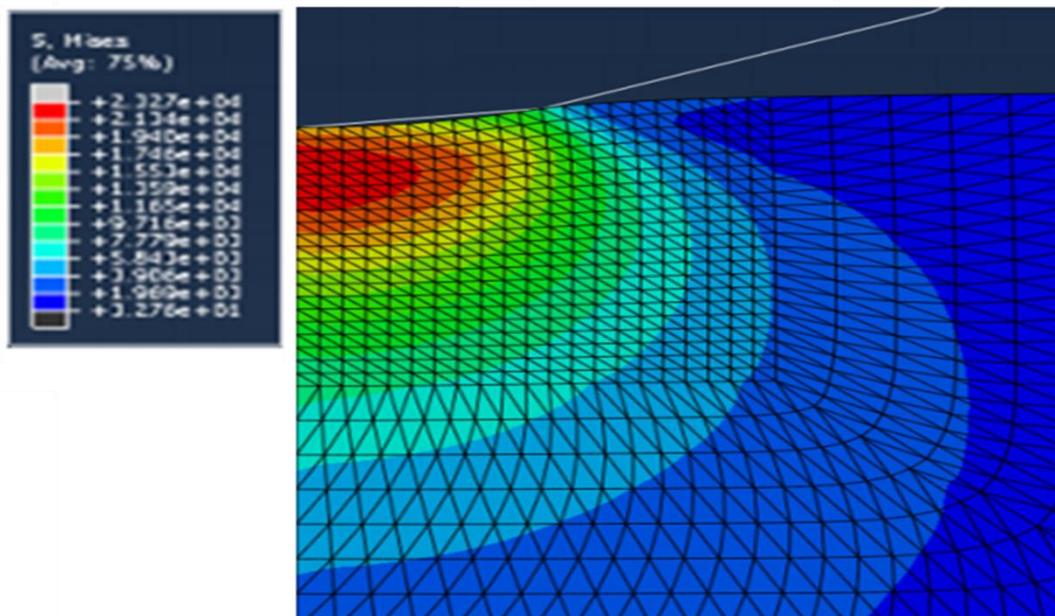


Figure V.12 Distribution des contraintes de Von Mises suite à l'impact normal d'une bille

Le but de cette étape est de récupérer les champs de déplacements résultants sur le massif, après l'impact d'une ou plusieurs billes. Par la suite, ces champs de déplacements sont utilisés comme conditions aux limites dans une autre simulation

basée sur une approche micromécanique.

2. Approche micromécanique et modèle d'évolution des dislocations

La compréhension du processus de la formation d'une nanostructure est essentielle pour la modélisation et le développement du modèle de comportement. Les mécanismes de nanostructuration ont fait l'objet de plusieurs études (44)(45)(46)(47). Différentes approches des mécanismes de raffinement des grains ont été identifiés dans différents matériaux déformés. Généralement, la déformation plastique raffine les grains par l'accumulation et l'interaction de défauts cristallins tels que les dislocations, les cellules de dislocations, les joints de grains et les limites de sous-grains. Il est connu que le mode et les mécanismes de déformation particuliers d'un alliage peuvent affecter l'évolution de la microstructure. Néanmoins, la génération et le mouvement des dislocations suite aux déformations plastiques dans les métaux dépendent fortement de la microstructure cristalline et de l'énergie de défauts d'empilement qui caractérisent le matériau considéré(47)(48).

Il existe de nombreuses études se basant sur la plasticité cristalline (49). Certaines de ces études ont appliqué la théorie de « higher order lattice defect »(50) pour prévoir la subdivision des grains (51). Au cours des dernières années, un certain nombre de modèles a également été développé pour simuler la recristallisation dynamique (52). Dans certaines études, des modèles basés sur la méthode E.F. sont adoptées. Par exemple, pour modéliser le raffinement des grains, Estrin et al (53)(54) suggèrent d'évaluer l'évolution des densités de dislocations à partir d'un ensemble d'équations différentielles. Le même modèle a été appliqué dans le cas du procédé « Equal-Channel Angular Pressing – ECAP » sur divers matériaux, tels que l'aluminium (55), le cuivre (54) ou l'acier (56). Basés sur les mêmes équations d'évolution des densités de dislocations, d'autres modèles de comportement ont également été adaptés pour modéliser la génération d'une nanostructure. Ils correspondent à des procédés avec des déformations plastiques sévères ou à hautes températures, tels que le test de l'impact de Taylor sur le cuivre (57), la compression par choc laser (58) ou la découpe orthogonale de l'aluminium (59). Dans la suite de cette section, nous nous limitons à une présentation générale des principales équations définissant le modèle qui peut être intégré à notre approche micromécanique.

Les modèles précédents se basent sur le concept d'équilibre entre le taux d'écrouissage généré par la déformation plastique et le taux de restauration provenant de l'annihilation et du réarrangement des dislocations. Pour modéliser l'évolution de la taille des grains, ces modèles introduisent des variables d'état, telles que les densités de dislocations à l'intérieur et sur les parois de cellules formées par regroupement des dislocations. L'évolution de ces densités dépend du taux de déformation et de la fraction des dislocations qui se trouvent sur les parois. Par conséquent, le matériau peut être assimilé à un composite à deux phases : une première constituée de parois cellulaires à forte densité de dislocations et une deuxième constituée par l'intérieur des cellules ayant de relativement faibles densités de dislocations. C'est un matériau présentant une phase molle et une phase dure. Deux variables, définissant ces densités de dislocations, sont alors introduites dans ces modèles : la densité de dislocations ρ_c à l'intérieur des cellules et la densité de dislocations ρ_w sur les parois cellulaires. En calculant la répartition de la densité totale de dislocations ρ_t , on peut aboutir à l'évolution de la taille des grains au sein du matériau en utilisant les équations V.2 à 6. La densité totale de dislocations sera déterminée à partir de la moyenne volumique des densités dans les

deux phases. La taille moyenne des cellules d est supposée évoluer en suivant l'inverse de la racine carrée de ρ_t :

$$d = \frac{K}{\sqrt{\rho_t}} \quad \text{Equation V. 2}$$

$$\rho_t = f \rho_w + (1 - f) \rho_c \quad \text{Equation V. 3}$$

K est une constante qui dépend du matériau, f est la fraction volumique des parois de dislocations. f_0 est la fraction volumique initiale, f_∞ est la fraction de saturation. $\dot{\gamma}^r$ représente le taux de glissement et permet de décrire la variation de f . La quantité $\tilde{\gamma}$ correspond au taux de décroissance de f .

$$f = f_\infty + (f_0 - f_\infty) \exp\left(\frac{-\dot{\gamma}^r}{\tilde{\gamma}}\right) \quad \text{Equation V. 4}$$

Cette forme particulière de la fraction volumique, avec f_0 plus importante que f_∞ , implique que les parois des cellules formées deviennent plus nettes lorsque le taux de glissement augmente dans le matériau. L'évolution des densités de dislocations est alors gouvernée par les équations suivantes :

$$\dot{\rho}_c = \frac{\alpha^* \dot{\gamma}^r \sqrt{\rho_w}}{\sqrt{3}b} - \frac{6\beta^* \dot{\gamma}^r}{bd(1-f)^{1/3}} - k_0 \left(\frac{\dot{\gamma}^r}{\dot{\gamma}_0}\right)^{-1/n^*} \dot{\gamma}^r \rho_c \quad \text{Equation V. 5}$$

$$\dot{\rho}_w = \frac{\sqrt{3}\beta^* \dot{\gamma}^r (1-f) \sqrt{\rho_w}}{fb} + \frac{6\beta^* \dot{\gamma}^r (1-f)^{2/3}}{d b f} - k_0 \left(\frac{\dot{\gamma}^r}{\dot{\gamma}_0}\right)^{-1/n^*} \dot{\gamma}^r \rho_w \quad \text{Equation V. 6}$$

Les premiers termes des équations V.5 et V.6 correspondent à la génération de dislocations dues à l'activation de sources de Frank-Read. Le deuxième terme traduit le transfert des dislocations de l'intérieur des cellules vers les parois cellulaires. Le dernier terme représente l'annihilation des dislocations. α^* , β^* et k_0 sont des paramètres du matériau contrôlant le taux d'évolution des densités de dislocations, n est un paramètre sensible à la température, d est la taille des cellules formées, b est la norme du vecteur de Burgers du matériau considéré, $\dot{\gamma}^r$ est le taux de déformation à l'échelle microscopique ; il est calculé à partir du taux de déformation de Von Misès $\dot{\gamma}^r = M_s \dot{\epsilon}$, où M_s est le tenseur de Schmid.

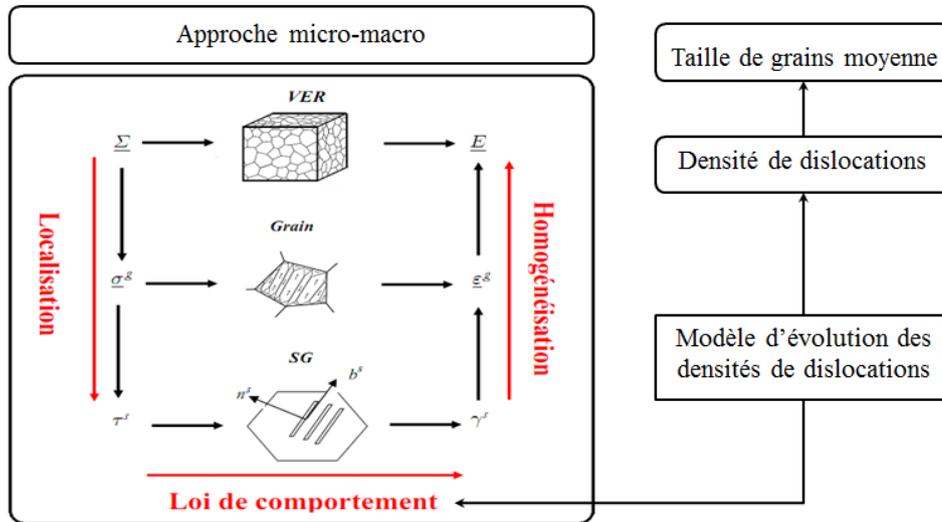


Figure V.13 Approche micro-macro couplée à un modèle d'évolution des densités de dislocations

L'ensemble des équations présentées dans la section précédente (et synthétisé schématiquement sur la figure V.13) définit le modèle de comportement du matériau basé sur les mécanismes physiques opérant à l'échelle des dislocations. Ces équations peuvent alors être introduites dans un modèle micromécanique général. Le principal avantage de l'approche utilisant un modèle de transition d'échelles est de présenter un point de vue plus physique au problème, afin de prédire l'évolution de la microstructure (représentée par la densité de dislocations, ainsi que la taille des cellules).

a. Méthode d'implémentation du modèle micromécanique

Dans notre démarche, un modèle micromécanique implémenté dans le code de calculs Zebulon sera utilisé. Les équations correspondantes au modèle d'évolution des densités de dislocation sont incorporées à l'échelle microscopique définissant ainsi de nouvelles variables d'état.

L'implémentation du modèle est le processus de transformation des équations constitutives des taux d'évolution de chaque variable d'état en des équations incrémentales, en utilisant une méthode appropriée d'intégration. On choisira un schéma explicite de calcul qui pourra fournir plus de caractéristiques prometteuses comme un temps raisonnable de calculs et une meilleure définition des contacts, en particulier dans les simulations des impacts.

Le calcul des équations d'équilibre du solide, à chaque instant, par la prise en compte des équations de comportement de chaque point matériel constituent un Problème aux Valeurs Initiales et aux Limites fortement non linéaire. Son élaboration nécessite une double discrétisation à la fois spatiale par Eléments Finis et temporelle par Différence Finie. La résolution du problème se fait par l'intermédiaire de différentes étapes indispensables. En premier lieu, une discrétisation spatiale basée sur une formulation variationnelle en déplacement ou en vitesse permet d'intégrer les équations différentielles du mouvement du solide. Cette intégration génère des incréments de déplacements, qui seront utilisés pour calculer l'historique des déformations. Cette chronologie incrémentale de déformation permet de mettre à jour les nouvelles valeurs des variables d'état qui sont obtenues par intégration des équations constitutives locales sur chaque intervalle de temps $[t_n, t_{n+1}=t_n + \Delta t]$ où Δt est le pas de temps choisi. Enfin, les nouvelles contraintes calculées seront utilisées pour tester l'équation d'équilibre. Si cette dernière n'est pas respectée, le processus d'itération réduit le pas de chargement et revient à la première étape.

b. Intégration locale des équations du modèle

Concernant le calcul du comportement en chaque point d'intégration du maillage de la structure, l'implémentation numérique d'un modèle micro-macro diffère du modèle macroscopique. Dans la présente proposition, l'approche qui est utilisée dans le cadre du code ZéBuLon consiste à représenter un point de Gauss d'un élément fini du maillage macroscopique de la structure par un agrégat de N_g grains. Pour chaque grain, N_s systèmes de glissement cristallographiques sont définis. La contrainte dans chaque grain de l'agrégat est calculée par l'intermédiaire d'une relation de localisation (Figure V.15). On applique alors le modèle micro-macro décrit à la figure V.15, pour calculer la réponse macroscopique de chaque agrégat. Chaque point d'intégration est défini par un

agrégat de grains d'orientations différentes. Chacun de ces grains monocristallins contient des systèmes de glissement potentiellement actifs décrits par le tenseur de Schmid $M_s(60)$. Ce dernier est connu et défini dans le repère local (du cristal) pour chaque système de glissement défini lui-même par un plan et une direction de glissement. La projection dans le repère global du Volume Élémentaire (VE) est alors indispensable. L'orientation d'un cristal dans le système d'axes lié au VE est décrite par les trois angles d'Euler (ϕ_1, ϕ, ϕ_2)(61). Ces angles définissent la rotation qui amène le repère associé au VE en coïncidence avec le repère associé au cristal. Cette rotation se décompose en un produit de trois rotations indépendantes(60).

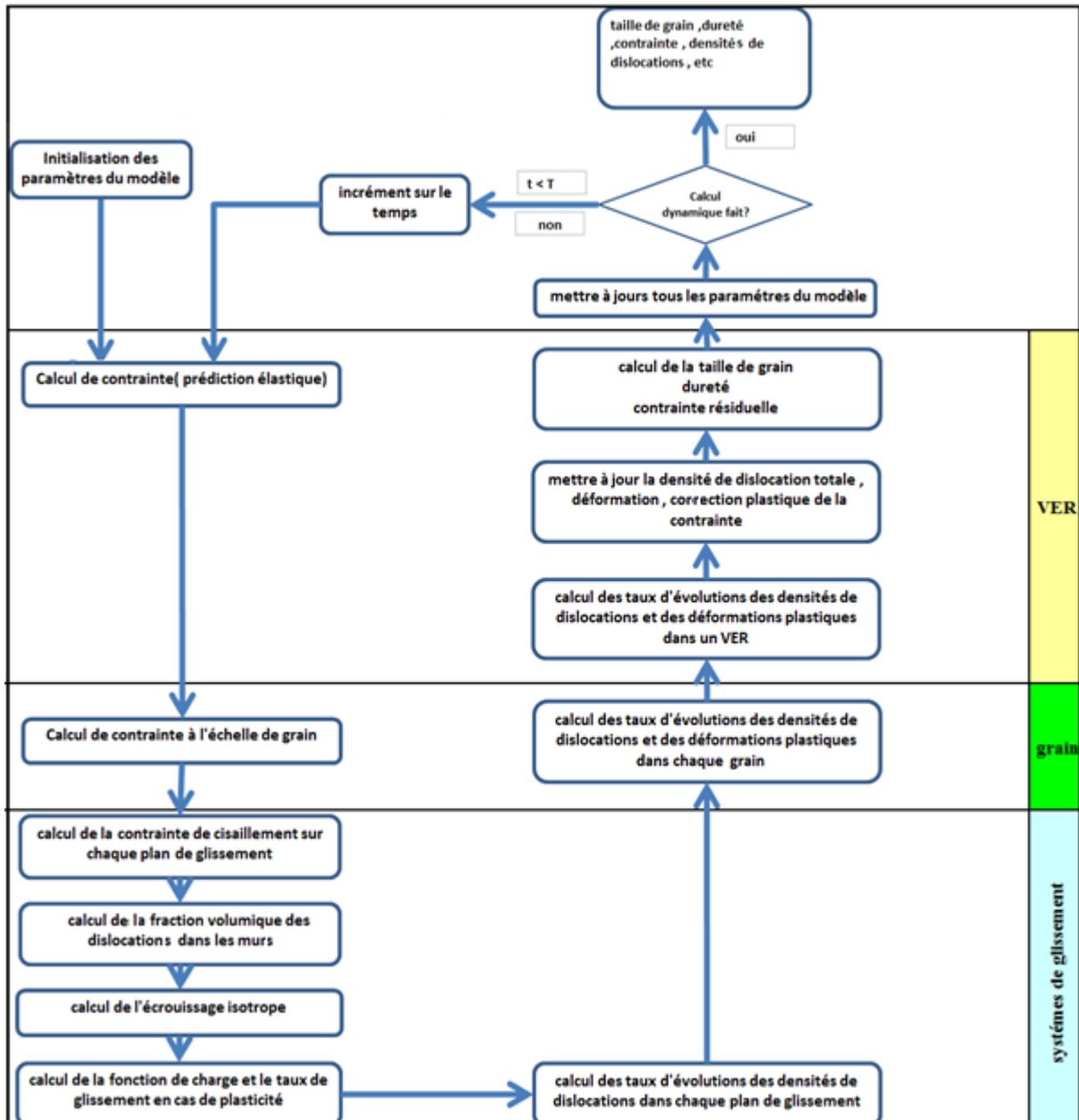


Figure V.14 Diagramme de calcul du modèle

Comme nous l'avons souligné préalablement, nous avons opté pour l'implémentation du modèle avec la méthode explicite de Runge-Kutta. L'interface Zeb-Front nous permet d'implémenter le modèle sans avoir à reprogrammer la méthode

d'intégration. Cependant, il faut insérer les relations d'évolutions des variables définissant les densités de dislocations à l'échelle des systèmes de glissement. On rappelle que les équations différentielles des densités de dislocations en fonction du taux de glissement ont été présentées précédemment (Equation V.5 et V.6). Les figures V.14 et V.15 synthétisent schématiquement la démarche globale de calcul. Les paramètres du modèle sont présentés dans l'annexe III.

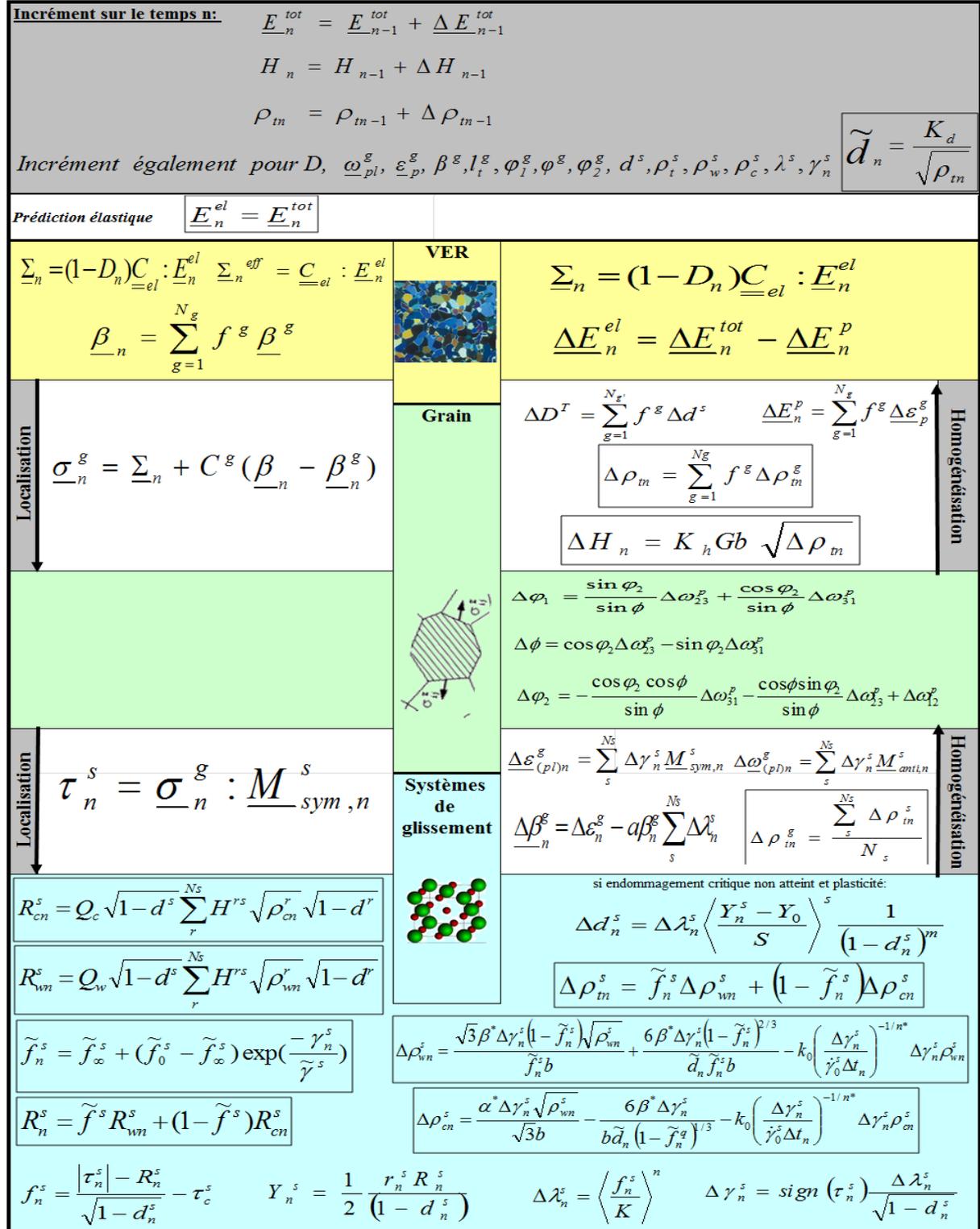


Figure V.15 Organigramme du modèle

Le système d'équations différentielles à intégrer est composé des relations d'évolutions des variables suivantes :

- La déformation élastique macroscopique E_e
- Les déformations plastiques granulaires ε_{gp}
- Les variables d'écroissage cinématique inter-granulaire β_g
- Les variables d'écroissage isotrope intra-granulaire, liées directement aux systèmes de glissement R_s
- Les orientations cristallines en fin de pas de charge ϕ_1, ϕ, ϕ_2
- Les multiplicateurs viscoplastiques des systèmes de glissement $\dot{\lambda}_s$
- Le taux de glissement (= déformation microscopique) des systèmes de glissement γ_s
- Les densités des dislocations (à l'intérieur des cellules, sur les parois et totale) , ρ_w et ρ_t .

Soit un vecteur d'inconnues $\left\{ \dot{Z} \right\} = \left\{ \dot{E}^e, \dot{\beta}^g, \dot{\lambda}^s, \dot{\gamma}^s, \dot{\rho}_w^s, \dot{\rho}_c^s, \dot{\phi}_1, \dot{\phi}, \dot{\phi}_2 \right\}$

En démarrant par les conditions initiales totalement connues ($\{Z\}_{tn=t_0} = \{Z_0\}$) à l'instant $t_{n+1} = t_n + \Delta t$, on suppose qu'un incrément de déformation totale ΔE est appliqué au modèle au niveau macroscopique. En supposant connu $\{Z\}_{tn}$ à l'instant t_n , on cherche à définir correctement les incréments des variables $\{\Delta Z\}$ qui permettent d'avoir pour chaque pas de temps la solution $\{Z\}_{tn+1}$ avec la méthode de Runge-Kutta décrite par $\{Z\}_{tn+1} = \{Z\}_{tn} + \{\Delta Z\}$.

VI. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthodologie générale qui permet de créer un lien entre les paramètres du procédé SMAT et le raffinement des grains induit lors de la nanocristallisation. Pendant la première étape de cette démarche, un modèle, issu des travaux de Micoulaut et al. a été utilisé. Basé sur un modèle de sphères dures reproduisant un gaz granulaire, ce modèle de dynamique des billes permet de simuler les trajectoires et les mouvements des billes dans une enceinte cylindrique ou prismatique. A travers différentes simulations, une étude de sensibilité sur l'influence des paramètres du procédé a été réalisée pour identifier le rôle que joue chacun de ces paramètres sur la dynamique des billes, et cela en fonction de la nature des collisions considérées. À ceci, s'ajoutent des analyses statistiques concernant la distribution, la vitesse et les angles d'impacts des billes. On peut noter que la vitesse d'impacts est plus élevée dans le centre de l'échantillon et que le nombre d'impacts augmente à proximité des frontières. L'étude de l'hétérogénéité est donc de première importance pour un tel processus. L'analyse des vitesses et des angles d'impacts a montré une forte corrélation entre ces deux grandeurs. En effet, il apparaît que les impacts les plus énergétiques, au niveau de la pièce, correspondent exclusivement à des impacts normaux.

Malgré les atouts du modèle, certaines limitations identifiées subsistent. Il s'agit en particulier de la difficulté à intégrer des géométries plus complexes, semblables à celles rencontrées dans l'industrie.

Dans un second temps, les informations obtenues par le modèle 3D de dynamique des billes ont servi d'entrées dans la deuxième étape de la démarche pour simuler, avec un

code de calcul par éléments finis, les impacts des billes. Dans ce cadre un modèle éléments finis en deux dimensions d'impacts de bille sur un massif semi-infini a été réalisé sur le code de Calcul ABAQUS. Un modèle prédictif basé sur la densité de dislocation a été proposé pour simuler les déformations plastiques induites par le procédé et l'évolution de la microstructure générée. La validité de cette approche n'a pas encore été évaluée par une comparaison directe avec des données expérimentales sur les densités de dislocation et les nanostructures générées par le traitement SMAT. Des essais vont être menés afin de tester les limites et les performances de cette méthode de chaînage numérique.

VII. Références bibliographiques :

1. Tao NR, Sui ML, Lu J, Lua K. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Mater.* 1999;11(4):433–40.
2. Liu G, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening. *Mater Sci Eng A.* 2000;286(1):91–5.
3. Wick A, Schulze V, Vohringer O. Shot peening using an air blast machine at elevated temperatures. *Mater Werkst.* 1999;30(5):269–73.
4. Umemoto M, Todaka Y, Tsuchiya K. Formation of Nanocrystalline Structure in Steels by Air Blast Shot Peening. *Mater Trans.* 2003;44(7):1488–93.
5. Zhao YH, Liao XZ, Jin Z, Valiev RZ, Zhu YT. Structure and property evolutions of EACPed 7075 Al alloy during annealing. *Min Met Mater Soc.* 2004;511–8.
6. Jian L. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach. *J Mater Sci Technol.* 1999;15:193.
7. Tao NR, Wang ZB, Tong WP, Sui ML, Lu J, Lu K. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. *Acta Mater.* 2002;50(18):4603–16.
8. Lu A, Liu G, Liu C. MICROSTRUCTURAL EVOLUTION OF THE SURFACE LAYER OF 316 L STAINLESS STEEL INDUCED BY MECHANICAL ATTRITION. *ACTA Metall Sin-Chin Ed.* 2004;40:943–7.
9. Lu S, Wang Z, Lu K. Strain-induced microstructure refinement in a tool steel subjected to surface mechanical attrition treatment. *J Mater Sci Technol.* 2010;26(3):258–63.
10. Arifvianto B, Mahardika M, Dewo P, Iswanto PT, Salim UA, others. Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on microhardness, surface roughness and wettability of AISI 316L. *Mater Chem Phys.* 2011;125(3):418–26.
11. Kim HS, Hong SI, Lee YS, Dubravina AA, Alexandrov IV. Deformation behavior of copper during a high pressure torsion process. *J Mater Process Technol.* 2003;142(2):334–7.
12. Zhilyaev AP, Nurislamova GV, Kim B-K, Baró MD, Szpunar JA, Langdon TG. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion. *Acta Mater.* 2003;51(3):753–65.

13. Saito Y, Utsunomiya H, Tsuji N, Sakai T. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process. *Acta Mater.* 1999;47(2):579–83.
14. Villegas J, Dai K, Shaw L, Liaw P. Experiments and modeling of the surface nanocrystallization and hardening(SNH) process. *Mater Sci Technol* 2003. 2003;61–8.
15. Todaka Y, Umemoto M, Watanabe Y, Tsuchiya K. Formation of nanocrystalline structure in steels by air blast shot peening and particle impact processing. In: *Materials Science Forum* [Internet]. Trans Tech Publ; 2004 [cited 2015 Dec 3]. p. 1149–52. Available from: <http://www.scientific.net/MSF.449-452.1149>
16. Zhu KY, Vassel A, Brisset F, Lu K, Lu J. Nanostructure formation mechanism of α -titanium using SMAT. *Acta Mater.* 2004;52(14):4101–10.
17. Zhu KY, Vassel A, Brisset F, Lu K, Lu J. Nanostructure formation mechanism of α -titanium using SMAT. *Acta Mater.* 2004 Aug;52(14):4101–10.
18. Ye C, Telang A, Gill AS, Suslov S, Idell Y, Zwiack K, et al. Gradient nanostructure and residual stresses induced by Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility. *Mater Sci Eng A.* 2014 Sep;613:274–88.
19. Roland T, Retraint D, Lu K, Lu J. Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability. *Mater Sci Eng A.* 2007 Feb;445-446:281–8.
20. Roland T, Retraint D, Lu K, Lu J. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. *Scr Mater.* 2006 Jun;54(11):1949–54.
21. Waltz L, Retraint D, Roos A, Garnier C, Olier P. Effect of interfacial oxidation occurring during the duplex process combining surface nanocrystallisation and co-rolling. *Surf Coat Technol.* 2011 Jun;205(19):4608–13.
22. Wen L, Wang Y, Zhou Y, Guo LX, Ouyang JH. Iron-rich layer introduced by SMAT and its effect on corrosion resistance and wear behavior of 2024 Al alloy. *Mater Chem Phys.* 2011 Mar;126(1-2):301–9.
23. Abyaneh MY. Fundamental aspects of shot peening coverage control part one: formulation of single and multiple impacting. In: *Sixth International Conference on Shot Peening* [Internet]. 1996 [cited 2016 Feb 5]. p. 438–47. Available from: <http://www.shotpeener.com/library/pdf/1996090.pdf>
24. Ludian T, Wagner L. Coverage effects in shot peening of Al 2024-T4. In: *Proceedings of 9th International Conference on Shot Peening* [Internet]. 2005 [cited 2016 Feb 5]. Available from: <http://www.shotpeener.com/library/pdf/2005100.pdf>
25. Hribernik A, Bombek G. Improved method for shot particle velocity measurement within a shotblasting chamber. *Flow Meas Instrum.* 2006;17(2):99–105.
26. Konitzer AM, Polanetzki H. Implementation of velocity measurement as intensity verification in serial production. In: *11th International conference on shot peening.* 2011. p. 19–24.

27. Micoulaut M, Mechkov S, Retraint D, Viot P, François M. Granular gases in mechanical engineering: on the origin of heterogeneous ultrasonic shot peening. *Granul Matter*. 2007;9(1-2):25–33.
28. Micoulaut M, Retraint D, Viot P, François M. Grenailage ultrasonore hétérogène. Actes 17ème Congrès Fr Mécanique. 2005;689:1–6.
29. Micoulaut M, Retraint D, Viot P, François M. Heterogeneous ultrasonic shot peening: experiment and simulation. ICSP9 Marne Val Fr. 2005;119–24.
30. Badreddine J, Micoulaut M, Rouhaud E, Remy S, Retraint D, François M. Effect of the confinement on the properties of ultrasonic vibrated granular gases. *Granul Matter*. 2013;15(3):367–76.
31. Badreddine J. Modélisation du grenailage ultrason pour des pièces à géométrie complexe [Internet]. Troyes; 2014 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.theses.fr/2014TROY0015>
32. Saitoh K. Kinetic Theory of Granular Gases. Univ Twente [Internet]. 2012 [cited 2015 Dec 3]; Available from: <http://www2.msm.ctw.utwente.nl/saitohk/pdf/kinetic.pdf>
33. T. Pöschel. Structures in Granular Gases. Friedrich Alexander Universität; 2009;
34. Alder BJ, Wainwright TE. Phase transition for a hard sphere system. *J Chem Phys*. 1957;27(5):1208.
35. Alder BJ, Wainwright TE. Studies in molecular dynamics. I. General method. *J Chem Phys*. 1959;31(2):459–66.
36. Badreddine J, MICOULAUT M, ROUHAUD E, Retraint D, Remy S, François M, et al. Grenailage ultrason: expériences et simulations. 20ème Congrès Fr Mécanique 28 Août-2 Sept 2011-25044 Besançon Fr FR [Internet]. 2011 [cited 2015 Dec 3]; Available from: <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/46686>
37. Badreddine J, Micoulaut M, Rouhaud E, Retraint D, François M, Remy S. Impact velocity and distribution in ultrasonic shot peening. In: 11th International conference on shot peening (ICSP11) [Internet]. 2011 [cited 2015 Dec 3]. p. 99–104. Available from: <http://www.shotpeener.com/library/pdf/2011016.pdf>
38. Micoulaut M, Retraint D, Viot P, François M. Grenailage ultrasonore hétérogène. Actes 17ème Congrès Fr Mécanique. 2005;689:1–6.
39. Micoulaut M, Retraint D, Viot P, François M. Heterogeneous ultrasonic shot peening: experiment and simulation. ICSP9 Marne Val Fr. 2005;119–24.
40. Zarka J, Frelat J, Inglebert G, Kasmal-Navidi P. A new approach to inelastic analyses of structures. 1990 [cited 2015 Dec 3]; Available from: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=106562>
41. Leconte M, Garrabos Y, Palencia F, Lecoutre C, Evesque P, Beysens D. Inelastic ball-plane impact: An accurate way to measure the normal restitution coefficient. *Appl Phys Lett*. 2006;89(24):243518.

42. Rouhaud E, Deslaef D, others. In Handbook on Residual Stress. Soc Exp Mech USA. 2005;
43. Badreddine J, Remy S, Micoulaut M, Rouhaud E, Desfontaine V, Renaud P. CAD based model of ultrasonic shot peening for complex industrial parts. *Adv Eng Softw.* 2014;76:31–42.
44. Tao NR, Wang ZB, Tong WP, Sui ML, Lu J, Lu K. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. *Acta Mater.* 2002;50(18):4603–16.
45. Zhang H., Hei Z., Liu G, Lu J, Lu K. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. *Acta Mater.* 2003 Apr;51(7):1871–81.
46. Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization (SNC) of materials and its effect on mechanical behavior. *Compr Struct Integr.* 2003;8:495–528.
47. Tao NR, Sui ML, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Mater.* 1999;11(4):433–40.
48. Wu X, Tao N, Hong Y, Xu B, Lu J, Lu K. Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of AL-alloy subjected to USSP. *Acta Mater.* 2002 May 8;50(8):2075–84.
49. Sivakumar SM, Ortiz M. Microstructure evolution in the equal channel angular extrusion process. *Comput Methods Appl Mech Eng.* 2004;193(48):5177–94.
50. Seefeldt M, Delannay L, Peeters B, Aernoudt E, Van Houtte P. Modelling the initial stage of grain subdivision with the help of a coupled substructure and texture evolution algorithm. *Acta Mater.* 2001;49(12):2129–43.
51. Hansen N, Mehl RF, others. New discoveries in deformed metals. *Metall Mater Trans A.* 2001;32(12):2917–35.
52. Janssens KG, Reissner JN, Vanini F. Thermodynamic and kinetic coupling of a random grid cellular automaton for the simulation of grain growth. *Adv Eng Mater.* 2002;4(4):200–2.
53. Estrin Y, Kim HS. Modelling microstructure evolution toward ultrafine crystallinity produced by severe plastic deformation. *J Mater Sci.* 2007;42(5):1512–6.
54. Baik SC, Hellmig RJ, Estrin Y, Kim HS. Modeling of deformation behavior of copper under equal channel angular pressing. *Z Für Met.* 2003;94(6):754–60.
55. Baik SC, Estrin Y, Kim HS, Hellmig RJ. Dislocation density-based modeling of deformation behavior of aluminium under equal channel angular pressing. *Mater Sci Eng A.* 2003;351(1):86–97.
56. Baik SC, Estrin Y, Kim HS, Jeong HT, Hellmig RJ. Calculation of Deformation Behavior and Texture Evolution during Equal Channel Angular Pressing of IF Steel Using Dislocation Based Modeling of Strain Hardening. *Mater Sci Forum.* 2002;408-412:697–702.
57. Lemiale V, Estrin Y, Kim HS, O'Donnell R. Grain refinement under high strain rate impact: A numerical approach. *Comput Mater Sci.* 2010;48(1):124–32.

58. Ding H, Shin YC. Dislocation density-based modeling of subsurface grain refinement with laser-induced shock compression. *Comput Mater Sci.* 2012;53(1):79–88.
59. Ding H, Shen N, Shin YC. Modeling of grain refinement in aluminum and copper subjected to cutting. *Comput Mater Sci.* 2011;50(10):3016–25.
60. Le Joncour L, Panicaud B. Analyses expérimentales et modélisations multi-échelles de l'endommagement d'un acier UR45N laminé vieilli. Troyes, France; 2011.
61. Kocks UF, Tomé CN, Wenk H-R. Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties [Internet]. Cambridge university press; 2000 [cited 2016 Feb 6]. Available from:
<https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=vkyU9KZBTioC&oi=fnd&pg=PR8&dq=Kocks,+U.F.,+Tom%C3%A9,+C.N.+%26+Wenk,+H.R.,+%E2%80%9CTexture+and+anisotropy:+Preferred+Orientations+in+Polycrystals+and+their+effect+on+Materials+Properties%E2%80%9D,+Cambridge,+1998.&ots=eMwjoAtbB3&sig=unpEJwXWkplbRalaPdEzbiWvgjs>

Conclusions générales

L'objectif principal de ce travail était d'explorer l'effet d'un traitement préalable de génération d'une nanostructure superficielle par déformation plastique sévère (SMAT) sur la résistance à l'oxydation à hautes températures d'un acier inoxydable de type AISI 316L. Il s'agissait, d'une part, de proposer une caractérisation expérimentale de la cinétique d'oxydation, des mécanismes de croissance et des contraintes résiduelles sur les surfaces des pièces traitées et oxydées afin d'identifier la contribution du traitement sur le comportement corrosif du matériau. D'autre part, un chaînage numérique complet a été proposé avec l'objectif de prévoir les caractéristiques de la nanostructure générée suite au traitement SMAT, en lien possible avec son influence sur l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L.

Dans un premier temps, une pré-étude de l'effet de deux conditions de traitements SMAT sur l'acier inoxydable 316L a été réalisée. En effet, avant d'oxyder les échantillons, les caractéristiques de la surface traitée ont été analysées afin de quantifier les changements apportés par le traitement sur la microstructure, sur la rugosité, sur la dureté et sur les contraintes résiduelles. Par ailleurs, en se basant sur la littérature spécialisée, les valeurs adéquates des paramètres d'oxydation ont été identifiées, afin de représenter des conditions d'utilisation industrielle tout en conservant la stabilité de la nanostructure soumise aux sollicitations thermiques associées à cette oxydation. D'après les analyses de micro-dureté, la nanostructure semble rester stable dans la gamme de températures et de temps envisagées lors de cette étude (entre 650 et 750°C).

L'étude de l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L a ensuite été entreprise. Afin de répondre aux interrogations soulevées par l'objectif principal de cette thèse, différentes analyses et caractérisations expérimentales ont été réalisées. D'après l'analyse de la morphologie et la composition des couches d'oxydes formées, il en ressort les observations suivantes :

- Pour les échantillons bruts oxydés, Fe_2O_3 est l'oxyde dominant pour les trois températures d'oxydation. Sa fraction augmente de façon continue avec la température. Au contraire, bien qu'initialement présente également dans les échantillons non traités, le pourcentage de la chromine Cr_2O_3 reste minoritaire. En revanche, pour les échantillons SMATés, l'hématite Fe_2O_3 , majoritaire à basse température, est inhibée au-delà de 700°C et son pourcentage décroît lorsque la température d'oxydation augmente, contrairement à la proportion de chromine qui est de plus en plus significative.
- Pour les échantillons bruts oxydés à faible température (650°C), la couche d'oxydes est constituée d'une seule partie homogène. Par contre à 700 et 750°C, on observe une couche « duplexe » avec deux parties interne et externe. En revanche, cette double couche se manifeste dès 650°C pour les échantillons SMATés et présente des signes de décollement à haute température (750°C).

D'après l'étude du gain de masse lié à la cinétique d'oxydation, les faits suivants sont constatés :

- A « basses » températures (650°C et 700°C), les échantillons bruts présentent un gain de masse moins important par rapport aux échantillons SMATés. A plus haute température (750°C), on remarque une inversion de la résistance à l'oxydation. En effet, l'acier SMATé est le plus résistant, avec une prise de masse plus faible que l'acier brut.
- Les échantillons bruts et SMATés présentent un gain de masse suivant une cinétique parabolique à « basses » températures (650°C et 700°C). Cette cinétique est décélérante et tend à se stabiliser à partir d'un certain temps.
- A « hautes » températures (725°C et 750°C), les échantillons présentent un changement de régime en fonction de la température et du temps. En effet, le régime parabolique observé aux temps courts des échantillons bruts se transforme en un régime quasi linéaire au bout d'un temps de 5 heures, avec une croissance plus rapide. Ceci se déroule uniquement pour une température de 750°C, contrairement aux températures plus faibles où la cinétique est purement parabolique. Quant aux échantillons SMATés, le régime parabolique se transforme en un régime paralinéaire.

Il ressort de ces observations l'existence d'un effet bénéfique du SMAT sur la résistance à l'oxydation de l'acier 316L pour les hautes températures. En effet, la cinétique d'oxydation des échantillons traités semble a priori être reliée à une croissance préférentielle de la chromine dès 700°C. Ceci nous amène à conclure que le procédé SMAT utilisé sur le 316L inverse la phase d'oxydes majoritaire, en inhibant la croissance de l'hématite et en favorisant celle de la chromine.

Un scénario d'oxydation pour les échantillons bruts et SMATés a ainsi été proposé. D'un côté, pour l'acier brut, à basse température (650°C), les oxydes de fer se développent en une couche d'oxydes continue et prédominante. Par ailleurs, à partir de 700°C, un mécanisme de barrière de diffusion de la couche de chromine commence à se manifester avec la formation de petits îlots riches en chrome. Ces îlots continuent à croître à 750°C, pour former une couche interne encore discontinue, riche en chromine. La croissance lente de ces îlots ne bloque que partiellement la diffusion des ions fer vers la couche externe riche en oxyde de fer, qui continue à se développer rapidement à cause d'une température élevée.

D'un autre côté, le mécanisme derrière la résistance à l'oxydation améliorée des échantillons traités et oxydés à haute température pourrait être dû principalement à la présence des joints de grains. En effet, pendant le SMAT, la modification de la microstructure superficielle du métal en une couche nanocristalline permet d'augmenter la densité de joints de grains au voisinage de la surface. Ceci provoquerait potentiellement une augmentation de la diffusivité du chrome le long de ces joints de grain. Cela favoriserait alors la formation de la chromine protectrice ou des oxydes riches en chrome. En effet, la couche interne riche en chrome suggère que la diffusion insuffisante du chrome a été favorisée par le nombre plus important de joints des grains.

Les îlots de chromine arriveraient à se rejoindre à partir de 650°C, pour former une barrière continue bloquant alors totalement la diffusion du fer. À 750°C, nous suggérons également qu'à cause de la différence entre les coefficients de dilatation thermique, la partie externe riche en oxyde de fer se décollerait et seulement la partie interne riche en chrome resterait adhérente.

Par rapport au second objectif de la thèse, nous avons présenté une méthodologie générale qui permet de créer un lien entre les paramètres du procédé SMAT et le raffinement des grains induit lors de la nanostructuration. Pour cela, un modèle analytique 2D, issu des travaux de Micoulaut et al, a été présenté. Ce modèle, utilisant des sphères dures et reproduisant un gaz granulaire, permet de simuler la dynamique des billes dans le cas d'une enceinte de géométrie donnée. Des études statistiques et spatiales concernant le nombre, les vitesses et les angles d'impact des billes ont été effectuées. À ceci, s'ajoute une étude de sensibilité sur l'influence des paramètres du procédé.

- On peut noter que la vitesse d'impact est plus élevée dans le centre de l'échantillon et que le nombre d'impacts augmente à proximité du bord de la pièce. L'étude de l'hétérogénéité est donc de première importance pour un tel processus.
- L'étude des vitesses d'impacts montre qu'une vitesse spécifique est « sélectionnée » par le système. Cette vitesse est clairement corrélée à l'amplitude de vibration de la sonotrode et à la masse des billes.
- L'analyse des vitesses et des angles d'impacts montre une forte corrélation entre ces deux grandeurs. En effet, il apparaît que les impacts les plus énergétiques, au niveau de la pièce, correspondent exclusivement à des impacts normaux.
- Un modèle prédictif des densités de dislocations a été adapté à une approche micromécanique pour simuler les déformations plastiques induites par ce procédé et l'évolution de la microstructure générée. Des essais vont être menés afin de tester les limites et les performances de cette méthode de chaînage numérique.

Perspectives

Cette étude a donc ouvert un certain nombre de perspectives intéressantes en oxydation à hautes températures, comme en modélisation du procédé de grenailage ultrasons en lien avec les propriétés de la micro/nanostructure.

- En oxydation à hautes températures, afin de mieux identifier quantitativement et localiser les oxydes formés, il serait intéressant d'effectuer des analyses par microscopie électronique en transmission couplées à une sonde X. Cette technique nous permettrait ainsi d'avoir une carte de répartition des éléments le long de la couche selon l'énergie excitatrice ou d'avoir une analyse quantitative ponctuelle en utilisant une sonde fixe.
- Des durées d'oxydation plus longues de l'essai devraient être considérées, afin d'être plus représentatives de la durée en service dans les applications industrielles.
- L'évolution de l'essai de laboratoire utilisant de l'air sec vers une atmosphère avec de la vapeur d'eau serait une bonne idée pour des travaux futurs, ce qui serait également plus représentatif de certaines conditions industrielles. L'utilisation de la vapeur d'eau à haute pression serait également un test intéressant, mais plus difficile à exécuter. La vapeur d'eau est connue pour son rôle d'accélérateur d'oxydation par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes, et augmente le risque de décollement.
- L'étude d'autres types d'alliages SMATés (grains nanométriques) permettrait de les comparer à leurs équivalents à gros grains afin d'observer l'effet de la taille de grains sur l'oxydation.
- Ce travail de thèse s'est focalisé principalement sur la dynamique des billes, et non pas sur les effets du procédé sur le matériau traité. En effet, la validation du modèle de comportement proposé reste à achever.
- Malgré les atouts du modèle, certaines limitations identifiées subsistent. Il s'agit en particulier de la difficulté à intégrer des géométries plus complexes, semblables à celles rencontrées dans l'industrie (roue dentée, compresseur, alésages, etc.).
- La simulation numérique de l'impact de billes proposée dans le chainage prend en compte l'impact d'une seule bille sur un massif semi infini. Cette limitation est reliée à un temps de calcul important associé au modèle de comportement multi-échelle. La réalisation d'un modèle d'optimisation des temps de calcul et la modélisation de plusieurs impacts successifs serait un objectif intéressant pour la suite de ces travaux.



Annexes

Annexe I

I.1 Micro-dureté Vickers

La micro-dureté est la résistance qu'oppose un matériau à une force constante P exercée par l'intermédiaire d'un pénétrateur de forme pyramidale (pour les essais Vickers), pendant un temps donné (voir figure VII.1). Sous l'action de P , des déformations élastiques ainsi que plastiques se produisent en laissant une empreinte pyramidale à base carrée dans l'échantillon. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte est grande. La surface S est déduite à partir des diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte, mesurée à l'aide d'un microscope optique. La dureté est alors inversement proportionnelle à la surface de l'empreinte et proportionnelle à la charge appliquée. La relation entre la diagonale et la profondeur de l'empreinte permet ensuite de déterminer la profondeur de la zone caractérisée.

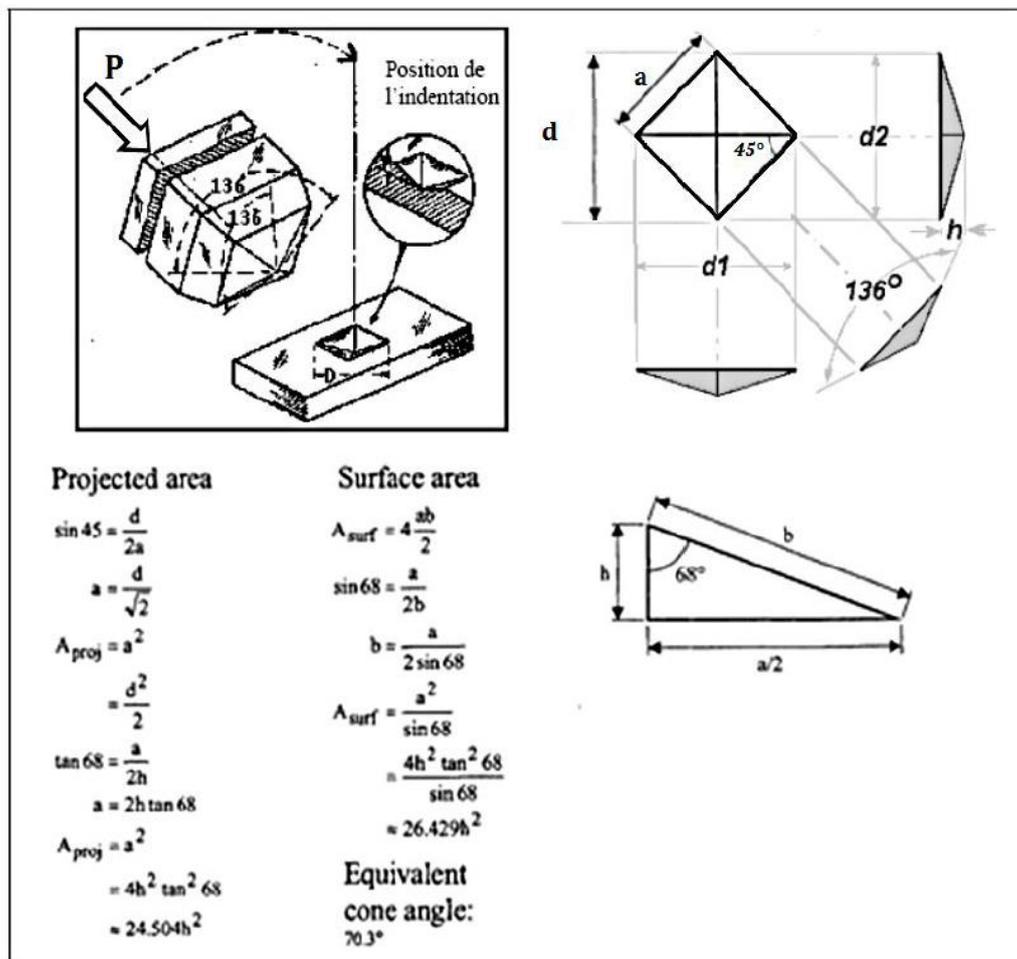


Figure VII.1: Schéma de l'indenteur Vickers ainsi que les relations entre la diagonale d et la profondeur de l'empreinte h (1)

I.2 Utilisation du logiciel MAUD

On se propose dans cette partie de réaliser un exemple complet d'étude fourni par MAUD. Celui-ci va permettre de réutiliser les exemples détaillés précédemment au cours d'un seul et même exemple. Pour cela on suppose connu le matériau ainsi que les différentes phases le constituant.

1. Chargement du fichier :

Lorsque l'on démarre MAUD pour la première fois, on arrive sur l'interface. Sur cette dernière, les trois onglets Datasets, Phases et Sample permettent de renseigner MAUD à propos des paramètres d'essais, du matériau étudié et de l'échantillon. L'onglet Datasets, permet de définir tout ce qui touche à l'essai, les paramètres de l'instrument, le chargement d'un diffractogramme. Pour y accéder on sélectionne datafileset_X. Le diffractogramme chargé sera similaire à celui présenté en figure VII.2.

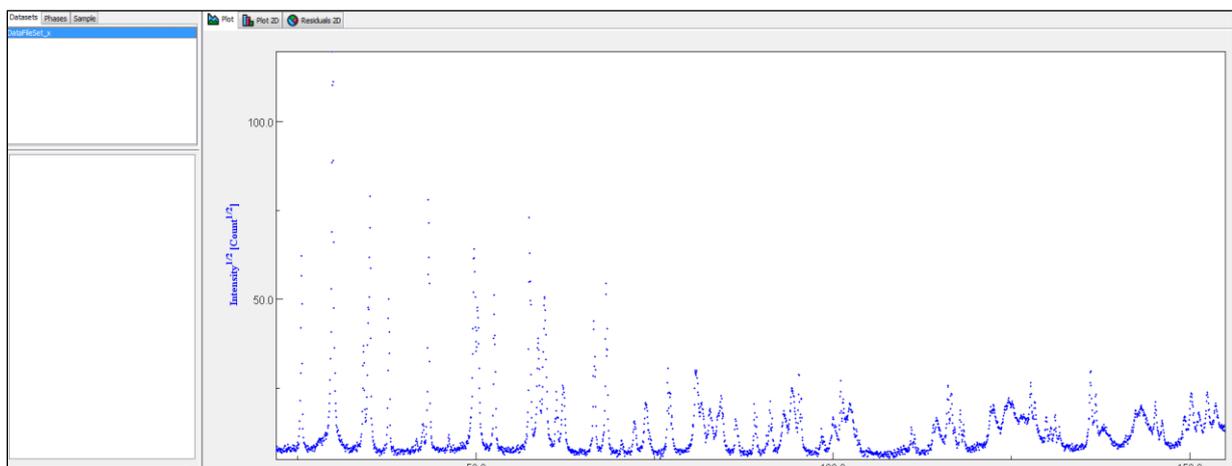


Figure VII.2 : Diffractogramme issu du fichier exemple

2. Chargement des différentes phases :

L'étape suivante consiste donc à charger les différentes phases constituant le matériau. De nombreux matériaux sont polyphasés. Ces différentes phases modifient le diffractogramme final. Le modèle, inclus dans MAUD, prend en compte cette problématique. Il faut pour cela renseigner le logiciel sur les phases présentes dans le matériau. Deux possibilités s'offre à nous. Premier cas : Création manuelle de ces phases ou Deuxième cas : Chargement de phases déjà créées.

Premier cas : Une multitude de paramètres est intégrée et gérée par MAUD. La connaissance de tous les paramètres n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend du type d'analyse en cours et des résultats souhaités. Il est donc important, en début d'étude, d'identifier les paramètres d'entrées.

- Dans l'onglet General, on définit la structure cristalline de la phase cubique, hexagonale, monoclinique... On sélectionne ensuite le groupe de symétrie, Space Group. Enfin, on rentre la valeur du paramètre de maille a, b et c.

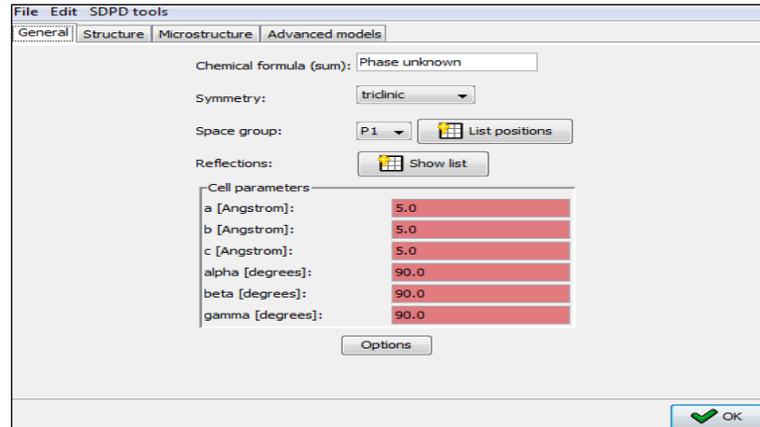


Figure VII.3 : Définition d'une nouvelle phase

- On définit ensuite la structure cristalline : On clique sur l'onglet Structure. On ajoute dans un premier temps un nouveau site, puis on spécifie la nature de l'atome en cliquant sur Atome type. La classification de Mendeleïev apparait alors. Quantity permet de définir le nombre d'atomes visibles. Ce paramètre est purement graphique; il n'influence pas le modèle. Occupancy permet de définir d'éventuels atomes insérés dans la maille élémentaire. On rentre ensuite la position de l'atome en insertion via ses coordonnées x, y et z. B factor est un paramètre qui dépend de la température à laquelle a été réalisé l'essai. Il permet de caractériser la mobilité des atomes. Ce paramètre est également souvent nommé Debye-Waller factor. Quoi qu'il en soit, si ce dernier est connu alors on rentre sa valeur et on prend soin de la fixer. A l'inverse, si on ne le connaît pas, on clique droit sur 0 et on choisit refined. L'algorithme d'optimisation raffiner ce paramètre B.

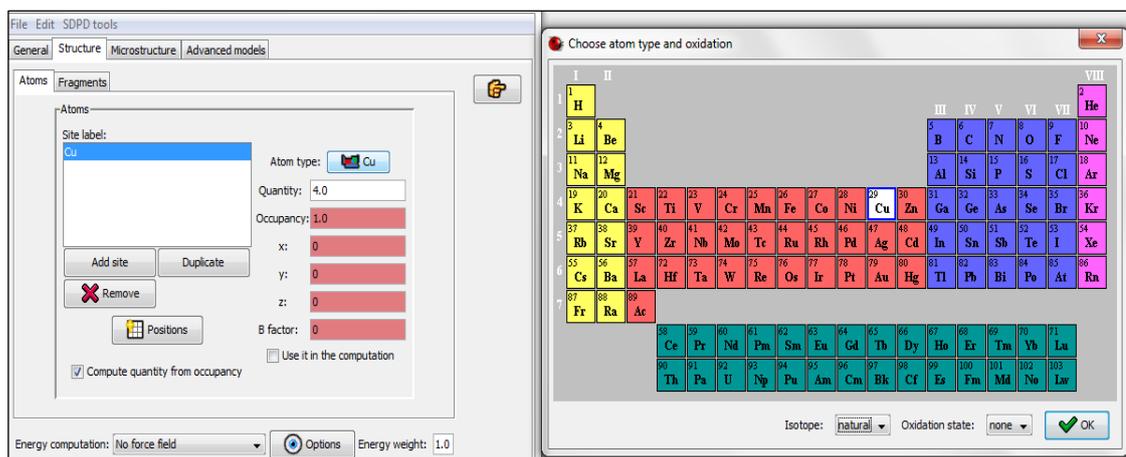


Figure VII.4 Définition de la structure

- Après, on définit la microstructure. Size-Strain model permet d'accéder aux tailles de cristallites, ainsi qu'aux microdéformations. Si l'on suppose que le matériau est isotrope alors il n'y a que deux valeurs à renseigner, la taille de cristallite et les microdéformations. Si l'hypothèse d'anisotrope n'est pas vraie pour une raison x ou y, il faut choisir le modèle Anisotropic no rule.

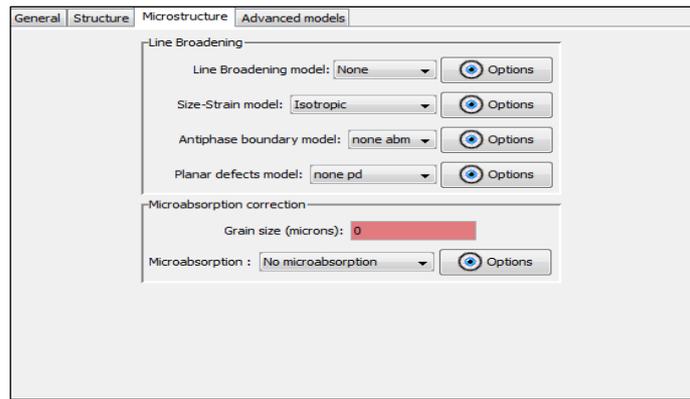
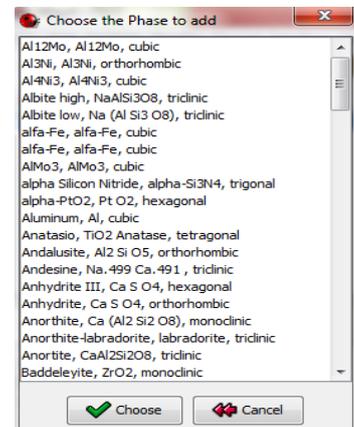


Figure VII.5 Définition de la microstructure

- L'onglet Advanced models permet de prendre en compte différents aspects physiques relatifs à chaque phase. Via celui-ci on peut déterminer les contraintes présentes dans le matériau via différents modèles mathématiques. Il est également possible de réaliser des études de texture du matériau.

Deuxième cas : On utilise directement la base de données fournie avec MAUD. Toujours dans l'onglet Phases. Il faut ensuite charger le fichier structure.mdb. Une fois la phase chargée, on peut bien évidemment aussi modifier tous les paramètres présentés précédemment.

Si la phase désirée ne figure pas dans la base de données, il est alors possible de la télécharger toute faite au format .cif. Il faut se rendre sur le site Crystallography Open Database à l'adresse suivante : <http://www.crystallography.net/>



3. Premier fitting :

On peut dès lors réaliser un premier fitting des données. Pour cela il faut cliquer sur l'icône Compute Spectra ou via le raccourci Ctrl+M ou même via le menu Analysis et Compute Spectra. On peut voir sur la figure VII.6 le résultat du fitting avec les valeurs actuelles.

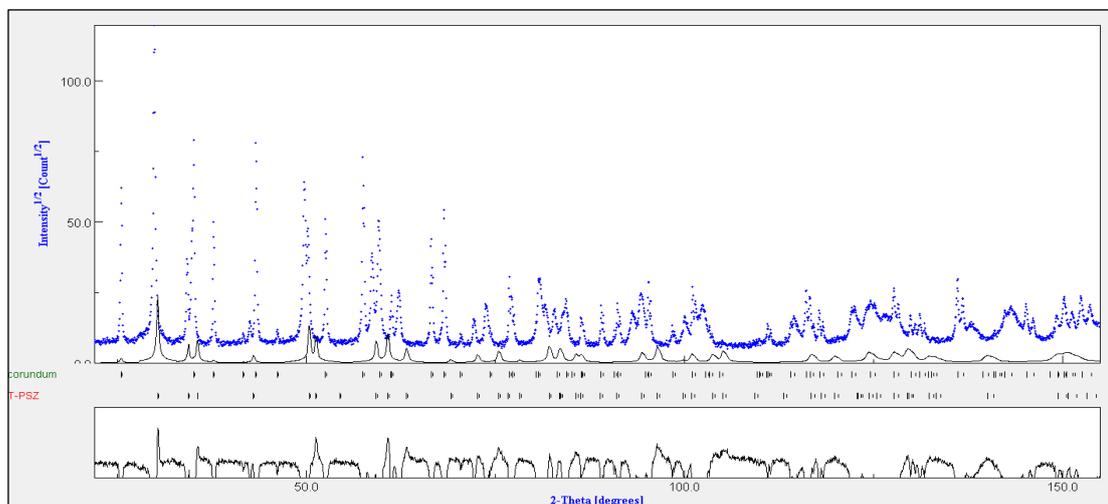


Figure VII.6 Premier résultat du fitting

On remarque que le résultat n'est pas bon, il est nécessaire de raffiner le modèle.

Remarque

La courbe sous le diffractogramme est le résidu entre les pics expérimentaux et le modèle de MAUD. Dans l'idéal, ce résidu doit former une ligne horizontale signifiant que le fitting est parfait. Il est possible de « visualiser » numériquement l'écart entre les deux diffractogrammes. Dans la fenêtre de gauche, un indicateur nommé R_w (%) donne une valeur en % de cet écart. Il est calculé sur un modèle de moindres carrés. Il s'agit du résidu de profil pondéré.

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{cal}})]^2}{\sum_{i=1}^N [w_i I_i^{\text{exp}}]^2}} \quad \text{avec } w_i = \frac{1}{\sqrt{I_i^{\text{exp}}}}$$

I_i^{exp} : Représente le diffractogramme expérimental

I_i^{cal} : Représente le modèle mathématique calculé via un modèle et dépendant d'une multitude de paramètres.

Selon l'auteur, Luca Lutterotti, le raffinement du modèle peut être stoppé lorsque le résidu est inférieur ou égal à 10%.

4. Raffinement des paramètres du modèle :

Cette étape constitue le cœur de la méthode de Rietveld. MAUD possède un nombre important de paramètres. On peut faire le choix de fixer ou de laisser libre certains paramètres. Pour les paramètres libres, ces derniers seront raffinés par l'algorithme. Pour libérer ou fixer un paramètre on passe soit directement par la liste des paramètres. On peut également libérer un paramètre dans un menu en cliquant droit sur ce paramètre et en choisissant Refined.

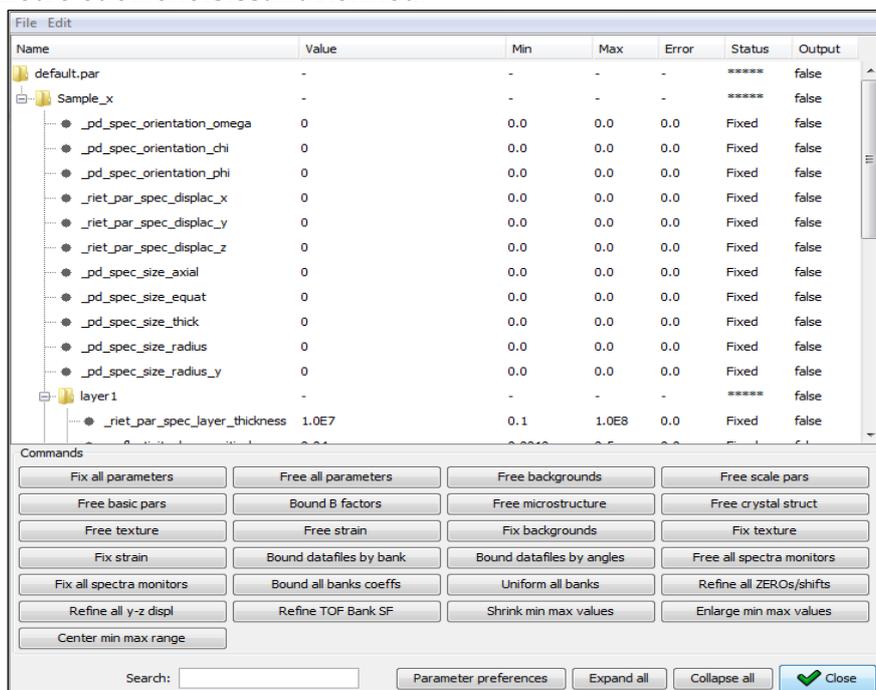


Figure VII.7 Liste des paramètres intégrés dans MAUD

Pour raffiner le fitting, deux démarches sont possibles ou un mélange des deux. On peut soit « jouer » sur la libération ou la fixation de paramètres. On peut aussi utiliser le Wizard CTRL+W. Pour ce premier exemple, le mieux est d'utiliser le Wizard. La fenêtre ci-dessous apparaît alors :

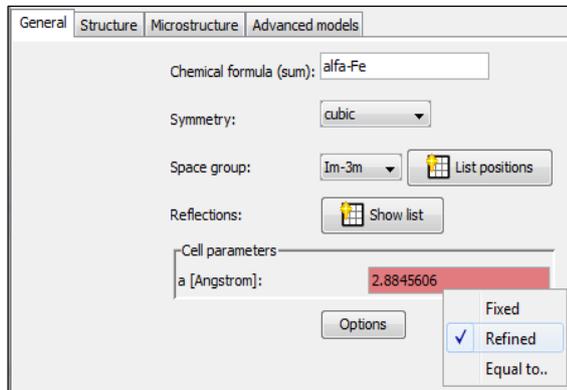


Figure VII.8 Exemple de libération du paramètre de maille

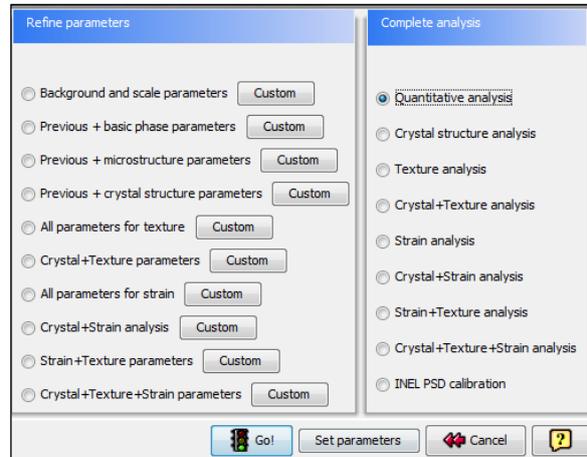


Figure VII.9 Analyse quantitative

Dans cette analyse, MAUD va chercher à raffiner les paramètres suivants :

- Paramètres liés aux phases en présences :
 - Les fractions volumiques des deux phases
 - Les paramètres de maille a et c des deux phases
 - La taille de cristallites des deux phases
 - Les microdéformations du réseau pour les deux phases
- Paramètres liés à la forme de spectre :
 - La fonction polynomiale du bruit de fond
 - Le facteur d'intensité (Incident intensity)
 - Le facteur B (Facteur de Debye-Waller)

Tous les autres sont fixes. L'atteinte d'un résidu inférieur à 10% nécessite d'itérer plusieurs fois. Autrement dit, il faut refaire l'opération plusieurs fois. A l'issue de ces itérations, on doit obtenir le résultat suivant :

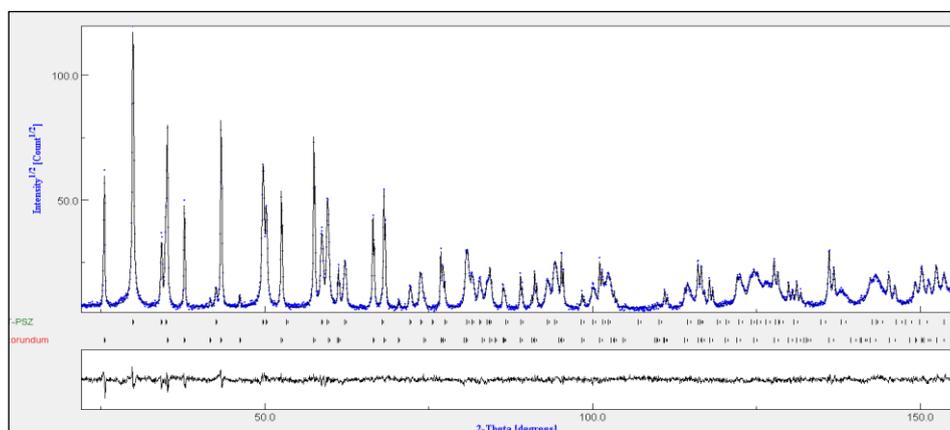


Figure VII.10 Résultat du fitting après 5 itérations

5. Extraction des données :

Lorsque le raffinement est terminé, il est possible d'extraire les données du diffractogramme calculé. Pour cela, cliquer dans Analysis puis Plot selected dataset ou via le raccourci CTRL+P. La fenêtre ci-dessous apparaît alors.

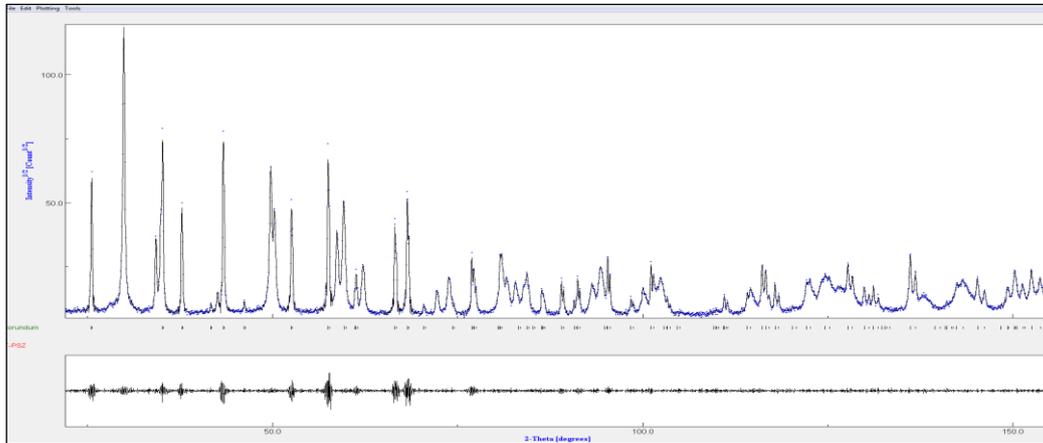


Figure VII.11 Extraction des données

L'onglet Tools permet d'extraire les données issues du fitting.

I.3 Références bibliographique

1. Chemkhi M. Nanocristallisation superficielle couplée à la nitruration plasma pour augmenter les propriétés de fatigue et d'usure d'alliages métalliques [Internet]. Troyes; 2014 [cited 2015 Dec 3]. Available from: <http://www.theses.fr/2014TROY0038>

Annexe II

II.1 Synthèse des données pour l'hématite Fe₂O₃

1. Données cristallographiques (2)

Système : Rhomboédrique (« trigonal »)

Structure type : Corundon

Sous-groupe spatial : R 3 c n°167

Paramètres du réseau : Il est possible de représenter la maille rhomboédrique dans un repère hexagonal, mais la maille est alors multiple (m = 3). Le système est alors déterminé par la connaissance de 2 longueurs (les angles étant fixés) :

$$a = b = 5,04 \text{ \AA}; c = 13,75 \text{ \AA}; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

Masse molaire (g/mol)	Volume (Å ³)	Densité (g/cm ³)
159,7	302,48	5,26

$$d_{hkl} = \frac{c}{\left(\frac{4c^2}{3a^2} \times (h^2 + hk + k^2) + l^2 \right)^{1/2}} \text{ et } 2\theta = 2 \times \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right)$$

2. Coefficients thermo - mécaniques

Références	(3)	(4)
Coefficient de dilatation $\alpha \times (10^6 \text{ K}^{-1})$	10,9 à 14,1 (entre 25 et 1000°C)	13,8 (à 627°C)
Module d'Young E (GPa)	226 (massif à 25°C)	219
Coefficient de Poisson	0,19 (à 25°C)	

Coefficients élastiques microscopiques à 25°C (2)

La matrice C_{ij} (en GPa) est :

En inversant, on a la matrice S_{ij} (en Gpa⁻¹) :

242.43	54.64	15.42	-12.47	0	0	4,41E-03	-1,0E-03	-2,3E-04	7,9E-04	0	0
54.64	242.43	15.42	12.47	0	0	-1,0E-03	4,41E-03	-2,3E-04	-7,9E-04	0	0
15.42	15.42	227.34	0	0	0	-2,3E-04	-2,3E-04	4,43E-03	0	0	0
-12.47	12.47	0	85.69	0	0	7,9E-04	-7,9E-04	0	1,2E-02	0	0
0	0	0	0	85.69	-12.47	0	0	0	0	1,2E-02	1,6E-03
0	0	0	0	-12.47	93.90	0	0	0	0	1,6E-03	1,1E-02

3. Coefficients élastiques mécaniques macroscopiques

On suppose que le polycristal est macroscopiquement isotrope (pas de texture).

Hématite	Unités	Reuss	Voigt	Neerfeld – Hill (moyenne)
$\lambda = C_{12}^I$	GPa	35.79	34.90	35.35
$\mu = C_{44}^I$	GPa	92.08	94.84	93.46
$\lambda + 2\mu = C_{11}^I$	GPa	219.95	224.58	222.27
E	GPa	209.94	215.19	212.56
ν		0.140	0.135	0.137
$S_{12}^I = -\nu/E$	TPa ⁻¹	-0.667	-0.625	-0.646
$S_{44}^I/2 = (1+\nu)/E$	TPa ⁻¹	5.430	5.272	5.351
$S_{11}^I = S_{12}^I + S_{44}^I/2$	TPa ⁻¹	4.763	4.647	4.705

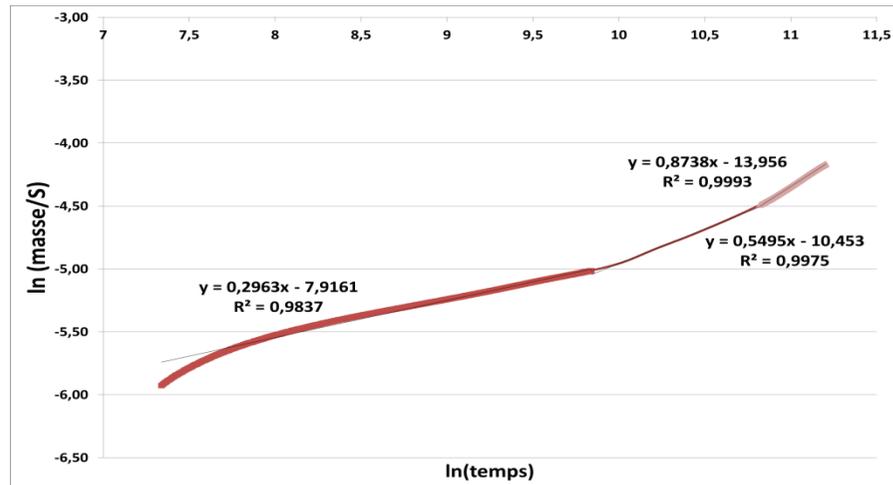
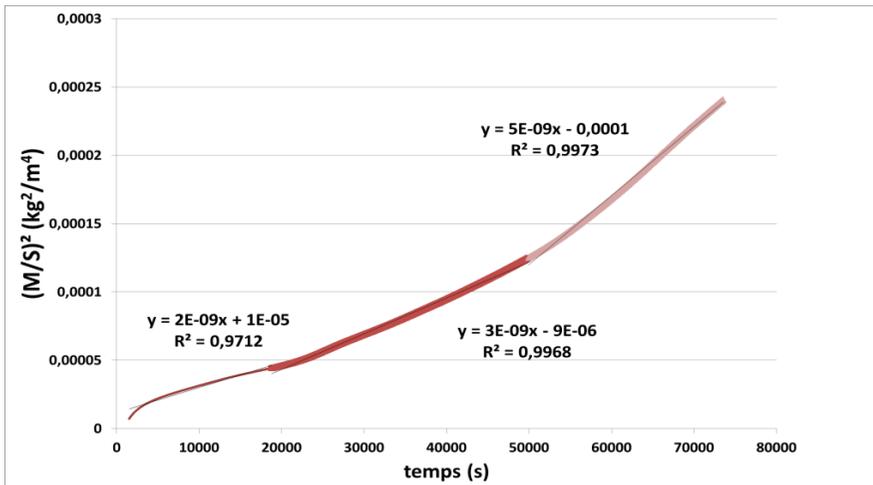
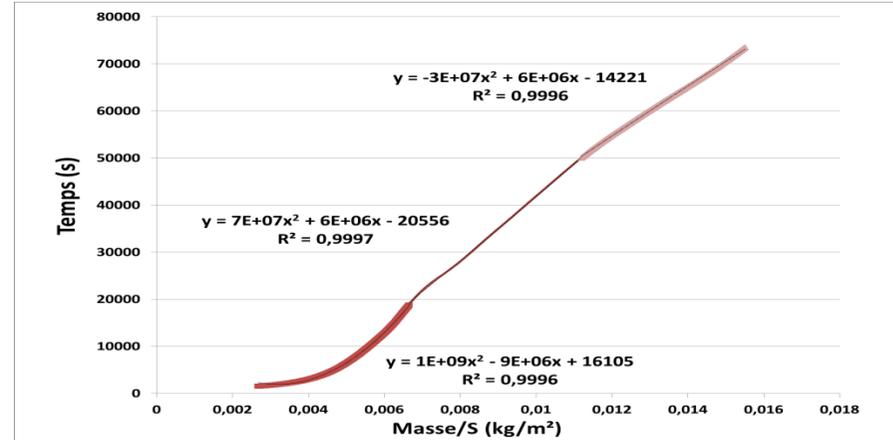
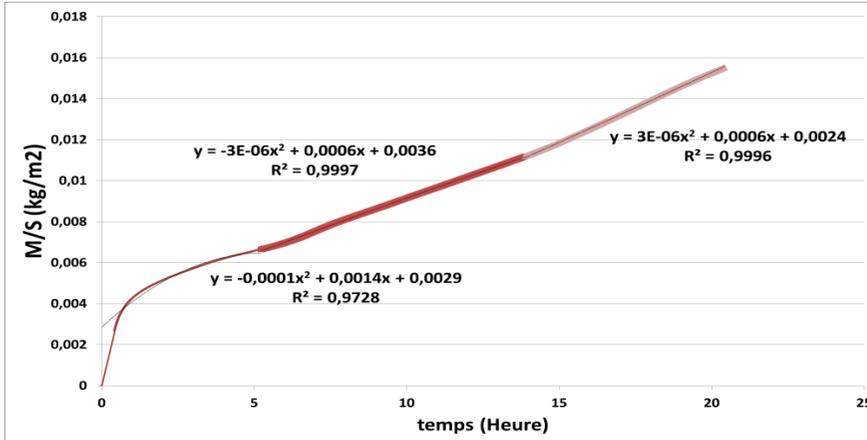
4. Coefficients élastiques radiocristallographiques

On suppose que le polycristal est macroscopiquement isotrope (pas de texture)

bilan				Reuss	Voigt	Neerfeld-Hill moyenne
	h	k	l			
E Gpa	1	1	6	197,43	215,19	206,31
	1	1	0	226,75		220,97
	3	0	0	226,75		220,97
	2	2	0	226,75		220,97
	4	1	0	226,75		220,97
	2	2	6	205,00		210,09
	2	1	6	199,94		207,57
	3	1	1	225,73		220,46
ν	1	1	6	0,144	0,135	0,139
	1	1	0	0,142		0,138
	3	0	0	0,142		0,138
	2	2	0	0,142		0,138
	4	1	0	0,142		0,138
	2	2	6	0,157		0,146
	2	1	6	0,156		0,145
	3	1	1	0,143		0,139
$S_{12} = -\nu/E$ Tpa ⁻¹	1	1	6	-0,731	-0,625	-0,678
	1	1	0	-0,625		-0,625
	3	0	0	-0,625		-0,625
	2	2	0	-0,625		-0,625
	4	1	0	-0,625		-0,625
	2	2	6	-0,765		-0,695
	2	1	6	-0,782		-0,704
	3	1	1	-0,632		-0,628
$S_{44}/2 = (1+\nu)/E$ Tpa ⁻¹	1	1	6	5,796	5,272	5,534
	1	1	0	5,035		5,154
	3	0	0	5,035		5,154
	2	2	0	5,035		5,154
	4	1	0	5,035		5,154
	2	2	6	5,643		5,458
	2	1	6	5,784		5,528
	3	1	1	5,062		5,167

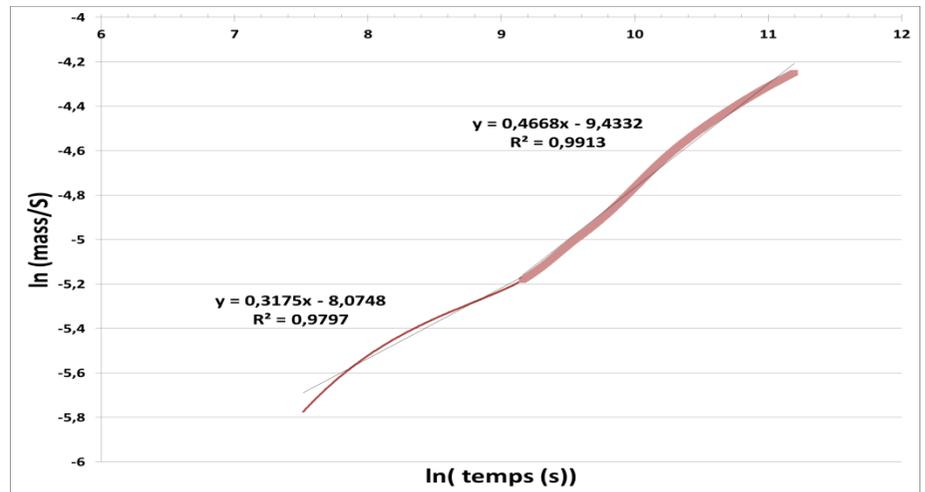
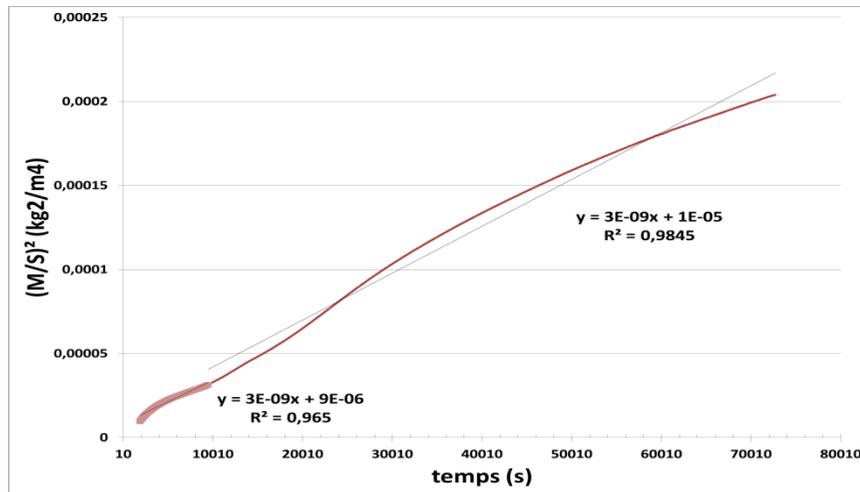
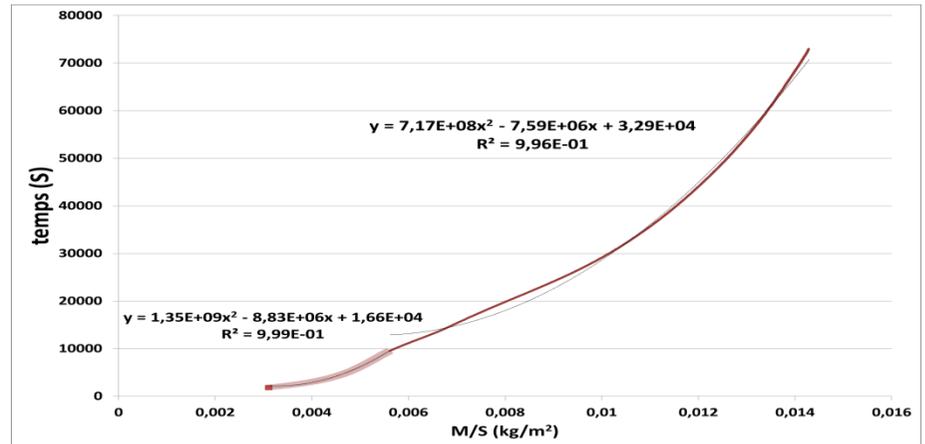
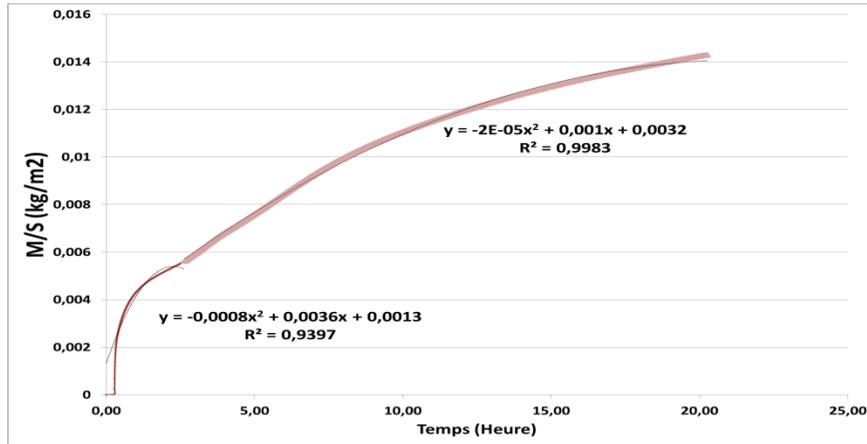
II.2 Prise de masses surfaciques et cinétiques transformées

NSP 750



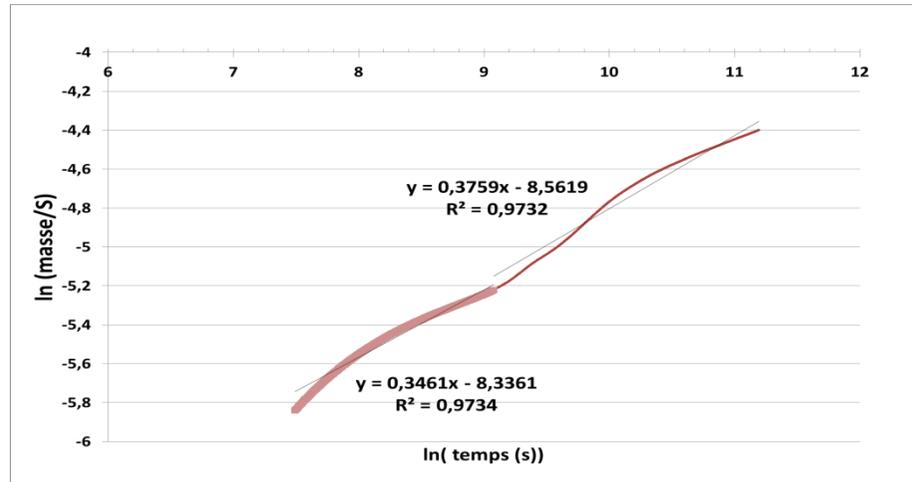
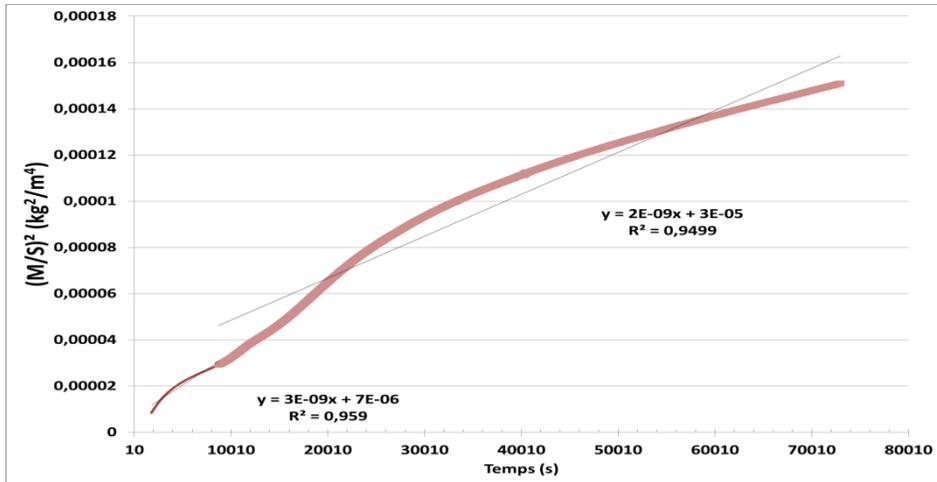
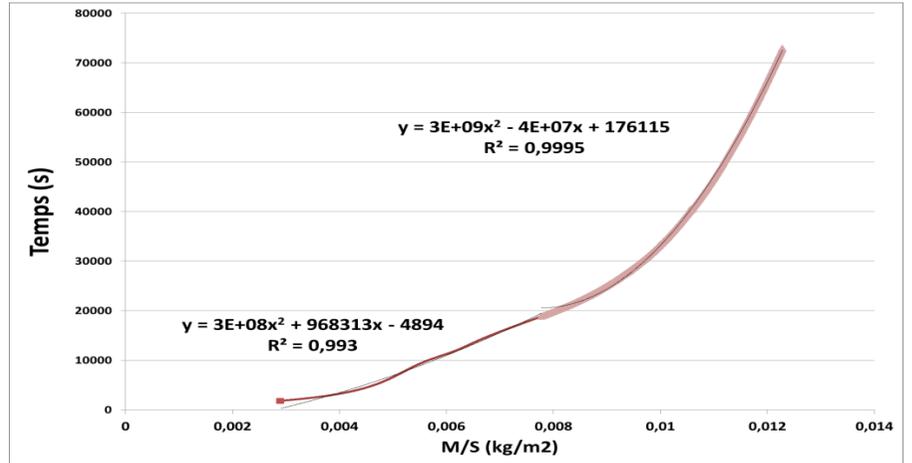
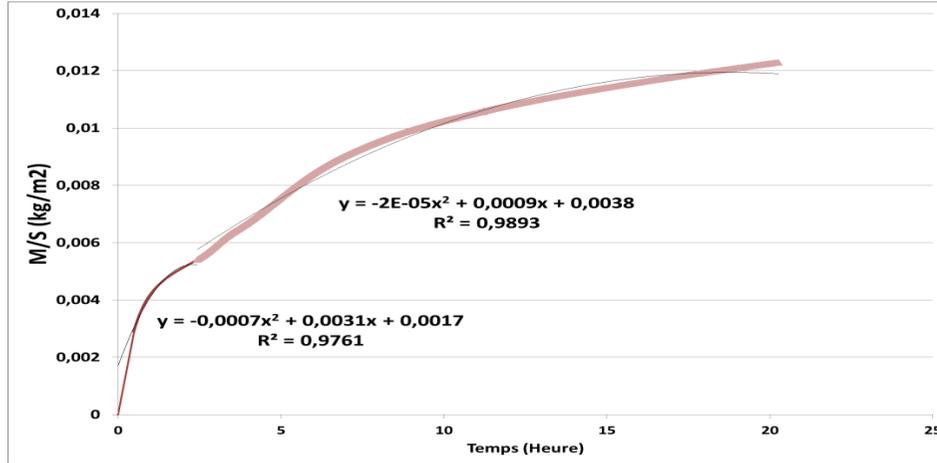
Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon brut poli oxydé à 750°C pendant 20 heures

SVHNP 750



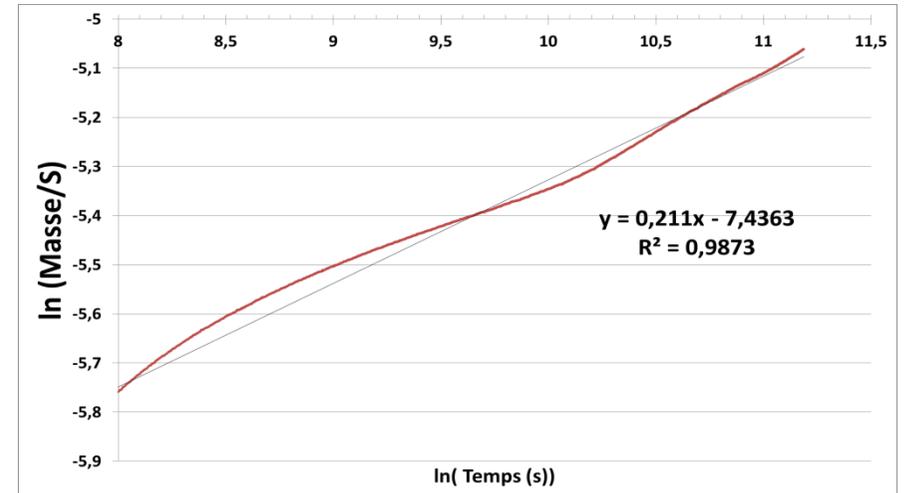
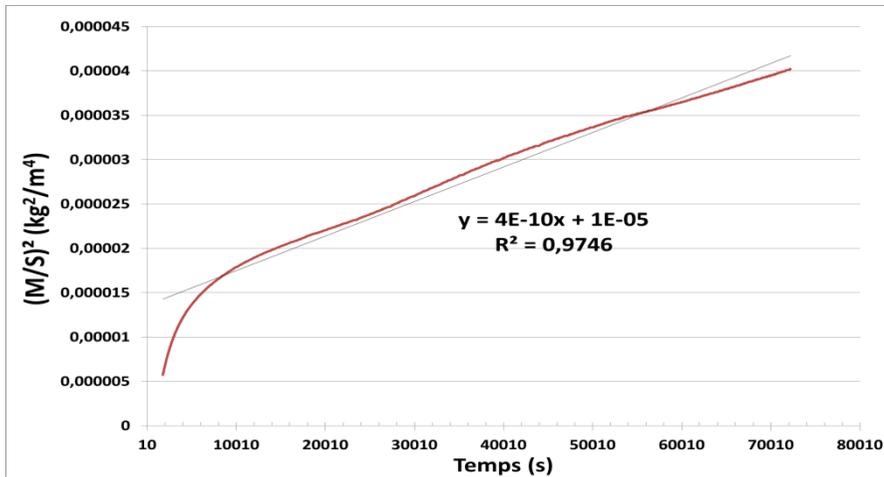
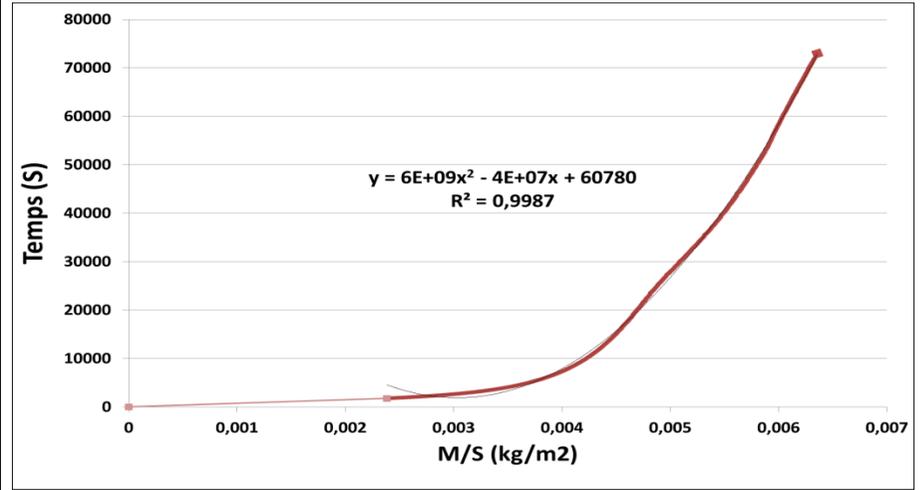
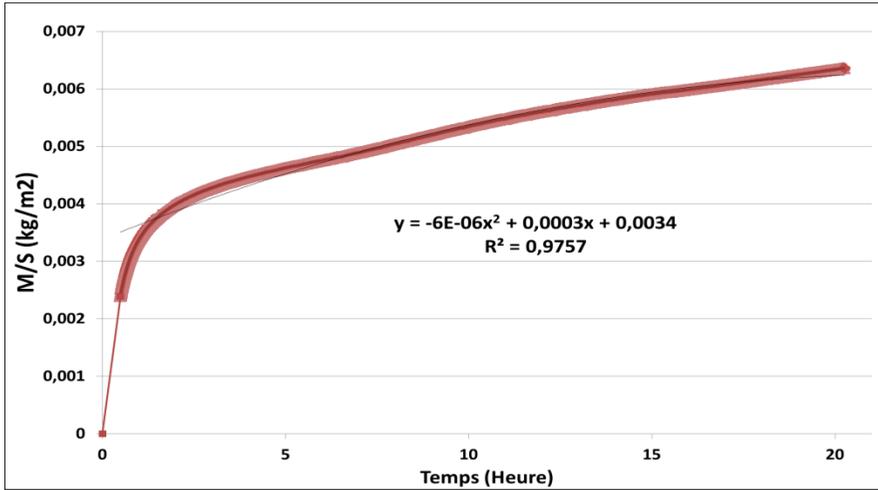
Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon Smaté VH Non Poli oxydé à 750°C pendant 20 heures

SVHP 750



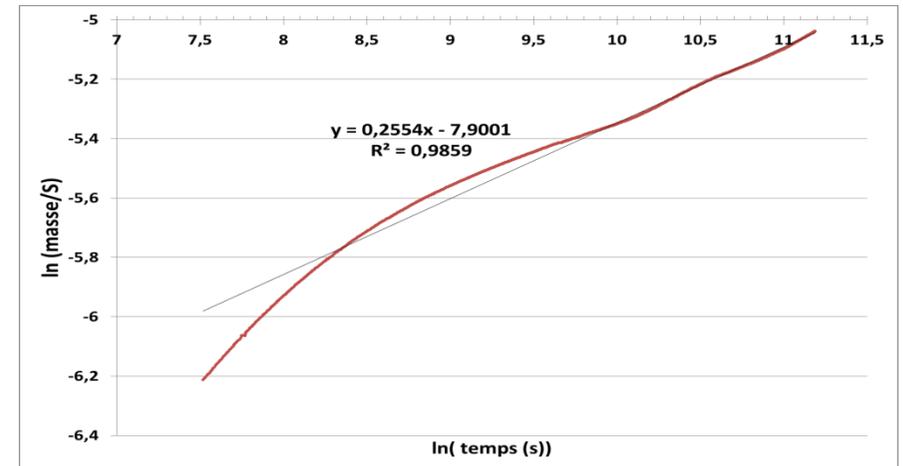
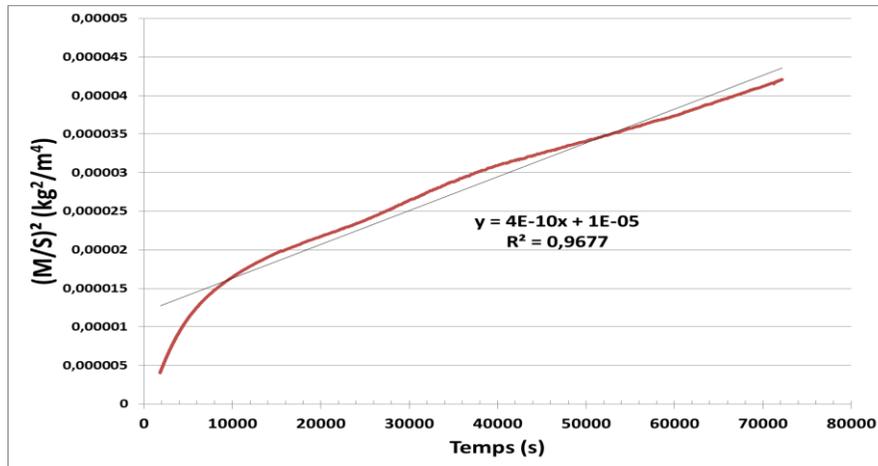
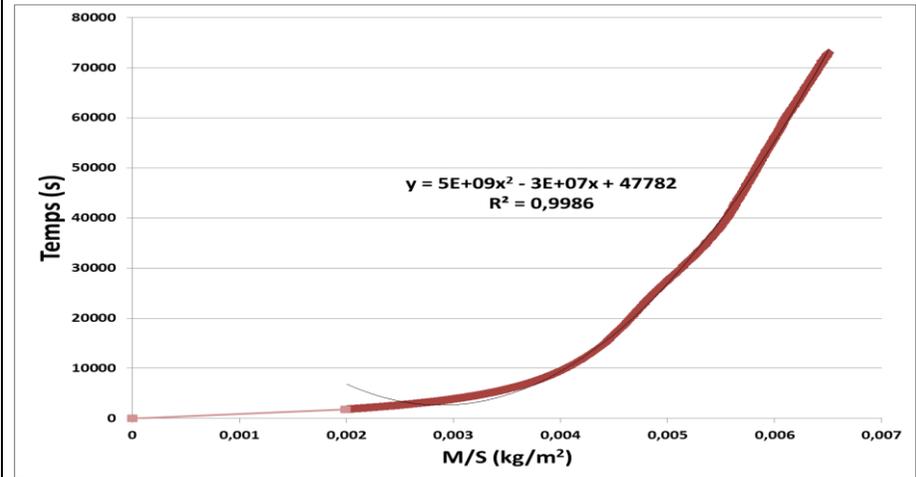
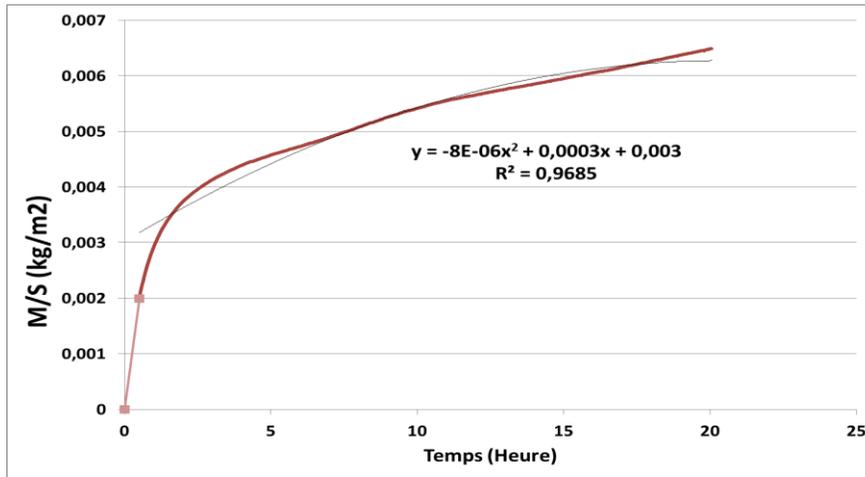
Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon Smaté VH Poli oxydé à 750°C pendant 20 heures

NSP 700



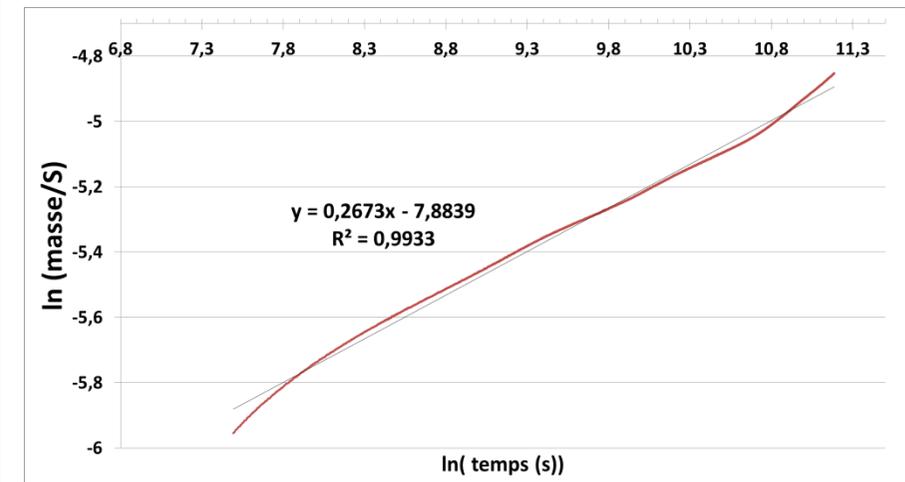
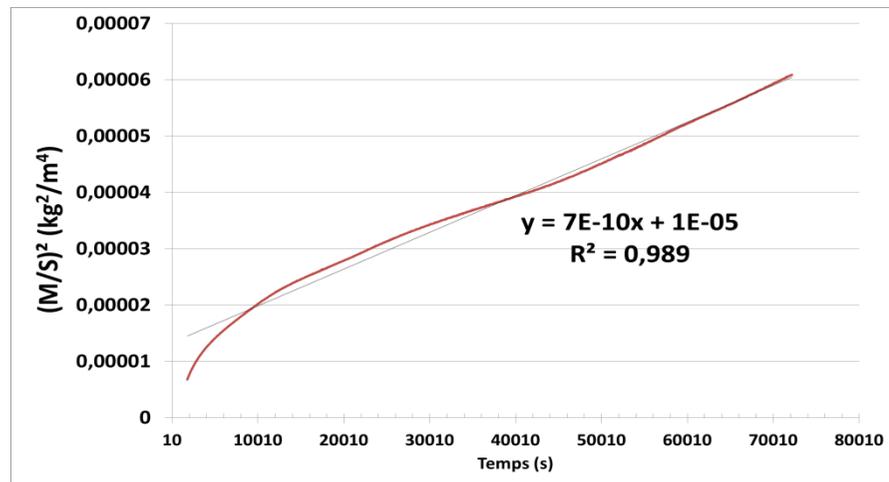
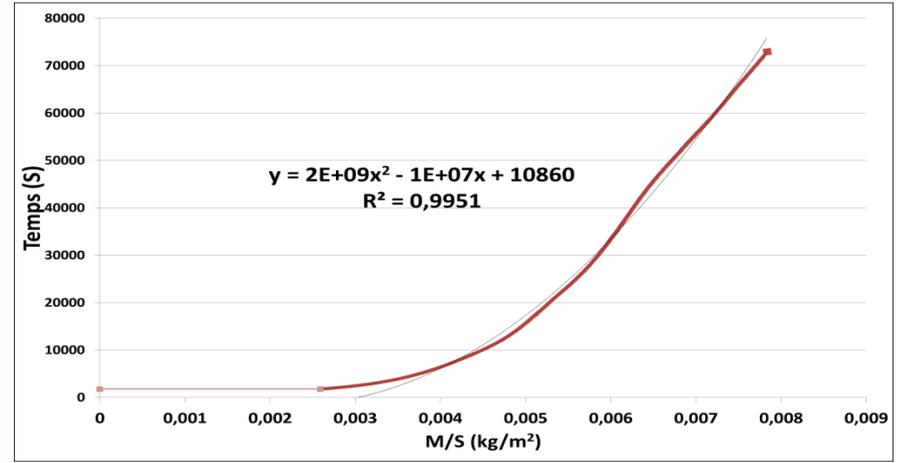
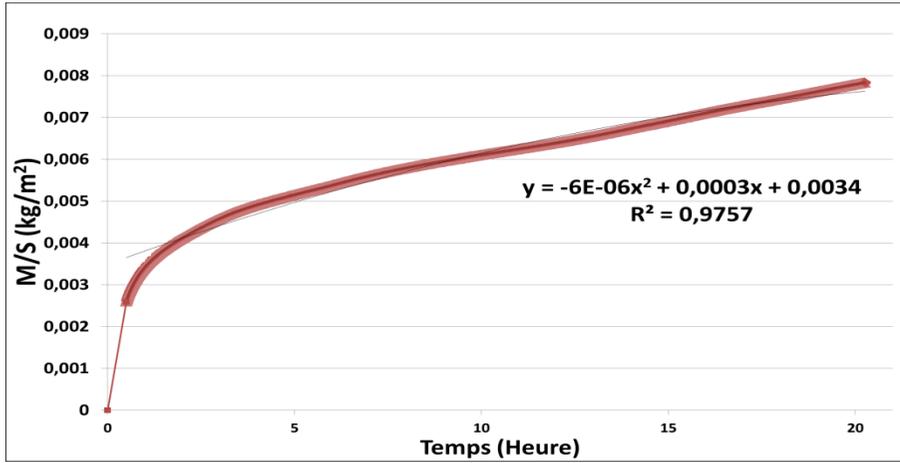
Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon brut poli oxydé à 700°C pendant 20 heures

SVHNP 700



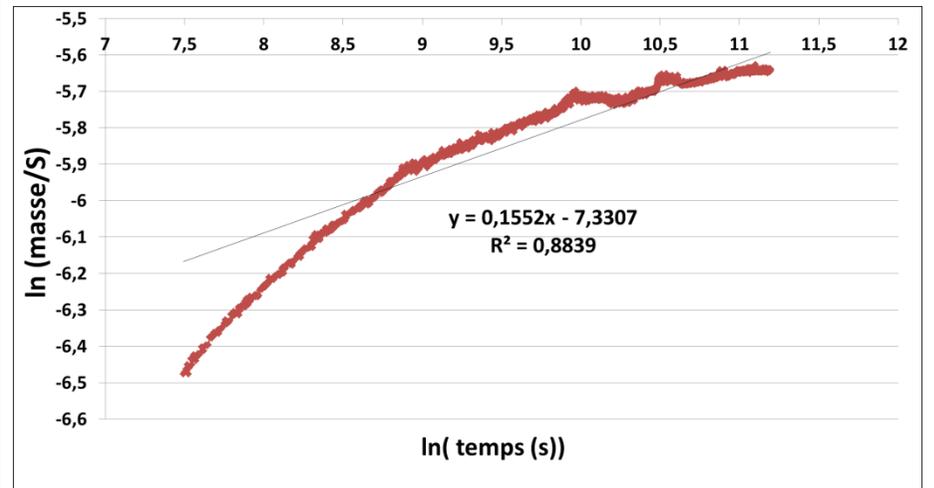
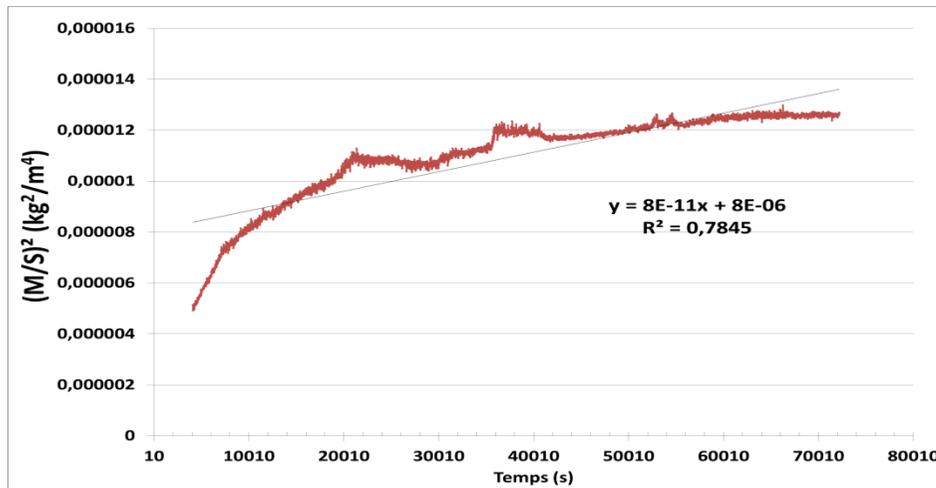
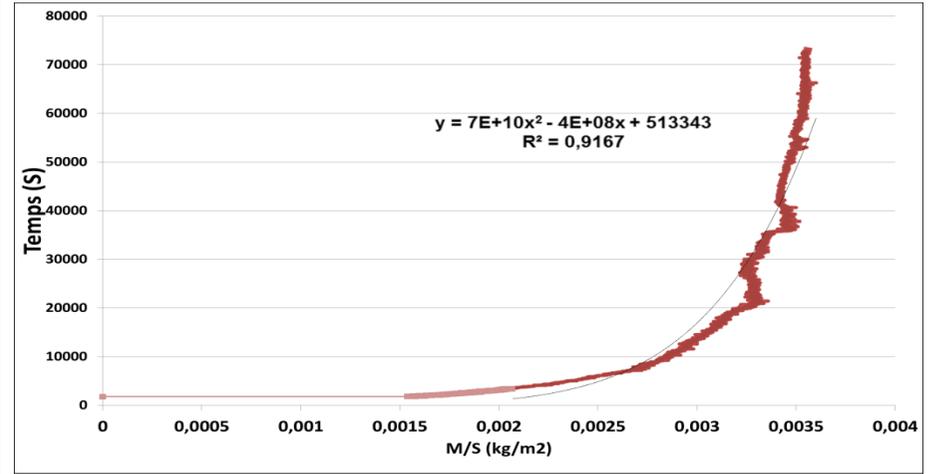
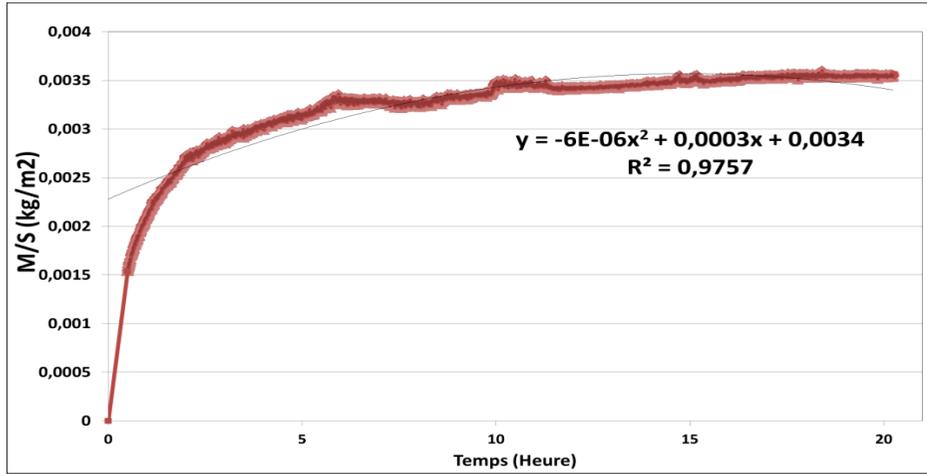
Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon Smaté VH Non Poli oxydé à 700°C pendant 20 heures

SVHP 700



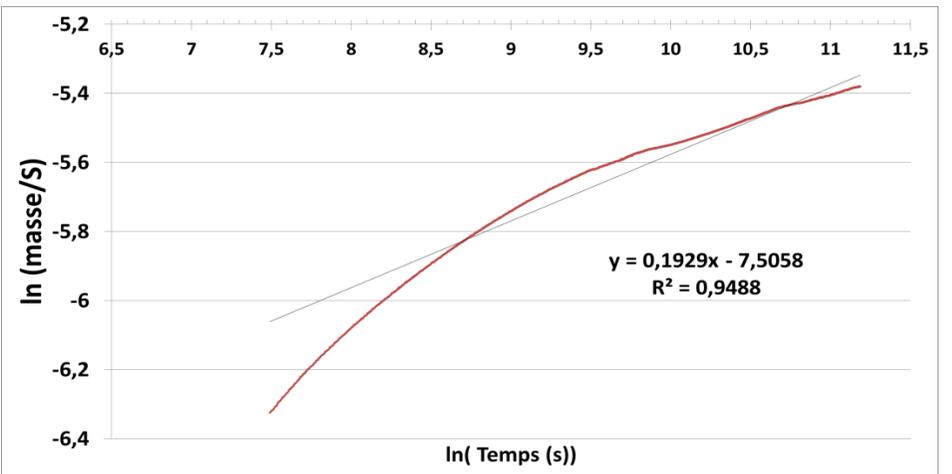
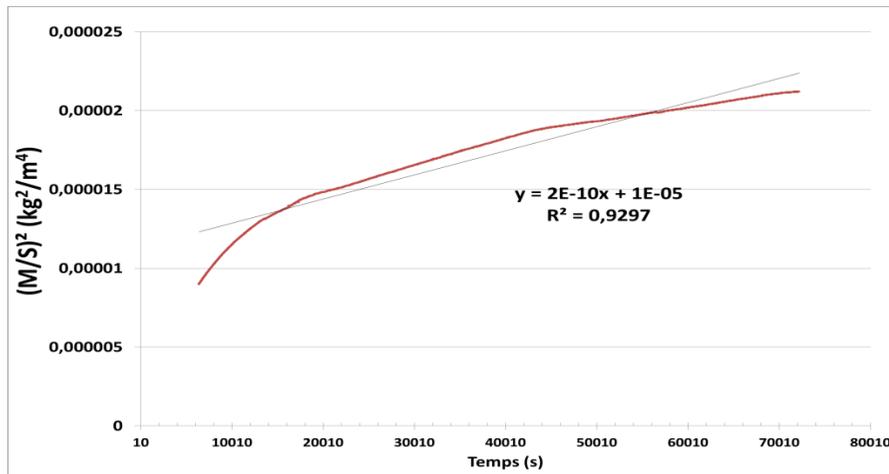
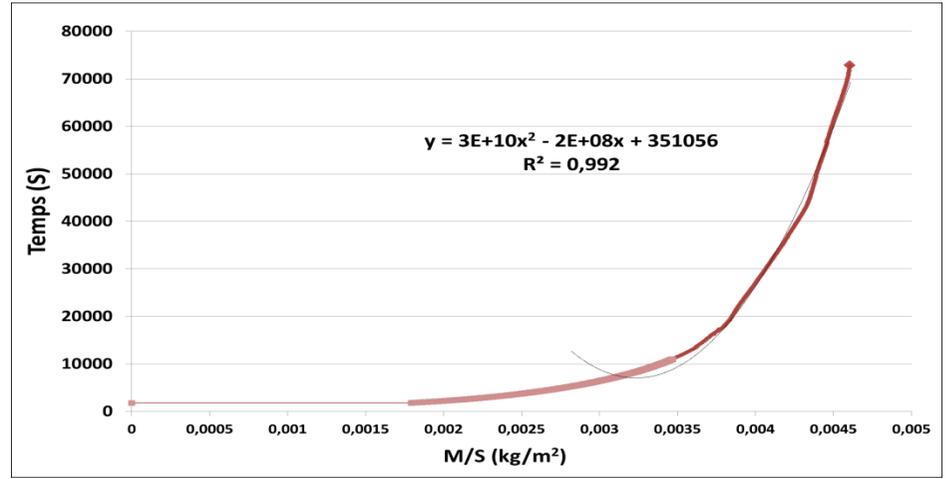
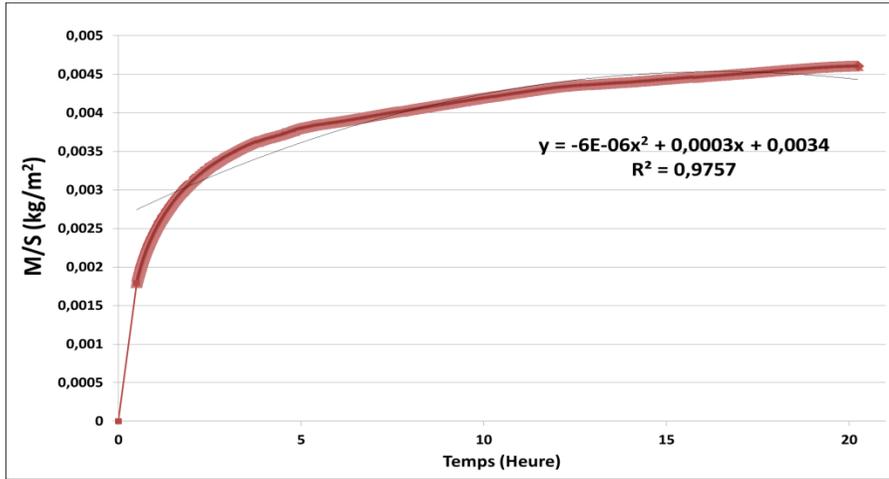
Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon Smaté VH Poli oxydé à 700°C pendant 20 heures

NSP 650



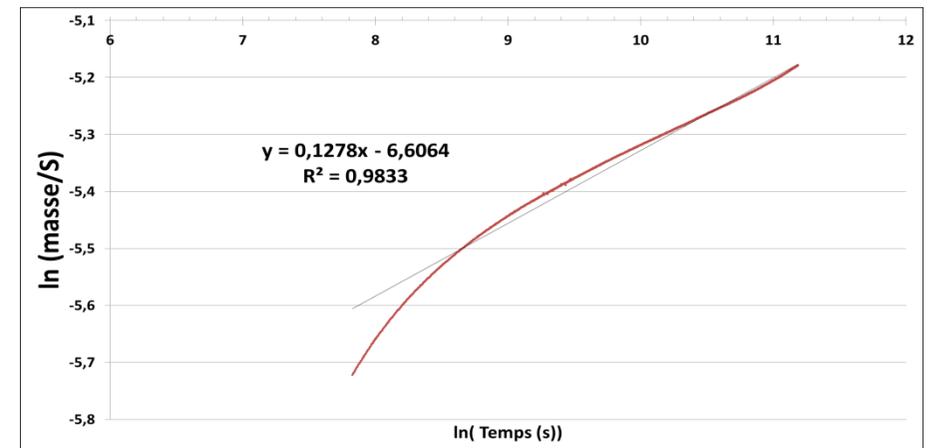
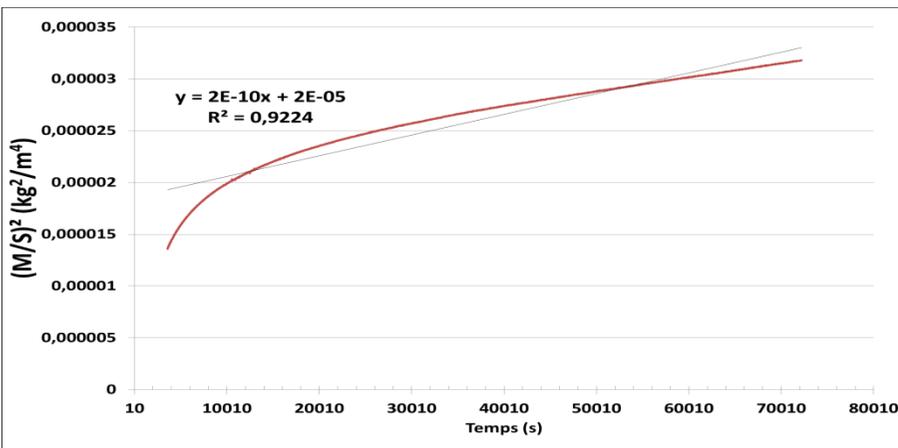
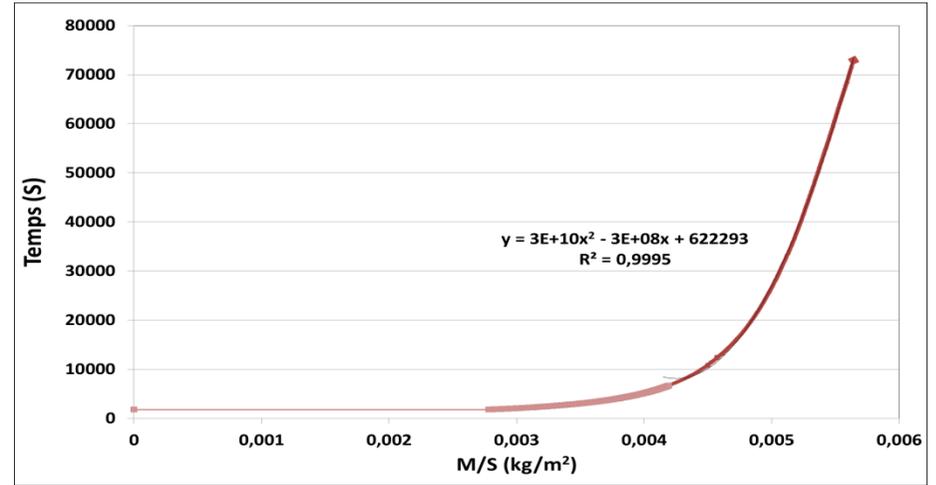
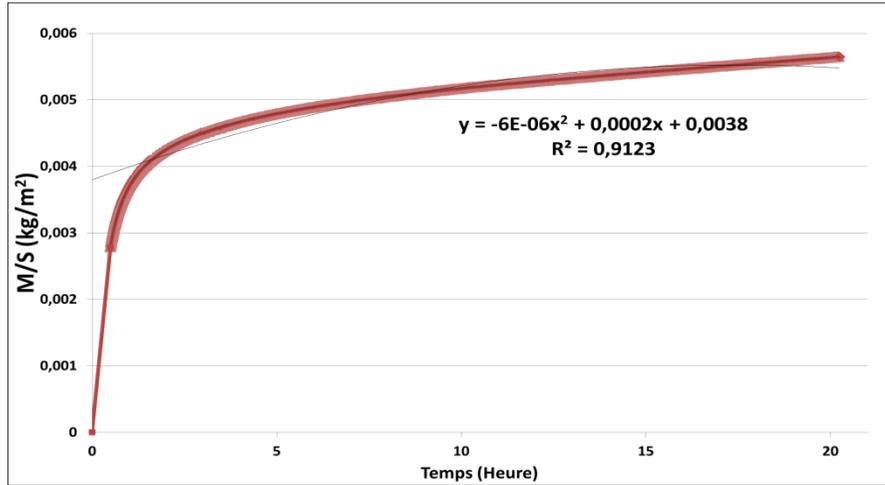
Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon brut poli oxydé à 650°C pendant 20 heures

SVHNP 700



Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon Smaté VH Non Poli oxydé à 650°C pendant 20 heures

SVHP 650



Prise de masse surfacique et cinétiques transformées de l'échantillon Smaté VH Poli oxydé à 650°C pendant 20 heures

II.3 Modèle d'évolution des contraintes dans les oxydes

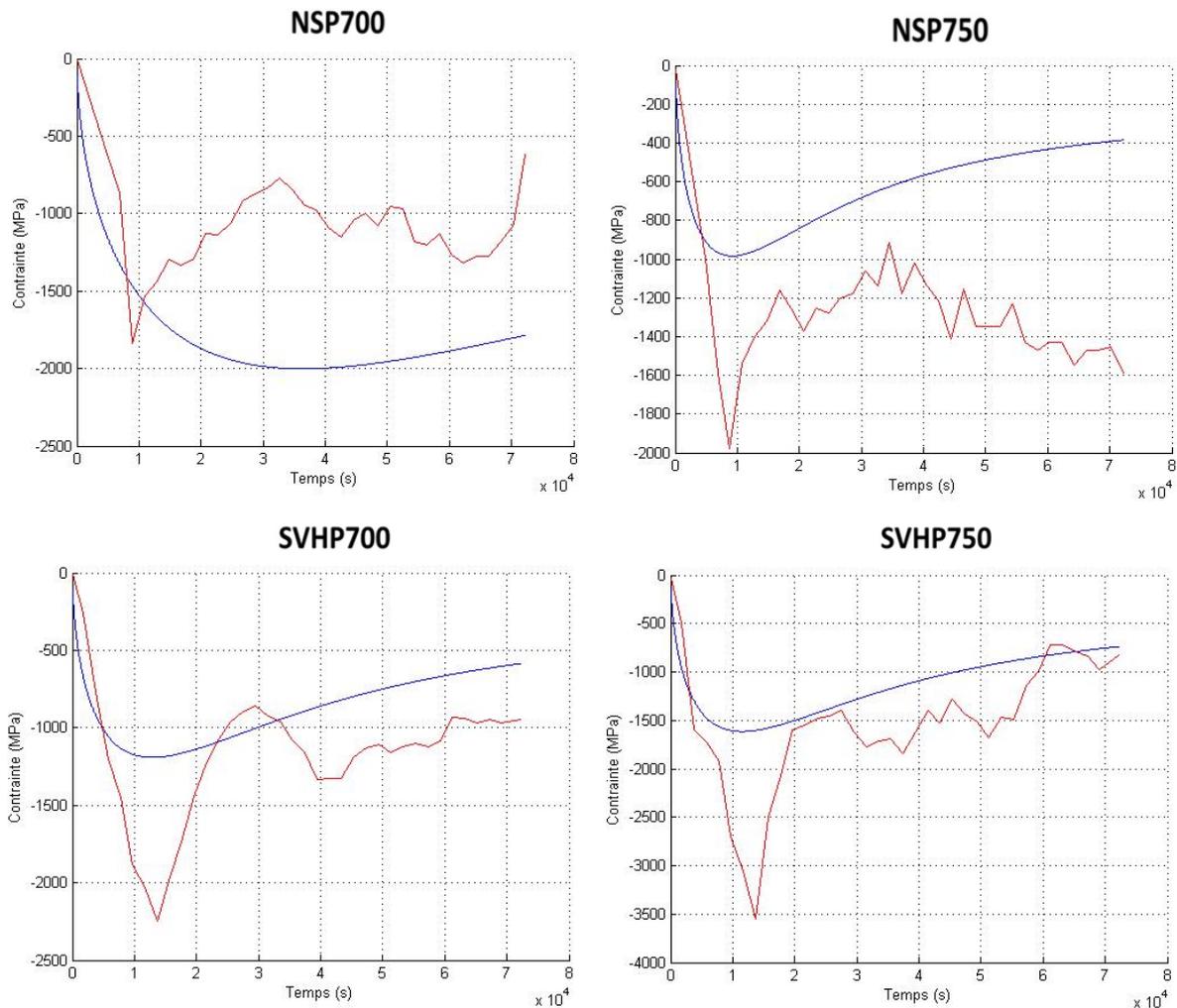


Figure VII.11 Comparaison entre les contraintes de croissance déterminées expérimentalement et les résultats du modèle obtenus à l'issue de la méthode asymptotique.

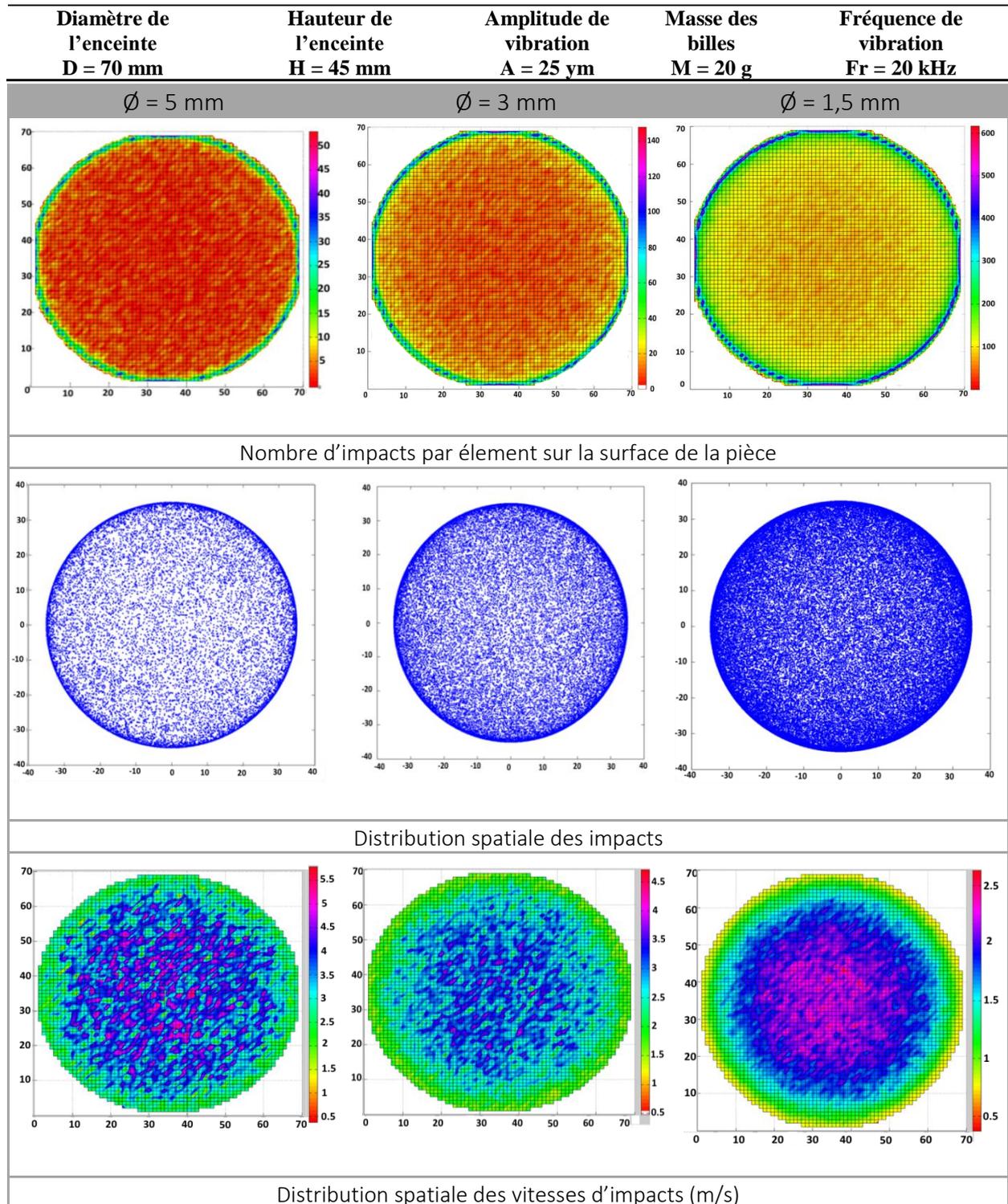
II.3 Références bibliographiques

2. CRC handbook of chemistry and physics. - Version details [Internet]. Trove. [cited 2016 Feb 28]. Available from: <http://trove.nla.gov.au/version/45919863>
3. Schütze M. Protective oxide scales and their breakdown. Wiley; 1997.
4. Oxydation des matériaux métalliques HUNTZ-AUBRIOT Anne-Marie, PIERAGGI Bernard [Internet]. Librairie Lavoisier. [cited 2015 Dec 2]. Available from: <http://www.lavoisier.fr/livre/materiaux/oxydation-des-materiaux-metalliques/huntz-aubriot/descriptif-9782746206571>

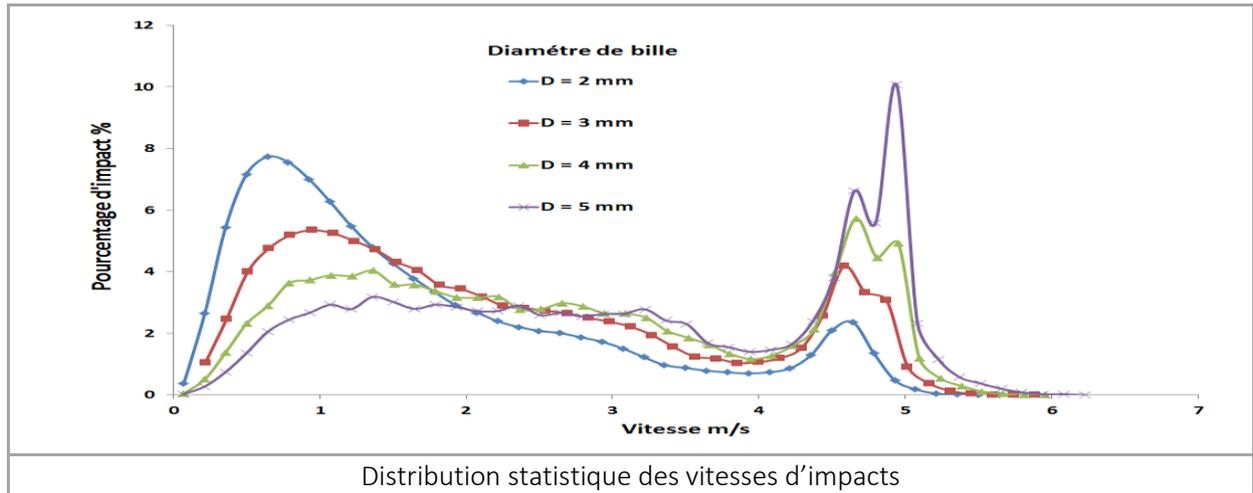
Annexe III

III.1 Etude de sensibilité des paramètres du modèle de dynamique des billes

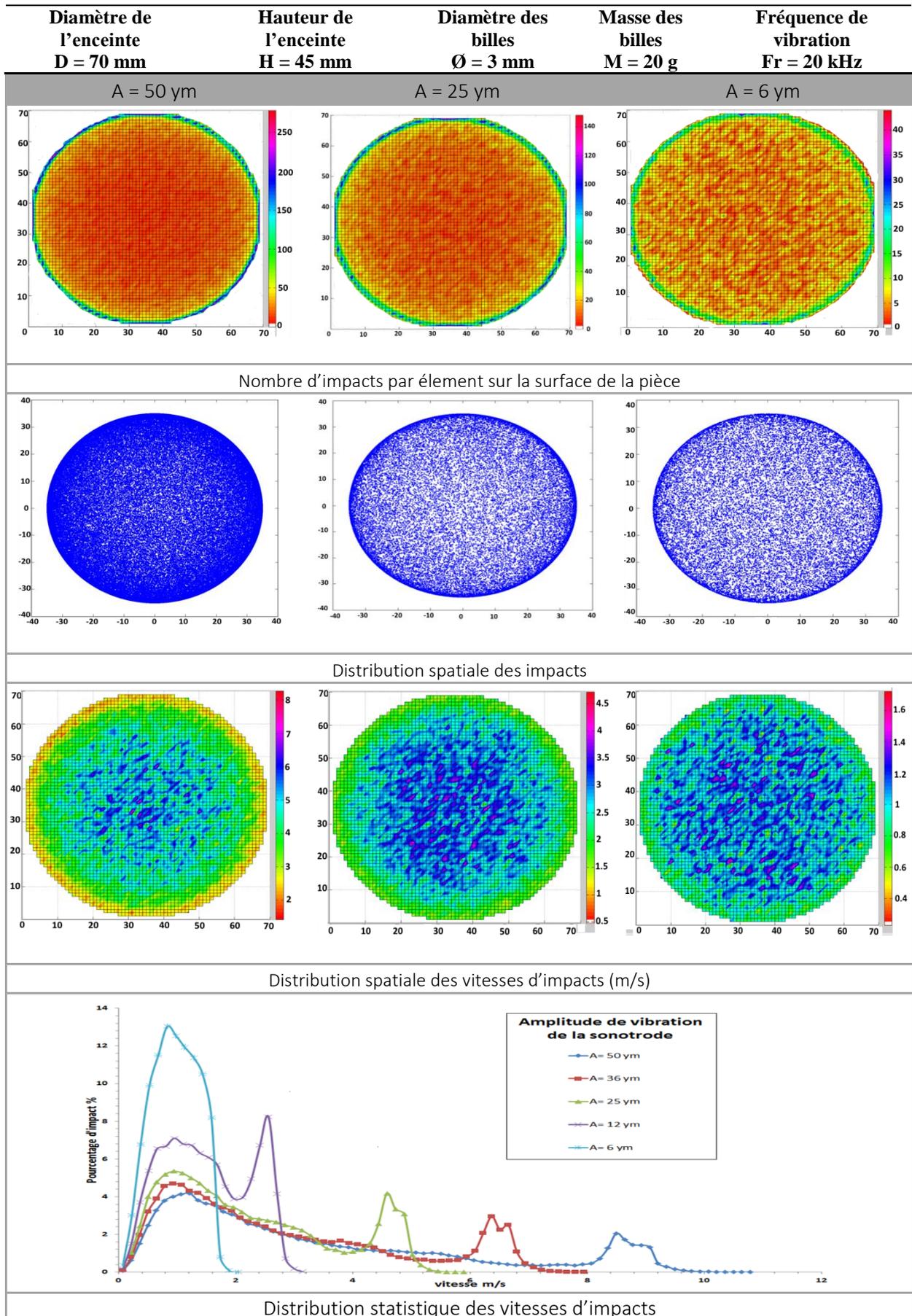
Influence du diamètre des billes



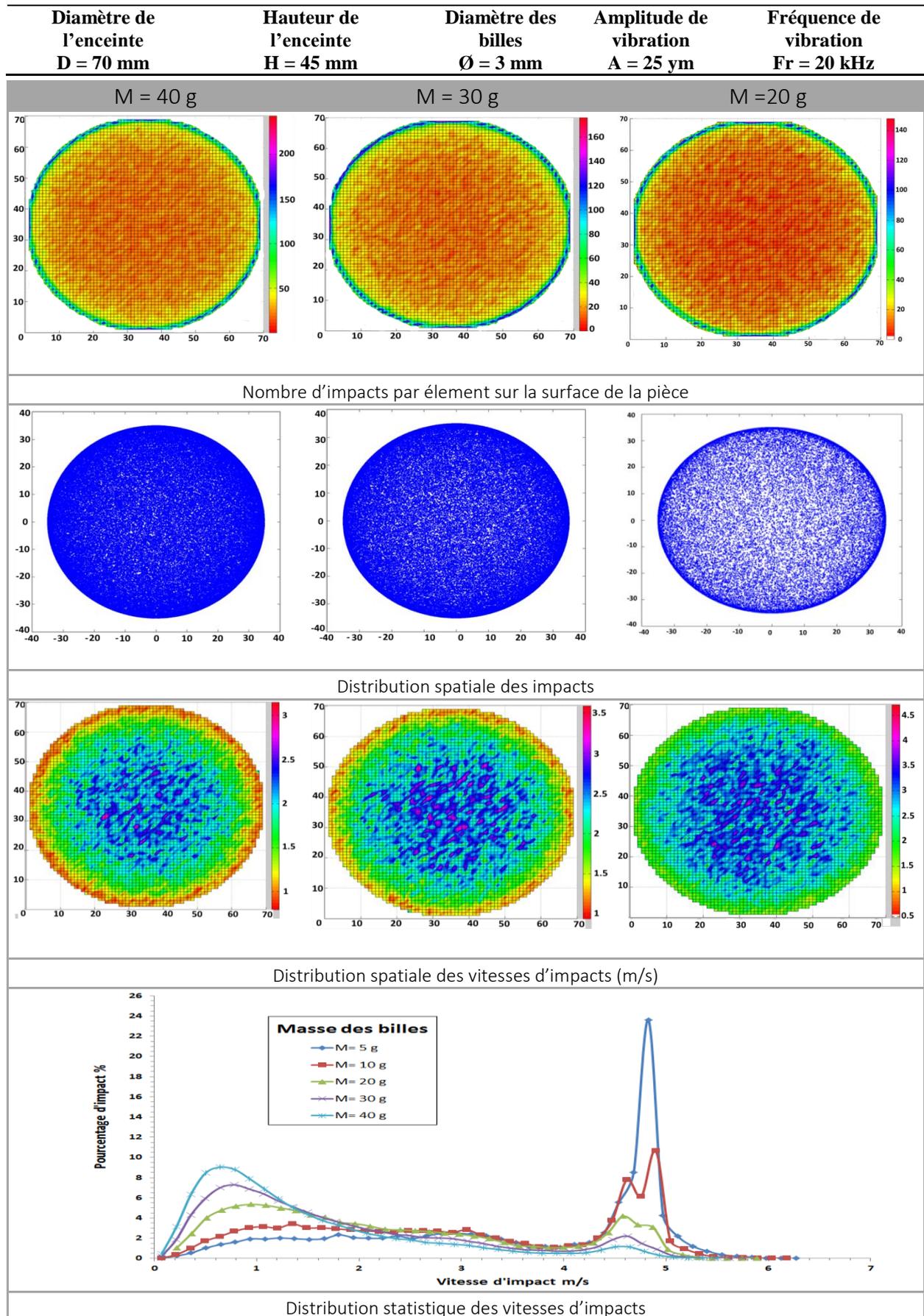
Annexes



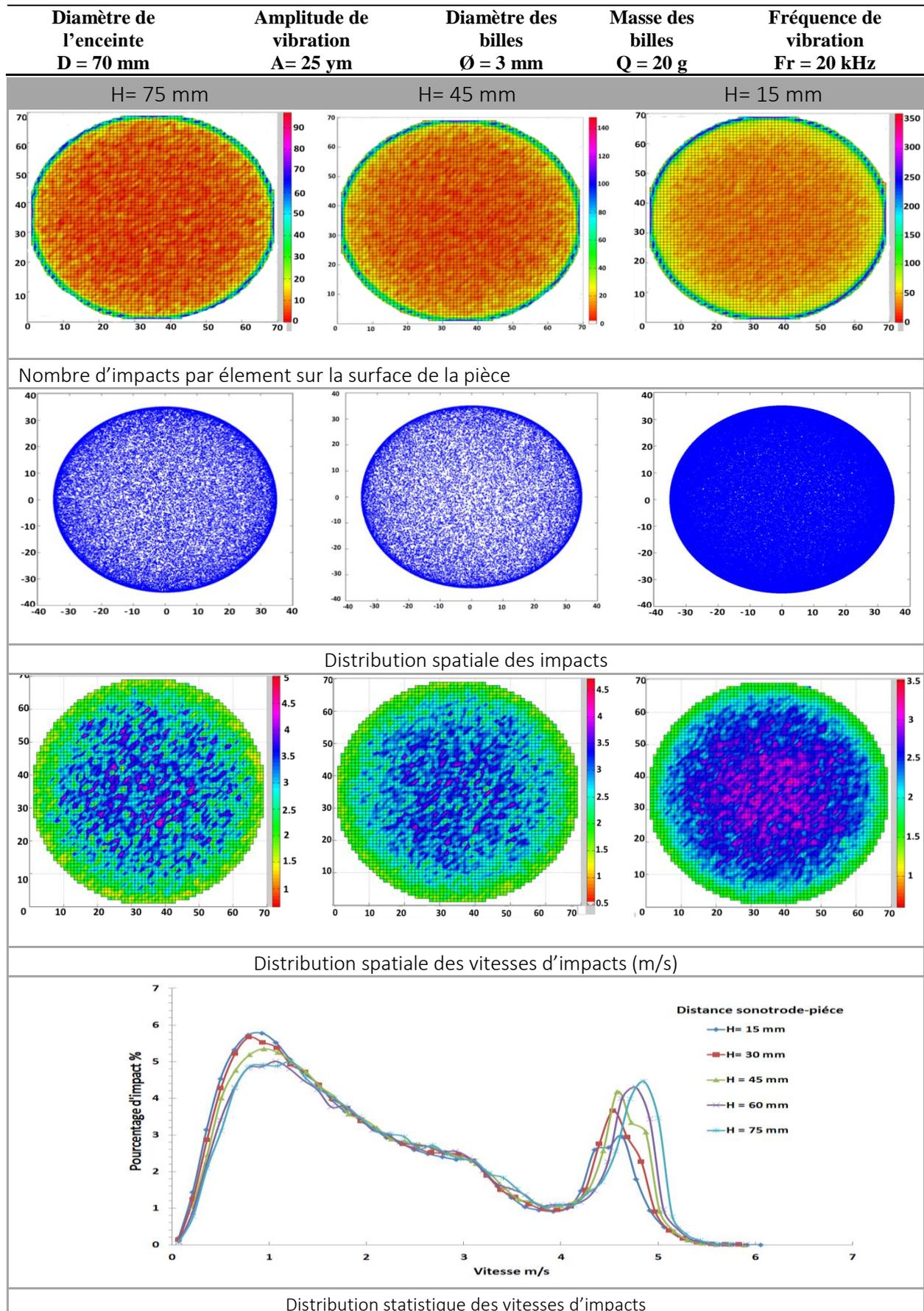
Influence de l'amplitude de vibration de la sonotrode



Influence de la masse de billes



Influence de la distance entre la sonotrode et la pièce



III.2 Paramètres du modèle multi-échelle

Paramètres du modèle multi-échelle				
Echelle		Notation	Unité	Signification
VER		$\underline{\underline{C}}$	GPa	Tenseur élastique macroscopique
	taille de grain	\tilde{d}_0	micromètre	taille de grain initiale
		K_d	sans unité	Règle d'évolution de la taille de grain
	dureté	H_0	Gpa	dureté initiale
		K_h	sans unité	Règle d'évolution de la dureté
Mésoscopique		N_g	sans unité	Nombre de grains dans le VER
		$f_0^c(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$	sans unité	Orientation d'un grain en fonction des angles d'euler
		$\underline{\underline{C}}_{el}^g$	GPa	Tenseur élastique du grain
Microscopique		N_s	sans unité	Nombre de systèmes de glissement
		$\underline{\underline{M}}_{sym}^s, \underline{\underline{M}}_{anti}^s$	sans unité	Tenseurs de Schmid d'un système de glissement
	écrouissage isotrope	H^{ts}	sans unité	Règle l'écrouissage latent
		Q_c	MPa	Règle l'amplitude de l'écrouissage isotrope dans les cellules
		Q_w	MPa	Règle l'amplitude de l'écrouissage dans les murs
	évolution du fraction	\tilde{f}_0^s	sans unité	Fraction volumique initial des densités de dislocations dans les murs
		\tilde{f}_∞^s	sans unité	Fraction volumique de saturation des densités de dislocations dans les murs
		γ_{C0}	sans unité	taux de décroissance de fraction de densité de dislocation dans les murs
		τ_0^c	MPa	Scission critique initiale
		n	sans unité	Règle la transition entre le domaine élastique et plastique
		K	MPa	règle l'écoulement
	évolution de densité de dislocation	α^*, β^*, k_0	sans unité	taux d'évolution des densité de dislocation
		n^*	sans unité	$n=B/T$ B cte qui depend de l'énergie des défaut d'empilement
		$\dot{\gamma}_0$	s^{-1}	seuil de taux de glissement
		ρ_0^s	mm^{-2}	densité de dislocation initiale
		b	nm	norme de vecteur de Burger
G		GPa	module de cisaillement	

Souhail BEN AFIA

Doctorat : Systèmes Mécaniques et Matériaux

Année 2016

Influence d'un traitement mécanique de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L

Ce travail a permis de mettre en évidence l'impact du procédé SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) sur la résistance à l'oxydation des aciers de type AISI 316L. Cette étude a permis de comparer la composition et la morphologie des couches d'oxydes, la cinétique d'oxydation, les mécanismes de croissance et les contraintes résiduelles sur les surfaces des pièces traitées et oxydées à différentes températures. Ces observations ont montré l'existence d'un effet bénéfique du SMAT sur la résistance à l'oxydation de l'acier 316L pour des hautes températures. En effet, la cinétique d'oxydation des échantillons traités semble être reliée à une croissance préférentielle de chromine dès 700°C. Ceci nous a amenés à conclure que le procédé SMAT utilisé sur le 316L inverse la phase d'oxyde majoritaire, en inhibant la croissance de l'hématite et en favorisant celle de la chromine. Un scénario d'oxydation pour l'acier brut et Smaté a ainsi été proposé et le rôle de la densité des joints de grains introduits par le traitement a été explicité. Pendant ce travail, il a également été proposé un chaînage numérique complet qui prendrait en compte les paramètres du procédé et les propriétés mécaniques du matériau, afin de prévoir les caractéristiques de la nanostructure générée suite au traitement SMAT, en lien possible avec son influence sur l'oxydation à hautes températures.

Mots clés : oxydation - traitement de surface - matériaux nanostructurés - acier inoxydable austénitique - contraintes résiduelles - simulation par ordinateur.

Influence of a Surface Nanocrystallization Mechanical Treatment (SMAT) on the High Temperature Oxidation of 316L Steel

This work aims at highlighting the impact of the SMA process (Surface Mechanical Attrition Treatment) on the oxidation resistance of steels of type AISI 316L. This study compares the composition and morphology of the oxide layers, the oxidation kinetics, the growth mechanisms and the residual stresses on the surface of treated and oxidized samples at different temperatures. These observations show a beneficial effect of the SMA process on the oxidation resistance of the 316L steel for high temperatures. Indeed, the oxidation kinetics of the treated samples is shown to be related to a preferential growth of chromia starting at 700°C. This led us to conclude that the SMAT used on the 316L reverses the main oxide phase, inhibiting the growth of the hematite and promoting the chromia. An oxidation scenario for untreated and SMATed steel samples is proposed, demonstrating the role of the density of the grain boundaries introduced by the mechanical treatment. During this work, a comprehensive numerical chaining process is proposed. It takes into account the process parameters and mechanical properties of the material, in order to predict the characteristics of the nanostructure generated by SMAT, that could influence the oxidation of this stainless steel at high temperatures.

Keywords: oxidation - surface preparation - nanostructured materials - austenitic stainless steel - residual stresses - computer simulation.