



**HAL**  
open science

# Comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs à base de zirconium

Bin Wang

► **To cite this version:**

Bin Wang. Comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs à base de zirconium. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112259 . tel-00769926

**HAL Id: tel-00769926**

**<https://theses.hal.science/tel-00769926>**

Submitted on 4 Jan 2013

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

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

N° d'ordre :



Thèse de doctorat présentée pour obtenir

**Le Grade de Docteur en Sciences**  
**Spécialité : Chimie des Matériaux de l'Université Paris-Sud**

**Comportement à l'Oxydation des Verres Métalliques**  
**Massifs à Base de Zirconium**

Par

**Bin WANG**

Soutenance prévue le 22 Novembre 2011 devant le Jury composé de :

M. Gilles BONNET  
M. Ivan GUILLOT  
Mme. Clara DESGRANGES  
Mlle. Nathalie PRUD'HOMME  
M. Thierry BAUDIN  
M. Vincent JI

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examinatrice  
Examineur  
Examineur



## Remerciement

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Vincent Ji, professeur à l'Université Paris-Sud 11, pour m'avoir accueilli au LEMHE (Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre) pendant trois ans et pour avoir dirigé cette thèse. Je le remercie plus particulièrement pour sa patience, la qualité de son encadrement et ses conseils, aussi bien scientifiques que personnels. Je tiens ici à lui témoigner mon amitié et mon respect.

J'aimerais aussi remercier Mademoiselle Nathalie Prud'homme, maître de conférences, à l'Université Paris-Sud 11, pour avoir accepté d'encadrer l'ensemble de mon travail de recherche. Sa disponibilité, son optimisme et ses conseils ont été très précieux.

Je remercie l'ensemble des membres du Jury pour avoir accepté de juger ce travail : Monsieur Gilles Bonnet et Monsieur Ivan Guillot, rapporteurs ; Mademoiselle Clara Desgranges, Monsieur Thierry Baudin, examinateurs.

Je souhaite également remercier tous les membres du laboratoire LEMHE et plus particulièrement toutes les personnes qui sont investies dans les caractérisations présentées ici dans ce travail en particulier : Patrick Ribot pour le MEB et Michaela Herbst-Ghysel pour les mesures DRX.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur François Jomard du CNRS Meudon, pour les analyses SIMS et sa disponibilité et son aide régulière.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours des ces années d'études et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.



# Table de matière

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Etude bibliographique .....</b>	<b>3</b>
1.1 Verres métalliques.....	3
1.1.1 Généralités.....	3
1.1.2 Formation des verres métalliques.....	4
1.1.3 Verres métalliques massifs.....	6
1.1.4 Verres métalliques massifs à base de zirconium.....	8
1.1.5 Propriétés mécaniques des verres métalliques .....	12
1.2 Cinétique d'oxydation .....	16
1.2.1 Oxydation à haute température .....	16
1.2.2 Croissance des couches d'oxyde.....	16
1.2.3 Cinétiques de croissance de couches d'oxydes.....	18
1.2.4 Cinétique d'oxydation des alliages à base de zirconium.....	20
1.2.5 Cinétique d'oxydation des alliages amorphes.....	21
1.2.6 Cinétique d'oxydation des alliages amorphes à base de zirconium.....	22
1.3 Contraintes dans la couche d'oxyde.....	25
1.3.1 Généralités.....	25
1.3.2 Contraintes résiduelles dans une couche d'oxydation.....	27
1.3.3 Contraintes résiduelles déterminées par DRX .....	31
1.4 Bilan du chapitre .....	36
<b>Chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales .....</b>	<b>39</b>
2.1 Fabrication des verres métalliques massifs .....	39
2.2 Préparation des échantillons.....	40
2.3 Analyse thermogravimétrique .....	41
2.4 Oxydation sous $^{18}\text{O}_2$ .....	42
2.5 Montage de déflexion.....	44
2.6 Techniques de caractérisation .....	46
2.6.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	46
2.6.2 Diffraction des rayons X (DRX) .....	47
2.6.3 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) .....	47

## **Chapitre 3 Comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs ..... 51**

3.1	Stabilité thermique des verres métalliques étudiés .....	52
3.2	Verre métallique ternaire (le système $Zr_{50}Cu_{40}Ni_{10}$ ).....	53
3.2.1	Cinétique d'oxydation .....	53
3.2.2	Structure cristalline des couches d'oxyde .....	60
3.2.3	Structure du substrat après oxydation .....	67
3.2.4	Morphologie des couches d'oxydation .....	69
3.3	Verre métallique quaternaire (le système $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ ) .....	73
3.3.1	Cinétique d'oxydation .....	73
3.3.2	Structure cristalline des couches d'oxyde .....	74
3.4	Verre métallique quaternaire (le système $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ ).....	76
3.4.1	Cinétique d'oxydation .....	76
3.4.2	Structure des couches d'oxyde .....	78
3.4.3	Structure du substrat après oxydation .....	83
3.4.4	Morphologie des couches d'oxyde.....	85
3.5	Verre métallique quaternaire (le système $Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$ ) .....	86
3.5.1	Cinétique d'oxydation .....	87
3.5.2	Structure des couches d'oxyde .....	88
3.6	Verre métallique quaternaire (le système $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ ).....	89
3.6.1	Cinétique d'oxydation .....	89
3.6.2	Structure des couches d'oxyde et du substrat.....	90
3.7	Verre métallique quinaire (le système $Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$ ) .....	91
3.7.1	Cinétique d'oxydation .....	91
3.7.2	Structure des couches d'oxyde et du substrat.....	92
3.8	Discussion .....	93
3.8.1	Influence de la température d'oxydation.....	93
3.8.2	Influence de la cristallisation du substrat .....	95
3.8.3	Influence de la composition chimique .....	97
3.8.4	Energie d'activation d'oxydation des verres métalliques .....	99
3.8.5	Mécanisme d'oxydation sous air des verres.....	101
3.8.6	Coefficient de diffusion dans la couche d'oxyde .....	107
3.9	Bilan du chapitre .....	114

## **Chapitre 4 Etude de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde ..... 119**

4.1	Paramètre de détermination des contraintes résiduelles par DRX .....	120
4.1.1	Paramètres et constantes utilisées .....	120

4.1.2	Effet de la texture sur la détermination des contraintes .....	122
4.2	Contraintes résiduelles dans les couches obtenues à différentes températures .....	124
4.3	Contraintes résiduelles dans la couche lors de l'oxydation.....	127
4.3.1	Contraintes résiduelles lors de l'oxydation du verre métallique .....	127
4.3.2	Contrainte résiduelle lors de l'oxydation de l'alliage cristallin .....	129
4.4	Discussion .....	132
4.4.1	Relation entre la stabilisation de la phase tétragonale et les contraintes résiduelles.. .....	132
4.4.2	Relation entre la diffusion et la contrainte résiduelle lors de l'oxydation .....	136
4.4.3	Etude de contrainte de croissance par la déflexion .....	139
4.5	Bilan du chapitre .....	144
<b>Chapitre 5 Conclusions et perspectives .....</b>		<b>145</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>149</b>
<b>Annexe 1 Diagramme binaire Zr-O.....</b>		<b>161</b>
<b>Annexe 2 Diagramme d'Ellingham.....</b>		<b>162</b>
<b>Annexe 3 Résultats bruts et ajustements des courbes de SIMS.....</b>		<b>163</b>
<b>Annexe 4 Comportement à l'oxydation des verres métalliques traités par l'implantation ionique.....</b>		<b>165</b>
<b>Annexe 5 Contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde des verres métalliques.....</b>		<b>172</b>
<b>Annexe 6 Observation au MET.....</b>		<b>173</b>
<b>Annexe 7 Comportement à l'oxydation d'un verre binaire <math>Zr_{50}Cu_{50}</math>.....</b>		<b>177</b>

---

## **Introduction générale**

Les verres métalliques massifs présentent d'excellentes propriétés mécaniques et de plus en plus d'intérêts tant pour la communauté industrielle que pour la communauté scientifique. Par ailleurs, soumis à un environnement agressif, les alliages métalliques tendent à former une couche d'oxyde qui les séparera du milieu externe. La nature de la couche d'oxyde formée et en particulier son caractère protecteur, ou non, déterminera la capacité de ce type d'alliage à se protéger du milieu agressif et régira sa durée de vie dans de telles conditions. Le comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs est donc à considérer pour leurs applications industrielles.

L'oxydation des verres métalliques massifs à base de zirconium a été beaucoup étudiée depuis quelques années. La plupart des travaux de recherche concernant l'oxydation des verres métalliques à base de Zr ont été consacrés à la cinétique d'oxydation et aux relations entre la microstructure et la composition chimique et à la résistance à l'oxydation, mais dans des conditions bien spécifiques et limitées. Il y a eu plusieurs études sur la cinétique d'oxydation des alliages amorphes à base de Zr, qui ont contribué à révéler l'influence de la microstructure et de la température d'oxydation sur le mécanisme d'oxydation. Le mécanisme de diffusion atomique, qui est la clé de la compréhension théorique du phénomène d'oxydation, dans la plupart des publications reste très aléatoire et évasif.

En outre, la formation de la couche d'oxyde s'accompagne de l'apparition des contraintes internes de croissance. Ces contraintes générées dans la couche peuvent influencer la diffusion des espèces ioniques et en conséquence conduire à des cinétiques de croissance d'oxyde différentes. Après l'arrêt de l'oxydation et durant le refroidissement de l'échantillon, des contraintes d'origine thermique, dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre l'oxyde et le substrat, peuvent être générées en plus des contraintes de croissance et conduisent à une distribution de contraintes résiduelles dans différentes parties du système couche/substrat. La littérature consacrée aux contraintes résiduelles associées à l'oxydation des verres métalliques reste assez restreinte à ce jour.

Notre objectif dans cette thèse est d'étudier, dans un premier temps, le comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs à base de Zr avec différentes compositions

chimiques, à température intermédiaire sous air sec, en comparaison avec des alliages cristallins ainsi que les mécanismes d'oxydation correspondants. Nous voulons, dans un second temps, déterminer les contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde formée sur des verres métalliques par la méthode classique en DRX des  $\sin^2\psi$ , ainsi que par la méthode de déflexion in situ.

Dans le chapitre 1, après avoir détaillé le contexte et les objectifs de cette étude, une introduction aux verres métalliques (histoire, fabrication, propriétés, applications,...), de la croissance d'oxyde et aux contraintes résiduelles, sera ensuite effectuée.

Le chapitre 2 est dédié à la description des installations expérimentales et des différentes techniques utilisées pour le traitement d'oxydation et la caractérisation des couches d'oxyde, comme l'identification des structures cristallines par diffraction des rayons X (DRX) ; l'observation de la morphologie et de la structure des couches par MEB, l'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) ...

Les deux chapitres suivants seront consacrés à la présentation des résultats. Le chapitre 3 s'attachera plus particulièrement au comportement à l'oxydation des différents verres métalliques à base de Zr en comparaison avec ses alliages cristallins, tels que la cinétique d'oxydation, la structure cristalline de la couche d'oxyde et le mécanisme d'oxydation. L'influence de la température, de la composition chimique des échantillons et le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde seront discutés dans ce chapitre.

Enfin, le chapitre 4 présentera les résultats expérimentaux concernant la mesure des contraintes résiduelles ainsi que des contraintes de croissance par DRX et déflexion in situ. L'évolution des contraintes de croissance lors de l'oxydation et la stabilisation de la phase tétragonale seront discutées à la fin de ce chapitre.

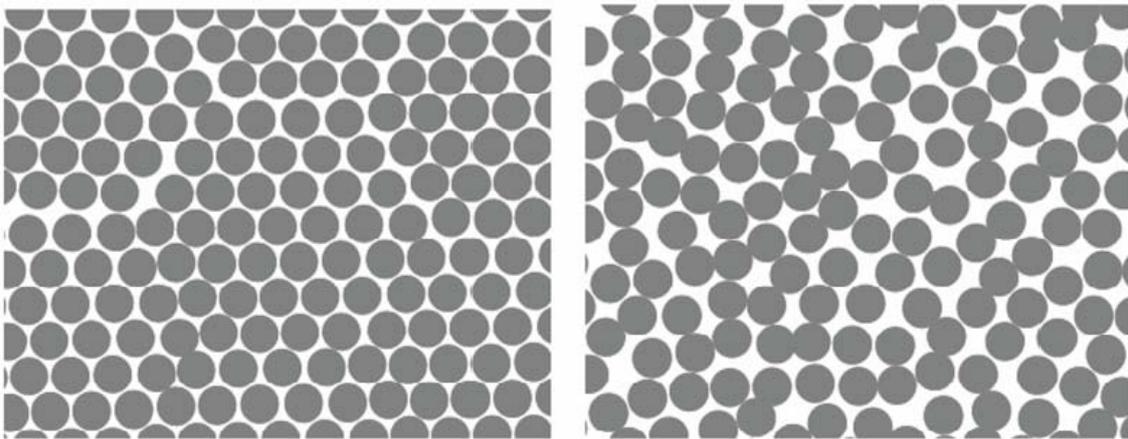
## Chapitre 1 Etude bibliographique

### 1.1 Verres métalliques

#### 1.1.1 Généralités

Un verre métallique, appelé aussi «alliage métallique amorphe», est un matériau métallique avec une structure désordonnée à l'échelle macroscopique et mésoscopique<sup>1</sup>, contrairement à la plupart des métaux, qui ont une structure cristalline et donc un arrangement très ordonné à l'échelle atomique et à l'échelle mésoscopique.

En général, dans les alliages métalliques, les plus proches voisins d'un atome sont organisés suivant une maille élémentaire qui est répétée à l'identique suivant un réseau régulier dans les trois dimensions de l'espace. Ainsi, connaissant la position des atomes dans la maille et les vecteurs de translation, on connaît toutes les informations concernant la structure du matériau à l'échelle atomique: il y a un ordre à longue distance et à courte distance (figure 1.1 a). A l'inverse du cristal, en l'état amorphe, les atomes ne présentent qu'un ordre à courte distance, on connaît la position du premier voisin avec une certaine incertitude (figure 1.1 b).



(a)

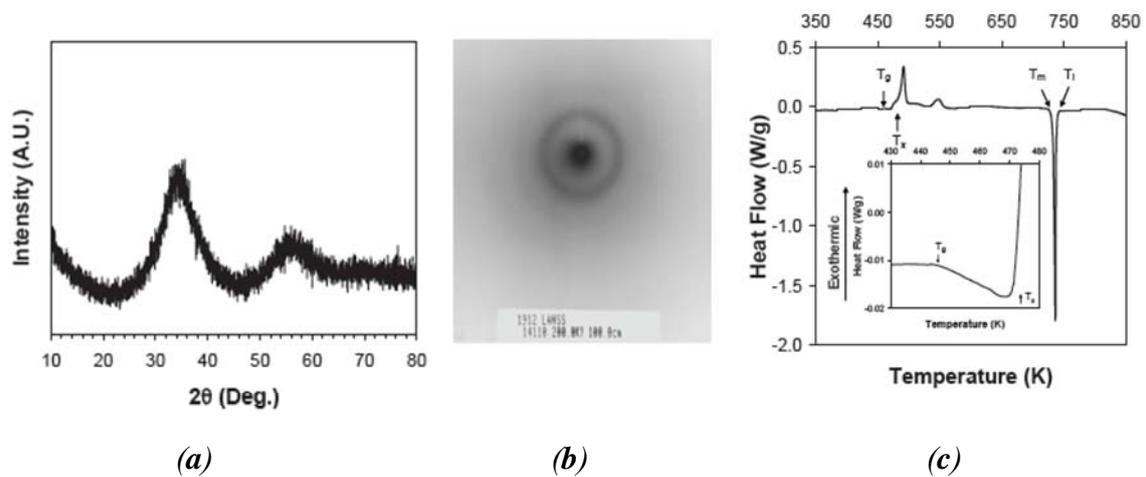
(b)

*Fig. 1.1 Structure à l'échelle atomique (a) d'un cristal et (b) d'un verre métallique; comparaison à deux dimensions*

Un verre métallique est donc un alliage qui contient majoritairement des atomes métalliques qui forment essentiellement une phase amorphe. Il se distingue des alliages

métalliques normaux par l'absence d'ordre atomique au-delà de quelques liaisons atomiques ou, plus concrètement, de quelques angströms. On observe néanmoins un ordre local<sup>1</sup>.

A l'échelle mésoscopique, les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructure (pas de joints de grains, ni de grains), et par le manque d'ordre atomique à longue distance, reflété par: (i) l'absence de raies de diffraction et la présence de halos diffus sur un diffractogramme des rayons X (RX) (figure 1.2 a); (ii) la présence de cercles concentriques et larges sur un cliché de diffraction électronique (figure 1.2 b); (iii) enfin, un phénomène endothermique de transition vitreuse suivi d'une cristallisation exothermique comme sur le thermogramme d'un verre (figure 1.2 c).



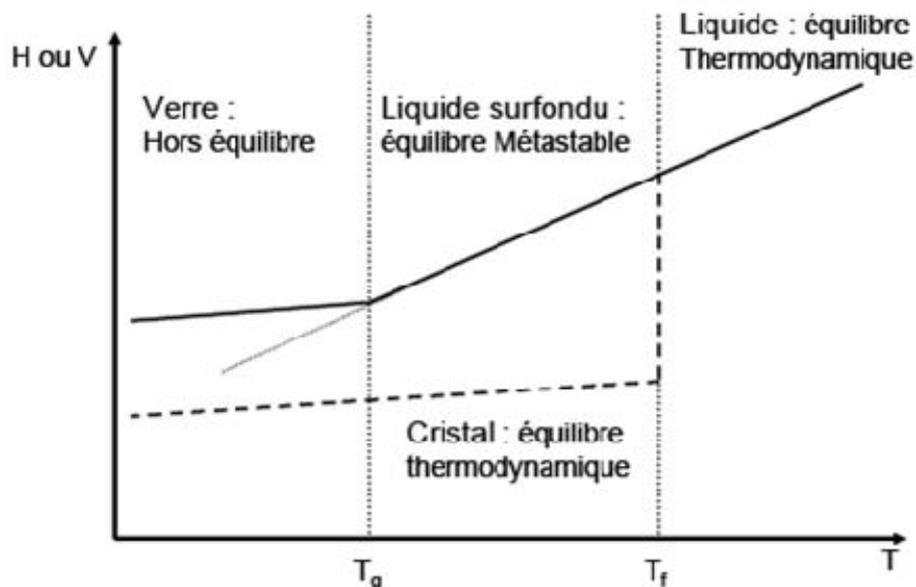
**Fig. 1.2** (a) Diffractogramme de RX d'un verre métallique, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique, (c) Thermogramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

### 1.1.2 Formation des verres métalliques

Comprendre l'origine de la formation des verres métalliques revient à comprendre la thermodynamique et la cinétique de la cristallisation. On peut, pour avoir une vision de ce qui se passe lors du refroidissement d'un alliage métallique, tracer l'évolution d'une propriété thermodynamique (enthalpie  $H$  ou volume  $V$ ) en fonction de la température (voir figure 1.3).

Lorsqu'un liquide d'un alliage est refroidi en dessous de sa température de fusion  $T_f$ , la différence d'énergie libre entre le liquide et le cristal fournit une force motrice pour la nucléation des cristaux, tandis qu'à l'interface liquide-solide se crée une énergie positive qui

défavorise cette germination. Ceci résulte en une barrière d'énergie que le système a besoin de franchir pour former un germe ou un noyau, ce qui correspond à la première étape de la cristallisation. La solidification provoque généralement une forte diminution de l'enthalpie et du volume. Au cours de cette solidification, les atomes se réorganisent pour créer une structure cristalline qui peut minimiser leur énergie libre, permettant ainsi au système de rester à l'équilibre thermodynamique. Cette réorganisation nécessite un certain temps qui dépend des éléments chimiques présents dans l'alliage. L'augmentation de la vitesse de refroidissement par une trempe peut éventuellement éviter cette cristallisation en ne laissant pas aux atomes le temps de se réorganiser. Cet alliage peut rester à l'état liquide en dessous de la température  $T_f$ . Dans ce cas, on obtient un état, appelé liquide surfondu, où le système est en équilibre métastable. Puis, avec la diminution de la température, le liquide surfondu devient de plus en plus visqueux et la mobilité atomique devient de plus en plus faible. À une certaine température, appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , les atomes perdent complètement leur mobilité. La structure du liquide paraît donc « gelée » et adopte un état dit vitreux. Le matériau obtenu est donc un verre métallique. Les deux paramètres prédominants pour la formation d'un verre métallique sont donc la composition chimique de l'alliage et la vitesse de refroidissement <sup>2</sup>.



*Fig. 1.3 Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température lors du refroidissement dans le cas simplifié d'un métal pur.*

### 1.1.3 Verres métalliques massifs

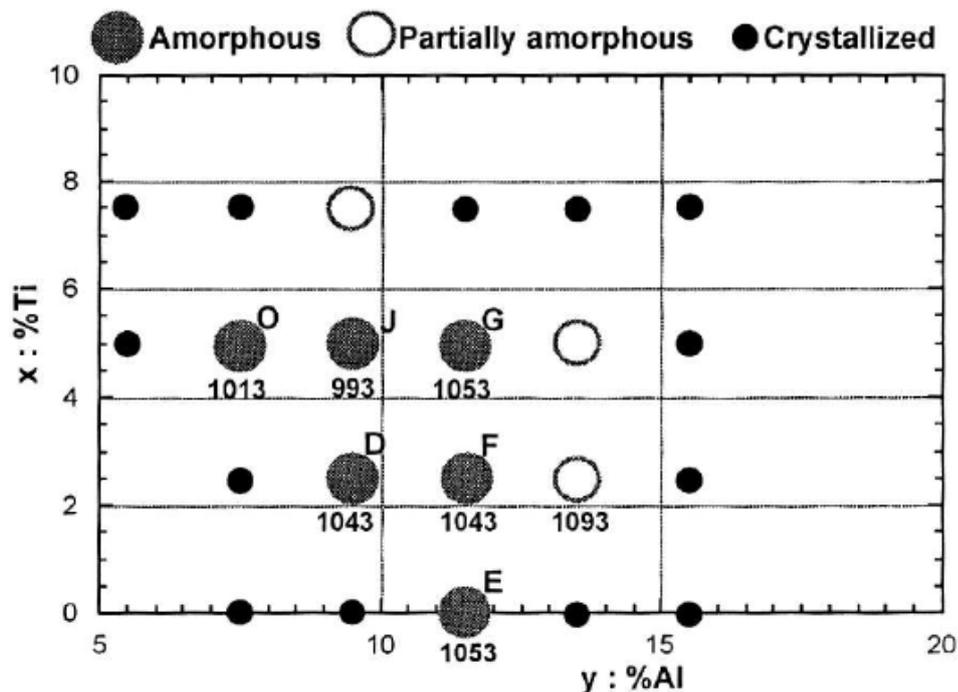
Le premier verre métallique vitrifié par refroidissement très rapide à partir de l'état liquide surfondu appartenait au système Au-Si en 1960<sup>3</sup>. La vitesse de refroidissement nécessaire pour produire ce verre est de l'ordre de  $10^6$  K/s, limitant ainsi la géométrie de l'éprouvette à des rubans minces, feuillards ou poudres, où une au moins des dimensions est faible, ce qui permet de vitesses de refroidissement aussi importantes. Cette technique par trempe sur roue permettait cependant que de produire des rubans d'épaisseurs très faibles (environ 25  $\mu\text{m}$ ). Plus récemment, certains verres métalliques ont pu être élaborés avec des vitesses critiques inférieures à  $10^3$  K/s, dans les systèmes Pd-Ni-P<sup>4</sup> et Pd-Cu-Si<sup>5</sup>, pour lesquels des diamètres critiques de 0,3 et 3 mm, respectivement, ont pu être obtenus par une trempe à l'eau. Les propriétés des verres métalliques ont conduit les métallurgistes à imaginer de nouveaux alliages pouvant être formés à une faible vitesse de refroidissement, comme des verres d'oxydes, ce qui permettrait leur production sous forme massive. A partir de 1988, un nombre croissant de systèmes amorphes ont été découverts par l'équipe de Inoue *et al.*<sup>6</sup>. Les contributions de son groupe à Sendai, au Japon, documentées dans un grand nombre d'articles, couvrent une grande variété d'alliages à composants multiples, font appel à pratiquement tous les aspects de la science et de la technologie des verres métalliques. Ils ont commencé à étudier les systèmes à base de Mg<sup>6</sup>, puis à base de Zr<sup>7</sup>, à base de Fe<sup>8</sup>, à base de Co<sup>9</sup>, etc. Pour un système Pd-Ni-Cu-P, l'épaisseur maximale vitrifiable est de 72 mm<sup>10</sup>, pour les systèmes à base de Zr, de 25 à 30 mm selon leur composition<sup>11,12</sup>. Pour ces derniers systèmes, la vitesse critique de refroidissement est de l'ordre de 0,1 K/s.

Les règles permettant de repousser et de retarder la cristallisation, donc correspondant à une grande aptitude à former un verre métallique, se basent principalement sur deux critères: (i) la suppression de la germination par augmentation de l'énergie de l'interface liquide-solide et (ii) la suppression de la croissance cristalline en rendant difficile les réarrangements à longue distance (diffusion) des atomes. Les alliages amorphes dotés d'une grande aptitude à la vitrification (*Glass Forming Ability*) obéissent à des règles semi-empiriques<sup>13</sup> :

1. plusieurs éléments chimiques métalliques (au moins 3) sont requis.
2. une différence importante de taille atomique (au delà de 12 %) entre les principaux éléments.

3. des réactions eutectiques profondes dans les diagrammes de phase des alliages afin de freiner les activités et les mouvements atomiques.
4. une énergie de mélange (d'interaction) négative entre les principaux éléments d'addition.

Les verres formés selon ces règles possèdent un  $\Delta T = T_x - T_g$  important (où  $T_x$  est la température de début de cristallisation et  $T_g$  est la température de transition vitreuse), ce qui va autoriser la conservation de bonnes propriétés mécaniques des verres métalliques dans une relativement grande gamme de température. La capacité d'un système à former un amorphe massif est extrêmement sensible à la composition chimique. Par exemple, dans un système Zr-Ti-Al-Hf-Cu-Ni, une variation de composition de 2 % en aluminium peut empêcher la formation de l'amorphe (voir figure 1.4) <sup>14,15</sup>.



**Fig. 1.4** Amorphisabilité en fonction de la composition en Ti et en Al pour le système  $Zr_{65-x-y}Ti_xAl_yCu_{22}Ni_{13}$

La figure 1.5 présente quelques verres métalliques couramment étudiés en fonction de leur température réduite de transition vitreuse ( $T_g/T_f$  où  $T_g$  et  $T_f$  représentent respectivement les températures de transition vitreuse et de fusion). Ce graphique montre la corrélation entre la vitesse critique de refroidissement et la taille maximale de l'échantillon à l'état amorphe qu'il est possible de fabriquer. Ainsi, les verres métalliques qui ne peuvent être élaborés qu'avec

des vitesses de refroidissement supérieures ou égales à  $10^4$ - $10^5$  K/s, sont obtenus sous forme de rubans d'une épaisseur maximale de quelques dizaines de microns. A l'opposé, les verres métalliques, et plus encore les verres d'oxydes, qui peuvent être refroidis avec des cinétiques plus faibles, de l'ordre de 1 K/s ou inférieures, sont obtenus à l'état amorphe avec des tailles critiques allant jusqu'à plusieurs centimètres d'épaisseur.

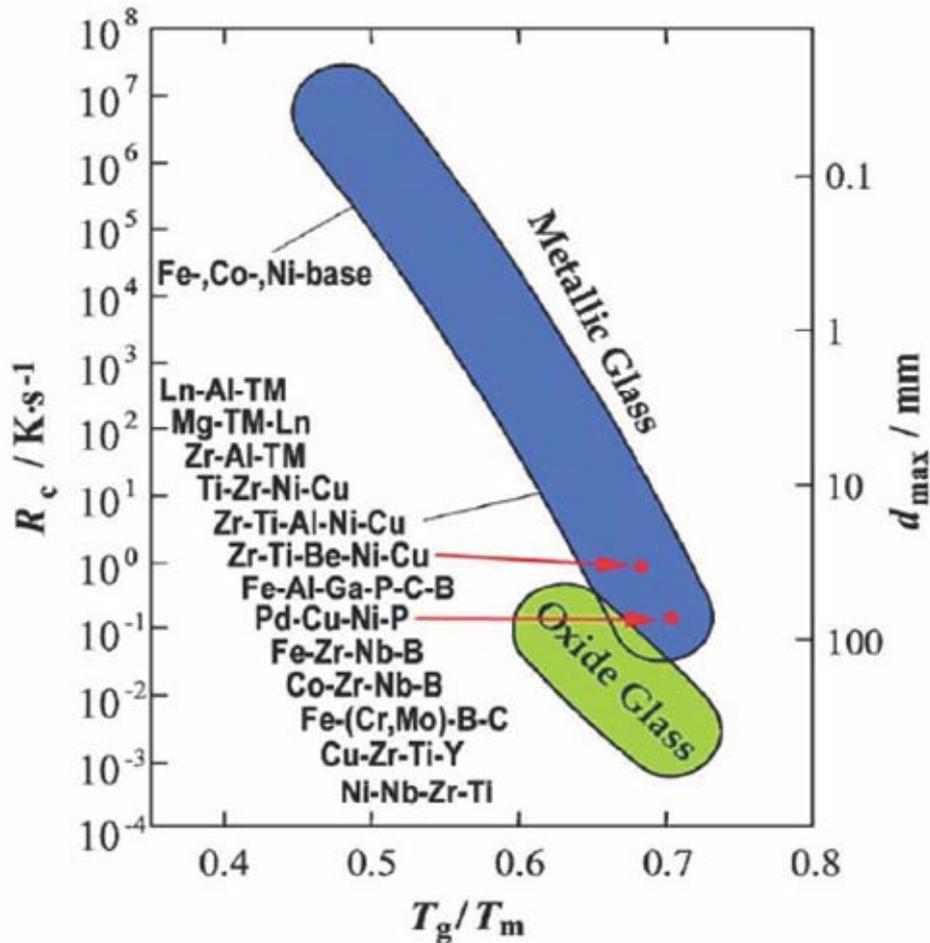


Fig. 1.5 Diagramme représentant les vitesses critiques de refroidissement  $R_c$  et les tailles critiques ( $d_{max}$ ) en fonction du  $T_g/T_f$ .<sup>16</sup>

### 1.1.4 Verres métalliques massifs à base de zirconium

En 1989, Inoue, Zhang et ses collaborateurs ont d'abord fabriqué des alliages amorphes du système La-Al-Ni et du système La-Al-Cu qui ont une bonne capacité à former du verre, par trempe sur roue<sup>7</sup>. Ils ont aussi réussi à développer des verres métalliques du système Zr-Al-M (M=Mn, Fe, Co, Ni ou Cu) en remplaçant l'élément de terres rares La par Zr<sup>8</sup>. Ces alliages amorphes ont une large zone de liquide surfondu ( $\Delta T$ ), de plusieurs dizaines de degrés. En

1993, une barre massive de verre métallique en  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  avec un diamètre critique de 16 mm a été fabriquée en utilisant une trempe à l'eau <sup>17</sup>. La taille critique d'alliage amorphe a donc été augmentée considérablement. Dans la même année, W.J Johnson et Perker <sup>18</sup> ont réussi à fabriquer l'alliage amorphe massif de composition  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ , aussi appelé Vitreloy 1 (Vit 1), dont la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 1 K/s. En 1996, un alliage amorphe  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  d'un diamètre de 30 mm et d'une longueur de 50 mm a été préparé par le groupe de Inoue <sup>19</sup> en utilisant la même méthode. Cet alliage est devenu le plus étudié des verres métalliques à base de Zr au cours des 10 dernières années. En même temps, de nombreux alliages amorphes à base de Zr, présentant une grande aptitude à la vitrification, ont été développés, tels que les systèmes:  $Zr_{65-x}Al_{10}Cu_{15}Ni_{10}M_x$  ( $M = Ti, Hf$ ),  $(Zr_{0.65}Al_{0.1}Cu_{0.15}Ni_{0.1})_{100-x}M_x$  ( $M = V, Nb, Cr, Mo$ ) et  $Zr_{65}Al_{10}Cu_{15}Ni_{10-x}M_x$  ( $M = Fe, Co, Pd, Ag$ ), etc. Le groupe de W. J. Johnson <sup>20</sup> a développé, ensuite, des alliages amorphes à partir du système Zr-(Ti, Nb)-Cu-Ni-Al qui ont une très bonne capacité à se vitrifier. Par exemple, la vitesse critique de refroidissement pour la formation de  $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$  et de  $Zr_{58.5}Nb_{2.8}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}$  est d'environ 30 K/s et 10 K/s, respectivement. Le tableau 1 donne l'année de synthèse des alliages amorphes et les principales informations pour les verres métalliques à base de Zr.

**Tableau 1.1** Année de synthèse des alliages amorphes et principales informations pour les verres métalliques à base de Zr ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_f$  sont respectivement la température de transition vitreuse, celle du début de cristallisation et celle de fusion,  $d_{max}$  est la taille maximale)

Compositions	$T_g$ /K	$T_x$ /K	$T_f$ /K	$\Delta T$ /K	$T_g/T_f$	$d_{max}$ /mm	Année de rapport
Zr <sub>60</sub> Al <sub>15</sub> Ni <sub>25</sub> <sup>7</sup>	-	-	-	77	-	-	1990
Zr <sub>65</sub> Al <sub>7,5</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>17,5</sub> <sup>18</sup>	62	750	1149	125	0,54	16	1993
Zr <sub>41,2</sub> Ti <sub>13,8</sub> Cu <sub>12,5</sub> Ni <sub>10,0</sub> Be <sub>22,5</sub> <sup>19</sup>	625	705	993	80	0,63	14	1993
Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub> <sup>11</sup>	683	767	-	84	-	16	1995
Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub> <sup>18</sup>	690	780	-	90	-	30	1996
Zr <sub>54,5</sub> Ti <sub>7,5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>8</sub> <sup>21</sup>	-	-	-	-	0,48	10	1996
Zr <sub>57</sub> Ti <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>8</sub> <sup>22</sup>	650	705	-	55	0,48	10	1996
Zr <sub>57</sub> Nb <sub>5</sub> Cu <sub>15,4</sub> Ni <sub>12,6</sub> Al <sub>10</sub> <sup>23</sup>	679	752	1115	73	0,61	-	2000
Zr <sub>58,5</sub> Nb <sub>2,8</sub> Cu <sub>15,6</sub> Ni <sub>12,8</sub> Al <sub>10,3</sub> <sup>23</sup>	674	772	1106	98	0,61	-	2000
Zr <sub>55</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>25</sub> <sup>24</sup>	-	-	-	64	0,61	3	2002
Zr <sub>70</sub> Al <sub>15</sub> Fe <sub>15</sub> <sup>24</sup>	-	-	-	50	0,60	-	2002
Zr <sub>55</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Cu <sub>5</sub> <sup>25</sup>	750	830	-	80	0,60	5	2002
Zr <sub>55</sub> Cu <sub>45</sub> <sup>26</sup>	773	827	1288	54	0,60	1,5	2004
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> <sup>27</sup>	670	717	1219	47	0,55	2	2004
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>22</sub> Fe <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> <sup>28</sup>	677	761	1192	84	0,57	13	2005
(Zr <sub>0,55</sub> Al <sub>0,10</sub> Ni <sub>0,05</sub> Cu <sub>0,30</sub> ) <sub>98</sub> Er <sub>2</sub> <sup>29</sup>	669	764	1143	95	0,58	15	2006
Zr <sub>44</sub> Cu <sub>40</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub> <sup>30</sup>	711	789	1180	78	0,60	15	2006
Zr <sub>46</sub> Cu <sub>38</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub> <sup>30</sup>	705	793	1145	88	0,61	15	2006

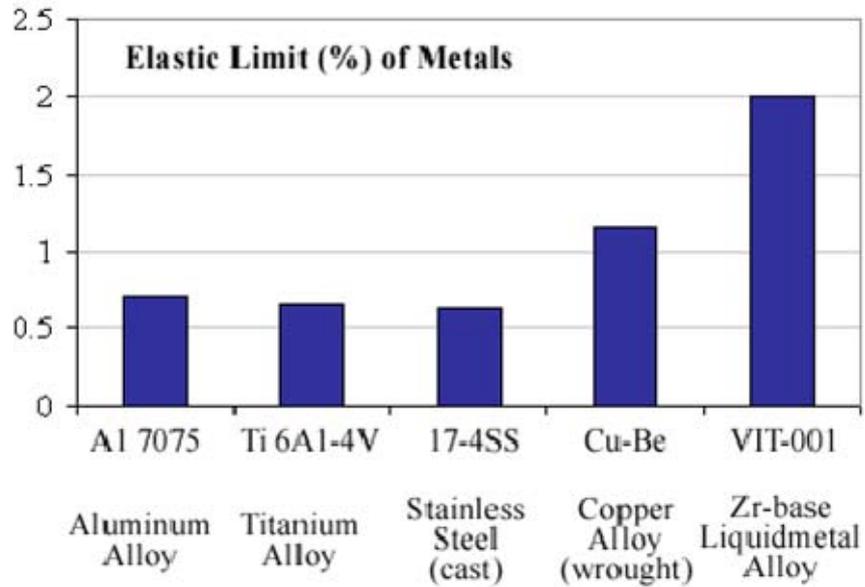
$Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ <sup>31</sup>	683	791	1143	108	0,60	25	2007
$Zr_{48}Cu_{34}Pd_2Al_8Ag_8$ <sup>32</sup>	699	794	1140	95	0,613	30	2007
$Zr_{48}Cu_{32}Pd_4Al_8Ag_8$ <sup>32</sup>	705	795	1153	90	0,611	20~25	2007
$Zr_{48}Cu_{30}Pd_6Al_8Ag_8$ <sup>32</sup>	709	796	1155	87	0,614	15~20	2007
$Zr_{48}Cu_{34}Ni_2Al_8Ag_8$ <sup>33</sup>	683	799	1131	116	0,60	25	2008
$Zr_{48}Cu_{32}Ni_4Al_8Ag_8$ <sup>33</sup>	687	788	1129	101	0,61	30	2008
$Zr_{48}Cu_{30}Ni_6Al_8Ag_8$ <sup>33</sup>	688	779	1131	91	0,61	25	2008
$Zr_{48}Cu_{28}Ni_8Al_8Ag_8$ <sup>33</sup>	690	774	1133	84	0,61	20	2008
$Zr_{48}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{44}Al_8$ <sup>34</sup>	707	762	1132	55	0,625	>20	2008
$Zr_{48}(Cu_{4,5/5,5}Ag_{1/5,5})_{44}Al_8$ <sup>34</sup>	706	777	1129	71	0,625	>20	2008
$Zr_{48}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{44}Al_8$ <sup>34</sup>	705	778	1122	73	0,628	>20	2008
$Zr_{48}(Cu_{6/7}Ag_{1/7})_{44}Al_8$ <sup>34</sup>	706	778	1127	72	0,626	>20	2008
$Zr_{48}(Cu_{7/8}Ag_{1/8})_{44}Al_8$ <sup>34</sup>	707	779	1127	72	0,627	20	2008
$Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ <sup>34</sup>	710	776	1228	66	0,578	>20	2008
$Zr_{46}(Cu_{4,5/5,5}Ag_{1/5,5})_{46}Al_8$ <sup>34</sup>	703	775	1126	72	0,624	>20	2008
$Zr_{46}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{46}Al_8$ <sup>34</sup>	710	778	1120	68	0,634	>20	2008
Zr-Co-Al-Ag <sup>35</sup>	-	-	-	-	-	20	2008
Zr-Ni-Al-Ag <sup>35</sup>	-	-	-	-	-	20	2008
$Zr_{60}Cu_{25}Fe_5Al_{10}$ <sup>36</sup>	655	767	1175	112	0,56	20	2009
$Zr_{60}Cu_{22,5}Fe_{7,5}Al_{10}$ <sup>37</sup>	657	760	1185	103	0,55	15	2009
$Zr_{62,5}Fe_5Al_{10}Cu_{22,5}$ <sup>37</sup>	651	770	1173	119	0,55	20	2009

### 1.1.5 Propriétés mécaniques des verres métalliques

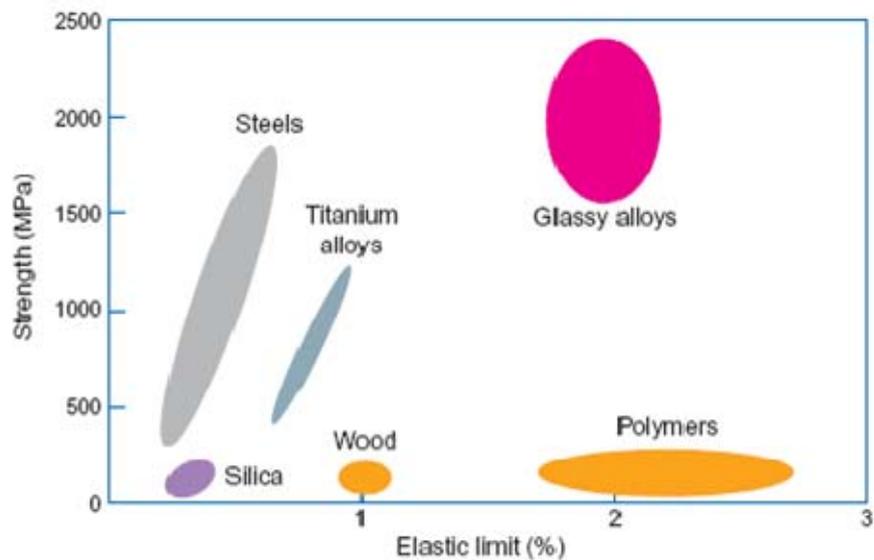
Les caractéristiques structurales (absence d'ordre atomique, présence d'une température de transition vitreuse, isotropie idéale) confèrent aux verres métalliques un ensemble original de propriétés, qui diffèrent de celles des alliages et des métaux cristallins classiques.

Les propriétés mécaniques des verres métalliques massifs, comme leur résistance et dureté, leur excellente résistance à la corrosion et à l'abrasion, combinées à leur incapacité générale à subir une déformation plastique homogène, ont été un sujet important et intéressant pour les scientifiques et les ingénieurs <sup>13,38,40</sup>. Les verres métalliques présentent une grande dureté (de l'ordre de 1000 HV), une très haute limite d'élasticité (voir la figure 1.6) et une importante résistance mécanique, de 1500 à 2000 MPa selon les conditions d'élaboration (figure 1.7). Leur grande dureté est extrêmement intéressante pour les propriétés de résistance au frottement et à l'usure. En l'absence de joints de grains, ils possèdent une bonne résistance à la corrosion humide et à haute température, sous réserve que les éléments nobles (Zr, Cr, Ni, Cu, Ti) soient présents en quantité suffisante. Ils présentent également une bonne élasticité (environ 2 %), très supérieure à celle des alliages classiques, ce qui leur permet de retrouver leur forme originelle après une forte sollicitation mécanique monotone. Cette propriété leur donne un bon comportement au niveau de la restitution de l'énergie. Le renforcement des surfaces des verres métalliques par grenailage est un bon moyen pour améliorer leur plasticité en réduisant les modes de déformation par bandes de cisaillement qui conduisent la plupart du temps à leur rupture et qui sont néfastes pour leur application.

La relative facilité de fabrication des verres métalliques massifs, combinée avec leurs propriétés mécaniques uniques, a fait de ces matériaux une alternative intéressante pour des applications mécaniques dans l'aérospatiale, la construction navale, la fabrication d'équipements de sport, de produits de luxe, ainsi que d'armures, de systèmes anti-blindés, d'emballage électronique et d'outillage biomédical.



*Fig. 1.6 Limite d'élasticité du verre métallique à base de Zr VIT-001 comparée à celle d'autres matériaux<sup>40</sup>*



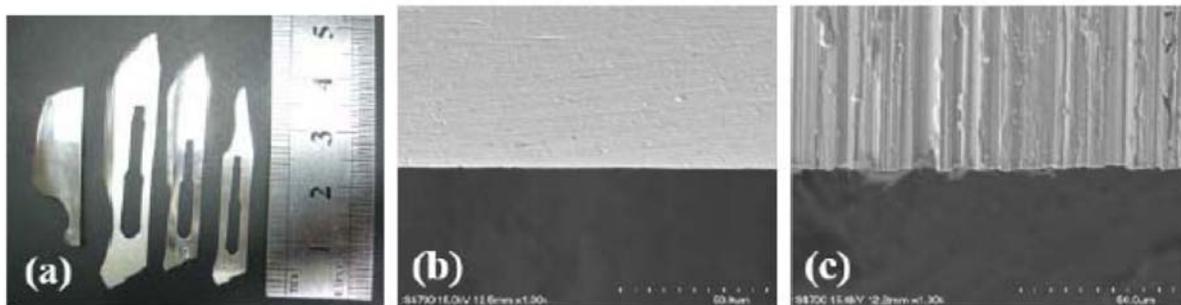
*Fig. 1.7 Comparaison de la résistance à la traction et de la déformation élastique maximale des différents matériaux<sup>2</sup>*

### 1.1.6 Applications des verres métalliques

La capacité de produire des verres métalliques massifs fondée sur la compréhension fondamentale des mécanismes de la formation du verre, a permis d'imaginer des applications dans des structures mécaniques avancées, en se basant sur leur propriétés spécifiques, comme

une bonne résistance à la corrosion et à l'abrasion, un ferromagnétisme exceptionnellement doux, une limite d'élasticité très élevée, une capacité de mise en forme complexe, une biocompatibilité, etc. Les verres métalliques, qui ont constitué un sujet de curiosité scientifique depuis longtemps en raison de leur déformation non homogène et des mécanismes spécifiques de l'amorçage et de la propagation des fissures, peuvent actuellement être conçus comme un système de matériaux monolithiques ou composites, obtenus par des procédés d'élaboration non conventionnels<sup>38</sup>. Depuis quelques années, les verres massifs ont été utilisés pour fabriquer des articles de sport (raquettes de tennis, clubs de golf, battes de baseball) et des éléments pour composants électroniques de haute qualité ...<sup>40</sup>

Les applications possibles des verres métalliques massifs à base de Zr peuvent être étendues aux outils médicaux, tels que le rasoir chirurgical ou les ciseaux microchirurgicaux. Le rasoir en verre métallique présente en effet un bord beaucoup plus lisse que celui en acier inoxydable martensitique (figure 1.8).



**Fig. 1.8** (a) *Forme des rasoirs en verres métalliques à base de Zr*, (b) *Le bord d'un rasoir en verre métallique à base de Zr*, (c) *Lame métallique classique commerciale S-15C*<sup>39</sup>

Les propriétés des verres métalliques sont résumées dans le tableau 1.2. Elles sont répertoriées (colonne du milieu) suivant les différents domaines d'application des verres métalliques (première colonne). Dans la dernière colonne du tableau sont également cités certains défauts majeurs qui freinent le développement des applications correspondantes.

Tableau 1.2 Des qualités et des défauts des verres métalliques en fonction des domaines d'application potentiels <sup>40</sup>

Properties of metallic glasses related to potential applications	
Attributes	Unattractive
<p>General</p> <p>Attractive attributes</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence of microstructural features such as grain and phase boundaries and of related composition variations (e.g. segregation). This allows components with features of near-atomic scale</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Present cost of components and processing</li> <li>• Optimization of composition for glass-forming ability prevents easy optimization for other properties, including low density</li> </ul>
<p>Mechanical</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• High hardness, <math>H</math>, giving good wear and abrasion resistance</li> <li>• High yield strength, <math>\sigma_y</math></li> <li>• Fracture toughness <math>K_{Ic}</math> and toughness <math>G_c</math> can be very high</li> <li>• High specific strength<sup>a</sup>, <math>\sigma_y/\rho</math>, <math>\sigma_y^{2/3}/\rho</math> and <math>\sigma_y^{1/2}/\rho</math></li> <li>• High resilience per unit volume and mass<sup>a</sup>, <math>\sigma_y^2/E</math> and <math>\sigma_y^2/E\rho</math></li> <li>• Low mechanical damping</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Severe localization of plastic flow (shear-banding), giving zero ductility in tension</li> <li>• Fracture toughness <math>K_{Ic}</math> and toughness <math>G_c</math> can be very low</li> <li>• Can be embrittled by annealing</li> <li>• Small process-zone size (<math>d &lt; 1</math> mm) means that larger components may fail in a brittle manner</li> </ul>
<p>Thermal</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_g &lt; T_c</math> for some metallic glasses, allowing processing as a supercooled liquid (<math>T_g</math>—glass-transition temp. <math>T_c</math>—temp. of crystallization onset)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Instability above <math>T_c</math> limits high temperature use</li> </ul>
<p>Electrical and magnetic</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• High magnetic permeability</li> <li>• Resistivity is nearly independent of temperature</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Relatively high magnetostriction gives energy loss in oscillating field</li> </ul>
<p>Chemical</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Lack of grain structure and associated microstructural features (e.g. solute segregation) gives corrosion resistance</li> </ul>	
<p>Environmental</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Some compositions biocompatible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Not easily recycled once in a product (non-conventional compositions)</li> </ul>
<p>Processing</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Low solidification shrinkage and lack of grain structure give high precision and finish in castings</li> <li>• The high viscosity and low strain-rate sensitivity of the supercooled liquid permit thermoplastic forming</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Current need for vacuum die-casting gives relatively slow production rate</li> </ul>
<p>Aesthetic</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Lack of grain structure allows a very high polish</li> <li>• High hardness and corrosion resistance gives durability</li> </ul>	
<p>Potential markets</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aesthetics, present novelty and rarity make metallic glasses attractive for high-end “life-style” products</li> <li>• Properties and processing favour <math>\mu\text{m}</math>-to-<math>\text{mm}</math> scale structures</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Current high cost of material and processing limits applications to those with high value-added</li> </ul>

## 1.2 Cinétique d'oxydation

### 1.2.1 Oxydation à haute température

L'oxydation d'un métal se produit lorsqu'il est placé dans une atmosphère agressive contenant une substance oxydante réactive, ce phénomène est activé par la température. La forme la plus stable des métaux soumis à un traitement sous atmosphère oxydante à haute température est, dans la plupart des cas, leur forme oxydée. La formation du produit de réaction conduit une dégradation du matériau et la fonctionnalité première de la structure peut s'en trouver altérée. Il est donc nécessaire d'étudier les mécanismes d'oxydation des métaux pour connaître la ou les causes de dégradation et, ainsi, prévoir et prolonger la durée de vie des composants métalliques en application.

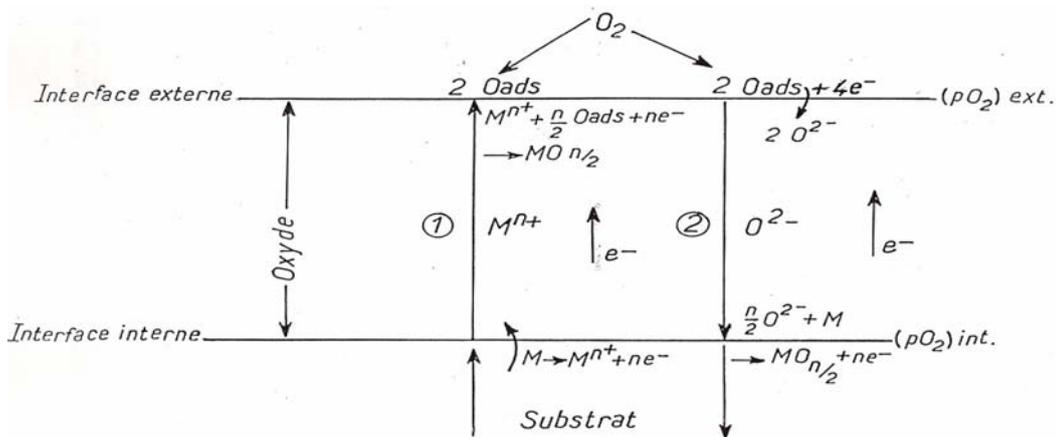
### 1.2.2 Croissance des couches d'oxyde

L'oxydation d'un métal est produite par une réaction chimique d'interface pouvant se dérouler à l'interface externe (gaz/oxyde) ou interne (métal/oxyde). Cette réaction chimique nécessite l'apport de réactifs par transport de matière au travers de la couche d'oxyde en formation. Dans l'oxydation d'un métal, la diffusion des espèces cationiques ou anioniques joue souvent un rôle important dans les mécanismes de la croissance des couches d'oxyde. Les processus d'oxydation peuvent être énumérés comme indiqué ci-dessous<sup>41,42</sup> :

1. diffusion des molécules d'O<sub>2</sub> en phase gazeuse libre et dans les pores de l'oxyde si la couche formée est poreuse, avec un dégagement gazeux éventuel ;
2. adsorption (en surface) des molécules d'O<sub>2</sub> en phase gazeuse sur la couche compacte et dissociation en ions ;
3. demi-réaction à l'interface externe avec la création ou la consommation de particules d'ions diffusants et incorporation d'oxygène ionisé au réseau de l'oxyde (formation d'oxyde) ;
4. demi-réaction à l'interface interne avec la création ou la consommation de particules d'ions diffusants et incorporation du métal ionisé au réseau de l'oxyde (formation d'oxyde) ;
5. diffusion dans l'oxyde des cations (métal) ou anions (oxygène) par l'intermédiaire de défauts ponctuels ou de diffusion à courte distance (courts-circuits) aux joints de grains;

6. dissolution du gaz dans le métal (éventuellement) ;
7. diffusion de défauts dans le métal (pour approvisionner la réaction interne), transport du gaz (éventuellement) et annihilation des lacunes métalliques ainsi créées au coeur de l'échantillon.

Dans notre cas de l'oxydation, on peut négliger les deux premiers (1 et 2) et les trois derniers mécanismes (5, 6 et 7) car la couche d'oxyde formée est compacte et la diffusion dans le métal de base est beaucoup plus importante que dans la couche d'oxyde. On discutera donc de deux mécanismes, soit diffusion cationique (3), soit diffusion anionique (4) (voir la figure 1.9).



**Fig. 1.9** Schéma du mode de croissance d'une couche d'oxyde. Diffusion des différentes espèces, anionique et/ou cationique.

Dans le cas des cations, chaîne 1, les réactions successives sont les suivantes <sup>41</sup> :

- d'abord, injection du métal le plus oxydable dans l'oxyde sous forme un cation ;
- puis diffusion de ce cation au travers de la couche d'oxyde;
- à la fin, formation de l'oxyde à l'interface oxyde/gaz oxydant.

En ce qui concerne les anions, chaîne 2, les mécanismes sont les suivants :

- adsorption de l'oxygène en surface ;
- injection de l'oxygène dans la couche par formation d'un anion ;
- diffusion de l'anion au travers de la couche d'oxyde ;
- réaction chimique de formation d'oxyde à interface métal/oxyde.

### 1.2.3 Cinétiques de croissance de couches d'oxydes

La vitesse d'oxydation est la clé pour déterminer la résistance à l'oxydation des matériaux. Pour différents métaux ou le même métal oxydé à des différentes températures, la vitesse ou le mécanisme d'oxydation n'est pas nécessairement la même. En général, la vitesse de formation d'une couche d'oxyde est exprimée par la prise de masse totale du système métal-oxyde par unité de surface et par unité de temps ou par l'épaisseur de la couche d'oxyde par unité de temps. La détermination de la relation entre la prise de masse d'une couche d'oxyde ( $W$ ), ou l'épaisseur ( $y$ ), et le temps d'oxydation ( $t$ ) du processus d'oxydation à une température donnée, est la méthode la plus simple pour représenter la cinétique d'oxydation du métal. La cinétique d'oxydation peut être exprimée par une relation mathématique, donnant la prise de masse d'oxydation ou l'épaisseur de couche d'oxyde en fonction du temps. Il peut s'agir d'une loi linéaire, parabolique, cubique, d'une loi complète, etc <sup>43</sup>.

#### La loi linéaire

S'il n'y a pas de couche protectrice formée lors de l'oxydation du métal par les produits de réaction, comme du gaz ou du liquide, se détachent de la surface de substrat du métal, la cinétique d'oxydation suit une loi linéaire. Le mécanisme de la formation d'oxyde est déterminé par la réaction chimique entre le gaz agressif et le métal. La vitesse d'oxydation est alors constante. On peut extraire la constante linéaire d'oxydation  $k_l$  par la pente de la fonction suivante :

$$(\Delta m/S) = k_l t \quad \text{Eq. 1.1}$$

où  $(\Delta m/S)$  est la prise de masse par unité de surface exprimée en  $g.cm^{-2}$ ,  $t$  est la durée d'oxydation à une température d'étude donnée exprimée en secondes et  $k_l$  la constante linéaire d'oxydation en  $g.cm^{-2}.s^{-1}$ .

#### La loi parabolique

La cinétique d'oxydation de la plupart des métaux ou des alliages suit une loi parabolique, parce qu'il y a une couche compacte et protectrice d'oxyde formée en surface du substrat.

Dans ce cas précis, la vitesse d'oxydation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche ( $y$ ) :

$$dy/dt = k_p / y \quad \text{Eq. 1.2}$$

On peut obtenir une équation parabolique après intégration.

$$(\Delta m/S)^2 = k_p t + C \quad \text{Eq. 1.3}$$

où  $(\Delta m/S)$  est la prise de masse par unité de surface exprimée en  $g.cm^{-2}$ ,  $t$  est la durée d'oxydation à une température donnée exprimée en secondes et  $k_p$  la constante parabolique d'oxydation en  $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

Cette loi est obtenue lorsque la couche d'oxyde formée est compacte et que l'étape limitante est la diffusion du cation et/ou de l'anion à travers la couche d'oxyde. En d'autres termes, si la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique, le mécanisme est contrôlé principalement par la diffusion cationique ou/et anionique.

### La loi complète

La loi parabolique ne peut souvent pas s'appliquer dès les premiers instants l'oxydation car la couche d'oxyde n'est pas encore formée. Il existe donc une étape préliminaire, plus ou moins longue, avant l'établissement d'un régime parabolique.

Dans ce cas, on utilise une loi complète pour s'approcher plus précisément des phénomènes d'oxydation, montrée comme suivant :

$$t = C_0 + C_1(\Delta m / S) + C_2(\Delta m / S)^2 \quad \text{Eq. 1.4}$$

où  $t$  est la durée d'oxydation à une température constante exprimée en secondes,  $C_1$  est égale à l'inverse de la constante linéaire  $k_l$ ,  $C_2$  est égale à l'inverse de la constante parabolique d'oxydation  $k_p$ .

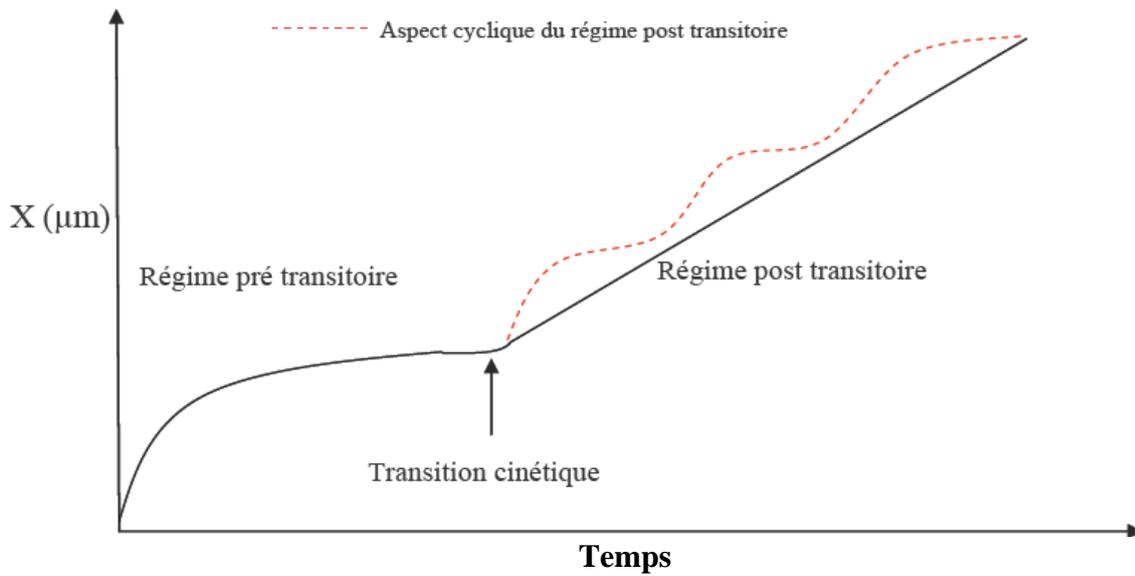
Dans ce cas, la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par un phénomène mixte, associant une loi linéaire et une loi parabolique. La loi complète est plus précise pour décrire

le processus d'oxydation. On peut souvent diviser le processus d'oxydation en plusieurs étapes, décrivant différentes périodes d'oxydation, et correspondant aux différents mécanismes diffusionnels d'oxydation mis en jeu.

### 1.2.4 Cinétique d'oxydation des alliages à base de zirconium

La cinétique d'oxydation du zirconium et de ses alliages a été étudiée par de nombreux chercheurs au cours de ces dernières décennies. Le comportement à l'oxydation des alliages à base de Zr est typique des métaux de transition<sup>44</sup>. Au début de l'oxydation, la vitesse diminue en fonction du temps d'oxydation, les courbes donnant l'évolution de la prise de masse ou de l'épaisseur ont une forme parabolique ou sub-parabolique. Cette phase cinétique est appelée « pré-transitoire ». L'oxyde formé pendant cette période est de couleur noire, donc sous-stœchiométrique et très adhérent au substrat sous-jacent. Le produit d'oxydation  $t\text{-ZrO}_2$  (phase tétragonale de la zircone) est en effet dense et protecteur contre l'oxydation du substrat. Ensuite, la vitesse d'oxydation est accélérée au-delà d'un certain temps d'oxydation, parce que la couche d'oxyde se détache partiellement ou localement du substrat. Le moment du changement de vitesse d'oxydation dépend de nombreux facteurs, tels que la température, l'environnement oxydant, la composition chimique de l'alliage, etc. Après cette période, la vitesse observée est généralement à nouveau diminuée et similaire à celle de la période de pré-transitoire. Ce cycle accélération/ralentissement s'estompe au-delà d'un certain avancement et la vitesse tend à être globalement constante. A ce moment précis, la cinétique d'oxydation suit une loi linéaire et l'oxyde formé durant cette période est de couleur blanche. La figure 1.10 présente d'une manière générale l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps lors d'un essai d'oxydation isotherme.

De plus, des expériences de marquage à l'or ont montré que, pendant la croissance de l'oxyde, l'or reste localisé à l'interface externe<sup>45</sup>, ce qui indique un développement à l'interface interne de la zircone. La croissance de la couche résulte donc essentiellement de la diffusion d'ions oxydants de la surface extérieure vers l'interface métal/oxyde.



**Fig. 1.10** Courbe générale d'évolution de l'épaisseur d'oxyde au cours du temps lors de l'oxydation des alliages de zirconium

### 1.2.5 Cinétique d'oxydation des alliages amorphes

La cinétique d'oxydation des alliages amorphes a été étudiée depuis long temps : les alliages à base de Fe, de Zr, de Cu et de Ni ont été largement étudiés. Les comportements d'oxydation à haute température des verres métalliques à base de Zr et à base de Cu sous air sec ou sous un environnement d'oxygène ont été systématiquement examinés par Kai et son groupe :  $\text{Zr}_{53}\text{Ni}_{23.5}\text{Al}_{23.5}$  à 400-600 °C <sup>46</sup>,  $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$  à 375-520 °C <sup>47</sup>,  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ,  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Hf}_{10}$  à 350-500 °C <sup>48</sup>,  $(\text{Cu}_{78}\text{Y}_{22})_{98}\text{Al}_2$  composite amorphe à 400-600 °C <sup>49</sup> et d'autres systèmes <sup>50,51,52</sup>.

Pour le système amorphe  $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$  oxydé entre 375 et 520 °C, la vitesse d'oxydation est plus importante que celle de Cu pur polycristallin, et les auteurs suggèrent que l'addition d'Hf et Ti peut accélérer la réaction d'oxydation. Pour déterminer le mécanisme d'oxydation de cet alliage, une expérience de marquage au Pt a été effectuée après oxydation à 425 °C pendant 72 heures, le Pt est retrouvé sur la surface d'oxyde, indiquant que le mécanisme d'oxydation impliqué est principalement la diffusion interne des ions d'oxygène. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) montrent la présence des phases  $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$  et  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  dans le substrat, indiquant qu'une cristallisation a eu lieu lors de l'oxydation à haute

température. En comparant le comportement du système  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  avec celui de  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Hf}_{10}$  à 375-520 °C, on constate que l'addition d'Hf réduit légèrement la vitesse d'oxydation dans la gamme de température comprise entre 350-400 °C, mais la situation inverse est observée à plus haute température et la couche formée sur ces deux alliages dépend de la composition chimique du substrat.

Les propriétés résistance à la corrosion des verres métalliques à base d'autres éléments ont également été étudiées, dans différentes solutions aqueuses telles que NaCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl, etc.<sup>53,54,55</sup>

Le tableau 1.3 montre les principales cinétiques d'oxydation des alliages amorphes oxydés dans différentes conditions.

### 1.2.6 Cinétique d'oxydation des alliages amorphes à base de zirconium

Le comportement à l'oxydation des verres métalliques amorphes Zr-M (M= Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd ou Au) est fortement tributaire des éléments M<sup>58</sup>. Les verres Zr-Pd et Zr-Cu sont plus facilement oxydés à 573 K sous air que les autres alliages à base de Zr. Le comportement à l'oxydation dépend fortement du rayon atomique des éléments d'addition M. La vitesse d'oxydation de ce type d'alliage augmente avec la taille des atomes des éléments M, probablement parce que cette augmentation induit une augmentation des espaces vacants dans le substrat, ce qui permet une diffusion plus facile des ions d'oxygène. Pour le système Zr-Cu, la vitesse augmente aussi avec le pourcentage de Cu.

L'oxydation des verres métalliques à base de Zr,  $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{64}$  et  $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$ , sous oxygène à 523 K avec une pression de 500 mbar a été étudiée par Zong et al<sup>59</sup>. Les résultats montrent une ségrégation de Zr en surface et la formation d'une couche de  $\text{ZrO}_2$  en surface. L'oxydation de Ni est fortement inhibée par l'élément Zr, en raison de son oxydation préférentielle. Ainsi, l'oxydation de Ni commence seulement après la consommation de la totalité du Zr. L'oxydation s'accompagne de la cristallisation de l'alliage amorphe dans la région proche de la surface, avec formation de cristaux intermétalliques de Ni-Zr et de cristaux de Ni.

Tableau 1.3 Oxydation des verres métalliques selon la bibliographie

Composition	Cinétique		Température (K)	Condition	Année de publication
	Amorphe	Cristallin			
Fe <sub>78</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>13</sub>	Parabolique	Parabolique	573-723	Air sec	1988 <sup>56</sup>
Fe-22.5Al-10Zr	Parabolique	Parabolique	873-1073		1991 <sup>57</sup>
Zr-M			573	air	1993 <sup>58</sup>
NiZr			523-773	500 mbar O <sub>2</sub>	1998 <sup>59</sup>
Zr-TM(noble metals)			573	air	2004 <sup>60</sup>
Zr-Al-Ni-Cu	Linéaire + parabolique	Parabolique	573-773	air	2004 <sup>61</sup>
CuZrTi	Linéaire + parabolique	Parabolique	573-773	O <sub>2</sub>	2005 <sup>62</sup> 2007 <sup>63</sup>
Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Cu <sub>30</sub>	parabolique		633-703	Air sec	2005 <sup>64</sup>
Fe <sub>72</sub> B <sub>22</sub> Y <sub>6</sub>	Parabolique	Parabolique	873-973	Air sec	2006 <sup>65</sup>
Fe <sub>61</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>14</sub> 4Nb <sub>4</sub>				Vapeur d'eau	2007 <sup>66</sup>
Ni <sub>57</sub> Ti <sub>18</sub> Zr <sub>20</sub> Si <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>			473-973	Air sec	2007 <sup>67</sup>
CuZrTi Ni			523-770		2007 <sup>68</sup>
Zr-Ti-Ni-Cu-Be				Air sec	2007 <sup>69</sup>
Zr-Cu	Parabolique	Parabolique	673-773	Air sec	2007 <sup>50</sup>
Zr-Al-Ni			573-663	Air	2007 <sup>70</sup>
Zr <sub>65</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>15</sub>	Linéaire + parabolique	parabolique	523-673	Air sec	2008 <sup>71</sup>
Zr-Al-Ni-Cu-Nb	Linear + parabolique		573-673	Air sec	2008 <sup>72</sup>
Pr-Cu-Ni-Al	linéaire			Air	2008 <sup>73</sup>
Fe <sub>61</sub> B <sub>15</sub> Zr <sub>8</sub> Mo <sub>7</sub> Co <sub>5</sub> Y <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub>	Parabolique	Parabolique	823-973		2009 <sup>74</sup>

Des verres métalliques à base de Zr contenant des éléments nobles présentent une très bonne résistance à l'oxydation<sup>60</sup>. Les différences des comportements à l'oxydation résultent des différentes concentrations en lacunes d'oxygène, dépendant de la nature des éléments ajoutés et de leurs solubilités dans la zircone.

Pour le système Zr<sub>53</sub>Ni<sub>23.5</sub>Al<sub>23.5</sub> oxydé entre 400 et 600 °C, la cinétique d'oxydation suit une loi en une ou deux étapes à T ≤ 500 °C, mais suit une loi parabolique en trois étapes quand la température est comprise entre 550-600 °C. La quantité de phase monoclinique ZrO<sub>2</sub> et celle

d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmentent avec la température. La cinétique d'oxydation à une température proche de  $T_g$  est plus compliquée, à cause de la cristallisation possible du substrat simultanément à l'oxydation <sup>46</sup>.

L'oxydation et les transitions de phase des trois alliages amorphes à base de Zr,  $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ ,  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}$ , ont été étudiées sous air sec entre 300 et 500 °C <sup>61</sup>. La cinétique d'oxydation de ces trois alliages suit une loi parabolique à  $T > 350$  °C, mais une loi linéaire lorsque la température est inférieure à 350 °C. Les phases t- $\text{ZrO}_2$  et m- $\text{ZrO}_2$  ont fréquemment été observées en surface. Les observations au MET montrent qu'une quantité importante de nano-cristallites de  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  s'est formée sous l'oxyde amorphe lors de l'étude de l'oxydation de  $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ . Même après une oxydation à basse température, ces nano-cristallites sont observées, indiquant que la transition de phase se déroule pendant l'oxydation.

La cinétique d'oxydation d'un verre métallique massif  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  sous air sec à l'état vitreux et à l'état liquide surfondu a été étudiée par Liu *et al* <sup>64</sup>. Les résultats de l'étude montrent que la cinétique suit une loi parabolique en deux étapes pour différentes températures. Les auteurs suggèrent que le mécanisme d'oxydation isotherme est régi par la diffusion interne des ions d'oxygène vers l'intérieur et la diffusion externe des ions de Cu. Deux types d'oxyde de Zr, m- $\text{ZrO}_2$  et t- $\text{ZrO}_2$  sont formés dans la couche ; t- $\text{ZrO}_2$  se trouve dans la couche externe tandis que m- $\text{ZrO}_2$  se forme dans la couche interne. La formation de m- $\text{ZrO}_2$  peut être expliquée par la cristallisation du verre près de l'interface oxyde/substrat.

Kai W. a aussi étudié l'oxydation de cet alliage amorphe en comparant avec l'alliage cristallin de même composition entre 300 et 425 °C <sup>75</sup>. La cinétique d'oxydation de l'alliage cristallin suit une loi parabolique en deux ou trois étapes quand la température d'oxydation est supérieure à 350 °C, tandis que l'alliage amorphe oxydé à 300 °C a une vitesse d'oxydation constante. L'alliage cristallin a une meilleure résistance à l'oxydation que l'alliage amorphe à une température plus basse. Les phases m- $\text{ZrO}_2$ , t- $\text{ZrO}_2$  et CuO sont détectées dans les couches d'oxyde. L'expérience du marqueur au Pt montre que le Pt est toujours situé en surface de l'oxyde, ce qui indique que le mécanisme d'oxydation est principalement contrôlé par la diffusion interne des ions d'oxygène.

L'oxydation du verre  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  aboutit à la formation d'une couche mince d'oxyde externe riche en Cu et d'une épaisse couche interne riche en Zr. Les expériences d'oxydation de  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  et de l'alliage cristallin de même composition montrent que la cristallisation a peu d'effet sur la vitesse d'oxydation de cet alliage <sup>71</sup>.

En conclusion, la cinétique d'oxydation des divers verres métalliques à base de Zr a été étudiée par différents auteurs. La loi d'évolution varie selon la composition chimique et la gamme de température étudiée ; la couche d'oxyde obtenue varie selon les conditions d'oxydation et selon l'alliage étudié ; le mécanisme de formation d'oxyde proposé est ainsi divers et varié. Notre objectif principal est d'étudier les comportements à l'oxydation des différents alliages à base de Zr (ternaires, quaternaires, quinaires) sous air sec et dans une gamme de températures comparables afin de proposer des mécanismes d'oxydation correspondants cohérents et compatibles.

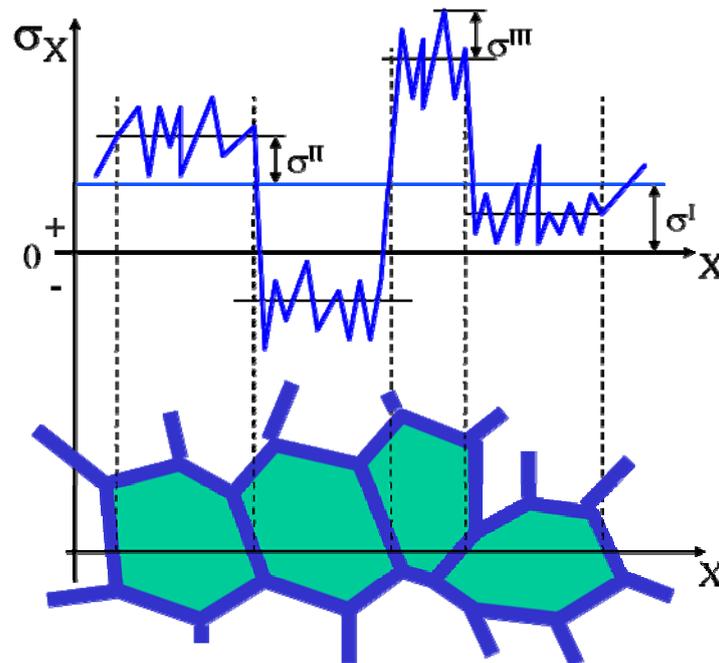
### 1.3 Contraintes dans la couche d'oxyde

#### 1.3.1 Généralités <sup>76,77,78</sup>

Les contraintes résiduelles (CR) sont des contraintes qui ont été générées dans un matériau à un instant donné du fait d'une incompatibilité de déformation (élastique et plastique) et qui persistent en l'absence de toute sollicitation extérieure par rapport à un état de référence. Elles sont définies par leurs aspects macro et microscopiques au niveau du matériau. Techniquement parlant, une contrainte résiduelle est définie comme étant une contrainte quelconque au sein d'un corps élastique libre de tout effort ou restriction externe et ne présentant aucun gradient de température (variations thermiques). Ces contraintes internes résultent souvent d'une certaine incompatibilité entre des régions adjacentes du métal.

L'origine de ces CR est liée au fait que le matériau fait partie d'un produit ou demi-produit élaboré suivant différents processus, puis soumis à diverses sollicitations mécaniques et thermiques et/ou à des transformations métallurgiques. Il est donc important de noter, d'une part, qu'indépendamment des CR introduites par le moyen d'élaboration principalement, des CR peuvent préexister dans le matériau et que, d'autre part, les contraintes d'élaboration peuvent être modifiées ultérieurement par des sollicitations extérieures (fatigue, cycles

thermiques...) ou par des traitements de surface (dépôt/revêtement, usinage, traitement chimique et thermochimique, etc.). Dans le cas d'une couche d'oxydation, l'origine des CR est liée surtout au processus de formation de la couche. L'existence des déformations et des contraintes résiduelles peut influencer les propriétés d'utilisation (physico-chimiques, mécaniques...) des matériaux élaborés.



*Fig. 1.11 Représentation des différents ordres de contraintes (ou déformations) pour un matériau monophasé*

Du fait du caractère polycristallin et, la plupart du temps, polyphasé des matériaux métalliques industriels, les déformations à l'origine des contraintes résiduelles peuvent intéresser des domaines de taille macroscopique, microscopique ou submicroscopique. Selon l'échelle considérée, il est classique de distinguer trois ordres de contraintes (voir la figure 1.11).

Les contraintes résiduelles du premier ordre (ou d'ordre I)  $\sigma^I$  sont homogènes, c'est-à-dire sont constantes en intensité et en direction dans des domaines relativement importants s'étendant sur plusieurs grains dans le cas des matériaux monophasés. Les forces résultant des contraintes du premier ordre sont en équilibre dans chaque section de la pièce et les moments liés à ces forces sont nuls par rapport à tout axe. Les contraintes résiduelles du premier ordre sont également appelées contraintes résiduelles macroscopiques. Il est important de noter que

toute modification dans l'équilibre des forces et des moments associés aux contraintes résiduelles du premier ordre, due par exemple à un enlèvement de matière dissymétrique, se traduit par des variations dimensionnelles macroscopiques à l'échelle de la pièce.

Les contraintes résiduelles du deuxième ordre (ou d'ordre II)  $\sigma^{\text{II}}$  sont homogènes dans des domaines correspondant à un grain ou à une portion de grain pour des matériaux monophasés. Elles proviennent dans ce cas de la différence d'orientation cristalline entre grains voisins. Les forces résultant des contraintes du second ordre et les moments associés s'équilibrent sur un nombre suffisant de grains. Les contraintes résiduelles du deuxième ordre sont parfois appelées contraintes résiduelles microscopiques homogènes. Une modification de l'équilibre des forces et des moments associés aux contraintes résiduelles du second ordre peut se traduire aussi par des variations dimensionnelles macroscopiques à l'échelle de la pièce.

Les contraintes résiduelles du troisième ordre (ou d'ordre III)  $\sigma^{\text{III}}$  sont hétérogènes surtout dans des zones s'étendant sur quelques distances interatomiques. Elles sont associées en majorité aux déformations existant au voisinage des défauts cristallins. Les forces résultant des contraintes du troisième ordre et les moments associés s'équilibrent dans des zones représentant des portions très réduites d'un grain. Les contraintes résiduelles du troisième ordre sont parfois appelées contraintes résiduelles microscopiques hétérogènes. Une modification de l'équilibre des forces et des moments associés aux contraintes résiduelles du troisième ordre ne se traduit par aucune variation dimensionnelle macroscopique.

Cette définition propose une séparation très théorique des différents ordres de contraintes, ces séparations ne sont accessibles par aucune méthode de mesure à l'heure actuelle. Néanmoins, elle a pour intérêt de montrer que toute hétérogénéité de déformation introduite dans la structure entraîne, quelle que soit l'échelle, la génération et la variation de CR.

### **1.3.2 Contraintes résiduelles dans une couche d'oxydation**

L'oxydation des métaux et des alliages implique toujours le développement de contraintes résiduelles mécaniques. Ces contraintes ont des effets importants sur le comportement à l'oxydation, en particulier sur la cinétique d'oxydation, la vitesse de diffusion des espèces, ainsi que sur l'écaillage ou le détachement de couches d'oxydes. Plusieurs sources de

contraintes doivent être considérées en ce cas. En général, les contraintes résiduelles dans les couches d'oxydation résultent de l'addition des contraintes de croissance et des contraintes d'origine thermique apparaissant pendant le refroidissement, ainsi que des contraintes épitaxiales.

### *Contraintes thermiques*

Les contraintes thermiques sont induites par les changements de température lors du refroidissement après une oxydation. Elles sont dues tout simplement à la différence des coefficients de dilatation thermique entre l'alliage et la couche d'oxyde. En ce qui concerne l'évaluation quantitative de ces contraintes d'origine thermique, le modèle souvent utilisé est proposé par Tien et Davidson<sup>79</sup>. Ils tiennent également compte de la variation des paramètres physiques en fonction de la température. La contrainte thermique dans la couche est décrite par l'équation suivante :

$$\sigma_t = - \int_{T_i}^{T_f} \frac{\frac{E_{ox}}{1-\nu_{ox}} (\alpha_{ox} - \alpha_s)}{1 + \frac{t_{ox}}{t_s} \frac{E_{ox}}{E_s} \frac{1-\nu_s}{1-\nu_{ox}}} dt \quad \text{Eq. 1.5}$$

où:

$E_{ox}, E_s$  : modules de Young respectifs de l'oxyde et du substrat ;

$t_{ox}, t_s$  : épaisseurs respectives de l'oxyde et du substrat ;

$\nu_{ox}, \nu_s$  : coefficients de Poisson respectifs de l'oxyde et du substrat ;

$\alpha_{ox}, \alpha_s$  : coefficients de dilatation thermique respectifs de l'oxyde et du substrat ;

En première approximation, compte tenu des épaisseurs relatives de l'oxyde et du métal et en supposant que les coefficients de dilatation sont indépendants de la température, on obtient l'expression simplifiée :

$$\sigma_t = - \frac{E_{ox} (\alpha_{ox} - \alpha_s)}{1 - \nu_{ox}} \Delta T \quad \text{Eq. 1.6}$$

Cette approximation (indépendance des coefficients de dilatation avec la température) s'avère cependant souvent erronée, en particulier pour les matériaux métalliques. Depuis, cette équation a été établie avec un modèle élastique. La valeur calculée est donc la contrainte

moyenne dans la couche d'oxyde, les distributions des contraintes dans chaque partie du système (couche et substrat) n'étaient pas prises en considération.

### *Contraintes épitaxiales*

L'épitaxie est une relation d'ordre cristallin entre un matériau support et un matériau déposé sur ce support, qui permet de réaliser des systèmes cristallographiquement instables dans les conditions normales de température et de pression<sup>80</sup>. La relation épitaxiale dépend des différences des mailles cristallines entre la couche d'oxyde et son substrat. Les contraintes épitaxiales seront induites lorsque ces différences existent. Elles sont de compression ou de traction selon les relations épitaxiales. Cependant, les contraintes épitaxiales ne sont importantes que pour des couches d'oxyde minces, dans lesquelles les contraintes atteignent leur maximum à l'interface métal/oxyde, et diminuent à leur minimum à l'interface gaz/oxyde. Cependant, dans notre cas d'étude, le substrat peut être amorphe et la couche d'oxydation assez épaisse (micrométrique), de plus, la contrainte correspondante est microscopique (ordre II ou III). Nous considérerons donc que la contrainte épitaxiale ne constitue pas la source principale de la contrainte macroscopique (ordre I), ces effets seront par conséquent ignorés dans cette étude.

### *Contraintes de croissance*

Ce sont des contraintes qui sont générées lors du processus d'oxydation et dans ce cas les sources de contraintes sont nombreuses. La difficulté de détermination des contraintes de croissance réside d'une part dans l'impossibilité de la mesure expérimentale et de la séparation des différentes sources de contraintes et, d'autre part, dans la difficulté de compréhension des mécanismes de la croissance de la couche d'oxyde et de génération de contraintes.

Le facteur de Pilling et Bedworth (PBR, le rapport entre le volume de l'oxyde et celui du substrat)<sup>81,82</sup> est communément considéré comme responsable de la génération de contraintes dites 'de croissance' lors de la croissance d'une couche d'oxyde sur son substrat métallique. L'expression de PBR est généralement définie par :

$$aM(s) + \frac{b}{2}O_2(g) = M_aO_b(s)$$
$$PBR = \frac{V_{M_aO_b}}{aV_M}$$
Eq. 1.7

où,  $V$  est le volume molaire des solides.

Pour les matériaux isotropes, la déformation volumétrique ( $\varepsilon_v$ ) définie par PBR est :

$$\varepsilon_v = (PBR^{1/3} - 1)\omega \quad \text{Eq. 1.8}$$

**Tableau 1.4** Prévion du caractère d'une couche d'oxyde en fonction de la valeur du facteur de Pilling et Bedworth

PBR	Caractère de la couche
PBR < 1	Couche non couvrante, poreuse
1 < PBR < ~1,5	Couche couvrante et compacte
PBR > ~1,5	Couche initialement couvrante et compacte, puis fissurée et poreuse

Si la limite inférieure PBR = 1 pour une couche compacte, intuitivement liée à la possibilité ou non pour la couche de couvrir toute la surface du métal, est scientifiquement corroborée par la rupture aisée des oxydes sous des contraintes mécaniques de traction, quand PBR > 1, l'oxyde occupe un volume plus grand que le métal, l'oxyde est soumis à des contraintes de compression et le substrat à des contraintes de traction ; La limite PBR = 1,5 est très grossière et ne s'appuie sur aucun critère scientifique (voir le tableau 1.4). En effet, la rupture des oxydes sous l'effet de contraintes de compression dépend de nombreux paramètres comme bien sûr leur ténacité propre mais aussi de leur adhérence au substrat <sup>83</sup>. La contrainte correspondante dans la couche est décrite par l'équation suivante :

$$\sigma_{ox} = \omega \frac{-E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \varepsilon_v \quad \text{Eq. 1.9}$$

où,  $E_{ox}$  est le module d'Young de la couche,

$\nu_{ox}$  le coefficient de Poisson de la couche,

$\omega$  un facteur ajustable.

Cependant, dans notre cas d'étude, la méthode de DRX est utilisée pour déterminer la contrainte résiduelle, tandis que l'Eq.1.6 permet de calculer la contrainte thermique. Nous utiliserons donc la relation suivante pour évaluer la contrainte de croissance :

$$\sigma_{ox} = \sigma_{CR} - \sigma_t \quad \text{Eq. 1.0}$$

où,  $\sigma_{CR}$  est la contrainte résiduelle déterminée par DRX,  $\sigma_t$  est la contrainte thermique calculée par l'Eq.1.6.

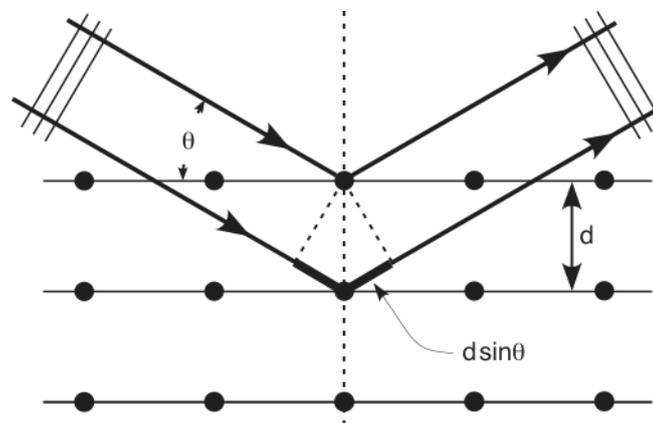
### 1.3.3 Contraintes résiduelles déterminées par DRX

#### Principe d'analyse

La diffraction des rayons X (DRX) a pour origine un phénomène de diffusion cohérente des photons incidents par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés de façon cohérente par rapport au faisceau incident (faisceaux diffractés) ont des relations de phase entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant les directions (voir la figure 1.12). Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés sont définies par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. 1.11}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde monochromatique,  $n$  l'ordre de la diffraction,  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire des plans  $\{hkl\}$ , et  $\theta$  est l'angle de diffraction

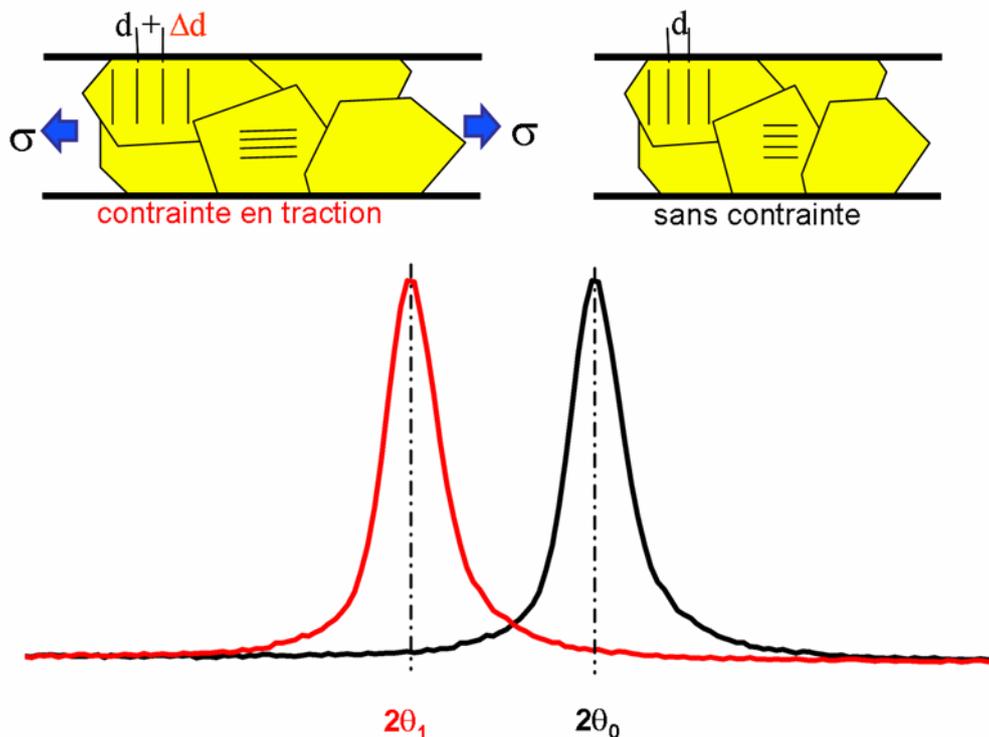


**Fig. 1.12** Réflexion de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

Le diffractogramme de diffraction de rayons X présente un pic de diffraction chaque fois que la relation de Bragg est vérifiée. Ceci permet de déterminer la distance interréticulaire,  $d_{hkl}$ , pour toutes les familles des plans réticulaires  $\{hkl\}$ .

Toute déformation élastique homogène du cristal analysé va se traduire par une variation de cette distance  $d_{hkl}$ , les plans  $\{hkl\}$  ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de  $d_{hkl}$  et par suite en fonction de  $2\theta$  (figure 1.13), par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte. Les déformations correspondent aux variations des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  qui se traduiront par un déplacement de la raie de diffraction d'une quantité  $\Delta 2\theta$  donnée par la différentiation de la loi de Bragg:

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} - 1 = -\cot \theta_0 \times \Delta \theta \quad \text{Eq. 1.12}$$



**Fig. 1.13** Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation élastique du réseau cristallin

### Méthode des $\sin^2 \psi$

La méthode des  $\sin^2 \psi$  est la méthode classique pour l'analyse non destructive des contraintes résiduelles par la diffraction des rayons X. Cette méthode d'analyse repose sur la mesure de la variation de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  d'une famille de plan  $\{hkl\}$  (voir la

figure 1.13) en fonction de l'orientation  $(\varphi, \psi)$  de ces plans par rapport à la surface de l'échantillon (voir la figure 1.14).

Des mesures répétées de diffraction pour le même angle  $\theta$  mais selon différents angles  $\psi$  seront exploitées dans un premier temps pour identifier les déformations, dans un deuxième temps pour calculer les contraintes à partir de l'équation 1.12. Pour un matériau homogène et isotrope, la valeur de la déformation dans une direction définie par le vecteur  $\vec{\nu}(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon}(n) = \varepsilon_{ij} \nu_i \nu_j \quad \text{Eq. 1.13}$$

Le vecteur  $\vec{\nu}$  est la normale au plan de diffraction dans le repère de l'échantillon orienté par (X, Y, Z) et caractérisé par ses coefficients directeurs  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  définies par les expressions :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \sin \psi \cos \varphi \\ \alpha_2 &= \sin \psi \sin \varphi \\ \alpha_3 &= \cos \psi \end{aligned} \quad \text{Eq. 1.14}$$

$$\text{avec } \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$$

Selon les expressions Eq.1.13 et 1.14, l'expression de la déformation généralisée est déduite comme :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \alpha_1^2 \varepsilon_1 + \alpha_2^2 \varepsilon_2 + \alpha_3^2 \varepsilon_3 \quad \text{Eq. 1.15}$$

Selon la loi de Hooke généralisée, dans le repère principal où toutes les  $\sigma_{ij}$  ne sont plus nulles, on obtient donc :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1+\nu}{E} \sigma_1 - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1+\nu}{E} \sigma_2 - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ \varepsilon_3 &= \frac{1+\nu}{E} \sigma_3 - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \end{aligned} \quad \text{Eq. 1.16}$$

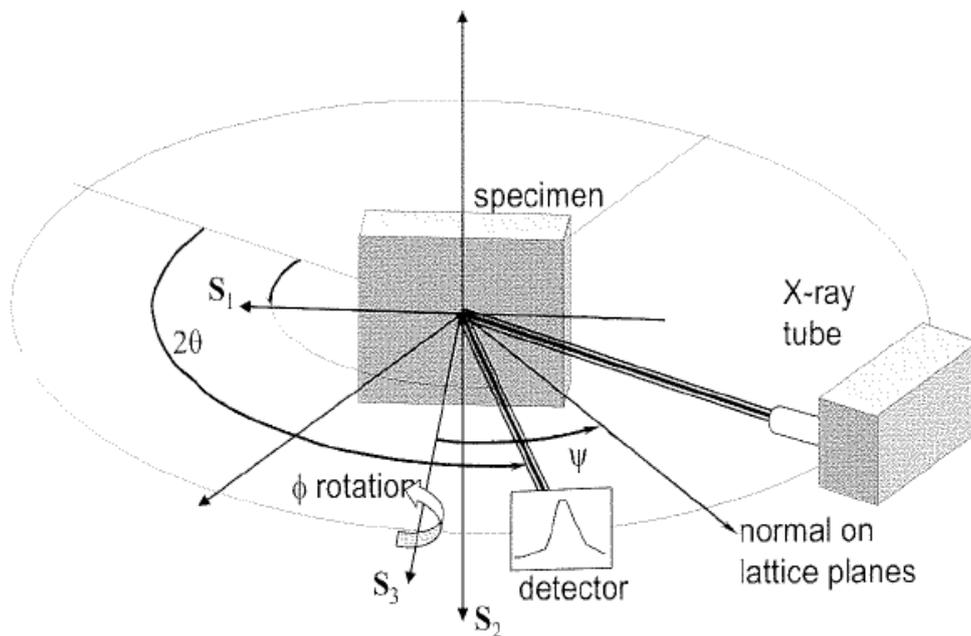
La déformation  $\varepsilon_{\varphi\psi}$  engendrée par les contraintes principales  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ , selon la direction  $\varphi$  avec l'angle  $\psi$ , s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2}S_2 [(\sigma_\varphi - \sigma_3)\sin^2 \psi + \sigma_\varphi \sin 2\psi + \sigma_{33}] + S_1(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad \text{Eq. 1.17}$$

Avec  $\frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E}$ ;  $S_1 = -\frac{\nu}{E}$

Pour le cas où la contrainte résiduelle est uniaxiale ( $\sigma_{11}=\sigma_{22},\sigma_{33}=0$ ) et  $\varphi=0$ , la déformation s'exprime selon l'équation simplifiée suivante :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2}S_2\sigma_{11}\sin^2 \psi + S_1\sigma_{11} \quad \text{Eq. 1.18}$$

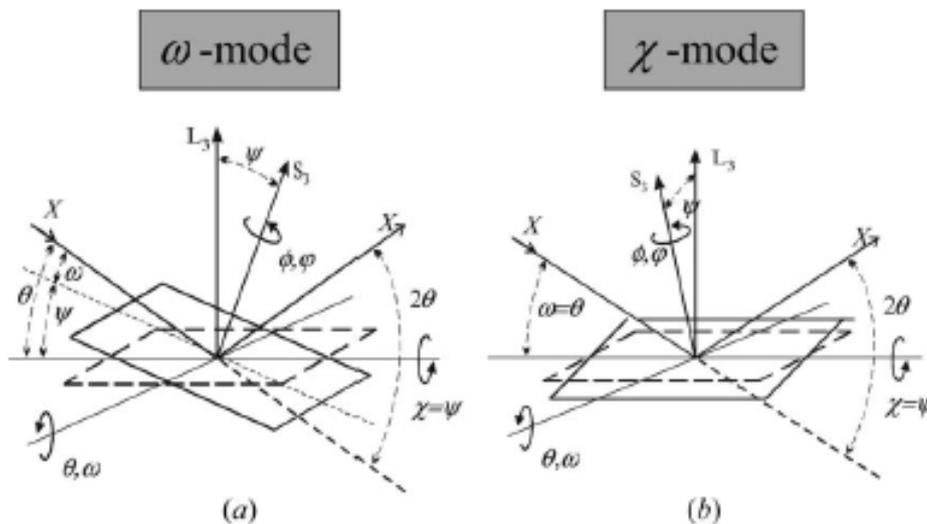


**Fig. 1.14** Angles de référence utilisés pour la méthode  $\sin^2 \psi$ <sup>84</sup>

où  $\psi$  est l'angle entre la normale de la surface de l'échantillon et la normale au plan de diffraction ;  $\varphi$  est l'angle de rotation autour de la normale de surface d'échantillon, il définit l'orientation relative entre la référence des diffractions et l'échantillon.

En diffraction des rayons X conventionnelle pour un matériau polycristallin, l'angle  $\psi$ , défini entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale au plan diffractant, varie quand l'échantillon subit une rotation hors plan. Les stratégies pour analyser des contraintes basées sur la méthode des  $\sin^2\psi$  utilisent soit le mode- $\chi$  (l'échantillon tourne autour d'un axe perpendiculaire au plan de diffraction, qui coïncide avec l'angle de diffraction de l'axe, la figure 1.15 a) ou le mode- $\omega$  (l'échantillon bascule autour d'un axe qui est défini par l'intersection du plan de diffraction et la surface de l'échantillon, figure 1.15 b). L'angle  $\psi$  est défini comme l'angle entre la normale de l'échantillon et la bissectrice du faisceau incident et du faisceau diffractant. Le changement de l'angle  $\psi$  est associé à une variation de l'angle d'incidence et il en résulte des variations de la profondeur de pénétration. La profondeur de pénétration moyenne est en fait la profondeur de pénétration  $\tau$  correspondant à une intensité de  $1/e I_0$  ( $e = 2,71$ ). Cette profondeur correspond au barycentre de la distribution en profondeur de l'intensité et correspond à une absorption d'environ 66 % de l'intensité incidente initiale  $I_0$  dans le volume diffracté <sup>85</sup>.

La pénétration du faisceau est de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns pour des matériaux massifs polycristallins dans les conditions de diffraction au laboratoire.



**Fig. 1.15** Définition des angles pour la géométrie de diffraction et la variation de l'angle  $\psi$  en (a) mode- $\omega$  (ici  $\psi < 0$ ) et (b) mode- $\chi$ .<sup>86</sup>

$L_3$  : la normale au plan de diffraction,

$S_3$  : la normale à la surface de l'échantillon.

Depuis avril 2009, une norme européenne d'analyse des CR par DRX est apparue [norme européenne NF 15305, avril 2009, Non-destructive Testing — Test Method for Residual Stress analysis by X-ray Diffraction]<sup>87</sup>. Toutes nos analyses de CR ont été effectuées selon les conditions expérimentales définies dans le cadre de cette norme.

### 1.4 Bilan du chapitre

Ce chapitre résume les propriétés des verres métalliques massifs, ainsi que leur comportement à l'oxydation. De plus, le principe de la méthode d'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X a été exposé.

On peut dire que : les verres métalliques massifs présentent d'excellentes propriétés mécaniques ; le comportement à l'oxydation des verres est à considérer pour leurs applications industrielles ; l'oxydation des verres métalliques à base de zirconium est étudiée depuis quelques années, mais les mécanismes de diffusion atomique restent mal décrits ; les contraintes résiduelles (CR) associées à l'oxydation des verres métalliques n'ont pas encore été étudiées à ce jour. L'objectif de la présente thèse est donc :

- d'étudier la cinétique d'oxydation sous air sec pour une gamme de température assez restreinte et les mécanismes associés pour des verres métalliques massifs à base de Zirconium ;
- d'identifier les mécanismes de diffusion atomique lors de l'oxydation des verres métalliques massifs à base de zirconium ;
- de quantifier les contraintes associées à la croissance des couches, les contraintes d'origine thermique et les CR dans la couche d'oxyde.

La cinétique d'oxydation sera étudiée par la thermogravimétrie (ATG) à différentes températures sous air sec artificiel. L'analyse de la microstructure des couches d'oxyde sera assurée par la diffraction des rayons X (DRX) en faible incidence et par l'observation au MEB-FEG.

Le mécanisme de diffusion atomique au cours de l'oxydation sera étudié par marquage isotopique  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ . L'analyse par SIMS des traceurs  $^{18}\text{O}$  permettra d'identifier précisément le mécanisme de diffusion à l'échelle atomique lors de l'oxydation des verres métalliques massifs.

Les CR dans les couches d'oxyde seront caractérisées par la DRX. La contrainte de croissance sera analysée par des mesures de déflexion in-situ à haute température. Les contraintes d'origine thermique seront évaluées par la modélisation.



## Chapitre 2 Matériaux et Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons succinctement la fabrication des verres métalliques massifs à base de Zr et les techniques de caractérisation utilisées. Il s'agira de rappels tout à fait généraux, complétés par quelques précisions supplémentaires.

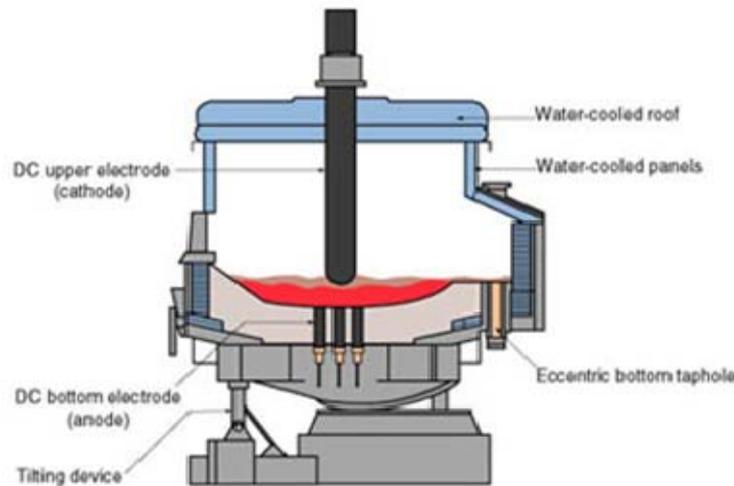
Les dispositifs expérimentaux utilisés pour les essais d'oxydation seront présentés. Les conditions expérimentales (température, composition du gaz, débit, ...) seront détaillées. Enfin, de nombreuses techniques expérimentales de caractérisation telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectrométrie d'émission d'ions secondaires (SIMS), etc. seront présentées.

### 2.1 Fabrication des verres métalliques massifs

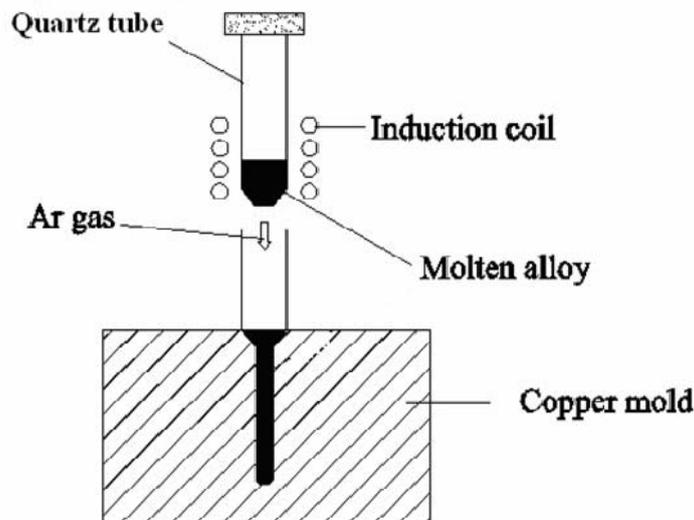
Pour fabriquer des verres métalliques massifs, nous avons principalement utilisé un four à arc électrique NEW-ADR-05 (NISSIN-GEKIN corporation). La figure 2.1 montre un schéma de principe de ce dispositif. La pureté des différents éléments utilisés en poudre pour la fabrication des verres métalliques massifs : Zr, Nb, Cu, Ni, Al, est de 99,8 %, 99,9 %, 99,5 %, 99,98 % et 99,999 %, respectivement. Les poudres ont été mélangées avec les teneurs voulues (en pourcentage atomique) puis introduites dans le four sous protection de gaz d'Ar pur pour réaliser la fusion des poudres. Cette étape est refaite 3 à 4 fois habituellement afin d'assurer la fusion uniforme. Si la perte de masse après la fusion est inférieure à 0,1 % massique, on estime que la composition de la matière après la fusion est la même que celle juste après le mélange. On peut donc utiliser la matière fusionnée pour fabriquer des verres.

Pour obtenir un verre métallique, il faut éviter la cristallisation durant le processus de refroidissement et la remplacer par une transition vitreuse. Un moyen efficace pour éviter cette cristallisation est de refroidir suffisamment rapidement le liquide pour qu'elle n'ait pas le temps de s'effectuer. On utilisera donc la méthode de moulage par moule en cuivre refroidi afin d'assurer une vitesse de refroidissement suffisante pour obtenir des verres métalliques massifs. La figure 2.2 montre un schéma de principe du moulage par un moule en cuivre : Cette méthode permet d'obtenir des échantillons de tailles différentes en utilisant différentes tailles de moules.

Ce travail a été réalisé au sein du groupe de recherche dirigé par le professeur Tao Zhang à Beijing University of Aeronautics and Astronautics (Beihang University) en Chine.



*Fig. 2.1 Schéma du four à arc électrique sous vide*

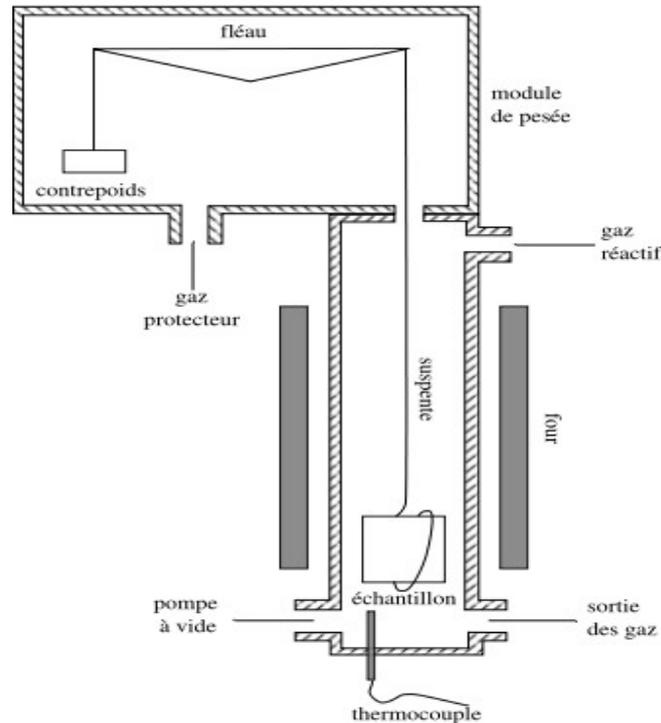


*Fig. 2.2 Schéma du moulage de moule en cuivre*

## 2.2 Préparation des échantillons

Après la fabrication des alliages, tous les échantillons destinés aux essais d'oxydation ont d'abord été découpés (dimensions 10 mm × 10 mm × 1 mm) en utilisant une scie diamant à basse vitesse. Chaque échantillon subit ensuite un polissage mécanique sur les deux faces par étapes jusqu'à une finition à la pâte diamantée 1 µm. Les dimensions de chaque échantillon

sont ensuite mesurées avec un pied à coulisse numérique. La surface exacte de chaque échantillon est une donnée importante car les prises de masse liées à l'oxydation seront ramenées à une unité d'aire. Le polissage a pour objectif principal d'obtenir pour tous les échantillons un état de surface initial identique afin de permettre les comparaisons entre ces différents échantillons.



*Fig. 2.3 Représentation schématique d'un appareil d'ATG*

### 2.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'étudier les variations de masse d'un échantillon en fonction de la durée ou/et de la température dans différentes conditions d'oxydation afin de déterminer la cinétique d'oxydation, de mettre en évidence des phénomènes d'écaillage, etc.

L'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de type SETARAM TGDTA 92 rénové (pilotage et enregistrement) (voir figure 2.3). Le dispositif est constitué d'un four à résistance de graphite permettant de chauffer les échantillons jusqu'à 1600 °C. La température est régulée par un thermocouple de type Pt/Pt-Rh. Les échantillons sont suspendus au fléau d'une balance à l'intérieur d'un four dans lequel circule le gaz réactif à une température déterminée, soit dans une nacelle en platine pour les poudres libres, soit par un crochet dans le cas des

échantillons massifs ou des poudres compactées. Ils sont maintenus dans la zone chaude du four par des suspensions en platine reliées à la balance. La variation de masse est enregistrée de façon continue en fonction de la température ou du temps.

Dans chaque manipulation, les conditions opératoires ont été fixées pour toutes les séries d'échantillons. Les échantillons sont d'abord mis dans la chambre sous air sec artificiel (composé de 20 % d'oxygène et de 80 % d'azote,  $H_2O < 3$  ppm,  $C_nH_n < 0,5$  ppm) avec un flux important pendant 30 minutes pour purger le circuit gazeux. Ensuite, une pression d'air d'1 bar avec un flux de 60 ml/min est utilisée lors de l'oxydation. Le four est alors chauffé jusqu'à la température d'essai à une vitesse de 50 K par minute. En même temps, la machine mesure les prises de masse automatiquement. Après le palier d'oxydation, le four est coupé et l'échantillon revient à la température ambiante sous une atmosphère identique ou différente.

Seules les données acquises lors de l'oxydation isotherme sont traitées, c'est-à-dire qu'on néglige les données du début du processus d'oxydation et aussi celles du processus de refroidissement. L'épaisseur de la couche d'oxyde est déduite de la prise de masse par la formule suivante :

$$X = \frac{1}{S} \frac{M_{ox}}{\rho_{ox}} \frac{\Delta m}{M_o} \quad \text{Eq. 2.1}$$

où  $X$  est l'épaisseur de la couche (cm),  $\Delta m$  la prise de masse (g),  $\rho_{ox}$  la masse volumique de l'oxyde ( $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$  pour la phase monoclinique  $ZrO_2$ , par exemple),  $M_o$  et  $M_{ox}$  les masses molaires de l'oxygène et de l'oxyde ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) respectivement et  $S$  la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ). Cette formule est obtenue en considérant que tout l'oxygène absorbé par l'échantillon est utilisé pour la croissance de la couche.

### 2.4 Oxydation sous $^{18}\text{O}_2$

Un appareil de traitement thermique sous différentes atmosphères, notamment sous oxygène  $^{16}\text{O}_2$  et  $^{18}\text{O}_2$ , est disponible au sein du LEMHE/ICMMO. Il est composé d'un four pouvant chauffer jusqu'à 1400 °C et d'un dispositif permettant de récupérer  $^{18}\text{O}_2$  (figure 2.4).



*Fig. 2.4 Image du four d'oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$  au sein du LEMHE/ICMMO*

Cet appareil comporte deux parties principales, un four pour chauffer les échantillons et trois pompes une primaire à membrane et deux pompes secondaires à zéolithe. La chambre du four est formée d'un tube étanche en alumine refroidi à ses deux extrémités par eau. Du côté gauche, on trouve une entrée pour introduire les échantillons ainsi qu'une liaison permettant de remplir la chambre avec différentes atmosphères gazeuses, telles que  $^{16}\text{O}_2$  pur, argon et air. De l'autre côté, le four est relié à un équipement de récupération de  $^{18}\text{O}_2$  composé de trois pompes : une pompe électrique permettant d'obtenir un vide primaire et deux pompes cryogéniques à zéolithe montées en parallèles. L'une, qui suit la pompe électrique, permet d'obtenir un vide secondaire, l'autre, contenant  $^{18}\text{O}_2$  récupéré, permet de le libérer dans la chambre de traitement par chauffage et de le récupérer par refroidissement à l'azote liquide.

Dans cette étude, les expériences d'oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$  ont été réalisées après l'oxydation sous air artificiel. Les échantillons ont d'abord été oxydés sous  $^{16}\text{O}_2$  par ATG pour obtenir une première couche d'oxyde, ensuite les échantillons oxydés sont placés dans la chambre du four pour une deuxième séquence d'oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$ , sous une pression de 1 bar.

### 2.5 Montage de déflexion

Les mesures de flèche ont été effectuées in situ dans le montage expérimental de déflexion décrit par la figure 2.5. Il est composé d'un four et une caméra CCD (Charged Coupled Device) reliée à un micro-ordinateur. Cette technique a été développée au sein du LEMHE<sup>88,89</sup>. Le four est percé sur une face d'un trou qui permet de voir la lame à étudier, fixée à une tige en alumine par un système de vis à l'intérieur du four. Sur la face opposée au trou se trouve un autre trou qui permet d'améliorer l'éclairage de l'échantillon si l'intensité lumineuse n'est pas suffisante.

La méthode de mesure de contrainte par déflexion est basée sur le suivi de la courbure d'une lame dissymétrique (de dimension : 5 mm de largeur, 40 à 50 mm de longueur, 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur), oxydée in situ dans des conditions anisothermes ou isothermes et sous une atmosphère contrôlée (sensibilité de l'ordre de 0,01 mm). Grâce à la caméra reliée à un ordinateur, on peut filmer les déplacements de la lame en temps réel lors d'une oxydation. Le nombre d'images en fonction du temps est préprogrammé en fonction de l'expérience, de sa durée ainsi que de la déflexion présumée de la lame oxydée à la température considérée (dans notre cas, une image toutes les cinq minutes, par exemple). Après cette manipulation, l'ensemble des images collectées par la caméra sont disponibles sur l'ordinateur, on mesure image par image le déplacement de l'extrémité de la lame à l'aide un logiciel MA STUDIO. Le déplacement relatif de la lame est ensuite déduit de sa position initiale en début de manipulation. Cette mesure offre deux possibilités de mesure distinctes : courbure ( $\Delta x$ ) et élongation ( $\Delta y$ ) (voir la figure 2.5 b). On peut donc obtenir le déplacement ( $\Delta x$  et  $\Delta y$ ) en fonction du temps et/ou de la température. Afin d'observer une évolution de la courbure de la lame, une de ses deux faces doit être protégée soit par une couche ou par un revêtement afin d'éviter l'oxydation. Dans notre cas d'étude, une lame de verre métallique a été pré-oxydée à une température et à une durée supérieures à celles utilisées pour la mesure de déflexion ; après la pré-oxydation, une des deux faces oxydées a été polie mécaniquement pour permettre une deuxième oxydation lors de la mesure de déflexion.

Dans le cas d'une couche mince sur un substrat, les contraintes thermo-élastiques  $\sigma_{ox}$  supposées biaxiales et générées au sein de la couche sont exprimées de la façon suivante :

$$\sigma_{ox} = -\int_{T_0}^{T_f} \frac{E_{ox} (\alpha_{ox} - \alpha_s)}{1 + \frac{e_{ox} E_{ox} (1 - \nu_s)}{e_s E_s (1 - \nu_{ox})}} dT \approx -\int_{T_0}^{T_f} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} (\alpha_{ox} - \alpha_s) dT \quad \text{Eq. 2.2}$$

où les indices *ox* et *s* désignent respectivement l'oxyde et le substrat,  
*E* et *ν* respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson,  
*e* l'épaisseur  
*α* le coefficient de dilatation thermique  
*T*<sub>0</sub> et *T*<sub>f</sub> les températures respectivement initiale (ambiante) et finale.

Avec les mêmes hypothèses, les contraintes sont reliées à la déflexion *D* (en mm) par :

$$\sigma_{ox} = D \frac{E_s}{1 - \nu_s^2} \frac{e_s^2}{3e_{ox} L^2} \quad \text{Eq. 2.3}$$

où *L* est la longueur de l'échantillon.

Avec des résultats de déflexion, on peut calculer la génération ou la relaxation de contraintes dans la couche d'oxyde lors d'une oxydation isotherme, le coefficient d'expansion thermique du substrat ainsi que le coefficient de dilatation de la couche dans le cas d'une oxydation anisotherme. Dans cette étude, cet appareillage a été utilisé pour mesurer la contrainte de croissance de la couche d'oxyde sur les verres métalliques en vue de comparaison avec les résultats d'analyse de contraintes résiduelles par la diffraction des rayons X.

Nous présenterons en détail le principe et la méthodologie d'évaluation des contraintes thermiques au sein de la couche d'oxyde dans le chapitre 4.

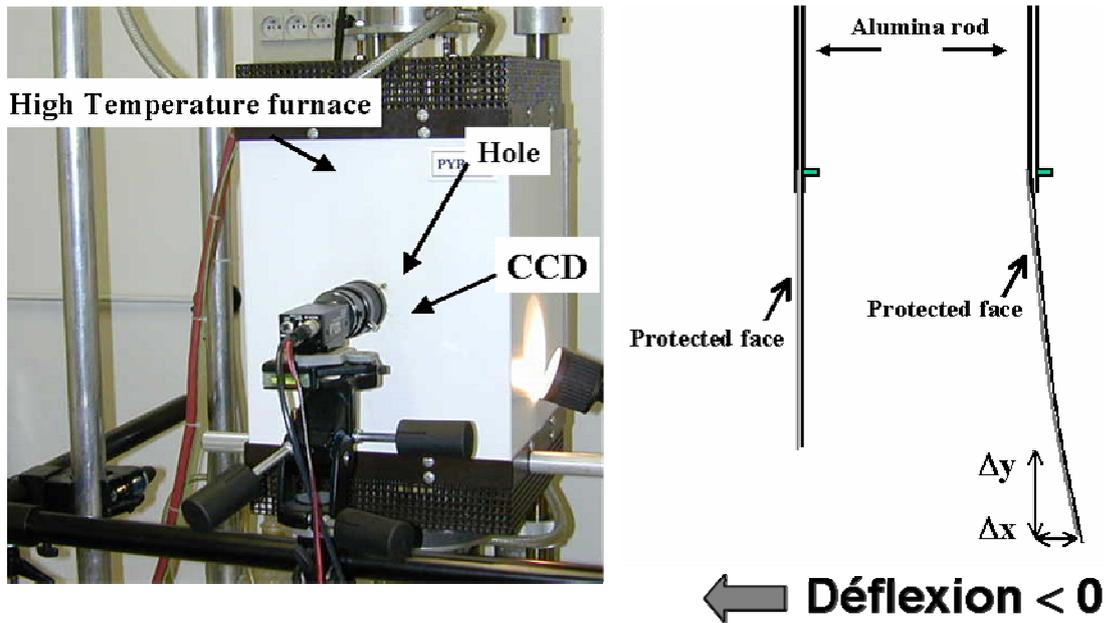


Fig. 2.5 Photographie du montage expérimental (a) et principal de la déflexion (b)

## 2.6 Techniques de caractérisation

### 2.6.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons/matière. On peut accéder à des informations sur la topographie de surface de l'échantillon, la composition chimique, et d'autres propriétés comme la conductivité électrique.

Dans cette étude, les images MEB des échantillons ont été obtenues avec un MEB Hitech-3400 couplé à un microanalyseur X par dispersion d'énergie (EDS). Grâce au MEB, on peut observer la microstructure de la surface d'oxyde ou la section transversale de la couche. L'analyse EDS permet de déterminer très localement les éléments chimiques présents dans la couche de corrosion. Elles sont notamment utilisées pour l'étude de la teneur en polluants dans certaines zones ou pour la réalisation de profils de concentration en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

### 2.6.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière, mais d'une longueur d'onde bien plus courte. Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un cristal, ce dernier diffracte les rayons incidents. La réponse spectrale associée à ce phénomène est appelée « diffractogramme ». Ce dernier est caractérisé par la position angulaire (l'angle de Bragg  $2\theta$ ), l'intensité intégrale (aire du pic), et la largeur à mi-hauteur des pics de DRX. La position du pic donne la possibilité d'indexer les familles de plans et de connaître la structure cristalline du matériau étudié ; un déplacement du pic de diffraction par rapport à sa position théorique peut être relié à son état mécanique à l'échelle macroscopique (contrainte résiduelle). L'intensité intégrale est utilisée pour la quantification des différentes phases (ou pour avoir des renseignements sur l'orientation préférentielle des cristallites), et la largeur à mi-hauteur permet d'obtenir la taille des cristallites et la distorsion élastique à l'échelle microscopique.

La diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre 4-cercle de PANALYTICAL X'PERT MRD Pro, avec un rayonnement incident de Cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}}=0,154$  nm) sous 40kV et 40mA et un détecteur rapide « X'Celerator ». Le domaine d'analyses angulaires varie de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas d'angle de  $0,02^\circ$  et 400 s/pas.

Le même goniomètre a été utilisé pour déterminer la contrainte résiduelle et la texture cristallographique dans la couche d'oxyde. Le principe et la méthodologie de la détermination des contraintes dans la couche d'oxyde sont discutés en détail dans la section 1.3 du chapitre 1.

### 2.6.3 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physicochimique de l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produits sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires). Le phénomène SIMS est suffisamment général pour pouvoir analyser tout type de surface, les seules contraintes concernent les échantillons non compatibles avec l'ultravide. Les

possibilités d'analyse du SIMS sont donc nombreuses : analyse élémentaire et moléculaire, profil en profondeur, imagerie ionique, identification chimique, etc.

Une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques possédant une énergie de quelques keV bombarde la surface de l'échantillon à analyser et produit des ions secondaires émis à partir de la première monocouche en surface de l'échantillon. Ces derniers sont focalisés et accélérés avec une même énergie cinétique dans le tube d'analyse. Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leurs masses. C'est le principe physique de l'analyseur en temps de vol qui analyse 'en parallèle' tous les ions secondaires émis. Les spectres de masse obtenus représentent l'intensité des ions secondaires en fonction de leurs masses. L'utilisation d'un analyseur en temps de vol permet d'obtenir une très bonne résolution en masse. Grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, on peut obtenir une cartographie des différents éléments chimiques et espèces moléculaires présents à la surface, avec une résolution submicronique. On peut également, en alternant des séquences d'acquisition et d'abrasion, tracer un profil de composition avec une résolution en profondeur nanométrique. La figure 2.6 montre un schéma de fonctionnement d'une Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires.

Dans notre étude, le profil de la distribution atomique en fonction de la profondeur a été réalisé en utilisant la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). L'appareil utilisé est un IMS 4f de Cameca. La source de césium ( $\text{Cs}^+$ ) avec une énergie primaire de faisceau d'ions -9,98 kV a été choisie pour bombarder la surface étudiée, les ions secondaires métalliques et d'oxygène ont été détectés en fonction du temps de pulvérisation. L'aire balayée faisait  $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$  et la zone analysée avait un diaphragme de  $33 \mu\text{m}$ .

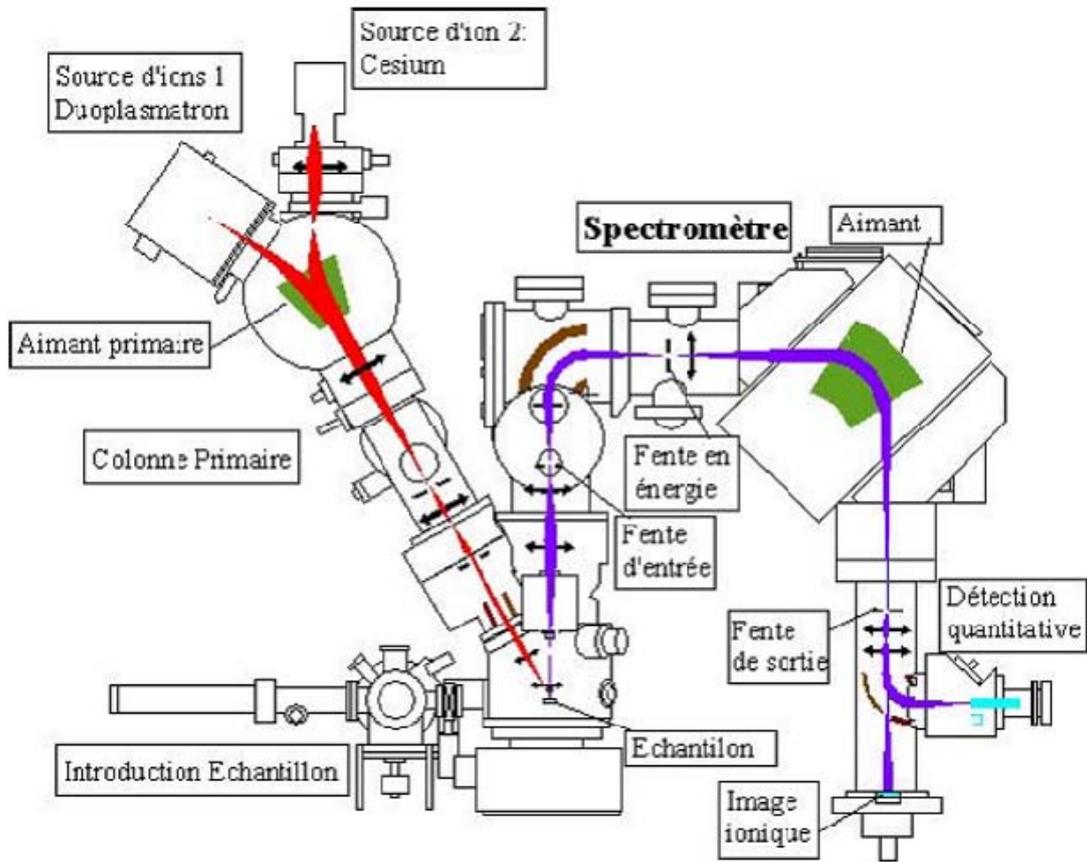


Fig. 2.6 Schéma de principe du SIMS IMS 4f de Cameca



## Chapitre 3 Comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs

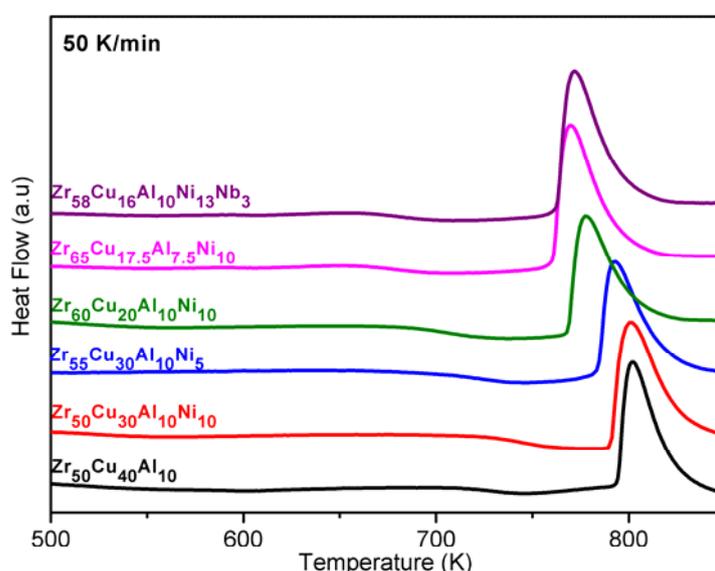
Des verres métalliques à base de zirconium peuvent être de bons candidats pour des applications comme composants mécaniques en raison de leur bonne capacité de mise en forme, leur excellente résistance mécanique, leurs meilleures propriétés physiques et chimiques en comparaison avec des alliages traditionnels à base de zirconium <sup>9,13,37</sup>. Pour certaines applications à haute température, une bonne résistance à l'oxydation est nécessaire mais, dans des domaines d'application spéciaux (catalyse, par exemple), la vitesse d'oxydation doit être rapide<sup>90</sup>. La plupart des travaux de recherche concernant l'oxydation des verres métalliques à base de Zr ont été consacrés à la cinétique d'oxydation et aux effets de la microstructure et de la composition chimique sur la résistance à l'oxydation, mais dans des conditions bien spécifiques et limitées. Plusieurs études sur la cinétique d'oxydation des alliages amorphes à base de Zr ont contribué à révéler l'influence de la microstructure et de la température d'oxydation sur le mécanisme d'oxydation <sup>46,48,64,70,71</sup>. Les mécanismes de diffusion atomique, qui sont la clé de la compréhension théorique du phénomène d'oxydation, restent dans la plupart des publications cependant très peu documentés. Lors de l'oxydation des verres métalliques (alliages amorphes), la cinétique d'oxydation dépend de nombreux facteurs, par exemple la composition chimique, la pression partielle d'oxygène, la température, le changement associé de microstructure du substrat et de la couche d'oxyde.

Ce chapitre a donc pour but :

- de présenter l'étude du comportement à l'oxydation des verres métalliques à base de Zr avec différentes compositions chimiques, à température intermédiaire (623 – 723 K) sous air sec,
- de caractériser la microstructure des couches d'oxydes avec diverses techniques d'analyse, telles que la DRX, l'observation par MEB-FEG, ...
- de proposer un ou des mécanismes de croissance de ces oxydes à partir des informations issues de traceurs isotopiques <sup>18</sup>O et des analyses en SIMS.

### 3.1 Stabilité thermique des verres métalliques étudiés

Les mesures par DSC (Differential Scanning Calorimetry) à vitesse de chauffe constante permettent de déterminer les valeurs de  $T_g$  et de  $T_x$ . Comme les tests d'oxydation des verres métalliques sont réalisés à une vitesse de chauffe de 50 K/min, la stabilité thermique des 6 verres métalliques est donc étudiée dans les mêmes conditions (à une vitesse de chauffe de 50 K/min), sous protection d'Ar pur. La Figure 3.1 présente les thermogrammes DSC des 6 verres métalliques étudiés, montrant ainsi les valeurs de  $T_g$  et  $T_x$  à cette vitesse de chauffe. Les valeurs correspondantes sont résumées dans le tableau 3.1.



*Fig.3.1 Thermogrammes DSC des verres métalliques étudiés à une vitesse de chauffe de 50 K/min.*

La vitesse de chauffe pour l'étude des valeurs de  $T_g$  et  $T_x$  est très importante. Par exemple, pour un verre quaternaire  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , la valeur de  $T_g$  a été signalée comme 673 K à une vitesse de chauffe de 10 K/min<sup>91</sup>, 680 K et 683 K à une vitesse de chauffe de 20 K/min<sup>92,93</sup>, de 678,2 K à 688,5 K aux différentes vitesses de chauffe variant de 10 K/min à 100 K/min<sup>94</sup>, et 721 K dans le cas d'une vitesse de chauffe de 200 K/min<sup>95</sup>, respectivement. Elle augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Pour cette étude, la vitesse de chauffe du four utilisée pour les analyses ATG est de 50 K/min, nous avons donc effectué la DSC à une vitesse de chauffe de 50 K/min pour déterminer les valeurs de  $T_g$  et  $T_x$ .

**Tableau 3.1** Les valeurs obtenues de  $T_g$  et  $T_x$  (K) des verres métalliques massifs étudiés

Composition	$T_g$	$T_x$
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>	709	796
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	711	796
Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub>	688	792
Zr <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	665	763
Zr <sub>65</sub> Cu <sub>17.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Ni <sub>10</sub>	635	755
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>16</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>13</sub> Nb <sub>3</sub>	657	759

## 3.2 Verre métallique ternaire (le système Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>)

### 3.2.1 Cinétique d'oxydation

#### *Cinétique d'oxydation du verre*

La cinétique d'oxydation isotherme d'un verre métallique massif (Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>) à l'état vitreux ( $T$  inférieure à  $T_g = 709$  K) et à l'état liquide surfondu ( $T_g = 709$  K <  $T$  <  $T_x = 796$  K) a été étudiée sous air sec en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). La figure 3.2 montre les cinétiques d'oxydation (prise de masse en fonction du temps) de ce verre oxydé à différentes températures.

Lorsque la température d'oxydation est relativement basse (de 623 K à 673 K), l'échantillon étudié a une faible prise de masse, celle-ci augmentant avec la température, et la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique. On peut en déduire que l'étape limitante est la diffusion des ions d'oxygène ou métalliques, c'est-à-dire que la cinétique est contrôlée par le processus de diffusion ionique. Si l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu ( $T_g = 709$  K <  $T$  <  $T_x = 796$  K), à 723 K par exemple, au début de l'oxydation la prise de masse augmente très rapidement avec le temps de maintien (jusqu'à environ 1500 s) et puis, au delà de ce temps, la vitesse de prise de masse devient plus faible, mais la cinétique d'oxydation suit encore une loi parabolique.

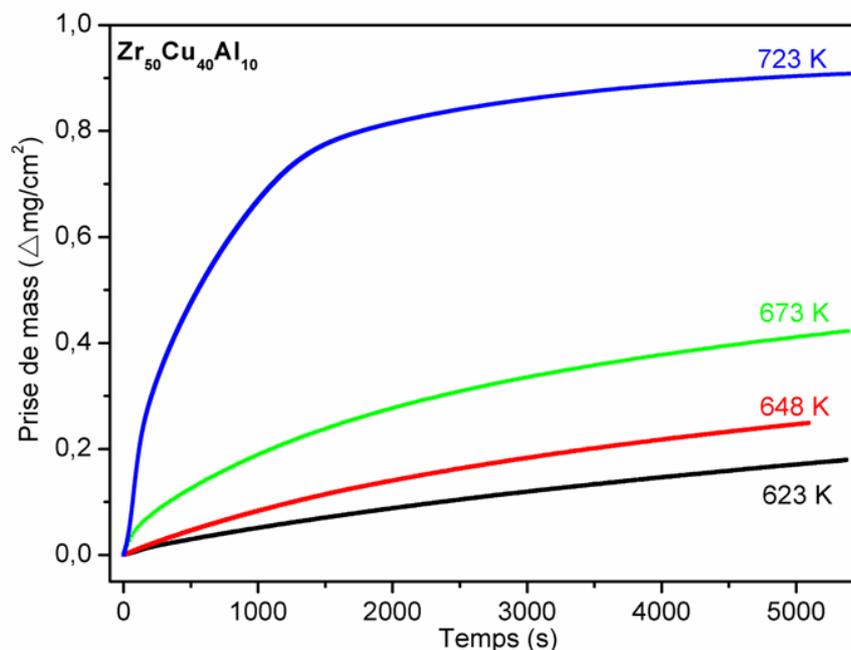
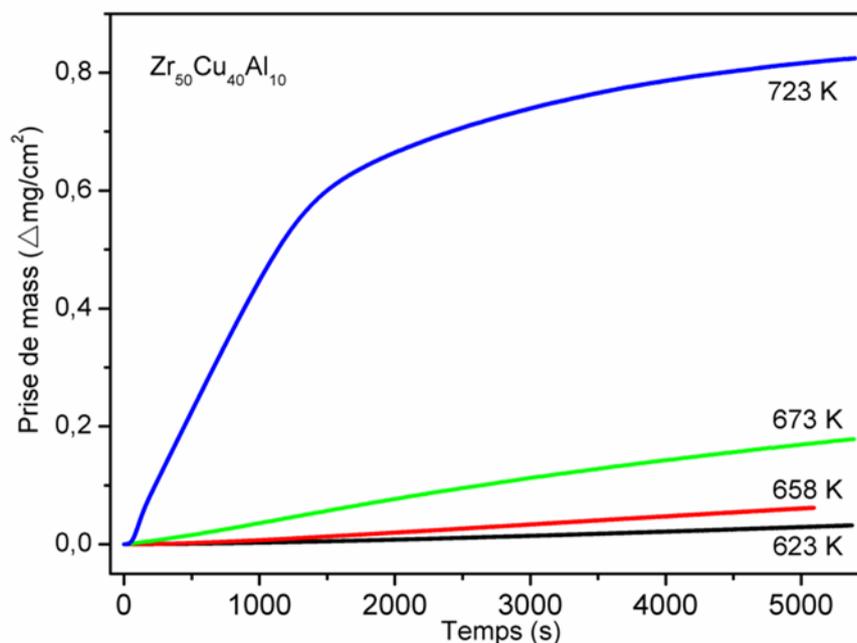


Fig.3.2 Cinétique d'oxydation de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  à différentes températures

La figure 3.3 présente la prise de masse au carré du verre en fonction du temps de maintien. Il est clair que, dans la gamme de températures étudiées (de 623 K à 673 K), la courbe donnant la prise de masse au carré en fonction du temps suit une évolution linéaire, indiquant que la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique (Eq. 1.3). Lorsque la température d'oxydation est de 723 K (supérieur à 709 K), la cinétique suit une loi parabolique en 2 étapes, durant la première étape, la vitesse d'oxydation est plus importante. A cette température, le verre est à l'état liquide surfondu, la cristallisation peut avoir lieu, ce qui peut influencer la cinétique d'oxydation. On suppose ici que la transition cinétique peut être causée par la cristallisation du substrat. Les constantes paraboliques correspondant à la vitesse d'oxydation sont présentées au tableau 3.2. Pour ce verre oxydé à l'état liquide surfondu, la constante  $k_p$  de la première étape est d'un ordre de grandeur plus grande que celle de la deuxième étape.

Cependant dans certains articles <sup>46,47,51,67</sup> concernant l'oxydation des verres métalliques massifs, ces 2 étapes n'ont été pas observées. En effet, dans ces travaux, la vitesse de chauffe du four est plus lente (environ 10 - 20 K/min), donc le substrat amorphe peut cristalliser avant le début de l'oxydation et l'oxydation isotherme se déroule en une seule étape qui suit qu'une loi parabolique. Par contre, pour nos essais, la vitesse de chauffe du four est de 50 K/min. Dans ce cas, la température  $T_g$  est plus importante que celle observée à une vitesse de chauffe plus lente, c'est-à-dire que la cristallisation du substrat se passe à plus haute température ; de

plus, la cristallisation est réalisée dans les premières minutes d'oxydation. Si la vitesse de chauffe est faible, peut être que le substrat est déjà cristallisé avant que l'oxydation isotherme ne se déroule.



**Fig.3.3** *Prise de masse au carré en fonction du temps de maintien pour l'alliage  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à différentes températures*

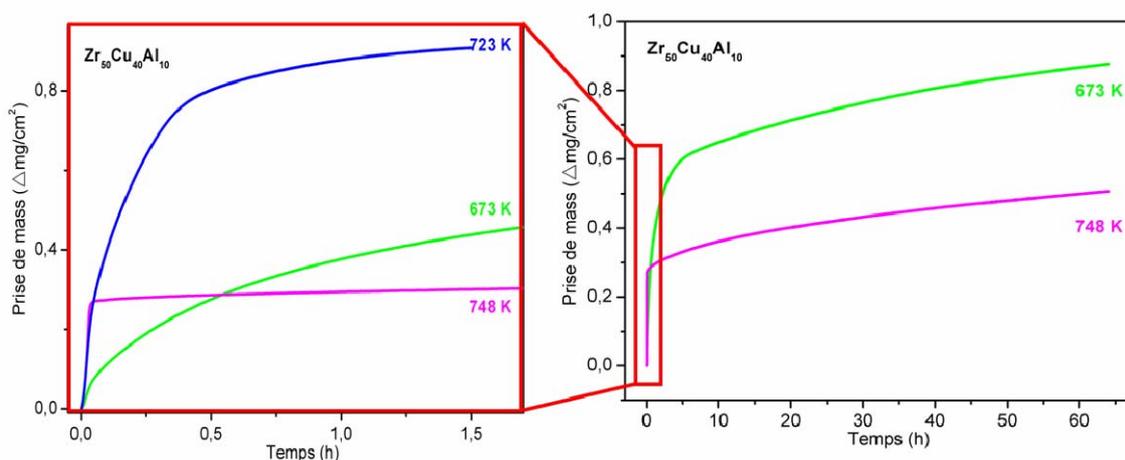
**Tableau 3.2** *Les constantes paraboliques d'oxydation de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  à différentes températures sous air sec*

	623K	648K	673K	723K
$k_p$ [mg <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> /s]	$6,26 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^{-5}$	$4,37 \times 10^{-4}$
				$5,32 \times 10^{-5}$

Des essais d'oxydation de ce verre sont réalisés en four afin de comparer les résultats obtenus à l'état vitreux et à l'état liquide surfondu pendant un processus long d'oxydation (64 h). La figure 3.4 donne les résultats d'oxydation d'échantillons oxydés sous air sec à 673 K et à 748 K pendant cette longue durée.

Pour la courbe d'oxydation à 673 K, on observe aussi une transition de la cinétique d'oxydation, qui se passe après 6 h d'oxydation. On peut diviser la courbe en deux parties, la

première est l'oxydation initiale, l'autre est la deuxième oxydation. L'oxydation initiale est beaucoup plus rapide que la deuxième ; et elle suit une loi parabolique dont la constante ( $k_p$ ) est de  $3,41 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ , comme le montre le tableau 3.2. La deuxième oxydation suit aussi une loi parabolique, mais la vitesse d'oxydation est plus faible,  $k_p$  est de  $1,90 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ .



**Fig.3.4** Comparaison des courbes cinétiques à 673 K et à 748 K obtenues après oxydation pendant 64 h sous air sec

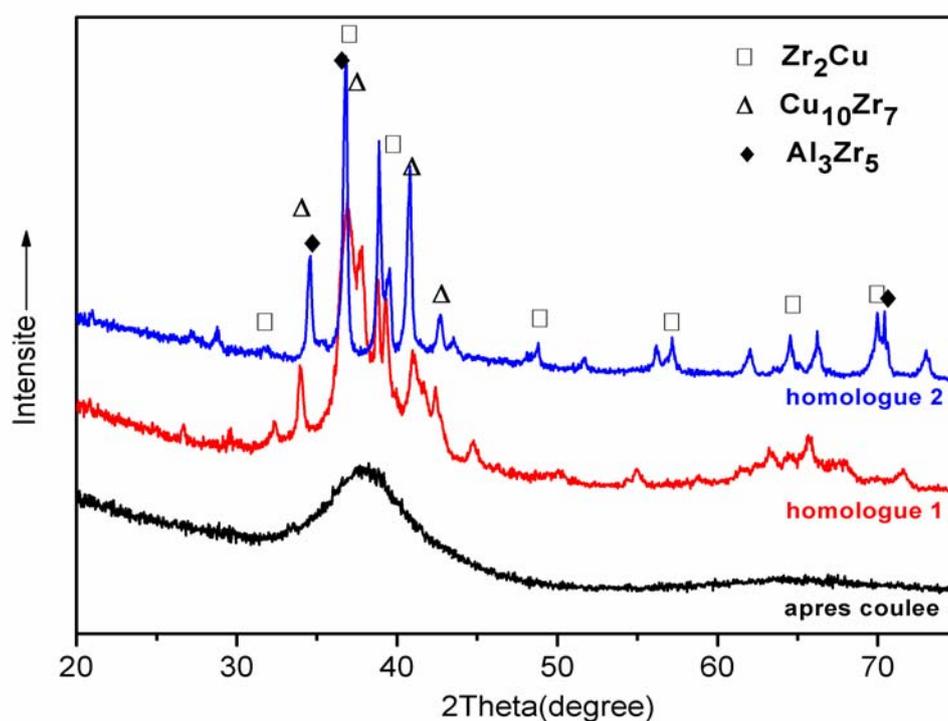
Quand l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu (à 723 K ou à 748 K), on observe aussi une transition de la cinétique d'oxydation. A plus basse température dans cette gamme, la transition cinétique se passe après environ 30 min ; les constantes  $k_p$  sont montrées dans le tableau 3.2. A plus haute température à l'état liquide surfondu (748 K), la transition se passe beaucoup plus tôt et la cinétique suit une loi en deux étapes. La première est une loi linéaire pendant 3 minutes, et la deuxième suit une loi parabolique dont le  $k_p$  est d'environ  $7,41 \times 10^{-7} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ , deux ordres de grandeur plus faible que celles de l'oxydation de ce verre à l'état vitreux.

Il est très intéressant de noter que, quand ce verre est oxydé à l'état vitreux, avec l'augmentation de la température d'oxydation, la vitesse d'oxydation augmente aussi. Alors que l'oxydation à l'état liquide surfondu de ce même verre entraîne une vitesse d'oxydation plus faible (peut-être à cause de la cristallisation du substrat).

Pour expliquer pourquoi à l'état liquide surfondu, la vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation de la température, des essais d'oxydation du verre cristallisé ont été effectués.

Pour cela, nous avons tout d'abord réalisé un traitement thermique des échantillons avant l'oxydation. Ces recuits ont été réalisés sous atmosphère inerte (Ar). Deux conditions de recuit ont été choisies pour étudier l'influence de la cristallisation du substrat : 748 K pendant 24 h, et 1073 K pendant 24 h. Pour simplifier, on appellera homologue 1 les échantillons pré-cristallisés à 748 K pendant 24 h, et homologue 2 les échantillons cristallisés par un traitement à 1073 K pendant 24 h.

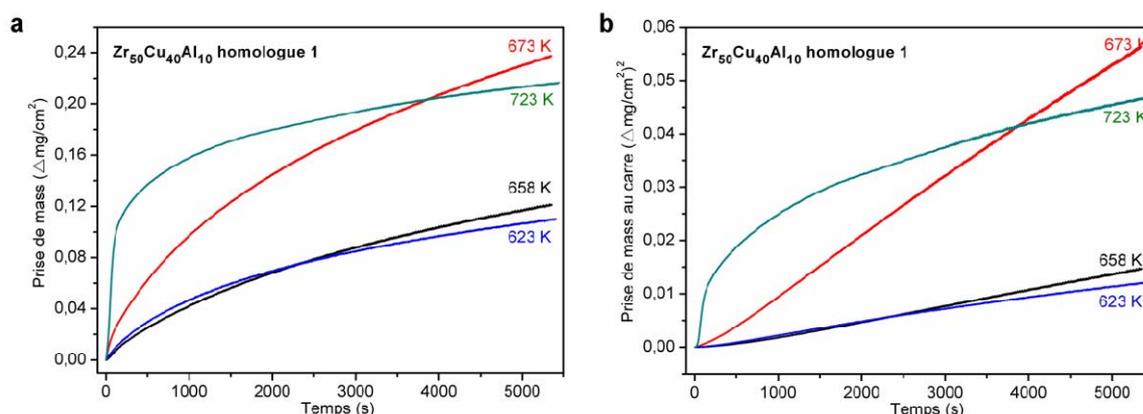
### *Cinétique d'oxydation du verre cristallisé*



**Fig.3.5** *Diffractogrammes de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  amorphe (juste après coulée) et des échantillons, de même composition chimique, cristallisés dans différentes conditions (homologue 1 et homologue 2)*

Deux types d'échantillons cristallisés ont été préparés afin d'étudier l'influence de la cristallisation et aussi comparer la différence entre l'alliage amorphe et les alliages cristallisés avec la même composition chimique. La figure 3.5 présente les diffractogrammes du verre (juste après coulée) et des échantillons cristallisés de même composition chimique à différentes conditions de trempe (homologue 1 et homologue 2).

Le diffractogramme de l'alliage amorphe montre une distribution d'orientations très large autour de  $39^\circ$  (juste après coulée) alors que ceux des alliages cristallisés contiennent principalement les pics des phases intermétalliques  $Zr_2Cu$ ,  $Al_3Zr_5$ , et  $Cu_{10}Zr_7$  ainsi que d'autres phases inconnues. De plus, on peut observer des différences entre l'homologue 1 et l'homologue 2 : le diffractogramme de l'homologue 1 montre que les pics sont très larges et difficiles à distinguer, c'est-à-dire que l'échantillon n'est pas complètement cristallisé et qu'il est composé de nanocristallites ; le diffractogramme de l'homologue 2 montre que l'échantillon est complètement cristallisé.

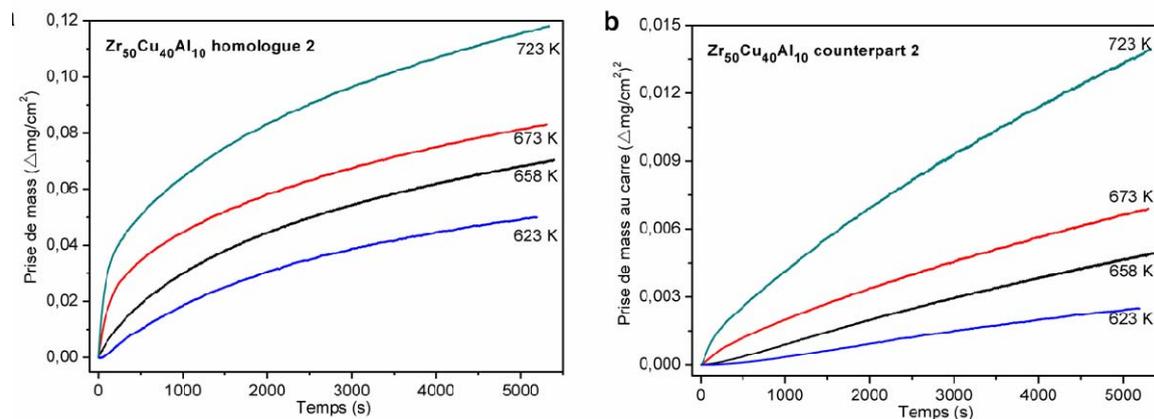


**Fig.3.6** Cinétique de l'oxydation à différentes températures pour l'homologue 1 pendant environ 1,5 h (a) prise de masse en fonction du temps et (b) prise de masse au carré en fonction du temps

Des essais d'oxydation des alliages cristallisés ont été réalisés dans les mêmes conditions d'oxydation que le verre (de 673 K à 723 K, sous air sec pendant 1,5 h). La figure 3.6 présente la prise de masse (Fig.3.6 a) et la prise de masse au carré (Fig.3.6 b) en fonction du temps de maintien pour l'oxydation de l'homologue 1 (recuit à 723 K pendant 24 h) à différents températures. Les résultats montrent que lorsque l'échantillon est oxydé à basse température (de 623 K à 673 K), la courbe de prise de masse suit une loi parabolique (la courbe de prise de masse au carré est linéaire), la vitesse d'oxydation augmente en fonction de la température. Par contre, pour l'oxydation à plus haute température (723 K), la prise de masse augmente très rapidement dans un premier temps puis la vitesse d'oxydation devient faible. La cinétique d'oxydation de l'homologue 1 ressemble à celle du verre mais sa vitesse d'oxydation est bien inférieure à celle du verre, dans la même gamme de température étudiée.

La figure 3.7 présente la prise de masse (Fig.3.7 a) et la prise de masse au carré (Fig.3.7 b) en fonction du temps pour l'oxydation de l'homologue 2 (recuit à 1073 K pendant 24 h) à différentes températures sous air sec. Dans ce cas, l'échantillon a été complètement cristallisé après le recuit. Les courbes d'oxydation sont différentes de celles obtenues pour l'alliage amorphe et l'homologue 1. La prise de masse suit une loi parabolique (la prise de masse au carré suit une loi linéaire) à toutes les températures. La vitesse d'oxydation augmente avec l'augmentation de la température étudiée, et les prises de masse sont beaucoup plus faibles que celles du verre et de l'homologue 1 pour les mêmes températures d'oxydation.

Les constantes paraboliques  $k_p$  obtenues pour les deux homologues sont données dans le tableau 3.3. En comparaison avec les valeurs du tableau 3.2, il est évident que la vitesse d'oxydation du verre est beaucoup plus importante que celles des alliages cristallisés, de plus la vitesse d'oxydation de l'homologue 1 est plus grande que celle de l'homologue 2. Bien que les trois alliages aient la même composition chimique, leur cinétique d'oxydation n'est pas similaire. Il semble que la cristallisation ou/et le niveau de cristallisation (la taille des cristallites ou des nanocristallites) ainsi que la microstructure ont une grande influence sur le comportement à l'oxydation de ces matériaux.



**Fig.3.7** Cinétique de l'oxydation à différentes températures pour l'homologue 2 pendant environ 1,5 h (a) prise de masse en fonction du temps et (b) prise de masse au carré en fonction du temps

**Tableau 3.3** Constantes parabolique  $k_p$  des alliages homologues oxydés à différentes températures sous air sec pendant environ 1,5 h ( $\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ )

	623K	648K	673 K	723K
Homologue 1	$2,33 \times 10^{-6}$	$2,90 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-5}$	$4,40 \times 10^{-6}$ (à l'état stationnaire)
Homologue 2	$5,22 \times 10^{-7}$	$9,49 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-6}$

Des études sur le comportement à l'oxydation de verres métalliques à base de Zr binaires et à multi-composants (amorphes et nanocristallins) ont été menées par Köster et ses collègues<sup>96,97,98,99</sup>. Ces articles montrent que les homologues nanocristallins ont une meilleure résistance à l'oxydation que les verres métalliques. La résistance à l'oxydation des différentes structures pourra être disposées dans l'ordre suivant<sup>100</sup> :

Zr pur cristallin > alliage cristallin à base de Zr > alliage quasi-cristallin (alliage nanocristallin) à base de Zr > verre métallique à base de Zr

A partir de nos résultats pour un verre amorphe ternaire et ses deux homologues cristallisés, on constate que la vitesse d'oxydation de l'homologue 2 (alliage cristallin) est plus faible que celle de l'homologue 1 (alliage nanocristallin ou/et quasi-cristallin) ainsi que celle du verre métallique ternaire. Il semble que l'effet de la cristallisation d'un alliage amorphe sur le comportement à l'oxydation est similaire au cas du verre binaire ainsi qu'à celui des alliages multi-composants à base de Zr, indépendant de la composition chimique.

### 3.2.2 Structure cristalline des couches d'oxyde

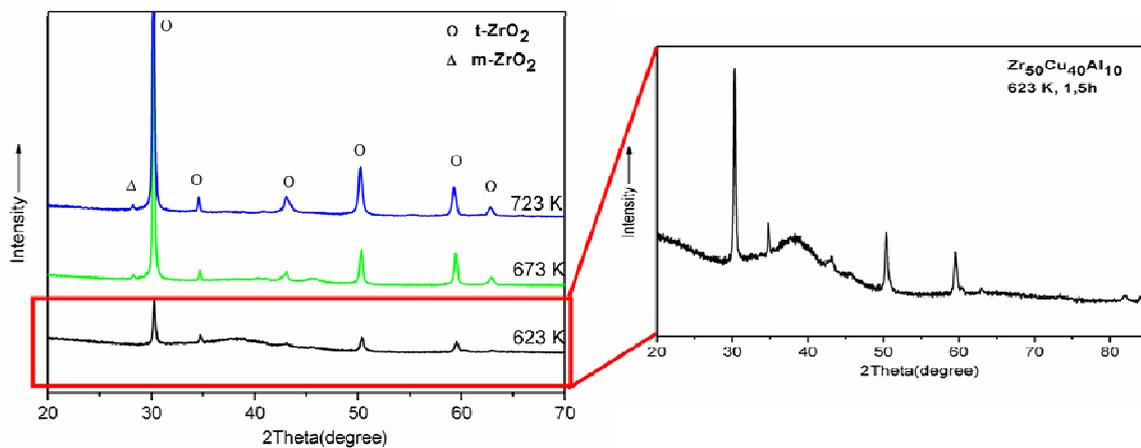
#### *Structure des couches d'oxydes formées sur le verre métallique*

Les phases cristallines d'oxyde obtenues sur le verre métallique  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  oxydé à différentes températures ont été déterminées par la DRX comme l'illustre la Fig.3.8. Dans nos conditions d'essais, le diffractogramme de la couche d'oxyde obtenue à 623 K est

principalement composé d'un pic large correspondant à l'alliage amorphe ( $2\theta = 39^\circ$ ) et de pics correspondant à la phase tétragonale de la zirconite ( $t\text{-ZrO}_2$ ), indiquant que le substrat est encore amorphe, et que la couche d'oxyde sur ce verre est très mince, parce que les rayons X ayant traversé toute la couche. Seule la phase  $t\text{-ZrO}_2$  est observée sur l'échantillon oxydé à 623 K pendant 1,5 heure. A 673 K, la phase principale qui compose l'oxyde est encore la zirconite tétragonale, mais une petite quantité de zirconite monoclinique ( $m\text{-ZrO}_2$ ) est également observée dans la couche d'oxyde.

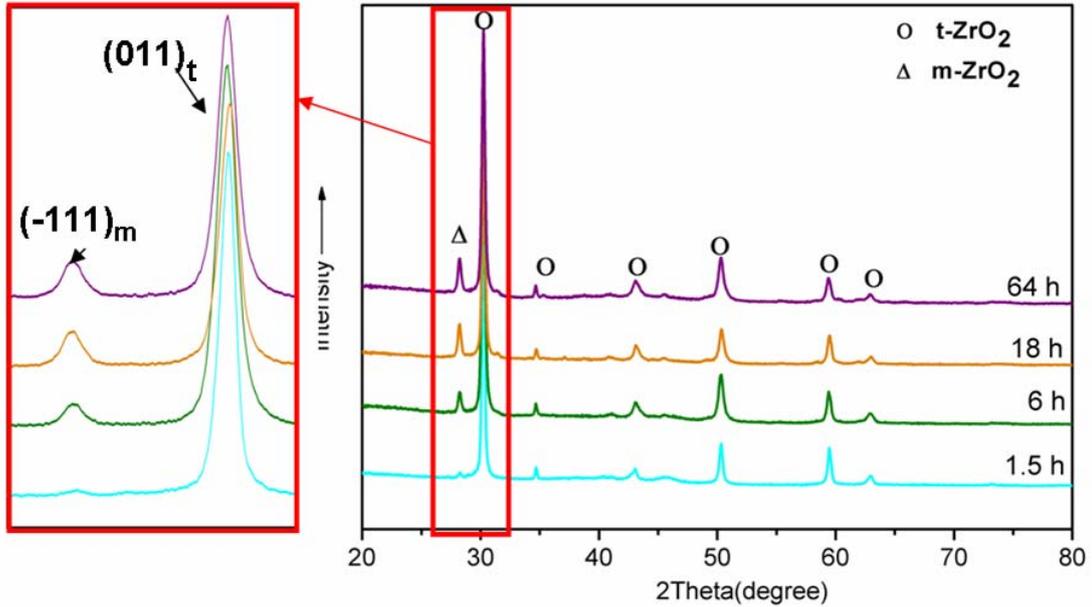
La fiche JCPDF n°50-1089 a été utilisée pour l'identification de la phase tétragonale, et la fiche n°37-1484 pour celle de la phase monoclinique de la zirconite.

Lorsque cet alliage est oxydé à plus haute température (723 K), c'est à dire à l'état liquide surfondu, la couche d'oxyde se compose principalement de la phase tétragonale de zirconite et d'un peu de zirconite monoclinique.



**Fig.3.8** Diffractogrammes des RX de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à différentes températures pendant 1,5 h

Pour observer la transformation de phases lors de l'oxydation de ce verre métallique, une série d'expériences d'oxydation isotherme (673 K) durant différents temps (1,5 h, 6 h, 18 h et 64 h) a été réalisée. La figure 3.9 montre les diffractogrammes des oxydes formés à différents temps d'oxydation. Au début de l'oxydation à cette température, on observe très peu de  $m\text{-ZrO}_2$ . Avec l'augmentation du temps d'oxydation, l'intensité du pic  $\{-111\}_m$  augmente, indiquant que le pourcentage (fraction volumique) de la phase  $m\text{-ZrO}_2$  dans la couche augmente.



**Fig.3.9** Diffractogrammes des RX de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pendant différentes durées

A partir des données de diffraction des rayons X, on peut essayer d'estimer les fractions volumiques de chacune des phases existant dans la couche d'oxyde en déterminant la position exacte du pic de diffraction de chaque famille de plans cristallographiques  $\{hkl\}$  ainsi que son intensité. La détermination de la fraction volumique polymorphe a été développée par Garvie et Nicholson<sup>101</sup> et est exprimée par les Eq.3.1 et Eq.3.2.

$$\%t - ZrO_2 = \frac{I_t(011)}{I_t(111) + I_m(111) + I_m(-111)} \times 100\% \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$\%m - ZrO_2 = \frac{I_m(111) + I_m(-111)}{I_t(011) + I_m(111) + I_m(-111)} \times 100\% \quad \text{Eq. 3.2}$$

où,  $\%t-ZrO_2$  et  $\%m-ZrO_2$  représentent les fractions volumiques de phase tétragonale et monoclinique respectivement.  $I_t\{hkl\}$  et  $I_m\{hkl\}$  désignent les intensités diffractées par les plans  $\{hkl\}$  des phases tétragonale et monoclinique, respectivement.

**Tableau 3.4** Pourcentage de la phase monoclinique calculé pour les échantillons oxydés pendant différentes durées de 1,5 h à 64 h à 673 K

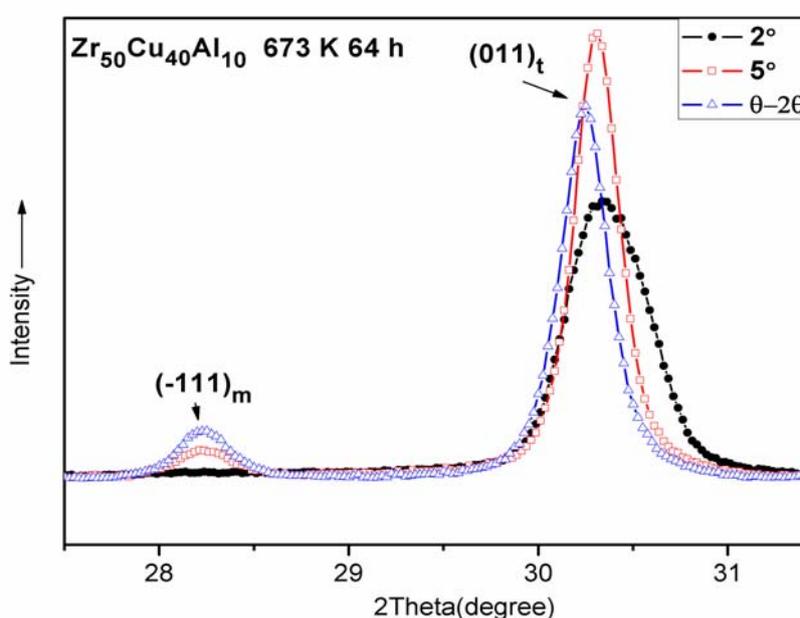
	1,5 h	6 h	18 h	64 h
%m-ZrO <sub>2</sub>	~0 %	~5 %	~10 %	~12 %

Les proportions de la phase monoclinique en fonction du temps d'oxydation, de 1,5 h à 64 h, calculées selon la formule (Eq. 3.2) sont données dans le tableau 3.4. Elles montrent que les couches contiennent de plus en plus de phase de structure monoclinique au fur et à mesure que le temps d'oxydation augmente. Au début de l'oxydation (< 6 h), le pourcentage de la phase monoclinique augmente rapidement, après 6 h, en particulier après 18 h d'oxydation, la fraction volumique de m-ZrO<sub>2</sub> augmente plus lentement.

Pour étudier en détail la distribution des phases dans la couche d'oxyde formée sur ce verre, la méthode de diffraction des rayons X en faible incidence (GIXRD) a été utilisée. Le gradient de microstructure dans la couche d'oxyde a été évalué en utilisant différents angles d'incidences (2°, 5° et méthode  $\theta$ -2 $\theta$ ), pour lesquels les profondeurs de pénétration correspondantes dans ZrO<sub>2</sub>, avec une anticathode de cuivre sont estimées à 0,48  $\mu$ m, 1,08  $\mu$ m et >9  $\mu$ m, respectivement. Un exemple présenté figure 3.10 montre les évolutions de l'intensité du pic {001} de la phase tétragonale et du pic {-111} de la phase monoclinique en fonction des différentes profondeurs de pénétration des rayons X. Les résultats montrent que l'intensité du pic {-111}<sub>m</sub> augmente avec l'angle d'incidence. En effet, le pic {-111}<sub>m</sub> n'est pas observé sous l'angle d'incidence de 2° ; alors que pour un angle d'incidence de 5° le pic {-111}<sub>m</sub> apparaît, son intensité étant plus importante avec la méthode  $\theta$ -2 $\theta$ . Ceci implique clairement qu'un gradient de phase existe dans la couche d'oxyde sur ce verre oxydé pendant une longue durée ; il n'y a pas de m-ZrO<sub>2</sub> en surface de la couche et sa quantité augmente progressivement à partir de la surface d'oxyde vers l'intérieur de la couche. Les proportions calculées de la phase monoclinique en fonction de l'angle d'incidence selon la formule (Eq. 3.2) sont portées dans le tableau 3.5.

**Tableau 3.5** Pourcentage volumique de la phase monoclinique calculé dans la couche d'oxyde de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pendant 64 h en fonction de la profondeur de pénétration des rayons X

angle d'incidence	2°	5°	$\theta$ -2 $\theta$
profondeur de pénétration	0,48 $\mu\text{m}$ ,	1,08 $\mu\text{m}$	>9 $\mu\text{m}$
%m-ZrO <sub>2</sub>	~0 %	~22 %	~26 %

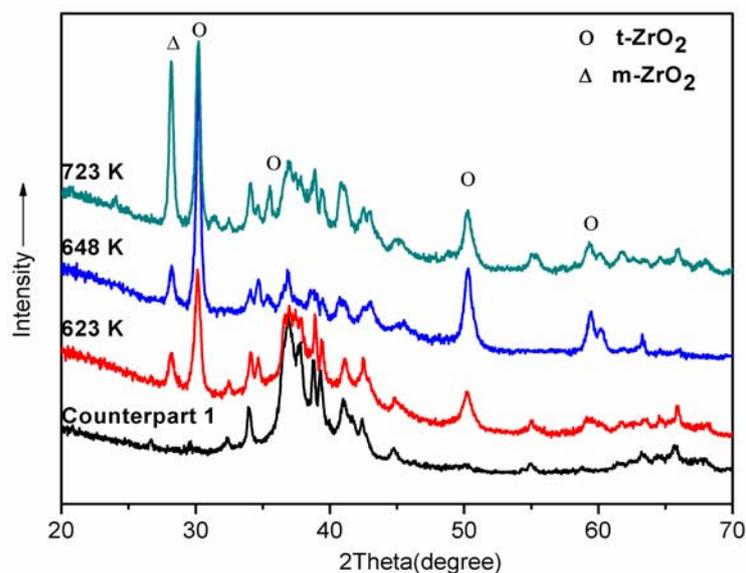


**Fig.3.10** Diffractogrammes de GIXRD avec différents angles d'incidence de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pendant 64 h

**Structure des couches d'oxydes sur les verres cristallisés**

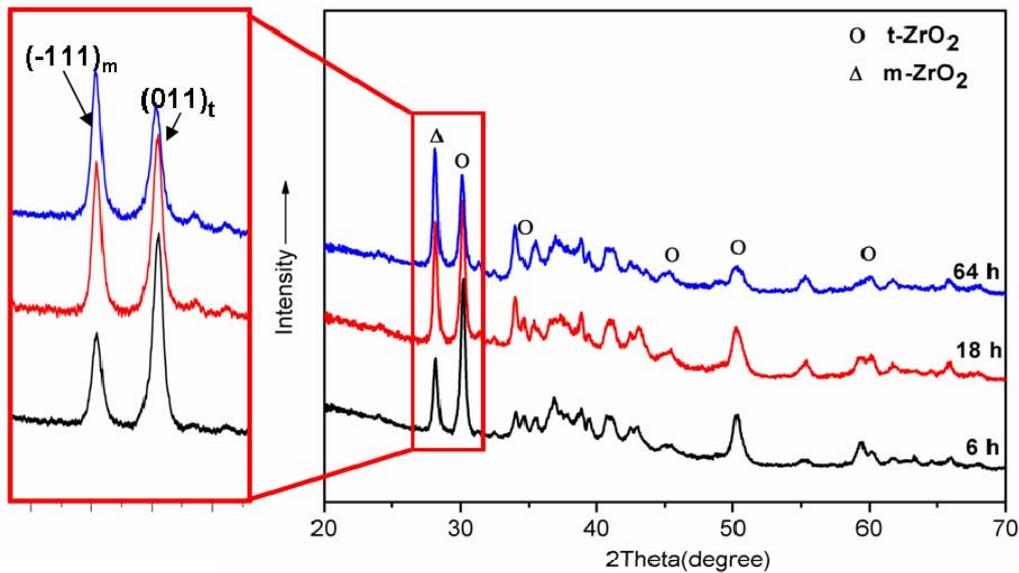
La structure cristalline des phases d'oxyde obtenues sur l'homologue 1 oxydé à différentes températures d'oxydation a été déterminée par DRX (voir figure 3.11). Le diffractogramme de l'homologue 1 avant oxydation est représenté en couleur noire. Après avoir éliminé les pics du substrat homologue 1, on peut constater qu'il n'y a que l'oxyde de Zr dans la couche, aucun oxyde d'autres éléments de l'alliage n'a été observé.

Pour l'oxydation du verre de même composition chimique, seule la phase  $t\text{-ZrO}_2$  est observée à basse température et très peu de phase  $m\text{-ZrO}_2$  ne se forme à plus haute température. En comparant avec les diagrammes de l'oxyde du verre métallique, la couche d'oxyde sur l'homologue 1 (alliage nanocristallin ou/et quasi-cristallin) présente un mélange de deux phases tétragonale et monoclinique. Même si l'échantillon est oxydé à très basse température (623 K), la phase monoclinique apparaît. L'intensité du pic de la phase monoclinique augmente avec la température d'oxydation, indiquant que la fraction volumique de la phase monoclinique augmente avec l'augmentation de la température.



*Fig.3.11* Diffractogrammes des RX de l'homologue 1 oxydé à différentes températures pendant 1,5 h

La figure 3.12 montre les diffractogrammes des oxydes obtenus sur l'homologue 1 oxydé à 673 K pour différentes durées d'oxydation. Avec l'augmentation du temps, l'intensité du pic  $\{-111\}_m$  augmente, indiquant que le pourcentage (fraction volumique) de  $m\text{-ZrO}_2$  dans la couche augmente. Cette observation est similaire à celle faite sur le verre.



*Fig.3.12* Diffractogrammes des RX de l'homologue 1 de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pendant différentes durées d'oxydation

Les phases d'oxydes obtenues sur l'homologue 2 oxydé à différentes températures ont aussi été déterminées par DRX (figure 3.13). Le diagramme de diffraction de l'homologue 2 avant oxydation est représenté en couleur noire. Après l'élimination des pics du substrat de l'homologue 2, on peut observer qu'il n'y a que l'oxyde de Zr dans la couche, ce qui est identique au comportement de l'homologue 1. A partir des données de DRX, on peut voir une différence de la phase formée sur les deux alliages homologues de même composition chimique pour une même température d'oxydation : pour l'homologue 1, la phase  $t\text{-ZrO}_2$  est prédominante dans la couche d'oxyde ; la couche formée sur l'homologue 2 est aussi un mélange de phases  $t\text{-ZrO}_2$  et  $m\text{-ZrO}_2$ , mais la proportion volumique de la phase  $m\text{-ZrO}_2$  est plus importante que celle de la phase  $t\text{-ZrO}_2$  à n'importe quelle température dans notre cas. Les proportions de la phase  $m\text{-ZrO}_2$  formée sur les deux alliages ont été calculées à partir des diffractogrammes présentés sur les Fig.3.11, Fig.3.12 et Fig.3.13, en utilisant l'Eq. 3.2 (voir le tableau 3.6).

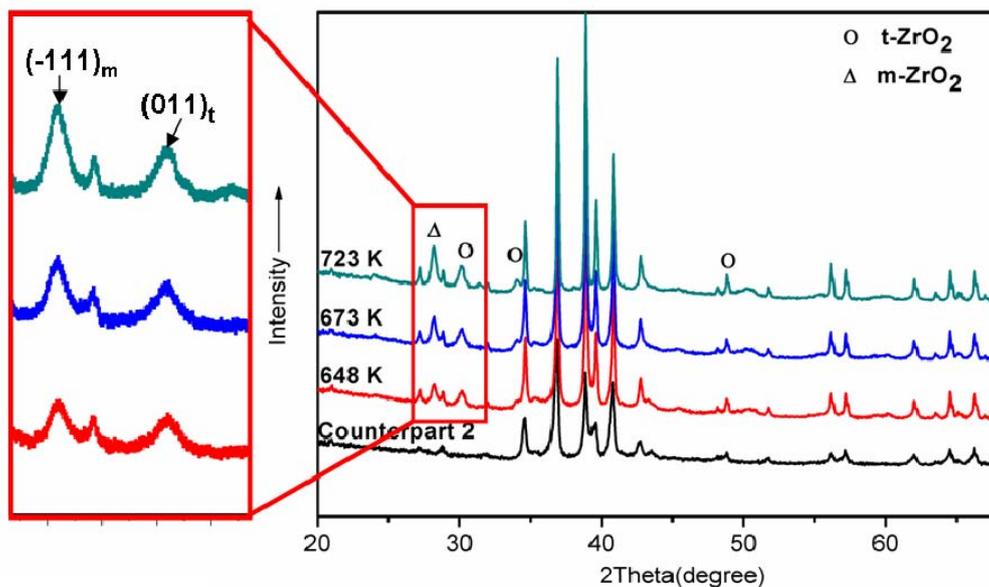


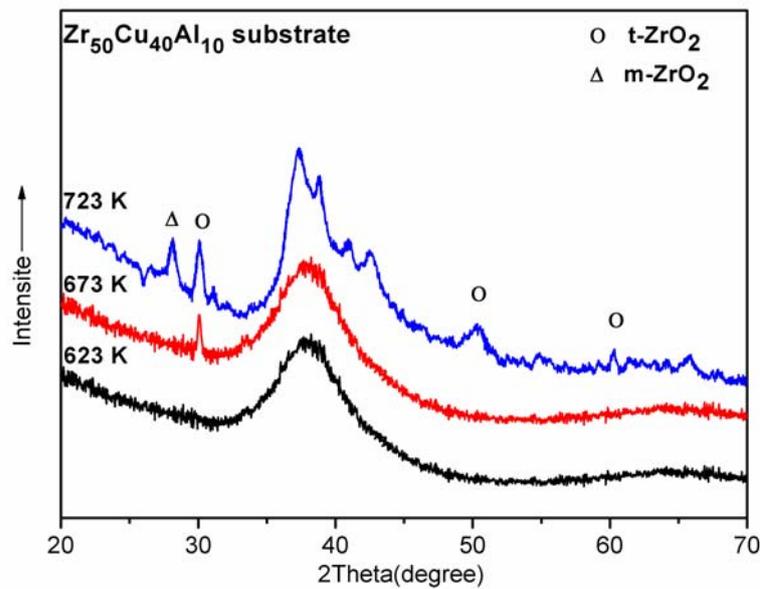
Fig.3.13 Diffractogrammes de RX de l'homologue 2 oxydé à différentes températures pendant 1,5 h

Tableau 3.6 Pourcentage de la phase monoclinique calculé dans l'oxyde sur les homologues de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$

Condition d'oxydation	623 K/ 1,5 h	648 K /1,5 h	673 K /1,5 h	673 K /6 h	673 K /18 h	673 K /64 h	723 K /1,5 h
Homologue 1 %m-ZrO <sub>2</sub>	~14 %	~18 %		~32 %	~42 %	~50 %	~44 %
Homologue 2		~51 %	~55 %				~62 %

### 3.2.3 Structure du substrat après oxydation

Afin de déterminer la structure cristalline au voisinage de l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat verre, la couche d'oxyde a été partiellement éliminée par un polissage mécanique jusqu'à ce que le substrat apparaisse alors qu'une partie de la couche d'oxyde restait. Les diffractogrammes correspondants au substrat verre métallique après oxydation à différentes températures pendant 1,5 h sont présentés sur la figure 3.14.



*Fig.3.14* Diffractogrammes des RX du substrat  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à différentes températures pendant 1,5 h

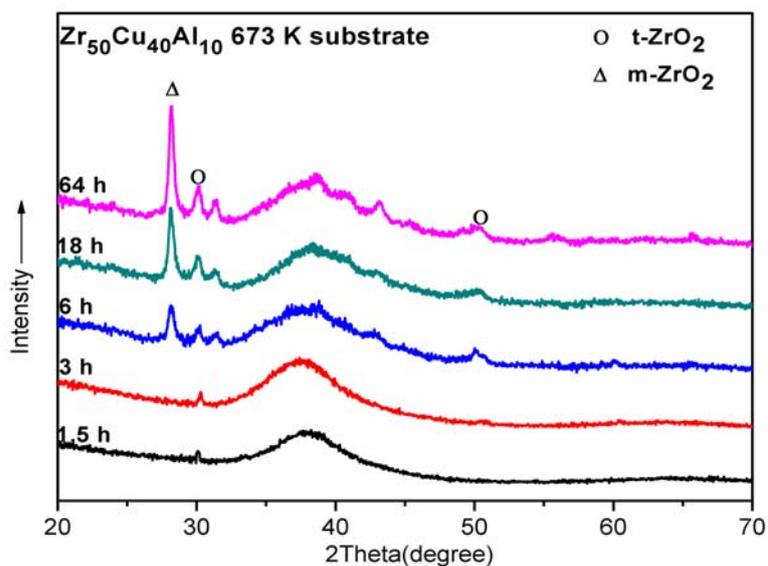
Après oxydation du verre dans la gamme de température entre 623 K et 673 K pendant 1,5 h, le substrat reste encore amorphe, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique selon les figures 3.2 et 3.3. En revanche, quand l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu (dans notre cas, à 723 K), le verre métallique commence à cristalliser. Sur la figure 3.14, on observe quelques pics de phases intermétalliques apparaissant autour de  $39^\circ$ , ce qui est similaire au diffractogramme de l'homologue 1 montré sur la figure 3.5. La cinétique d'oxydation à cette température (voir figures 3.2-3.3) suit une loi parabolique en deux étapes. Il semble que la cristallisation du substrat verre métallique a une influence importante sur son comportement à l'oxydation.

Quand l'échantillon est oxydé à 673 K (à proximité de  $T_g$ ), une transition est aussi observée après environ 6 h. Pour vérifier que cet effet est à relier à la cristallisation, des diffractogrammes du substrat ont été réalisés dans le cas d'une oxydation de longue durée à 673 K après un polissage mécanique (voir la figure 3.14). Les résultats (figure 3.15) montrent clairement que le substrat verre oxydé pendant 1,5 h ou 3 h reste encore amorphe. Après une oxydation de 6 h, il commence à cristalliser et des phases intermétalliques sont observées; après une oxydation de 64 h, la microstructure du substrat est identique à celle mise en évidence après 6 h d'oxydation, ce qui est entièrement en accord avec la cinétique d'oxydation de ce verre métallique (voir la figure 3.4). Il semble donc que la transition de

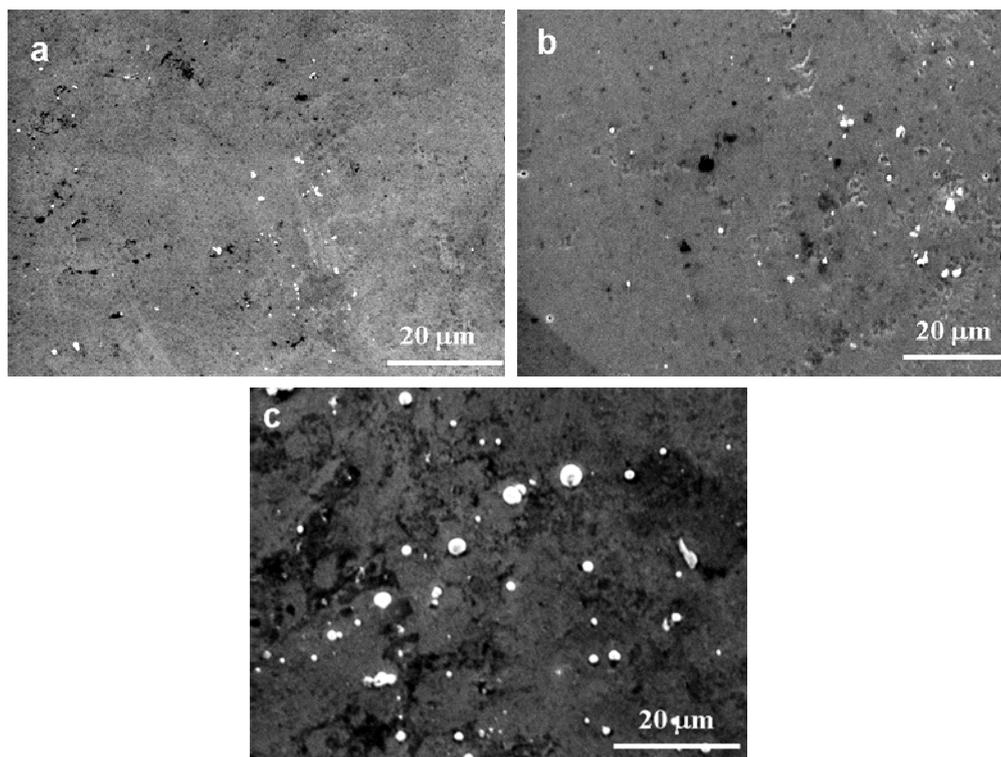
changement de vitesse d'oxydation se produit quand le substrat cristallise en nanocristallites, indiquant que la transition de la cinétique d'oxydation de ce verre est due essentiellement à la cristallisation du substrat.

#### 3.2.4 Morphologie des couches formées au cours de l'oxydation

Les images observées au MEB de la surface de la couche d'oxyde formée sur  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pour différentes durées d'oxydation sont présentées figure 3.16.

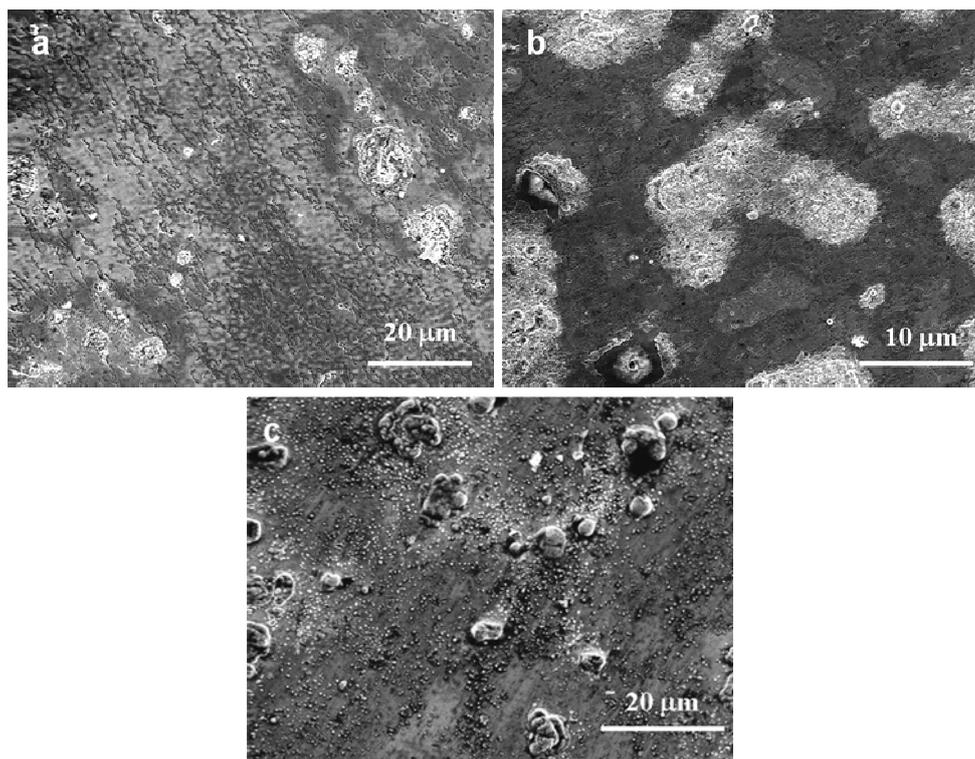


*Fig.3.15* Diffractogrammes de RX du substrat  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pour différentes durées d'oxydation



**Fig.3.16** Images MEB des surfaces d'oxyde sur  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pour différentes durées d'oxydation, (a) 1,5 h, (b) 18 h et (c) 64 h

D'après ces images on constate que la couche d'oxyde formée sur ce verre oxydé pendant 1,5 h (voir la figure 3.16a) présente une grande uniformité d'aspect (lisse et dense). Avec l'augmentation du temps de traitement, la couche devient de plus en plus rugueuse. Des grains fins de  $ZrO_2$  (de couleur blanche) sont observés sur la surface des échantillons selon les analyses par EDX, dont la taille augmente avec le temps d'oxydation. A partir des diffractogrammes de RX (figure 3.9) de la couche d'oxyde formée après 1,5 h d'oxydation, cette couche serait formée seulement de t- $ZrO_2$ , qui est une phase dense et protectrice<sup>102</sup>. La couche comporte un mélange de deux phases (t- $ZrO_2$  et m- $ZrO_2$ ) pour une longue durée d'oxydation ; la proportion volumique de m- $ZrO_2$ , qui est une phase moins dense et plus poreuse que la phase t- $ZrO_2$ <sup>102</sup>, augmente avec l'augmentation du temps. Cela provoque une différence de morphologie superficielle des couches selon les différentes durées d'oxydation.

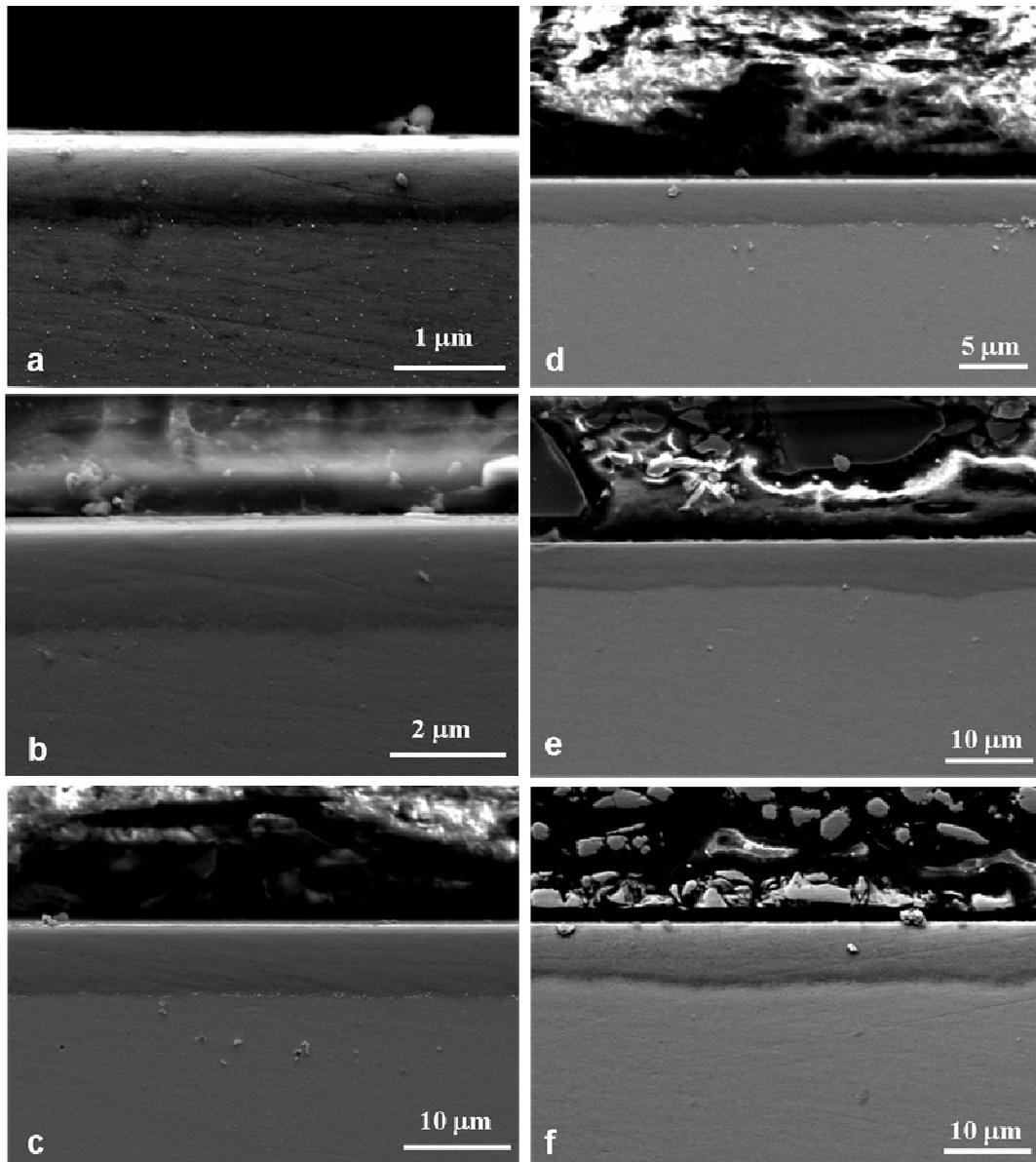


**Fig.3.17** Images MEB des surfaces oxydées de l'homologue 1 de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 673 K pour différentes durées d'oxydation, (a) 1,5 h, (b) 18 h et (c) 64 h

La figure 3.17 montre les images MEB de la couche d'oxyde formée sur l'homologue 1 (alliage nanocristallin ou/et quasi-cristallin) oxydé à 673 K pendant différents temps de maintien. Cette couche d'oxyde formée présente une uniformité moindre que celle obtenue sur le verre métallique. Cela est probablement dû à la présence de la phase m- $ZrO_2$  formée en quantité plus importante que sur le verre métallique. A partir des diffractogrammes de RX (figure 3.12), on peut noter que la couche est toujours constituée d'un mélange de deux phases de t- $ZrO_2$  et m- $ZrO_2$  et que la proportion de la phase m- $ZrO_2$  est plus grande que celle calculée pour le verre métallique de même composition.

La figure 3.18 montre les images au MEB-FEG en section transversale du verre oxydé dans différentes conditions. D'après les images (figures 3.18 a-c), les épaisseurs des couches d'oxydes à 648 K, 673 K et 723 K pendant 1,5 h sont de 1 µm, 2 µm et 6 µm, respectivement. Cette épaisseur est directement liée à la température d'oxydation. Les images (figure 3.18 b, d - f) concernant les sections transverses de couches obtenues à la même température (673 K) pendant différents temps montrent que les épaisseurs des couches pour 1,5 h, 3 h, 18 h et 64 h

sont environ de 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ , respectivement. Ces résultats sont conformes à ceux estimés directement à partir de la prise de masse, d'après les figures 3.2 et 3.4.



**Fig.3.18** Images au MEB-FEG des sections transversales de  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  oxydé dans différentes conditions, (a) à 648 K pendant 1,5 h, (b) à 673 K pendant 1,5 h, (c) à 723 K pendant 1,5 h, (d) à 673 K pendant 3 h, (e) à 673 K pendant 18 h et (f) à 673 K pendant 64 h,

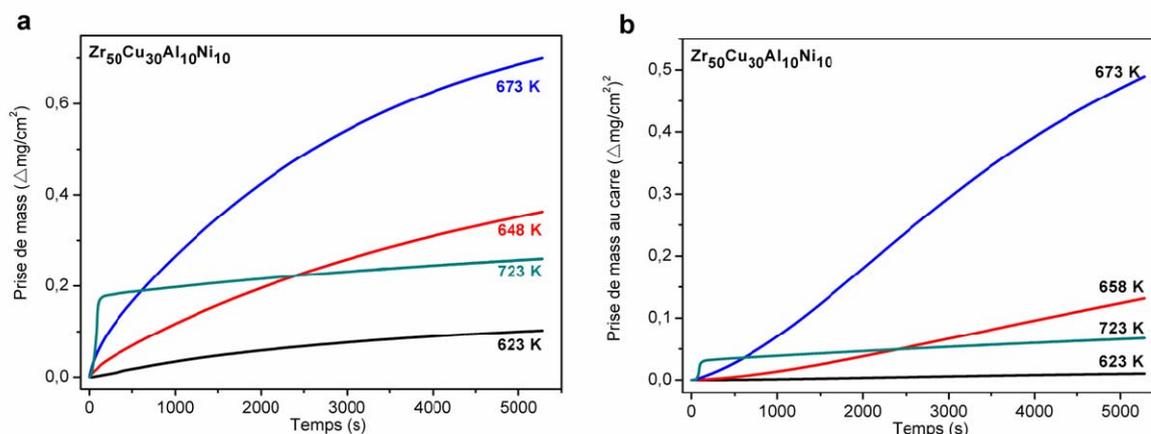
### 3.3 Verre métallique quaternaire (système $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ )

#### 3.3.1 Cinétique d'oxydation

La figure 3.19 montre la prise de masse (figure 3.19 a) et la prise de masse au carré (figure 3.19 b) en fonction du temps de maintien d'un verre métallique quaternaire massif ( $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ ) oxydé à l'état vitreux ( $T$  inférieure à  $T_g = 713$  K) et à l'état liquide surfondu ( $T_g=713$  K <  $T < T_x= 796$  K) sous air sec pendant 1,5 h en utilisant la méthode d'analyse thermogravimétrique.

Lorsque la température d'oxydation est relativement basse (623 K), l'échantillon a une faible prise de masse. La prise de masse augmente avec la température, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique dans la gamme de température entre 623 et 673 K (à ce moment, l'échantillon devrait être à l'état vitreux). Si l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu (à 723 K), la prise de masse est très rapide dans les premiers instants (jusqu'à environ 200 s), la cinétique d'oxydation suit une loi linéaire. Puis, la vitesse de la prise de masse devient plus faible et suit une loi parabolique. La cinétique est similaire à celle du verre ternaire  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ . Cependant, lors de l'oxydation de l'alliage quaternaire à 723 K, la transition cinétique se produit plus tôt que celle observée pour l'alliage ternaire. La figure 3.19 b présente la prise de masse au carré du verre en fonction du temps. Les constantes  $k_p$  correspondantes sont présentées dans le tableau 3.7.

Dans la gamme de températures étudiées (entre 623 K et 673 K), la courbe de la prise de masse au carré suit essentiellement une loi linéaire, indiquant que la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique (Eq. 1.3). Quand le verre est oxydé à l'état liquide surfondu à 723 K (supérieure à 709 K), la cinétique suit une loi en deux étapes (une loi linéaire avant 200 s et une loi parabolique après 200 s). Après 200 s, la vitesse d'oxydation à cette température est beaucoup plus faible que celle à plus basses températures. La constante parabolique  $k_p$  est d'environ un ordre de grandeur plus faible que celles calculées à 648 K et 673 K, par exemple.



**Fig. 3.19** Cinétique d'oxydation à différentes températures pour  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  pendant environ 1,5 h (a) prise de masse en fonction du temps et (b) prise de masse au carré en fonction du temps

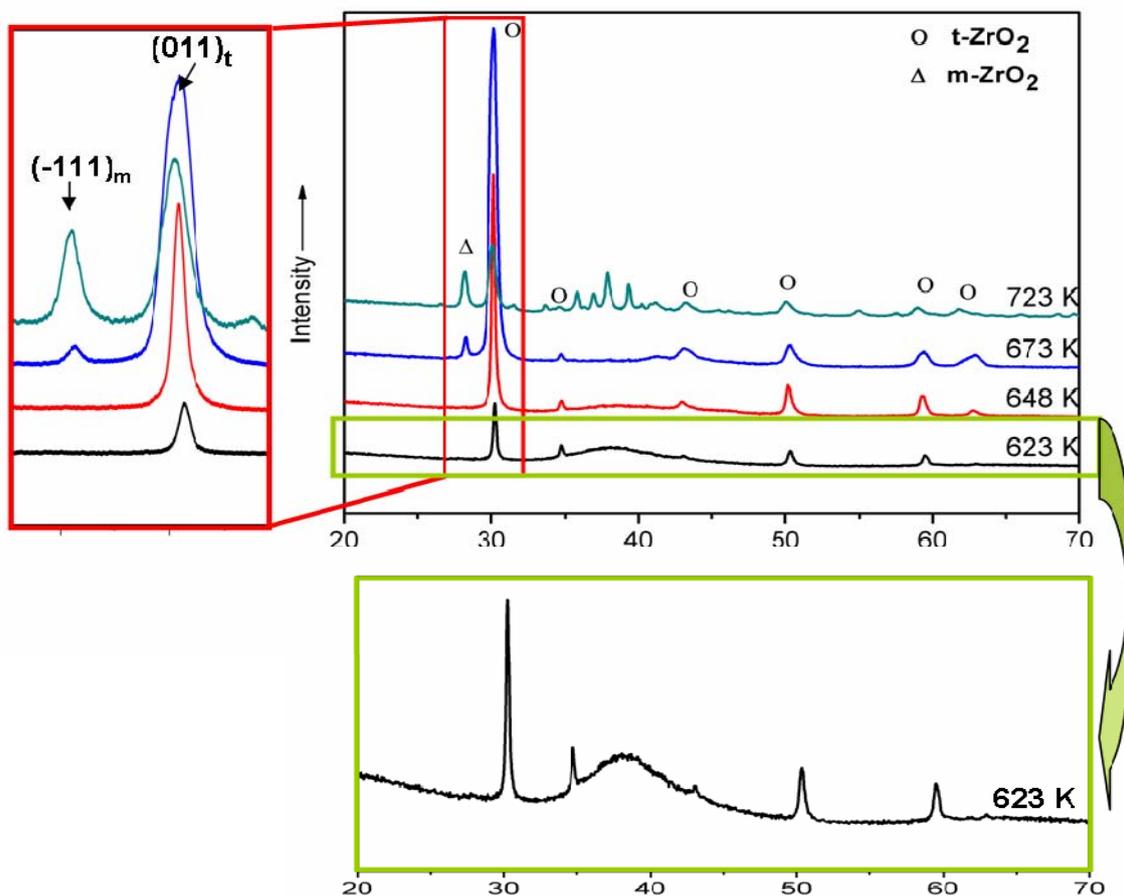
**Tableau 3.7** Constantes parabolique  $k_p$  de  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  à différentes températures sous air sec

	623K	648K	673K	723K
$k_p$ [ $mg^2/cm^4/s$ ]	$2,16 \times 10^{-6}$	$2,65 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-4}$	$7,51 \times 10^{-6}$

### 3.3.2 Structure cristalline des couches d'oxyde

Les structures cristallines des oxydes obtenus sur le verre métallique  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  oxydé à différentes températures ont été déterminées par DRX et les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Fig.3.20. La couche d'oxyde obtenue à 623 K et 648 K pendant 1,5 heure est principalement composée de la phase t- $ZrO_2$  ; le pic large autour de  $39^\circ$  en  $2\theta$  nous indique que le substrat est encore amorphe. Quand la température d'oxydation est augmentée à 673 K, une petite quantité de m- $ZrO_2$  est observée dans la couche de zircone tétragonale. Quand cet alliage est oxydé à plus haute température (723 K), selon la figure 3.19, la prise de masse d'oxyde est plus petite que celles à 648 et 673 K indiquant que la couche d'oxyde est plus mince. De plus, on observe la présence de pics correspondant à des phases intermétalliques autour de  $39^\circ$ . Le verre oxydé à 723 K pendant 1,5 h a donc cristallisé, ce qui entraîne la diminution de la vitesse d'oxydation, comme discuté dans la

section 3.2.2. Les fractions volumiques des phases calculées selon la formule (Eq. 3.2) en fonction de la température sont portées dans le tableau 3.8.



**Fig.3.20** Diffractogrammes de RX de  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  oxydé à différentes températures pendant 1,5 h

**Tableau 3.8** Pourcentage des phases  $t\text{-ZrO}_2$  et  $m\text{-ZrO}_2$  formées dans les oxydes de  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  obtenues à différentes températures pendant 1,5 h

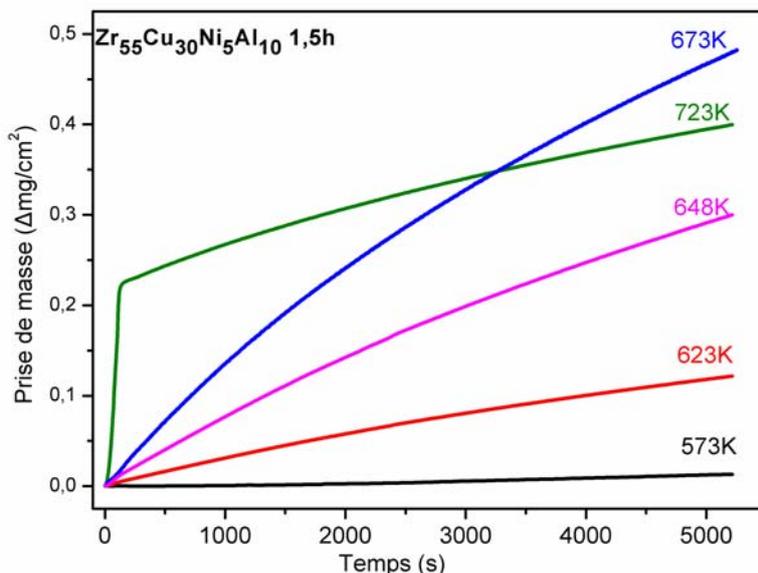
	623 K	648 K	673 K	723 K
% $t\text{-ZrO}_2$	~100 %	~100 %	~98 %	~85 %
% $m\text{-ZrO}_2$	~0 %	~0 %	~2 %	~15 %

### 3.4 Verre métallique quaternaire (le système $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ )

#### 3.4.1 Cinétique d'oxydation

##### *Cinétique d'oxydation du verre*

La cinétique isotherme d'oxydation d'un verre métallique massif ( $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ ) à l'état vitreux ( $T$  inférieure à  $T_g = 688K$ ) et à l'état liquide surfondu ( $T_g=688 K < T < T_x= 792 K$ ) est étudiée sous air sec par analyse thermogravimétrique (ATG). Les courbes ATG obtenues sont présentées sur la figure 3.21 qui montre la prise de masse en fonction du temps de maintien lors de l'oxydation à différentes températures. Lorsque la température d'oxydation est relativement basse (à 573 K), l'échantillon a une très faible prise de masse et la cinétique d'oxydation suit une loi linéaire, ce qui indique que la réaction métal/gaz est l'étape limitante de la vitesse d'oxydation à 573 K. A cette température, les molécules d'oxygène s'adsorbent sur la surface et réagissent avec le métal. Dans ce processus d'adsorption, avec le transfert d'électrons, la rupture de liaisons et le réarrangement des atomes, le comportement à l'oxydation est similaire à la réaction chimique et suit une loi linéaire. Dans ce cas, la couche d'oxyde est très mince. Lorsque la température est comprise entre 623 K à 673 K, la prise de masse augmente avec la température, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique. On peut en déduire que l'étape limitante est la diffusion atomique des ions de l'oxygène ou du métal, c'est-à-dire que la cinétique est contrôlée par un processus de diffusion. Si l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu ( $T_g=688 K < T < T_x= 792 K$ ), à 723 K, au début d'oxydation, la prise de masse augmente linéairement avec le temps puis suit une loi parabolique. La transition de la cinétique peut être causée par la cristallisation du substrat verre métallique. Les constantes paraboliques  $k_p$  correspondantes sont présentées dans le tableau 3.9.



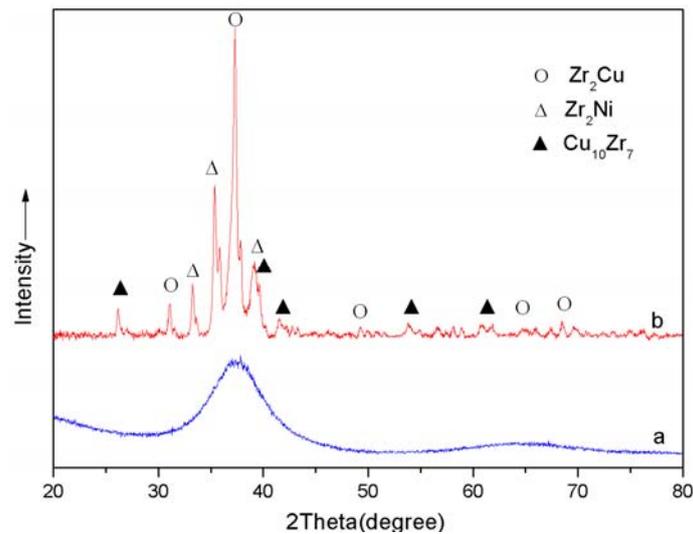
**Fig. 3.21** Cinétiques d'oxydation de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé pendant 1,5 h à différentes températures sous air sec

**Tableau 3.9** Constantes paraboliques  $k_p$  de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à différentes températures pendant 1,5 h sous air sec

	573K	623K	648K	673K	723K
$k_p$ [mg <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> /s]	Linéaire	$6,12 \times 10^{-6}$	$3,15 \times 10^{-5}$	$5,36 \times 10^{-5}$	Linéaire
					$2,25 \times 10^{-5}$

### Cinétique d'oxydation du verre cristallisé

Des échantillons cristallisés ont été préparés afin d'étudier l'influence de la cristallisation et aussi de comparer la différence entre l'alliage amorphe et l'alliage cristallisé avec la même composition chimique. La figure 3.22 présente les diffractogrammes de RX du verre (juste après coulée) et de son homologue, cristallisé après un traitement de recuit de 24 h à 723 K. Le diffractogramme de l'alliage amorphe montre une distribution d'orientations très large autour de 39° (figure 3.22 a), tandis que celui de l'alliage cristallisé contient principalement les pics des phases intermétalliques Zr<sub>2</sub>Cu, Zr<sub>2</sub>Ni, Cu<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> et d'autres phases non identifiées.



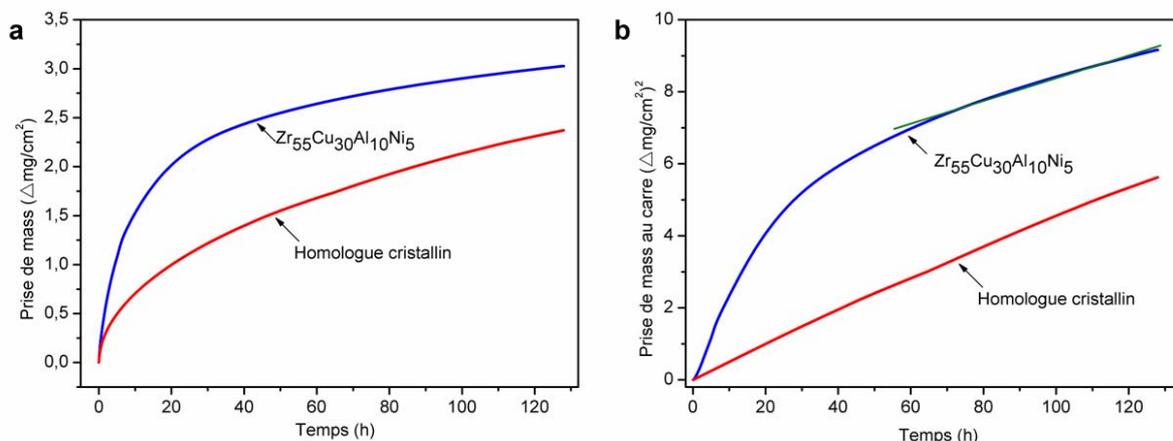
**Fig. 3.22** Diffractogrammes de RX de (a)  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  amorphe, et (b) son homologue cristallin

La prise de masse et la prise de masse au carré en fonction du temps de ce verre métallique massif et de son alliage cristallin oxydés à 673 K pendant 128 h sont montrés dans la figure 3.23. Il est clair que la cinétique d'oxydation de l'homologue cristallin suit une loi parabolique avec une constante parabolique  $k_p$  égale à  $\sim 1,41 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ . Cependant, la cinétique d'oxydation du verre métallique est plus complexe : un comportement d'oxydation en trois étapes est observé, composé d'une première étape d'oxydation accélérée jusqu'à 4 h, suivie d'une étape d'oxydation décélérée entre 4 h et 64 h, puis d'une étape stationnaire à partir de 64 h d'oxydation. La constante  $k_p$  calculée pour l'étape stationnaire est d'environ  $\sim 1,36 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ , qui est presque identique à celle de l'homologue cristallin. Ceci pourrait être dû à la cristallisation du substrat verre.

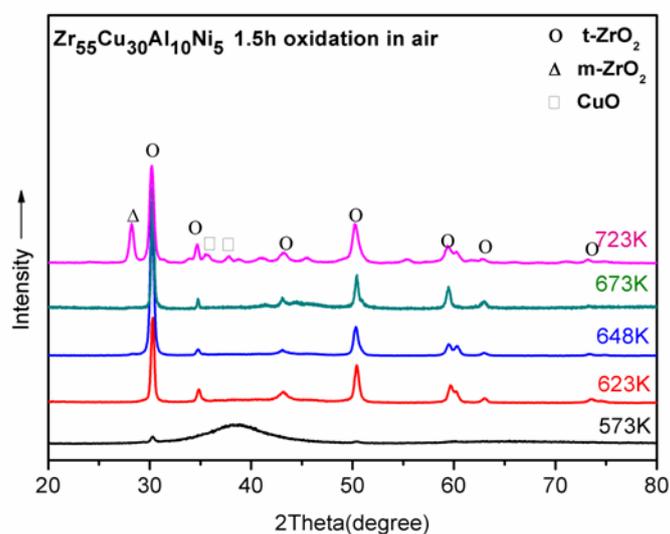
### 3.4.2 Structure des couches d'oxyde

Les structures cristallines d'oxyde obtenues à différentes températures d'oxydation ont été déterminées par DRX (voir la figure 3.23). Dans nos conditions, le diffractogramme de la couche d'oxyde obtenue à 573K est principalement composé d'un large pic correspondant à l'alliage amorphe et de pics de plus faible intensité correspondant à la phase tétragonale de la zirconite ( $t\text{-ZrO}_2$ ). Seule la phase  $t\text{-ZrO}_2$  est observée de 623K à 673K après 1,5 heure de traitement. Quand cet alliage est oxydé à plus haute température (723K), c'est à dire qu'il est à

l'état de liquide surfondu, des phases complexes, telles que  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$  et d'autres phases inconnues, sont identifiées ou/et révélées.



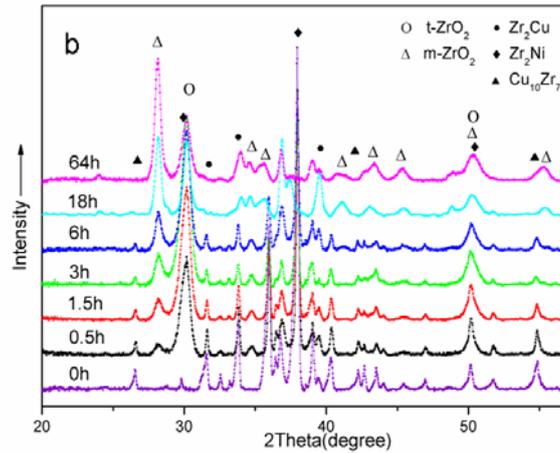
**Fig. 3.23** (a) Prise de masse en fonction du temps, (b) Prise de masse au carré en fonction du temps de  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  amorphe et de l'alliage cristallin oxydés à 673 K pendant 128 h



**Fig.3.24** Diffractogrammes de RX de la couche d'oxyde formée sur  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  oxydé à différentes températures pendant 1,5 h

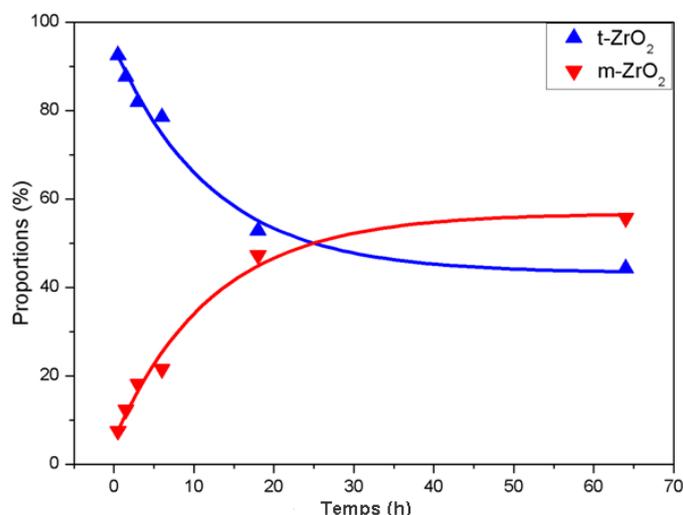
Afin d'identifier les phases cristallines lors de l'oxydation de ce verre métallique et de son homologue cristallisé, une série d'essais a été réalisée pour les deux alliages durant différents temps (0,5 h, 3 h, 1,5 h, 6 h, 18 h et 64 h) à la même température d'oxydation (673 K). La figure 3.25a montre les diffractogrammes correspondant aux oxydes obtenus sur le verre métallique pour différents temps d'oxydation. Jusqu'à 18 h d'oxydation, la couche d'oxyde

est composée seulement de la phase t-ZrO<sub>2</sub> ; aucune autre phase d'oxyde n'est détectée dans la couche sur ce verre. Un peu de CuO apparaît quand le temps d'oxydation atteint 64 h. D'après les résultats des DRX, une oxydation préférentielle du zirconium se produit durant la première étape d'oxydation. Avec l'augmentation du temps, Cu commence à s'oxyder en CuO.



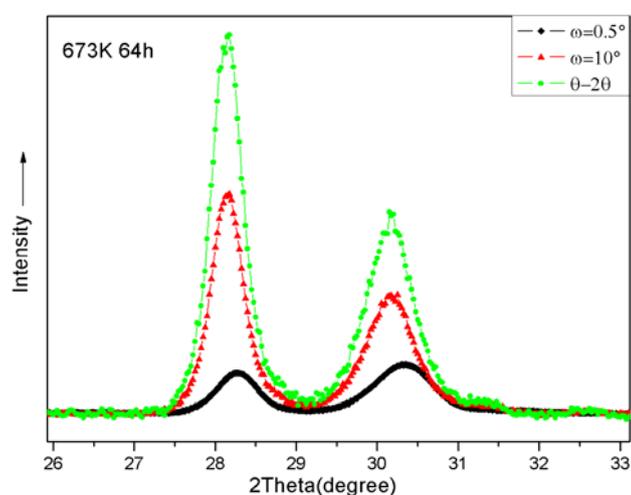
**Fig.3.25** Diffractogrammes de RX de la couche d'oxyde formée sur (a) Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>, et (b) son alliage cristallin oxydés à 673 K pendant différentes durées

Les diffractogrammes correspondants à l'alliage cristallin sont présentés sur la figure 3.25 b. Une petite quantité de m-ZrO<sub>2</sub> est observée dans la couche d'oxyde durant la première étape d'oxydation; avec l'augmentation du temps, l'intensité du pic {-111}<sub>m</sub> augmente, indiquant que la fraction volumique de la phase m-ZrO<sub>2</sub> dans la couche augmente. Après 64 h d'oxydation, la phase m-ZrO<sub>2</sub> est la phase principale dans la couche d'oxyde. Les fractions volumiques calculées des phases en fonction du temps sur cet alliage cristallin selon la formule (Eq. 3.2) sont portées sur la figure 3.26, indiquant que le pourcentage de m-ZrO<sub>2</sub> est d'environ 7,5 % après une oxydation de 0,5 h, et augmente jusqu'à 55,7 % pour une oxydation d'une durée de 64 h. La transition de phase t-ZrO<sub>2</sub> → m-ZrO<sub>2</sub> a eu lieu au cours du processus d'oxydation de cet alliage cristallin.



**Fig.3.26** Pourcentage volumique des phases  $t\text{-ZrO}_2$  et  $m\text{-ZrO}_2$  formées lors de l'oxydation de l'alliage cristallin de  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  à 673 K pendant différentes durées

La diffraction des rayons X a permis d'étudier en détail la distribution des phases dans la couche d'oxyde formée sur cet alliage cristallin. La méthode de GIXRD a été utilisée pour évaluer les gradients de composition de phases dans la couche, en utilisant différents angles d'incidence (variant de 0,5°, 2°, 5° à 10°). Les profondeurs de pénétration correspondantes dans  $\text{ZrO}_2$  ont été estimées à environ 0,13, 0,48, 1,08 et 1,72  $\mu\text{m}$ , respectivement avec une anticathode de cuivre. La figure 3.27 montre un exemple de l'évolution de l'intensité des pics  $\{-111\}_m$  et  $\{011\}_t$ . Les fractions volumiques calculées en fonction des profondeurs de pénétration sont rapportées dans le tableau 3.10.



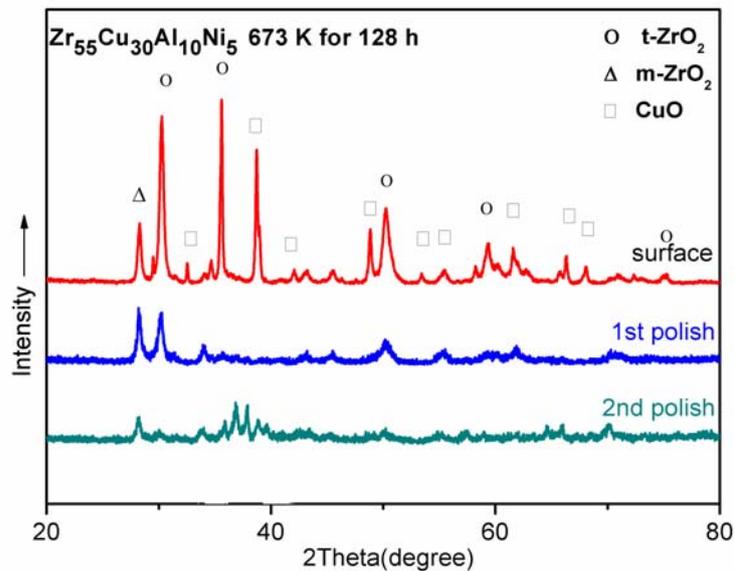
**Fig.3.27** Diffractogrammes de GIXRD avec différents angles d'incidence de l'alliage cristallin de  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  oxydé à 673 K pendant 64 h

**Table 3.10** Pourcentage de la phase  $t\text{-ZrO}_2$  formée lors de l'oxydation de l'alliage cristallin  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  en fonction de la durée et de la profondeur de pénétration

angle d'incidence	0,5°	2°	5°	10°	$\theta$ -2 $\theta$
profondeur de pénétration	~0,13 $\mu\text{m}$	~0,48 $\mu\text{m}$ ,	~1,08 $\mu\text{m}$	~1,72 $\mu\text{m}$	> 9 $\mu\text{m}$
0.5 h	98	93	92	92	92
3 h	97	90	89	88	88
6 h	93	84	80	78	78
18 h	74	59	54	52	52
64 h	61	53	46	44	44

Les gradients de la microstructure peuvent être clairement observés pour les différentes durées d'oxydation, montrant que la fraction volumique de  $t\text{-ZrO}_2$  diminue progressivement et que celle de  $m\text{-ZrO}_2$  augmente de la surface à l'intérieur de la couche. Le même phénomène a été observé dans le cas de l'oxydation du verre  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  (voir la figure 3.10).

Une caractérisation des différentes couches d'oxyde sur cet alliage cristallin oxydé à 673 K pendant 128 h a été effectuée par DRX, en utilisant des polissages mécaniques successifs (10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde retiré par polissage). La figure 3.28 montre les diffractogrammes correspondants. Après une oxydation de 128 h, la couche superficielle présente principalement les phases  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$  et CuO. Après le premier polissage, les diffractogrammes contiennent seulement les pics des phases  $m\text{-ZrO}_2$  et  $t\text{-ZrO}_2$ . Ceci indique que l'oxyde CuO est situé à l'extrême surface de la couche. Le pourcentage de phase  $m\text{-ZrO}_2$  est plus important en profondeur qu'à l'interface externe. Ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX aux faibles angles d'incidence pour l'oxydation de 64 h (voir la figure 3.26 et le tableau 3.10).



*Fig.3.28* Diffractogrammes de la couche d'oxyde formée sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  après un traitement de 128 h à 673 K

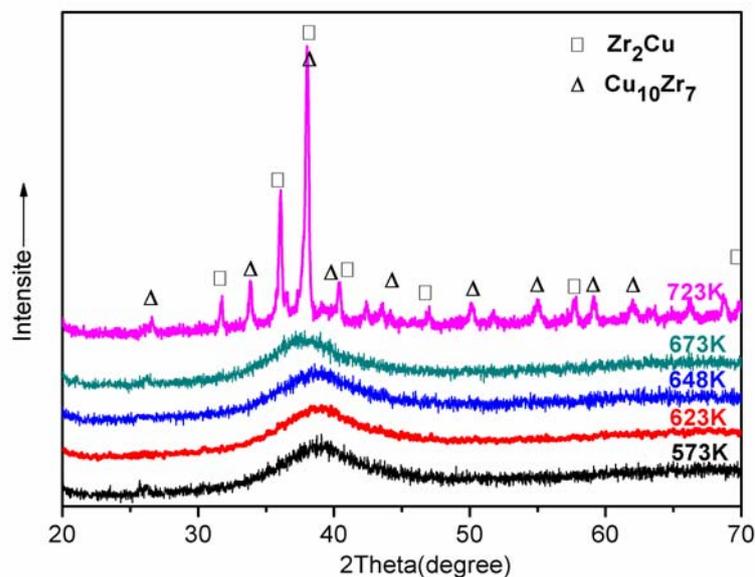
### 3.4.3 Structure du substrat après oxydation

La structure de l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat verre a été étudiée grâce à un polissage mécanique. La couche d'oxyde a été partiellement éliminée jusqu'à ce que le substrat apparaisse. Les diffractogrammes correspondants au substrat de ce verre oxydé à différentes températures pendant 1,5 h sont présentés sur la figure 3.29.

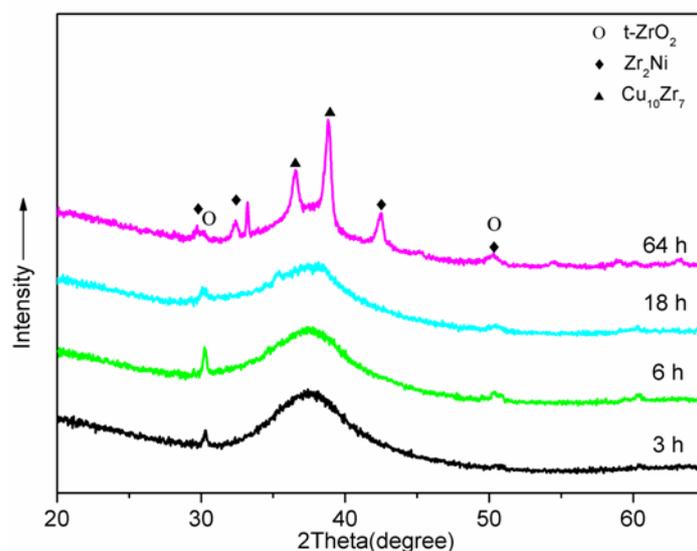
Après oxydation du verre dans la gamme de température entre 573 K et 673 K pendant 1,5 h, le substrat reste amorphe pour cette durée, la cinétique d'oxydation suit une loi linéaire ou une loi parabolique selon la figure 3.21. Quand ce verre est oxydé à plus haute température (à 723 K), le verre métallique est cristallisé après une oxydation de 1,5 h. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'oxydation du verre ternaire  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ . Il semble donc que la cristallisation du verre métallique a une influence très importante sur son comportement à l'oxydation.

Afin de vérifier cet effet pour une oxydation de longue durée à 673 K, des diffractogrammes du substrat ont été réalisés après un polissage mécanique (voir la figure 3.30), indiquant clairement que le substrat verre oxydé pendant 18 h reste encore amorphe. Cependant, après 64 h d'oxydation, ce verre contient principalement des phases amorphes et

une certaine quantité de phases intermétalliques. La figure 3.28 montre que, après une oxydation de 128 h, le verre est bien cristallisé. Cela indique que la cristallisation se produit entre 64 h à 128 h.



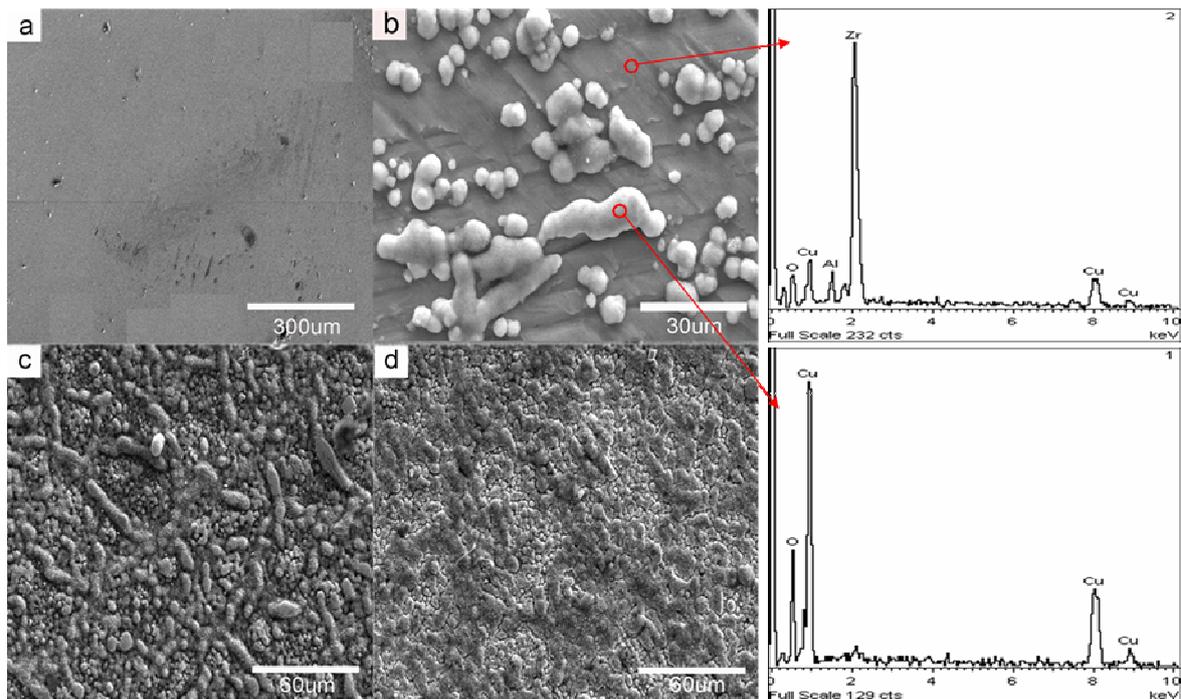
**Fig.3.29** Diffractogrammes de RX du substrat  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à différentes températures pendant 1,5 h



**Fig.3.30** Diffractogrammes de RX du substrat  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à 673 K pour différentes durées d'oxydation

### 3.4.4 Morphologie des couches d'oxyde

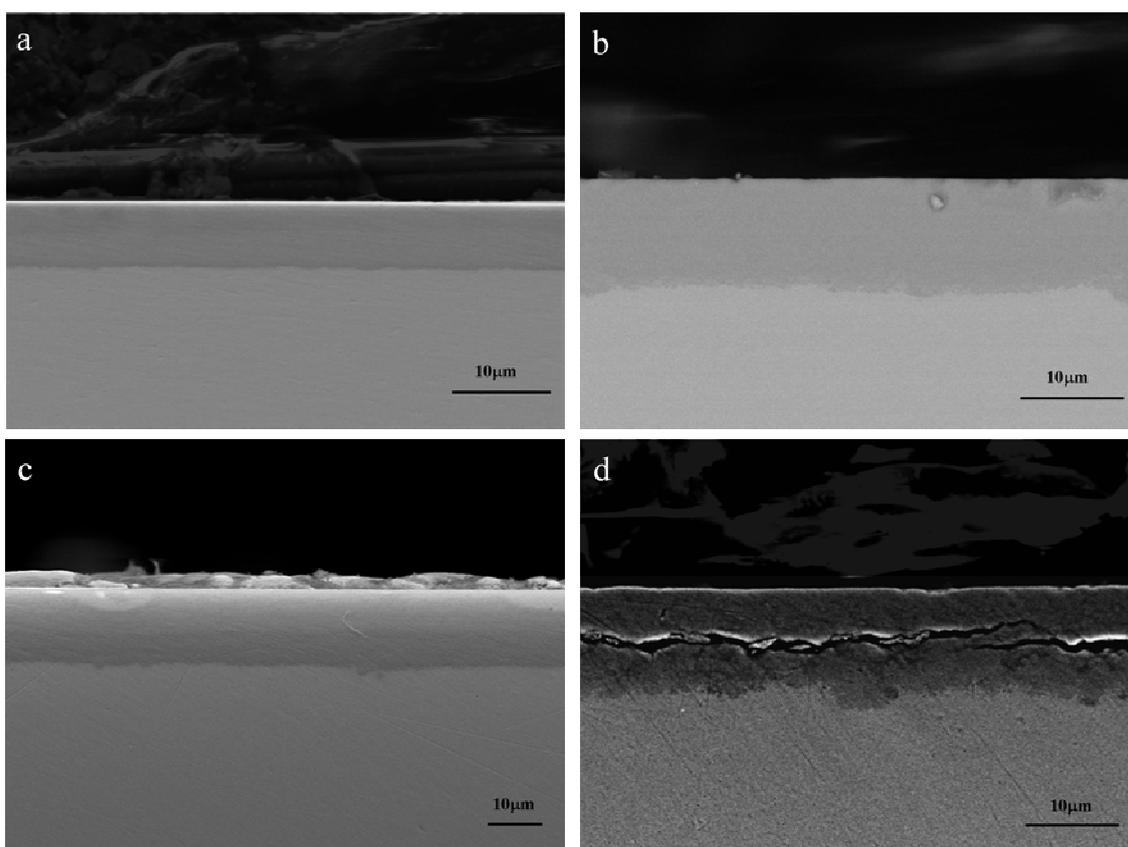
Les images MEB de la surface des couches d'oxyde obtenues sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_{15}$  après pour différentes durées d'oxydation à 673 K sont présentées figure 3.31. D'après ces images, on constate que la couche d'oxyde formée sur ce verre oxydé pendant 1,5 h présente une grande uniformité (voir la figure 3.34 a) ; on n'observe pas de petites cristallites à la surface. Avec l'augmentation du temps d'oxydation, des grains fins de  $ZrO_2$  sont observés, et leur taille augmente avec le temps d'oxydation. Pour une durée d'oxydation de 128 h, les grains d'oxyde sont connectés les uns aux autres et forment une couche d'oxyde poreuse. La composition des cristallites et celle des espaces entre les grains (surface plane) ont été mesurées par EDX (figure 3.31 b et les deux figures à droite). On constate que les cristallites sont formés de  $CuO$ ; et que dans les zones planes la couche contient principalement  $ZrO_2$  avec des traces de  $CuO$ .



*Fig.3.31 Images MEB des couches d'oxyde sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_{15}$  formées à 673 K pour différentes durées d'oxydation, (a) 1,5 h, (b) 18 h, (c) 64 h et (d) 128 h*

La figure 3.32 montre les images en section transverse de la couche d'oxyde formée sur le verre métallique et sur l'alliage pré-cristallisé à 673 K pour différentes durées d'oxydation. Selon les images 3.32 a-c, les oxydes formés sur ce verre sont assez denses et les épaisseurs

estimées sont d'environ 5,8  $\mu\text{m}$ , 12,7  $\mu\text{m}$  et 18,2  $\mu\text{m}$  pour 1,5 h, 18 h et 64 h, respectivement. La figure 3.32 c montre deux couches différentes formées après 64 h d'oxydation; la couche extérieure est fine et se compose principalement de Cu et O (par EDX), indiquant que l'oxyde de cuivre se forme au dessus de  $\text{ZrO}_2$ , ce qui est également observé par les autres groupes de recherche <sup>71,103</sup>. Dans le cas de l'oxydation de l'alliage cristallin pour 64 h, la couche est moins dense, contenant quelques fissures (voir la figure 3.32 d), cela est probablement lié à la formation de la phase m- $\text{ZrO}_2$ . L'épaisseur de l'oxyde est évaluée à environ 13,2  $\mu\text{m}$ .



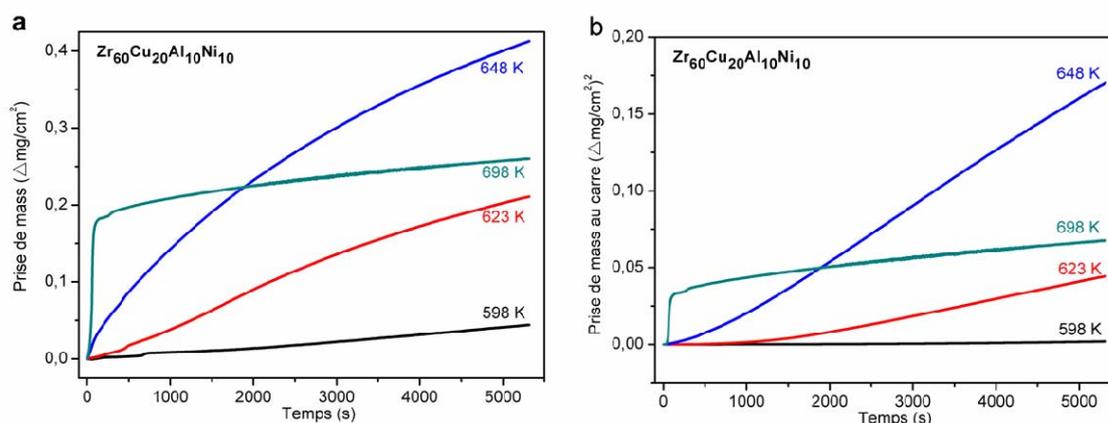
*Fig.3.32 Images MEB des sections transversales sur  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  oxydé à 673 K (a) pendant 1,5 h, (b) pendant 18 h, (c) pendant 64 h, et (d) sur l'alliage cristallin oxydé à 673 K pendant 64h*

### 3.5 Verre métallique quaternaire (système $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}$ )

### 3.5.1 Cinétique d'oxydation

Des essais d'ATG ont été réalisés pour l'étude de la cinétique isotherme d'oxydation de ce verre métallique à l'état vitreux ainsi qu'à l'état liquide surfondu. Les courbes d'analyse thermogravimétriques correspondantes sont présentées figure 3.33.

Lors de l'oxydation à l'état vitreux, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique. Au contraire, pour l'oxydation à l'état de liquide surfondu (pour ce verre, 698 K est supérieur à  $T_g$ ), la cinétique suit une loi en deux étape : une première étape linéaire (pendant environ 100 s) puis une deuxième étape parabolique. Les constantes  $k_p$  correspondantes sont présentées dans le tableau 3.11.



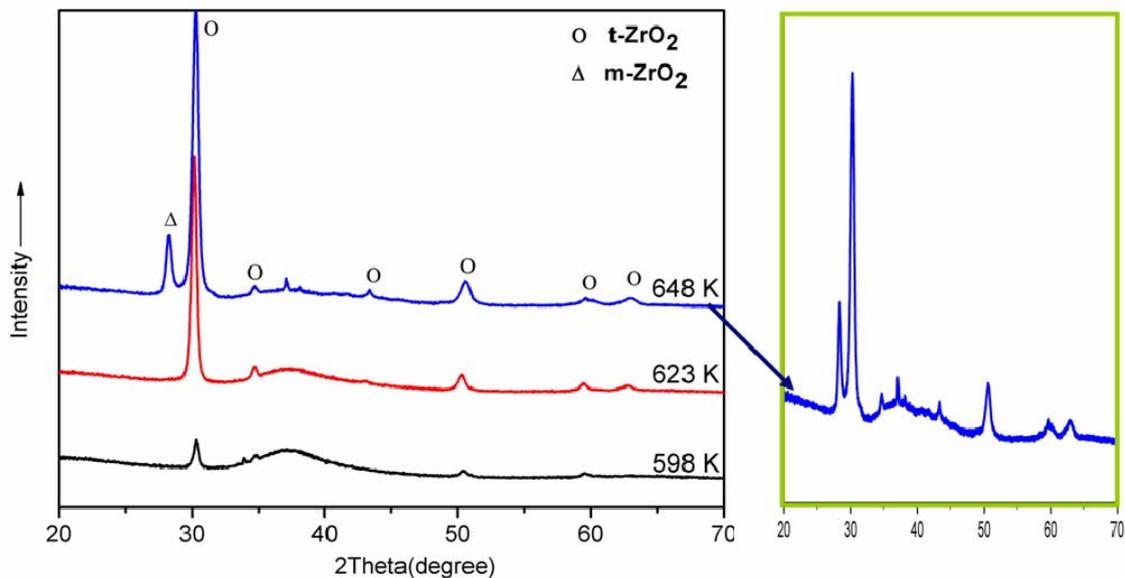
**Fig. 3.33** (a) Prise de masse (b) Prise de masse au carré en fonction du temps, lors de l'oxydation de  $Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$  oxydé à différentes températures

**Tableau 3.11** Constantes parabolique  $k_p$  de  $Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$  oxydé pendant 1,5 h à différentes températures sous air sec

	598 K	623 K	648 K	698 K
$K_p [mg^2/cm^4/s]$	$6,26 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^{-5}$	Linéaire + $6,7 \times 10^{-6}$

### 3.5.2 Structure cristalline des couches d'oxyde

Les structures cristallines des oxydes obtenues à différentes températures d'oxydation ont été déterminées par DRX (voir la figure 3.34). La couche obtenue à basse température ne contient que de la phase t-ZrO<sub>2</sub>; celle obtenue à plus haute température contient un mélange de phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub>. Il faut noter que l'échantillon est encore à l'état vitreux à 648 K, cependant la température à laquelle la phase m-ZrO<sub>2</sub> apparaît est différente de celle des autres verres étudiés. Bien que l'échantillon reste encore amorphe aux trois températures étudiées (distribution d'orientations très large autour de 39° observée sur le diagramme de DRX), on observe la présence de pics correspondants à des phases intermétalliques pour l'échantillon oxydé à 648 K. Cette température est proche de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> (665 K), l'échantillon cristallise un peu à l'interface entre l'oxyde et le substrat amorphe (M/O). Il semble que la cristallisation à l'interface M/O peut influencer la structure cristalline de la couche d'oxyde.



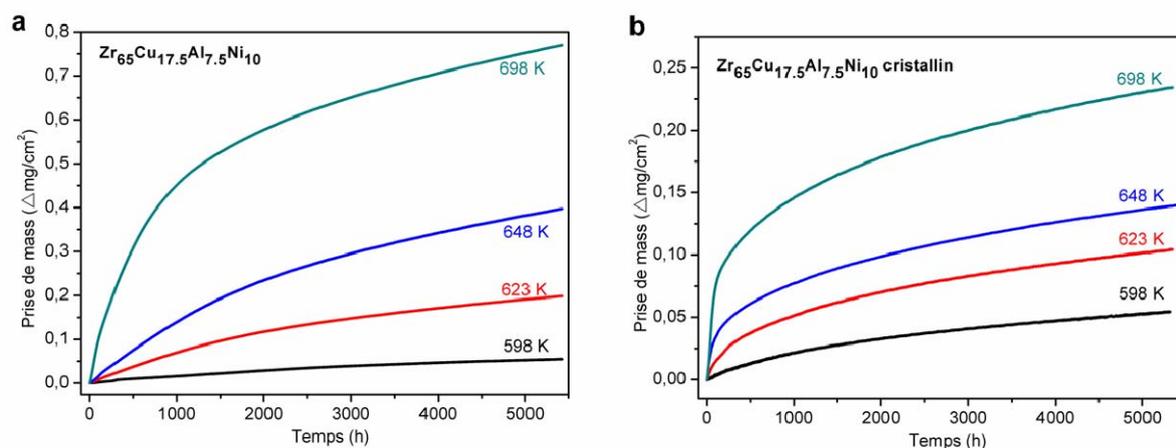
**Fig.3.34** Diffractogrammes de RX de la couche d'oxyde formée sur Zr<sub>60</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub> à différente température pendant 1,5 h

### 3.6 Verre métallique quaternaire (système $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ )

#### 3.6.1 Cinétique d'oxydation

Des essais d'ATG ont été réalisés pour étudier la cinétique d'oxydation isotherme de ce verre métallique, ainsi que celle de son alliage cristallin obtenu par un recuit à 723 K pendant 24 h. Les courbes d'analyse thermogravimétrique correspondantes sont présentées sur la figure 3.35.

Lors de l'oxydation à l'état vitreux, la cinétique d'oxydation suit seulement une loi parabolique, au contraire, pour l'oxydation à l'état liquide surfondu (pour ce verre, 698 K est supérieur à  $T_g$ ), la cinétique suit une loi parabolique en deux étapes. C'est un comportement similaire à celui du verre métallique ternaire comme présenté dans la section 3.2.1. Pour son homologue cristallin, la cinétique d'oxydation suit parfaitement une loi parabolique. Les constantes paraboliques  $k_p$  correspondantes sont présentées dans le tableau 3.12.



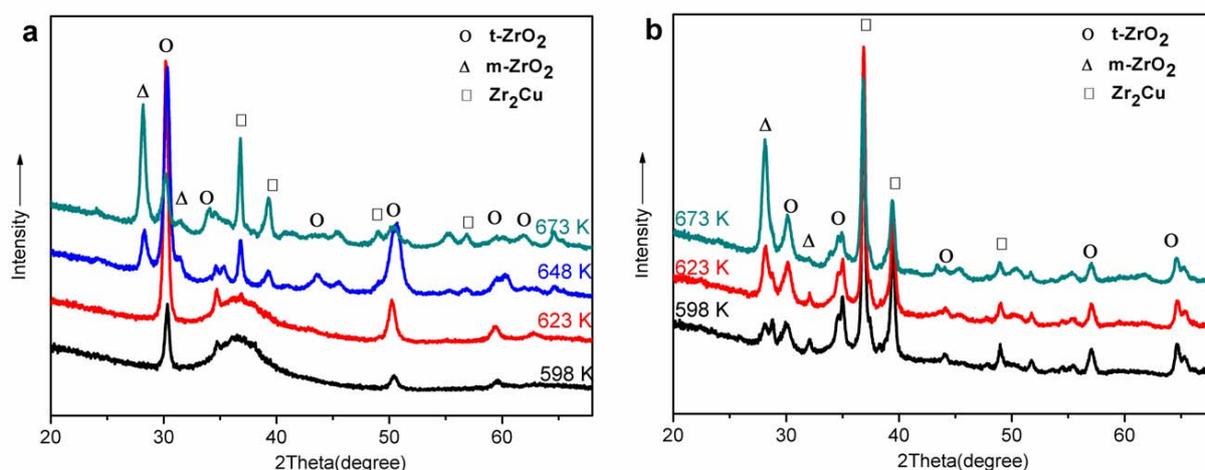
**Fig. 3.35** Cinétiques d'oxydation (a) de  $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$  et (b) de son alliage homologue cristallin pour différentes températures

**Tableau 3.12** Constantes paraboliques  $k_p$  de  $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$  et de son alliage homologue cristallin oxydé pendant 1,5 h à différentes températures sous air sec

	598 K	623K	648 K	673 K
$Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$	$6,13 \times 10^{-7}$	$7,71 \times 10^{-6}$	$1,51 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-4}$ $7,04 \times 10^{-5}$
cristallin	$5,77 \times 10^{-7}$	$1,98 \times 10^{-6}$	$3,33 \times 10^{-6}$	$8,75 \times 10^{-6}$

### 3.6.2 Structure des couches d'oxyde et du substrat

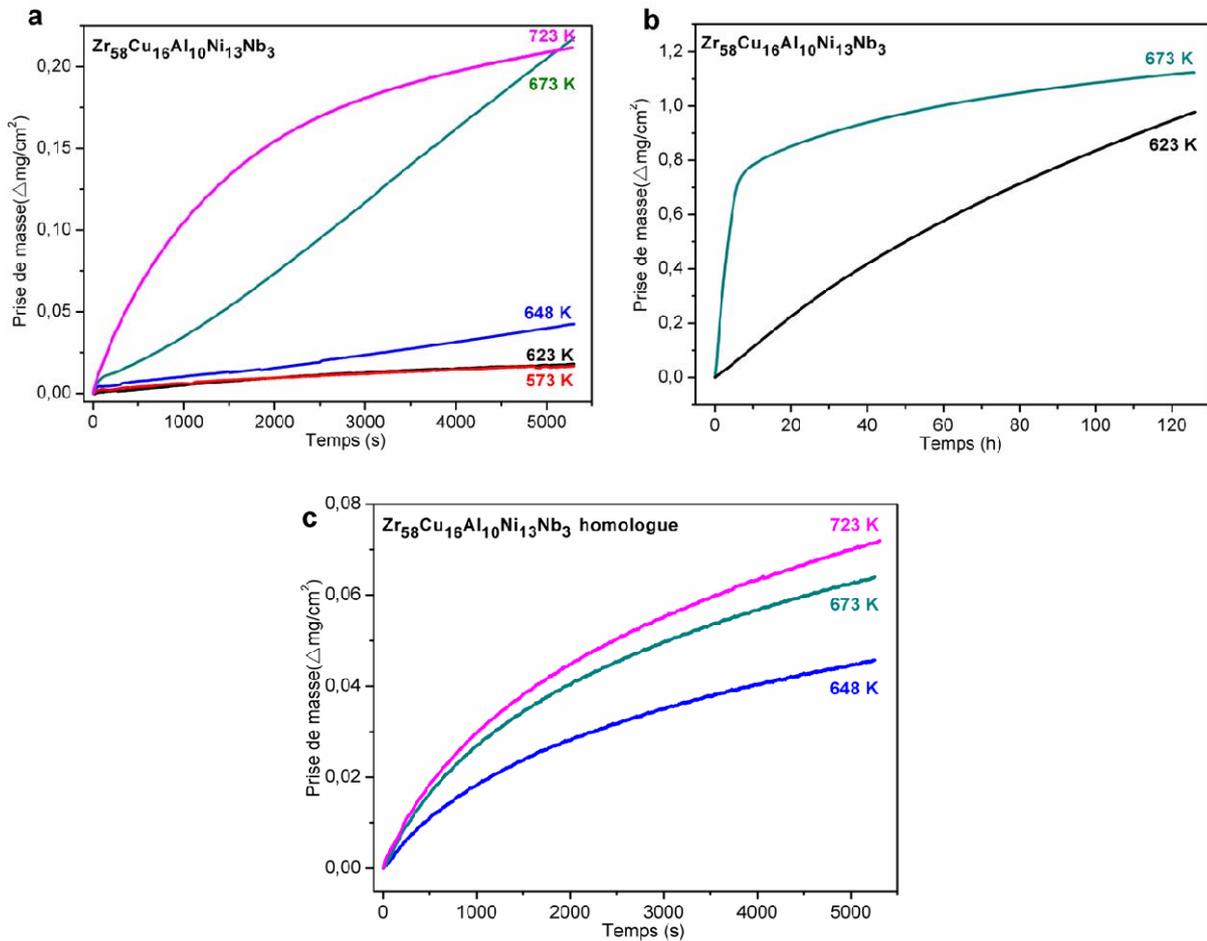
La figure 3.36 montre les diffractogrammes de RX de la couche d'oxyde du verre et de son alliage cristallin pour différentes températures d'oxydation. La couche obtenue entre 598 K et 623 K ne contient que la phase t-ZrO<sub>2</sub> et le verre n'a pas cristallisé ; celles obtenues à plus haute température (648 K et 673 K) contiennent un mélange de phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> et le substrat contient des phases intermétalliques. Pour l'oxydation de l'alliage cristallin, la couche contient principalement les phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> même si le traitement isotherme est réalisé à 598 K. Pour les deux alliages étudiés, le pourcentage du volume de la phase m-ZrO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la température.



**Fig.3.36** Diffractogrammes des RX de la couche d'oxyde formée (a) sur  $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$  oxydé et (b) sur son alliage cristallin, oxydés à différentes températures pendant 1,5 h

### 3.7 Verre métallique quinaire (système $Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$ )

#### 3.7.1 Cinétique d'oxydation



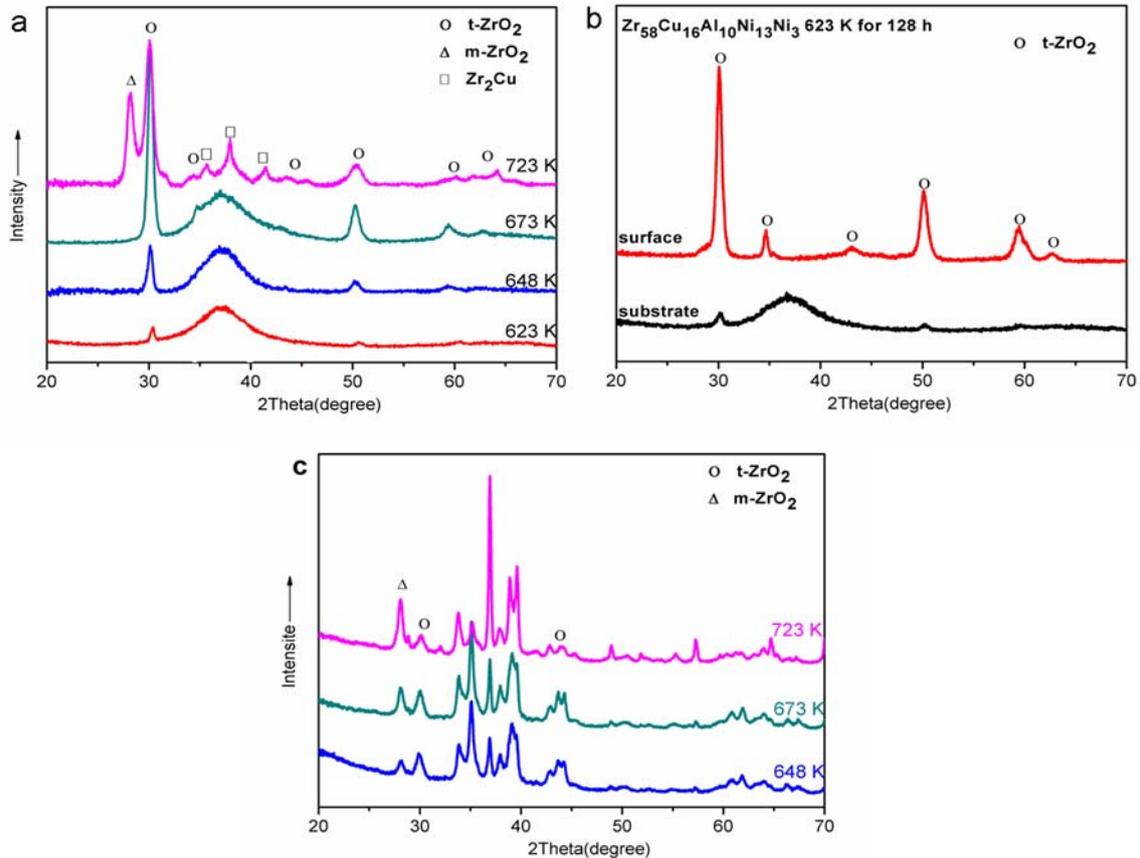
**Fig. 3.37** Cinétiques d'oxydation de  $Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$ , (a) à différentes températures pendant 1,5 h, (b) à 623 K et à 673 K pendant 128 h, et (c) de son alliage homologue à différentes températures pendant 1,5 h

La prise de masse en fonction du temps pour ce verre métallique massif oxydé à différentes températures pendant 1,5 h (voir la figure 3.37 a) et à 623 K et à 673 K pendant 128 h (figure 3.37 b) est également obtenue par ATG. La cinétique d'oxydation de ce verre suit une loi parabolique quand la température d'oxydation est inférieure à 648 K (l'échantillon est à l'état vitreux) ; Lorsque l'oxydation est réalisée à 673 K (l'échantillon est à l'état liquide surfondu), la cinétique suit une loi parabolique en deux étapes. La transition de la vitesse d'oxydation se passe à 6,5 h d'oxydation. Cependant, pour l'oxydation à 723 K, la transition de la cinétique

d'oxydation se passe beaucoup plus tôt, à 40 min d'oxydation. Ce phénomène est en accord avec la cinétique des autres verres étudiés. Pour l'alliage cristallin, la cinétique suit seulement une loi parabolique, comme le montre la figure 3.37 c.

#### 3.7.2 Structure cristalline des couches d'oxyde et du substrat

La figure 3.38 montre les diffractogrammes de RX sur les surfaces d'oxyde obtenues à différentes températures d'oxydation pendant 1,5 h (figure 3.38 a) et sur les surfaces oxydées à 623 K pendant 128 h (figure 3.38 b), pour ce verre métallique  $Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$ . Dans ces conditions, les diffractogrammes de la couche d'oxyde comportent un large pic correspondant à l'alliage d'amorphe et de pics correspondants à la phase tétragonale de la zirconite ( $t-ZrO_2$ ). Lorsque l'oxydation se produit dans une gamme de température entre 623 K à 673 K, seule la phase  $t-ZrO_2$  se forme pendant 1,5 heure d'oxydation et le substrat reste amorphe. Quand la température est supérieure à  $T_g$ , la couche d'oxyde contient un mélange des phases  $t-ZrO_2$  et  $m-ZrO_2$  et le substrat a cristallisé (présence de  $Zr_2Cu$  sur les diagrammes), ce phénomène est similaire à ceux observés sur les autres verres métalliques étudiés. La couche d'oxyde sur ce verre après 128 h d'oxydation à 623 K ne contient que la phase  $t-ZrO_2$  et le substrat reste amorphe. Pour son alliage cristallin, la couche présente un mélange des phases  $t-ZrO_2$  et  $m-ZrO_2$  (voir la figure 3.38 c).



**Fig.3.38** Diffractogrammes de RX de la couche d'oxyde formée sur  $Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$  (a) à différentes températures pendant 1,5 h, (b) à 623 K pendant 128 h, et (c) sur son alliage homologue à différentes températures

## 3.8 Discussion

### 3.8.1 Influence de la température d'oxydation

L'effet de la température sur la cinétique d'oxydation est révélé par sur la variation des constantes paraboliques  $k_p$ , selon la loi d'Arrhenius entre la vitesse d'oxydation et la température, ce qui est confirmé par beaucoup d'études scientifiques publiées. D'après l'équation d'Arrhenius, la vitesse d'oxydation augmente significativement avec l'augmentation de la température car les diffusivités des ions d'oxygène ou des cations des métaux dans la couche d'oxyde formée sont activées thermiquement et elles augmentent de façon exponentielle avec la température.

Dans notre cas, pour l'oxydation des verres cristallisés après un traitement de recuit, la vitesse d'oxydation augmente clairement avec l'augmentation de la température selon les figures 3.7 et 3.35. Cependant, pour l'oxydation des verres métalliques, la vitesse d'oxydation peut être plus faible à haute température que celle à plus basse température, ce qui est confirmé lors de l'oxydation de tous les verres métalliques à base de zirconium étudiés, selon les figures 3.2, 3.19, 3.21, 3.37, etc. Pour un verre métallique, la température est très importante, parce qu'il peut présenter des états différents ou des phases en fonction de celle-ci. Dans la gamme de la température de l'état vitreux, la vitesse d'oxydation augmente significativement avec l'augmentation de la température, en suivant la loi d'Arrhenius. Quand la température est supérieure à  $T_g$ , la vitesse d'oxydation est d'abord plus grande puis plus petite. Pour une oxydation de plus longue durée, la vitesse devient plus faible. Par exemple, sur la figure 3.37 b, on constate que la vitesse d'oxydation à 673 K est initialement beaucoup plus importante que celle à 623 K ; avec l'augmentation du temps d'oxydation, la vitesse à 673 K devient plus faible. Au contraire, la vitesse d'oxydation à 623 K reste constante lors de l'oxydation et il est clair que la vitesse d'oxydation à 673 K dans la deuxième étape est beaucoup faible que celle à plus basse température (623 K). Ce phénomène a été observé pour tous les verres métalliques à base de Zr, dans notre cas. Il semble donc que la transition de la vitesse d'oxydation observée lors de l'oxydation ne se passe qu'à une température supérieure à  $T_g$  ou à une température proche de  $T_g$  ; la raison de ce phénomène est due probablement à la cristallisation du substrat verre métallique. On discutera de ce phénomène dans la section 3.8.2.

La structure cristalline de la couche d'oxyde formée sur les verres métalliques a aussi été étudiée. A partir des résultats de DRX, nous avons constaté que la couche d'oxyde se compose d'une seule phase t-ZrO<sub>2</sub> lorsque l'oxydation est réalisée à basse température (à l'état vitreux) pendant un temps court, elle présente un mélange de deux phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> quand l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu ainsi qu'à une température proche de  $T_g$  pendant un processus long. De plus, pour ces verres, un gradient de microstructure est observé dans la couche, comme montré par la méthode de GIXRD et le polissage mécanique de la couche d'oxyde (figures 3.11, 3.27, 3.28 et tableaux 3.5, 3.10). La fraction volumique de phase m-ZrO<sub>2</sub> augmente de la surface d'oxyde vers l'interface métal/oxyde.

### 3.8.2 Influence de la cristallisation du substrat

Dans cette section sera discuté l'effet de la cristallisation avant oxydation isotherme ainsi que son effet sur le comportement lors de l'oxydation.

Des essais comparant le comportement à l'oxydation de verres métalliques à base de Zr et de leurs alliages cristallisés avant l'oxydation ont été réalisés. A partir des résultats cinétiques, on peut conclure que les verres métalliques ont une plus faible résistance à l'oxydation que les alliages cristallins de même composition chimique. Il faut noter que les vitesses d'oxydation des verres métalliques sont déterminées avec l'hypothèse que ces verres restent amorphes pendant l'oxydation. Par exemple, quand l'oxydation du verre métallique a lieu à une température supérieure à  $T_g$ , ce verre peut cristalliser, la vitesse d'oxydation peut donc être proche de celle de l'alliage cristallin. La raison de ce phénomène est encore mal expliquée, voire controversée selon les différents auteurs : Kai *et al*<sup>75</sup> ont suggéré que la présence de la phase  $Al_2O_3$  ou  $CuO$  dans la couche d'oxyde peut faire baisser la vitesse d'oxydation d'un verre cristallin ( $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , après un traitement de recuit à 1173 K pendant 24 h). Cependant, dans notre cas, nous n'avons pas observé la présence d' $Al_2O_3$  ou de  $CuO$  dans la couche d'oxyde sur les « verres » cristallins : les couches d'oxyde sur les verres métalliques ainsi que les verres cristallin (après un recuit) se composent seulement de zircone lors d'un processus court d'oxydation, et un peu de  $CuO$  apparaît à l'extrême surface quand la durée d'oxydation devient plus longue. On suppose donc que la raison de ces différences entre les verres et les « verres » cristallins est due à la différence de mécanisme d'oxydation. Cela sera discuté ci-après dans la section 3.8.5.

La différence de comportement à l'oxydation entre des alliages cristallins, alliages nano quasi-cristallins et des verres métalliques a été étudiée. Selon les résultats présentés dans la section 3.2, on constate que la résistance à l'oxydation des alliages suit l'évolution suivante : alliage cristallin à base de Zr > alliage quasi-cristallin (alliage nanocristallin) à base de Zr > verre métallique à base de Zr.

De plus, la cristallisation du substrat peut influencer la cinétique d'oxydation des verres métalliques en fonction du temps lors de l'oxydation. Comme le montre la section 3.8.1, la cristallisation se produit lorsque la température d'oxydation est supérieure à  $T_g$  ou proche de  $T_g$ , qui reflète la capacité de formation de ce verre. Par exemple, le verre peut rester à état

vitreux pendant longtemps et il cristallise très lentement à partir de l'état liquide surfondu, si sa capacité de formation est très bonne. Par contre, il peut aussi cristalliser à une température proche de  $T_g$ , s'il n'a pas une bonne capacité de formation<sup>13,40</sup>. A partir de la figure 3.14, on observe que le verre  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  oxydé à 723 K (à l'état liquide surfondu) après est cristallisé une oxydation de 1,5 h ; une transition dans la cinétique d'oxydation correspondante est alors observée.

Le même phénomène est observé lors de l'oxydation à 673 K pendant 64 h (à cette température, ce verre est encore à l'état vitreux) : la figure 3.15, montre que le substrat s'est cristallisé en nanocristallites après une oxydation d'environ 6 h. En même temps, la cinétique change et la vitesse d'oxydation devient beaucoup plus faible. Ainsi, le verre métallique quaternaire  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  est cristallisé après une oxydation d'environ 64 h à 673 K et sa vitesse d'oxydation diminue progressivement. On a vu que la vitesse d'oxydation des verres métalliques cristallins à base de Zr est beaucoup plus faible que celle des verres amorphes.

La cristallisation peut aussi influencer la nature des phases cristallines présentes dans la couche d'oxyde. Pour un verre  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ , par exemple, à partir des résultats des DRX (figures 3.8, 3.9 et 3.15) et des cinétiques d'oxydation (figures 3.2 et 3.4), la couche se compose d'une seule phase t- $ZrO_2$  quand le substrat reste amorphe, tandis que lorsque des phases cristallines apparaissent à l'interface entre le verre et la couche d'oxyde, la phase m- $ZrO_2$  se forme à l'intérieur de l'oxyde (voir la figure 3.10 et le tableau 3.4). C'est bien en accord avec les gradients de distribution de phases observés sur les verres métalliques cristallisés (voir les figures 3.12 et 3.13 et le tableau 3.6). Pour les autres verres métalliques à base de Zr étudiés, les résultats sont tout à fait similaires et comparables.

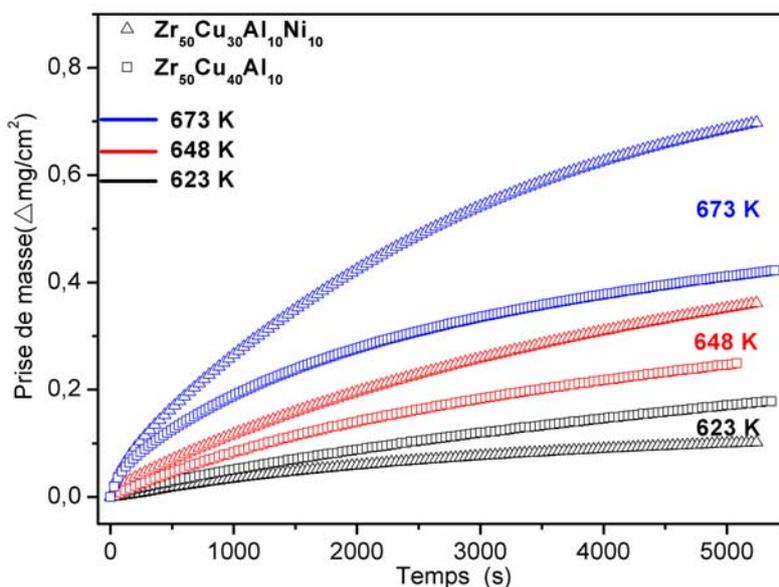
La cristallisation lors de l'oxydation à haute température provoque un changement simultané de cinétique d'oxydation : la cristallisation du substrat ou à l'interface entre le substrat et la couche d'oxyde peut faire apparaître la phase m- $ZrO_2$ , qui se trouve à l'intérieur de l'oxyde. Les effets correspondants concernant les distributions des contraintes internes dans la couche seront discutés dans le quatrième chapitre.

### 3.8.3 Influence de la composition chimique

Le comportement à l'oxydation des verres métalliques ternaires à quaternaires a été déterminé afin d'étudier l'influence de la nature et de la teneur des éléments d'addition. Du verre métallique ternaire à quaternaire, l'élément d'addition est le Ni, tandis que le Nb a été ajouté pour le verre métallique quinaire. Comme l'oxyde formé sur les verres métalliques à base de Zr se compose principalement de zircone, il semble que la teneur en Zr pourrait influencer la cinétique d'oxydation ou la structure cristalline de la couche d'oxyde. Pour étudier cet effet, une comparaison du comportement des verres à différentes teneurs en Zr a été proposée pour des verres métalliques à l'état vitreux.

#### *Influence des éléments d'addition*

La figure 3.39 montre une comparaison de la cinétique d'oxydation de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  et de  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  oxydés à l'état vitreux. L'effet de Cu sur le comportement à l'oxydation peut être ignoré dans cette comparaison, parce que l'oxyde de cuivre n'a jamais été observé par DRX pour les courtes durées d'oxydation de 1,5 h (voir les figure 3.8 et 3.20).

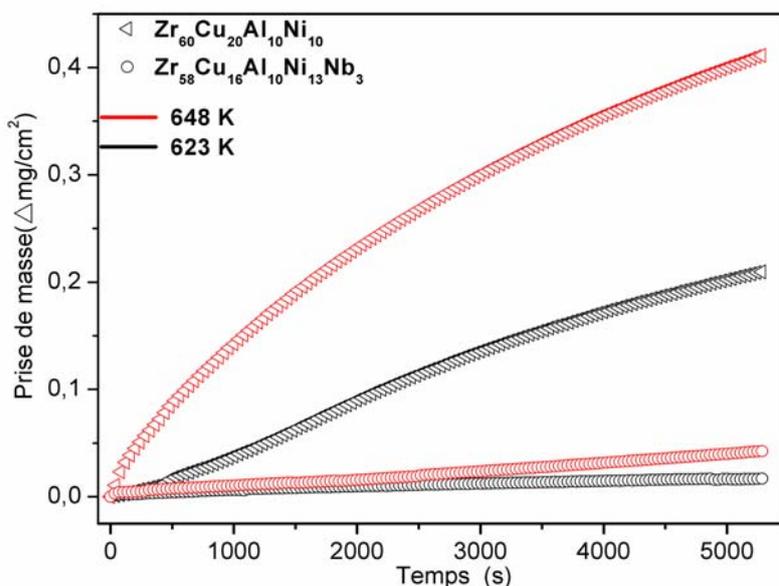


**Fig. 3.39** Comparaison des cinétiques d'oxydation de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  (carrés) et de  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  (triangles) à l'état vitreux à 623 K (noir), à 648 K (rouge) et à 673 K (bleu)

A 623 K, la prise de masse du verre métallique ternaire est plus importante que celle du verre quaternaire. Par contre, à 648 K et à 673 K, la prise de masse de  $Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$  est

beaucoup plus grande que celle de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ . Les constantes paraboliques d'oxydation sont présentées dans les tableaux 3.2 et 3.7. Selon les résultats d'analyse, il semble que l'addition de l'élément Ni a un effet négatif sur la cinétique d'oxydation à l'état vitreux du verre et la résistance à l'oxydation diminue avec l'addition de Ni.

Afin d'étudier l'effet d'addition du niobium, une comparaison entre les deux alliages  $Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$  et  $Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$  a été proposée. Les valeurs des températures de transition vitreuse  $T_g$  ainsi que la teneur en Zr sont proches, ce qui permet d'éviter de considérer l'effet de la cristallisation et l'effet de Zr. La figure 3.40 présente une comparaison de la cinétique d'oxydation des deux alliages à l'état vitreux. Il est évident que l'addition de l'élément Nb améliore énormément la résistance à l'oxydation, même malgré la petite quantité de Nb ajouté.



**Fig. 3.40** Comparaison des cinétiques d'oxydation de  $Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$  (triangles) et de  $Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$  (ronds) à l'état vitreux à 623 K (noir) et 648 K (rouge)

### ***Influence de différentes teneurs en Zr***

La figure 3.41 montre une comparaison de la cinétique d'oxydation des verres métalliques quaternaires à différentes teneurs en Zr réalisées à 623 K et à 648 K. Aux deux températures étudiées, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique pour les verres métalliques quelque soit la teneur en Zr (dans la gamme de pourcentage 50- 65 at.%) et la vitesse d'oxydation augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en Zr, indiquant que le

pourcentage de Zr dans ces verres joue un rôle relativement faible dans le comportement à l'oxydation des verres métalliques à base de Zr. Dans le cas de l'oxydation du verre  $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ , la vitesse d'oxydation diminue un peu, ce qui peut être dû à la différence de teneur en Al.

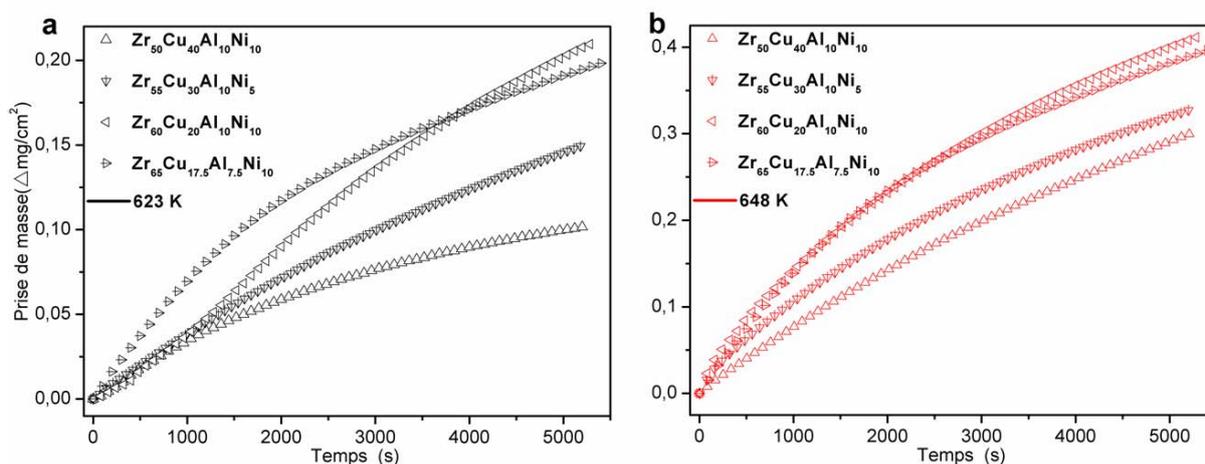


Fig. 3.41 Comparaison des cinétiques d'oxydation des verres métalliques quaternaires à base de Zr (a) à 623 K et (b) à 648 K

### 3.8.4 Energie d'activation d'oxydation des verres métalliques

L'énergie d'activation d'oxydation peut être calculée par la loi d'Arrhenius,

$$k_p = k_0 e^{-E_a / RT} \quad \text{Eq. 3.3}$$

où  $k_p$  est la constante parabolique ;  $T$ , la température d'oxydation en Kelvin,  $k_0$ , le facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence) ;  $R$ , la constante des gaz parfaits (valeur usuelle  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;  $E_a$ , l'énergie d'activation d'Arrhenius donnée en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

La Figure 3.42 montre les courbes de Kissinger ( $\ln(k_p)$  en fonction de  $1/T$ ) pour les verres métalliques et les alliages homologues cristallins étudiés. Les valeurs d'énergie d'activation d'oxydation correspondantes ont été évaluées à partir des constantes paraboliques obtenues à différentes températures (selon les courbes de prise de masse en fonction du temps, montrées dans les figures 3.2, 3.6, 3.7, 3.19, 3.21, 3.33, 3.35, 3.37, etc.). Les valeurs qui proviennent des courbes de Kissinger sont résumées dans le tableau 3.13.

L'énergie d'activation évaluée des verres métalliques est beaucoup plus grande (variant de 204 à 269 kJ/mol, et 145 kJ/mol pour le verre ternaire) que celle des alliages cristallins (101 à

120 kJ/mol). En comparant avec la valeur d'énergie d'activation de diffusion des ions d'oxygène dans  $ZrO_2$  rapportée par S. Schneider *et al.* (86,9 kJ/mol) <sup>104</sup>, les valeurs pour les alliages cristallins sont du même ordre de grandeur, la diffusion des ions d'oxygène joue donc un rôle important dans le processus d'oxydation des alliages cristallins. Cependant, les valeurs obtenues pour les verres métalliques sont beaucoup plus grandes, indiquant un mécanisme d'oxydation très différent pour ceux-ci. Le mécanisme de diffusion atomique dans la littérature reste très mal décrit, nous avons donc effectué des analyses par SIMS et utilisé le traceur isotopique  $^{18}O$  afin d'étudier la différence de mécanisme d'oxydation du verre et de son alliage cristallin. Les résultats seront discutés dans la section 3.8.5.

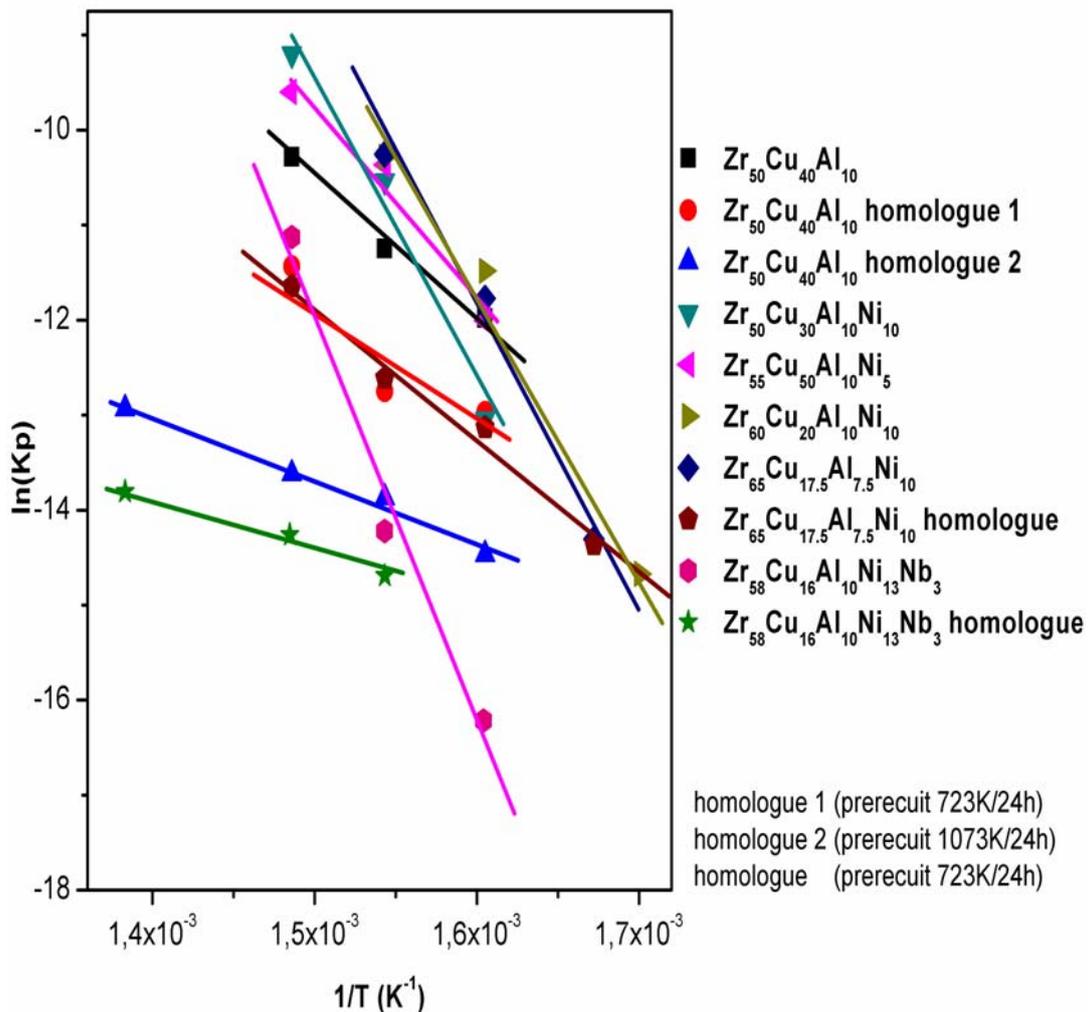


Fig. 3.42 Courbes de Kissinger des verres métalliques et des alliages cristallins correspondants basées aux constantes paraboliques

**Tableau 3.13** Energie d'activation d'oxydation ( $E_a$ , kJ/mol) calculée à partir de la figure

3.42

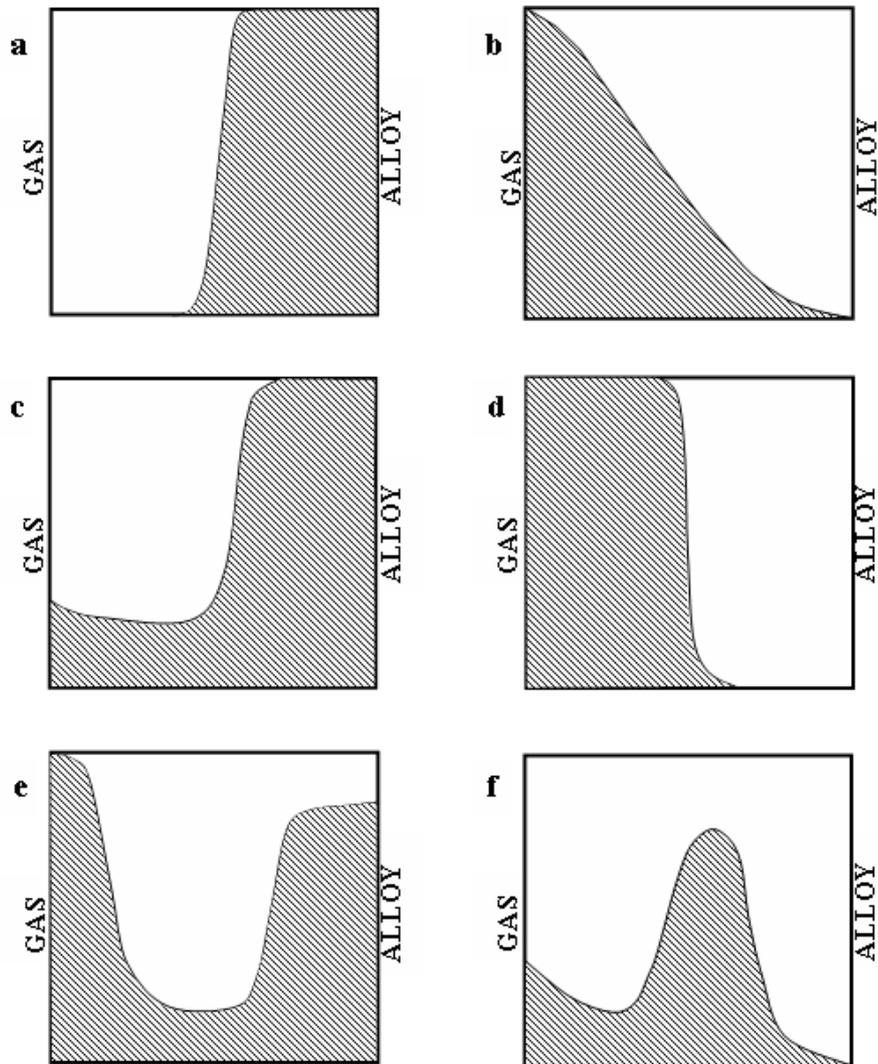
	$Zr_{50}Cu_{40}Ni_{10}$	$Zr_{50}Cu_{40}Ni_{10}$ homologue 1	$Zr_{50}Cu_{40}Ni_{10}$ homologue 2	$Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$	$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$
$E_a$	145 ±20	N/A	108 ±10	269 ±31	204 ±31
	$Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$	$Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{17.5}Ni_{10}$	$Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{17.5}Ni_{10}$ homologue	$Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$	$Zr_{58}Cu_{16}Al_{10}Ni_{13}Nb_3$ homologue
$E_a$	244 ±25	261 ±29	120 ±13	279 ±38	101 ±9

### 3.8.5 Mécanisme d'oxydation sous air des verres

Une analyse par SIMS consiste à pulvériser la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaire et à suivre par spectroscopie de masse les ions secondaires émis par la surface d'échantillon étudié. Cette technique permet de réaliser des analyses élémentaires, et d'acquérir des profils de concentration en fonction de la profondeur, via la quantification de l'intensité du faisceau ionique secondaire en fonction du temps d'abrasion de la surface par le faisceau primaire<sup>105</sup>. Cette technique a été largement utilisée lors de ces dernières décennies pour l'étude de mécanisme d'oxydation par des analyses dans la couche d'oxydation des alliages métalliques<sup>106,107,108,109</sup>. Le principe de ces études repose sur l'oxydation alternée d'un échantillon : la première oxydation est réalisée sous  $^{16}O_2$ , la deuxième est effectuée sous  $^{18}O_2$ . Après la formation d'une couche d'oxyde sous  $^{16}O_2$ , l'isotope  $^{18}O$ , après échange avec  $^{16}O$ , occupera tout ou partie des sites de cet élément. Le profil de concentration en  $^{18}O$  obtenu par SIMS permet de connaître les mécanismes de croissance de l'oxyde.

La figure 3.43 montre les profils types pour différents mécanismes de diffusion atomiques lors de la formation de la couche d'oxyde, étudiés par traceur  $^{18}O$ <sup>110,111,112</sup>. Si un enrichissement en  $^{18}O$  apparaît à l'interface métal/oxyde, la croissance de l'oxyde résulte de la diffusion de l'oxygène à travers une couche perméable, comme le montre la figure 3.43 a. Si la croissance de l'oxyde se fait par diffusion des ions métalliques jusqu'à l'interface externe gaz/oxyde, l'oxygène 18 est alors localisé en surface (figure 3.43 d). Dans le cas d'un régime mixte, croissance anionique et cationique, deux enrichissements sont observés, l'un à l'interface externe et l'autre à l'interface interne (figure 3.43 e). Les profils obtenus par SIMS peuvent également renseigner sur le processus de diffusion prépondérant dans la couche. Ils

permettent, en effet, de distinguer la diffusion en volume de celle aux joints de grains, comme le montrent les figures 3.43 b et 3.43 c.



**Fig. 3.43** Profils théoriques de SIMS du traceur  $^{18}\text{O}$  correspondant à des mécanismes de croissance et des modes de diffusion atomiques <sup>110,111,112</sup>: **(a)** transport d'oxygène vers l'intérieur par fissures; **(b)** transport d'oxygène vers l'intérieur en volume; **(c)** transport d'oxygène vers l'intérieur par court-circuits (aux joints de grains); **(d)** transport du métal vers l'extérieur; **(e)** combinaison du transport de métal et d'oxygène suivant différents chemins; **(f)** combinaison du transport de métal et d'oxygène par le même chemin

Dans notre cas d'étude, nous avons choisi un verre métallique quaternaire  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  oxydé à 673 K, dont la cinétique d'oxydation est montrée figure 3.23. La cinétique d'oxydation de l'alliage homologue suit une loi parabolique, tandis que celle du verre étudié

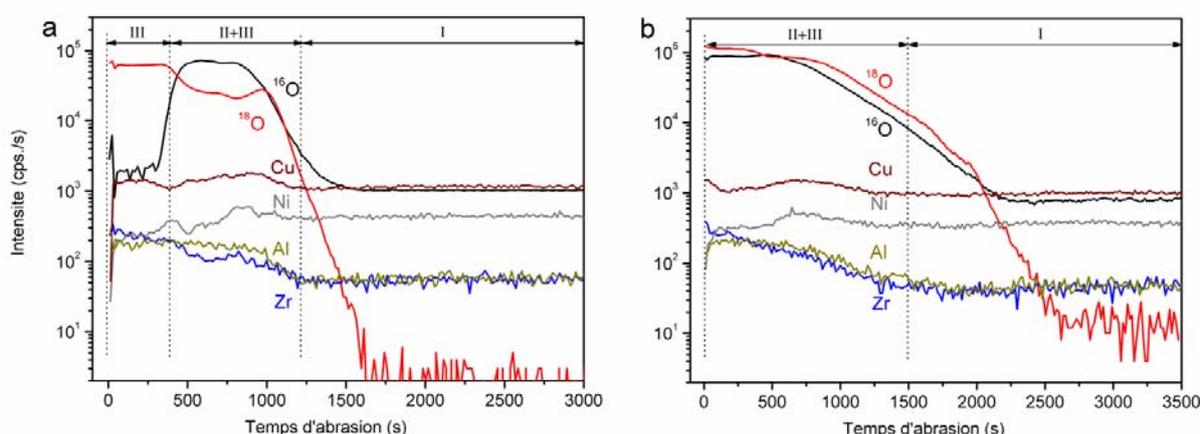
suit une loi plus complexe. L'alliage homologue a donc été choisi pour une comparaison. Différentes durées d'oxydation primaire sous air sec suivie d'une oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$  ont été réalisées afin d'étudier le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde. Les paramètres de l'oxydation alternée sont montrés dans le tableau 3.14.

**Tableau 3.14** Paramètres d'oxydation alternée du verre  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  pour analyse SIMS

		Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$	$t_{\text{ox}}^*$	3 h	18 h	64 h
	$t_d^*$	40 h	40 h	40 h
homologue cristallin	$t_{\text{ox}}^*$	3 h	18 h	64 h
	$t_d^*$	40 h	40 h	40 h

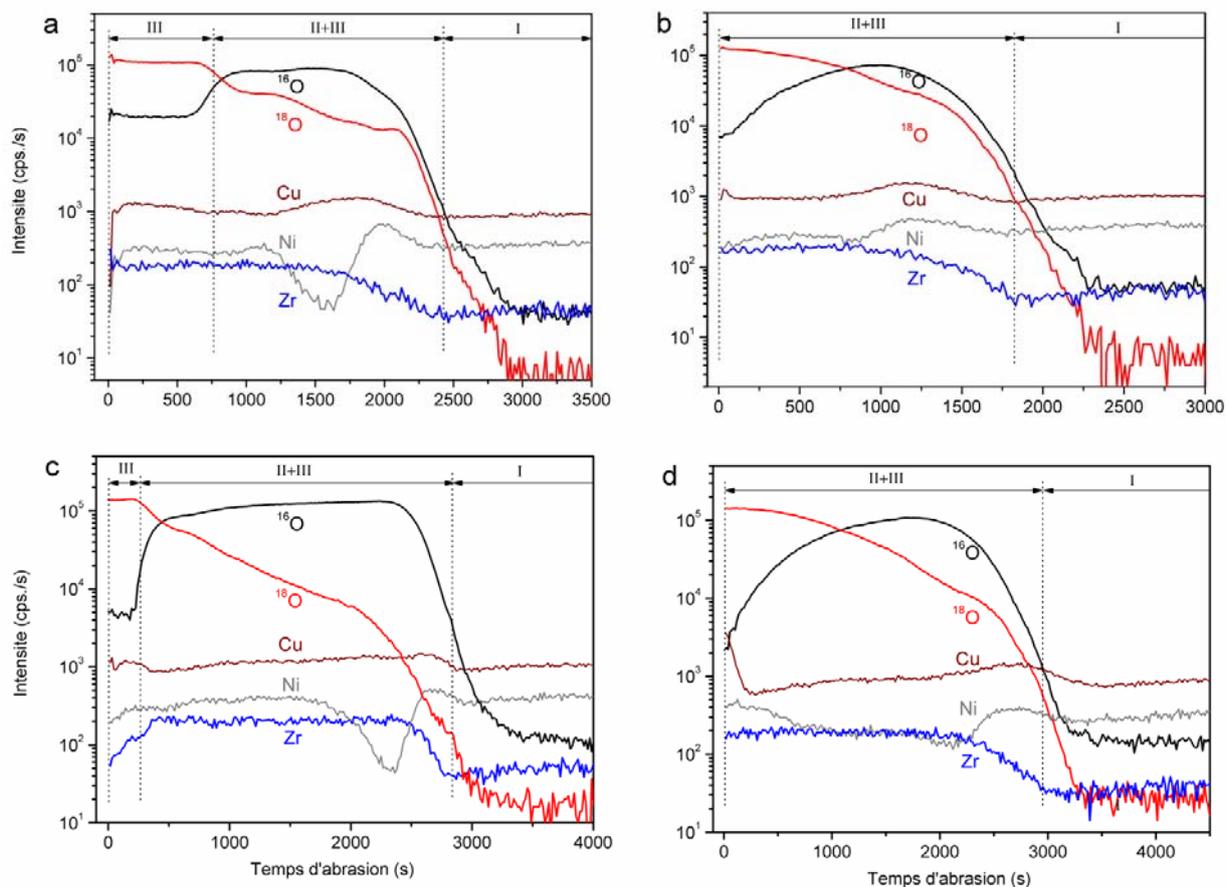
\* où  $t_{\text{ox}}$  et  $t_d$  sont respectivement le temps de l'oxydation primaire sous air et de l'oxydation secondaire sous  $^{18}\text{O}_2$

Les profils SIMS du verre  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et son homologue cristallin (appelé groupe 1, comme le montre le tableau 3.13) oxydés avec une étape initiale de 3 h sous air et ensuite une deuxième oxydation de 40 h sous  $^{18}\text{O}_2$  sont présentés dans la figure 3.44. Les profils peuvent être divisés en trois zones, représentant (I) le substrat, (II) la couche formée sous air et (III) la couche formée sous le traceur  $^{18}\text{O}_2$ .



**Fig. 3.44** \* Profils SIMS dans la couche d'oxyde formée sur (a)  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et (b) son alliage homologue, oxydés à 673 K pendant 3 h sous air puis 40 h sous  $^{18}\text{O}_2$

\* Ces courbes sont ajustées, voir les courbes brutes et l'ajustement en détail dans l'Annexe 3.



**Fig. 3.45** \*Profils SIMS dans la couche d'oxyde formée (a) sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  et (b) son alliage homologue à 673 K pendant 18 h sous air puis 40 h sous  $^{18}O_2$ , et (c) sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  et (d) son alliage homologue à 673 K pendant 64 h sous air puis 40 h sous  $^{18}O_2$

La majorité de la deuxième couche d'oxyde se trouve près de l'interface gaz/oxyde, et également à l'interface métal/oxyde pour le verre métallique (figure 3.44 a). Près de l'interface gaz/oxyde, le teneur en  $^{18}O$  est en plateau, sa concentration diminue vers l'intérieur, mais elle augmente légèrement à l'interface métal/oxyde. La concentration d' $^{18}O$  près de la surface doit correspondre à la nouvelle couche formée sur la surface extérieure lors de la deuxième oxydation, tandis que l'enrichissement vers l'interface interne correspond à la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur. Cependant, pour l'oxydation de l'alliage homologue, on ne peut pas clairement distinguer la zone II et la zone III, il n'y a pas de concentration en plateau trouvée à la surface, ce qui indique que le mécanisme d'oxydation du groupe 1 n'est pas identique.

\* Ces courbes sont ajustées, voir les courbes brutes et l'ajustement en détail dans l'Annexe 3.

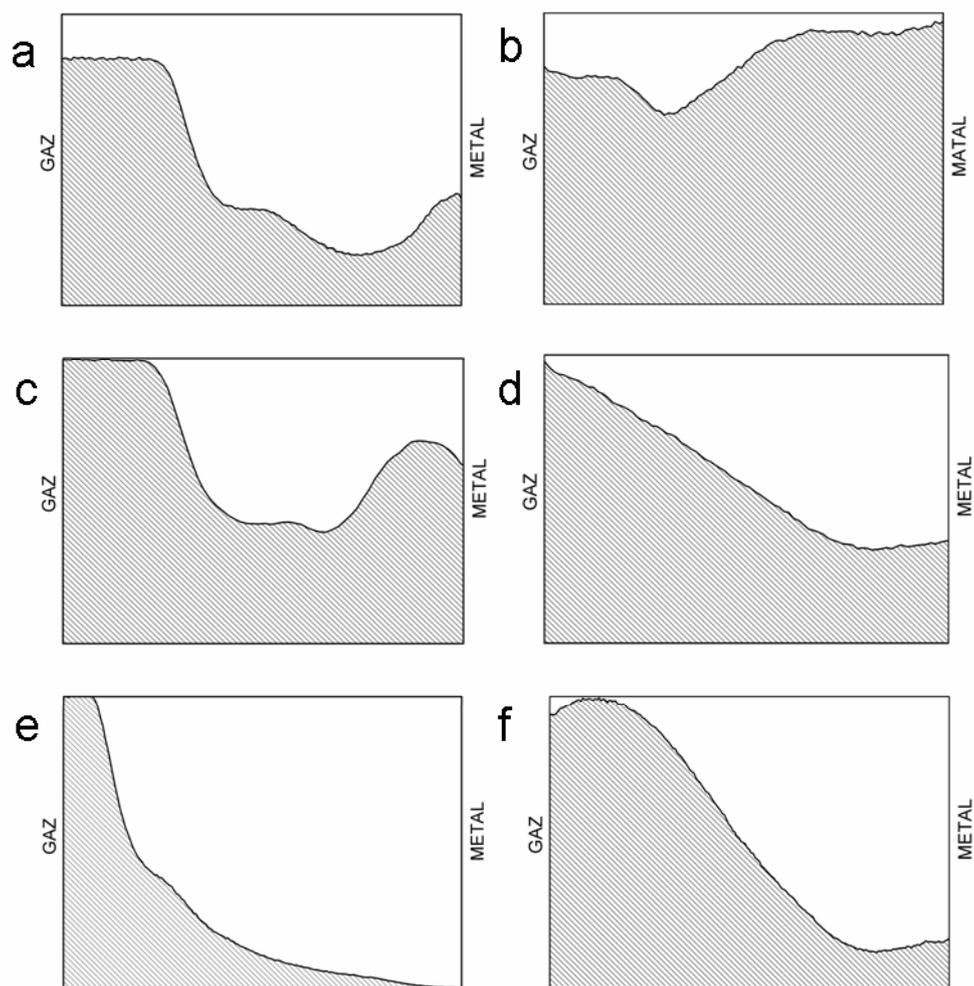
Le même phénomène est observé pour les alliages du groupe 2 (oxydation initiale sous air pendant 18 h puis oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$  pendant 40 h). Pour le groupe 3, une concentration de  $^{18}\text{O}$  en plateau est aussi observée en surface, tandis que le signal de Zr est faible et qu'un peu de Cu se trouve dans la zone III (figure 3.45 c), indiquant que la zone III doit correspondre à la formation de CuO à la surface externe, ce qui est en accord avec les résultats des DRX (voir la figure 3.25). Sur tous les figures de SIMS, on trouve un peu de Cu à l'interface gaz/oxyde. Il semble donc que CuO se forme sur la couche de zircone, donc que la diffusion de Cu s'effectue principalement vers l'extérieur. Une concentration de Ni est trouvée à l'interface métal/oxyde, indiquant que le Ni est expulsé vers l'intérieur lors de l'oxydation pour les deux alliages.

A partir de ces profils de SIMS, les pourcentages calculés d' $^{18}\text{O}$  dans la couche formée sur le verre  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et sur son alliage cristallin sont présentés figure 3.46. En comparant avec les distributions théoriques d' $^{18}\text{O}$  dans la couche d'oxyde, on constate qu'au début de l'oxydation de ce verre (voir la figure 3.46 a), la distribution d' $^{18}\text{O}$  est similaire à celle montrée dans la figure 3.43 e, indiquant que la croissance de la couche est contrôlée par une combinaison du transport des ions métalliques et d'oxygène. Au contraire, pour l'oxydation de l'alliage homologue, la distribution d' $^{18}\text{O}$  est similaire à celle théorique montrée dans la figure 3.43 c, ce qui suggère que la croissance de la couche sur l'homologue cristallin est principalement due à la diffusion interne d'oxygène. Avec l'augmentation de la durée d'oxydation, la distribution d' $^{18}\text{O}$  pour l'oxydation de l'homologue (voir les figures 3.46 d et f) est similaire à celle théorique montrée par le figure 3.43 b, indiquant aussi que le mécanisme d'oxydation est contrôlé par la diffusion interne d'oxygène.

Pour le verre, s'il est oxydé pendant 18 h lors de la première oxydation (figure 3.46 c), on ne trouve pas de changement du mécanisme. A partir de la figure 3.46 e, on observe en surface une concentration constante d' $^{18}\text{O}$  correspondant à la formation de CuO. Si on exclut CuO, on constate que la distribution d' $^{18}\text{O}$  est identique à celle de son homologue, la croissance de zircone est contrôlée par la diffusion interne d'oxygène, tandis que CuO continue à se former sur la surface par la diffusion cationique externe.

Les résultats d'ATG et de DRX ont montré qu'après 64 h d'oxydation à 673 K, le verre a cristallisé. Il semble donc que le mécanisme d'oxydation, lorsque le verre reste amorphe est

contrôlé par une diffusion mixte cationique et anionique ; après la cristallisation du substrat, la croissance de la zircone est majoritairement contrôlée par la diffusion interne d'oxygène.



**Fig. 3.46** Pourcentage d' $^{18}\text{O}$  dans l'oxyde formé (a) sur  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et (b) son alliage homologue à 673 K pendant 3 h sous air puis 40 h sous  $^{18}\text{O}_2$ , (c) sur  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et (d) son alliage homologue oxydés à 673 K pendant 18 h sous air puis 40 h sous  $^{18}\text{O}_2$ , (e) sur  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et (f) son alliage homologue oxydés à 673 K pendant 64 h sous air puis 40 h sous  $^{18}\text{O}_2$ , selon les analyse SIMS (les figure 3.44 et 3.45)

### 3.8.6 Coefficient de diffusion dans la couche d'oxyde

#### *Rappel du principe*

D'une manière générale, une espèce (atome, ion ou défaut atomique ponctuel) peut diffuser en volume, et/ou aux joints de grains (de diffusion courts-circuits). On distingue, par conséquent, trois régimes :

- Régime A : la diffusion en volume est prépondérante
- Régime B : la diffusion est mixte, aux joints de grains et en volume
- Régime C : la diffusion aux joints de grains est prépondérante

D'un point de vue mathématique, les domaines de ces trois régimes sont définis suivant à la profondeur de pénétration volumique  $(Dvt)^{1/2}$ , en la comparant à la taille de grains  $g$  et la largeur moyenne des joints de grains:

- Pour le régime A :  $(Dvt)^{1/2} \gg g$
- Pour le régime B :  $\delta < (Dvt)^{1/2} < g$
- Pour le régime C :  $(Dvt)^{1/2} < \delta$

où  $Dv$  est le coefficient de diffusion en volume,  $t$  la durée d'échange isotopique,  $\delta$  la largeur diffusionnelle aux joints de grains.

Pour décrire mathématiquement la diffusion bidimensionnelle dans les grains et dans les joints de grains, on applique la deuxième loi de Fick, comme suit :

$$\text{- Dans les joints de grains : } D_{jg} \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq.3.4}$$

$$\text{- Dans les grains : } D_v \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq.3.5}$$

$D_{jg}$  et  $D_v$  sont les coefficients de diffusion aux joints de grains et en volume dans le grain. Whipple a intégré le système d'équations précédentes avec les conditions limites suivantes :

- Conditions initiales :  $t = 0, x > 0, C(x,0) = C_0$
- Conditions aux limites :  $\forall t > 0, x = 0, C(0,t) = C_s$

Il a proposé une solution analytique régie par l'équation suivante <sup>113</sup> :

$$C = \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{\eta}{\pi^{1/2}} \int_0^1 \exp\left(-\frac{\eta^2 \tau^2}{4}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau^2 \beta} - \frac{1}{\beta} + \xi\right)\right] d\tau \quad \text{Eq.3.6}$$

$$\text{où } \beta = \left(\frac{D_{jg}}{D_V} - 1\right) \frac{\delta}{2(D_V t)^{1/2}}, \quad \eta = \frac{x}{(D_V t)^{1/2}} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{y - \delta/2}{(D_V t)^{1/2}}$$

En pratique, pour évaluer le coefficient de diffusion des ions d'oxygène, le traitement des profils SIMS d'<sup>18</sup>O consiste, dans un premier temps, à évaluer le coefficient de diffusion apparent  $D_{app}$  à l'aide de la première partie de la courbe de concentration  $C(x)$  <sup>18</sup>O en fonction de la profondeur  $x$  en utilisant la relation suivante :

$$\frac{C(x) - C_s}{C_o - C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app} t}}\right) \quad \text{Eq.3.7}$$

où  $C_o$  est l'abondance naturelle d'<sup>18</sup>O (0,2 %)

$C_s$  la concentration surfacique en <sup>18</sup>O

Ce coefficient de diffusion est relié aux coefficients de diffusion volumique et aux joints de grains par la relation de Hart <sup>114</sup> :

$$D_{app} = fD_{jg} + (1-f)D_V \quad \text{Eq.3.8}$$

où  $f$  est la fraction volumique de joints de grains, qui est donnée par :

- Pour des grains cubiques, par  $f = 2\delta/g$
- Pour des grains hexagonaux, par  $f = 4\delta/\sqrt{3}g$

Pour déterminer  $D_V$  et  $D_{jg}$ , il est important de trouver une relation supplémentaire entre ces deux grandeurs. En partant du produit  $\eta\beta^{-1/2}$ , Le Claire a montré que  $D_V$  et  $D_{jg}$  étaient liés par la relation suivante :

$$\delta D_{jg} = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}\right) \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \left(\frac{4D_V}{t}\right)^{1/2} \quad \text{Eq.3.9}$$

Il a de plus démontré que, dans certains cas, l'Eq. 3.9 pouvait se simplifier, en raison de la constance du premier facteur, et donner la relation suivant <sup>115</sup> :

$$\delta D_{jg} = 1,332 \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \left(\frac{D_V}{t}\right)^{1/2} \quad \text{Eq.3.10}$$

On peut donc déterminer la pente de la courbe  $\ln C$  en fonction de  $x^{6/5}$ . La pente de cette courbe ( $P_{jg}$ ) est ensuite injectée dans l'Eq. 3.10. On obtient finalement un système de deux équations à deux inconnues :

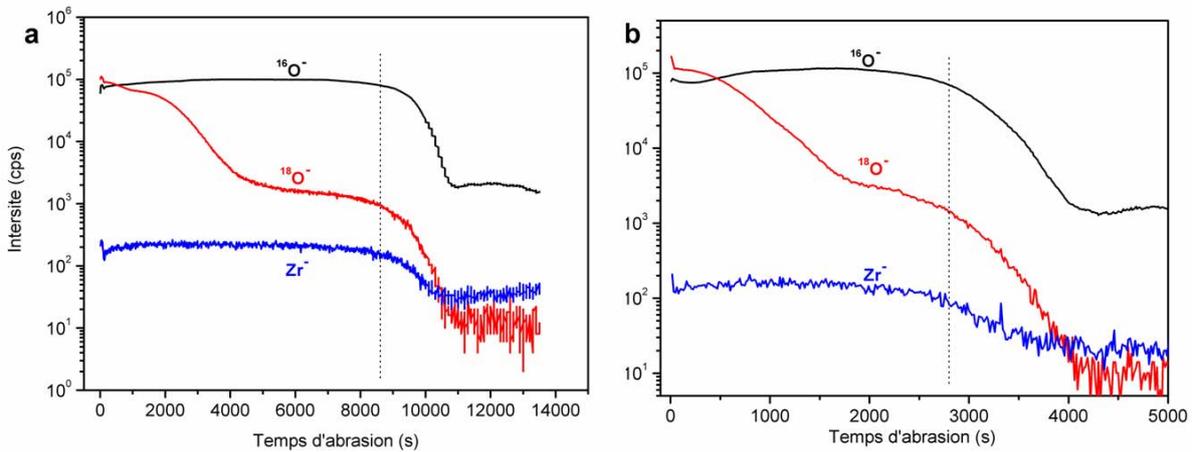
$$\delta D_{jg} = 1,332(-P_{jg})^{-5/3} \left( \frac{D_V}{t} \right)^{1/2}; \quad D_{app} = fD_{jg} + (1-f)D_V$$

Pour obtenir la valeur de  $D_V$ , il suffit alors de résoudre l'équation du second ordre :

$$(1-f)D_V + 1,332 \cdot 10^7 \cdot f(-P_{jg})^{-5/3} t^{-1/2} D_V^{1/2} - D_{app} = 0 \quad \text{Eq.3.11}$$

**Calcul du coefficient de diffusion**

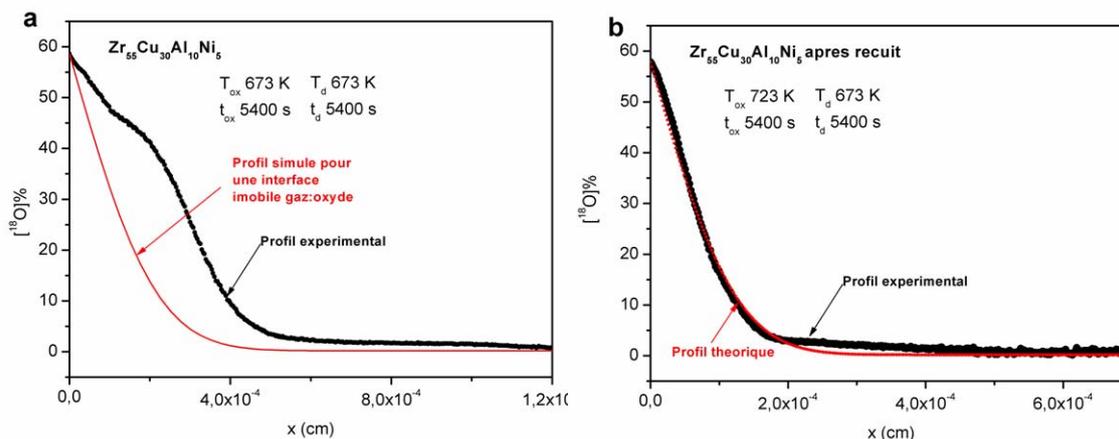
La durée de diffusion des essais pour l'étude des mécanismes d'oxydation était probablement assez grande, parce que la couche formée sous  $^{18}\text{O}_2$  peut se trouver à l'interface métal/oxyde, c'est-à-dire qu' $^{18}\text{O}$  a traversé toute la couche d'oxyde. Il est donc difficile de déterminer les coefficients de diffusion dans ce cas. Nous avons donc fait deux essais de courtes durées pour comparer la différence entre un verre  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et ce verre cristallisé après recuit (à 723 K, pendant 24 h). Pour tous les essais, les échantillons sont d'abord oxydés sous air sec pendant 1,5 h à 673 K, (le verre reste encore amorphe selon la figure 3.30), puis oxydés sous  $^{18}\text{O}_2$  à la même température pendant 1,5 h.



**Fig. 3.47** Profils de SIMS des principaux éléments sur (a)  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ , et (b) son alliage cristallin oxydés à 673 K pendant 1,5 h sous air sec puis 1,5 h sous  $^{18}\text{O}_2$

Les profils de SIMS correspondants sont présentés dans la figure 3.47, qui montre les intensités des signaux des principaux composants de la couche d'oxyde ( $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$  et  $\text{Zr}^-$ ). Les

épaisseurs de couches ont été estimées à partir des profils de  $Zr$  en supposant que la limite de la couche correspond au point où la concentration en  $Zr$  commence à descendre, comme le montrent les lignes en pointillés dans la figure 3.47. Pour les deux alliages dans les conditions expérimentales utilisées, les épaisseurs de la couche sont d'environ  $11,3 \mu\text{m}$  (pour le verre) et  $3,1 \mu\text{m}$  (pour l'alliage homologue cristallin), respectivement.



**Fig. 3.48** Ajustement de courbe expérimental d' $^{18}\text{O}$  obtenue pour la détermination de  $D_{app}$  (a) sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , et (b) sur son alliage cristallin

La figure 3.48 montre les profils de SIMS de l'évolution du pourcentage d' $^{18}\text{O}$  en fonction de la profondeur dans les couches formées sur les deux alliages selon la figure 3.47. On observe deux parties différentes correspondant à différents mécanismes de diffusion d' $^{18}\text{O}$  : dans la première partie, proche de l'interface gaz/oxyde, la concentration diminue rapidement. Au contraire, dans la deuxième partie, la concentration descend très lentement. Pour la détermination des coefficients de diffusion des ions d'oxygène, on n'utilise que la partie de profil de diffusion de la région riche en  $Zr$  dans la couche, comme le montrent les lignes en pointillés dans la figure 3.47.

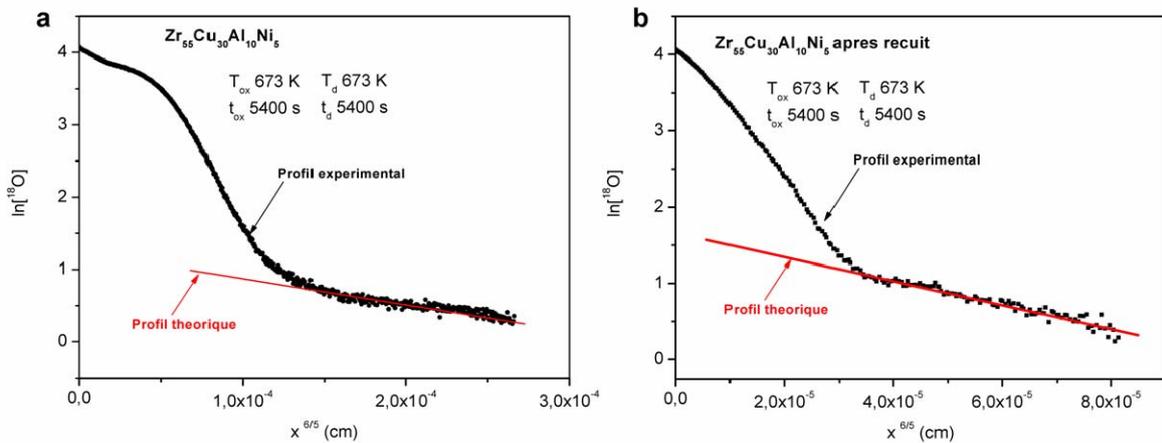
Dans les conditions utilisées dans ce travail, le type de diffusion est considéré comme relevant du régime B. <sup>116</sup> Dans les profils de diffusion d' $^{18}\text{O}$  (figure 3.48), la première partie du profil doit correspondre à la diffusion en volume, tandis que la deuxième partie est reliée à la diffusion aux joints de grains. Toutefois, en raison de la faible taille de grains de la microstructure d'oxyde (environ  $35 \text{ nm}$  pour le verre et  $40 \text{ nm}$  pour son homologue, déterminée à l'aide de la formule classique de Scherrer à partir des résultats de DRX montrés dans la figure 3.25), on suppose que la première partie du profil de diffusion correspond à une

diffusion apparente à laquelle contribue par la diffusion en volume ainsi que la diffusion aux joints de grains. Les trois coefficients suivent la relation de Hart, comme le montre l'Eq.3.8. Dans ce cas, la valeur de  $\delta$  est généralement supposée être égale à 1 nm.

A l'aide de l'Eq.3.7, on peut donc calculer le coefficient  $D_{app}$ , car l'oxydation du verre est à cette température contrôlée par un mélange de diffusion anionique et cationique (montré dans la section 3.8.3), il est donc nécessaire de prendre en compte le déplacement de la surface due à la diffusion externe. Pour cette situation, la concentration d' $^{18}O$  à l'interface gaz/oxyde reste constante tandis que l'interface se déplace parallèlement avec une vitesse  $v$  à partir de la position initiale. Dans ce cas, le coefficient de diffusion doit être déterminé en utilisant une solution de la seconde loi de Fick <sup>117</sup> :

$$C = \frac{C_s}{2} \left( \operatorname{erfc} \frac{x+vt}{2\sqrt{D_{app}t}} + \exp \frac{-xv}{D} \operatorname{erfc} \frac{x-vt}{2\sqrt{D_{app}t}} \right) \quad \text{Eq.3.12}$$

où  $C_s$  est la concentration constante à la surface,  $v$  la vitesse de déplacement de la surface. Dans l'Eq.3.12, il faut remarquer que la valeur de  $v$  est positive pour l'évaporation (perte de masse) et négative pour l'accumulation (prise de masse).



**Fig. 3.49** Ajustement de courbe expérimentale obtenue pour la détermination de  $D_{jg}$  sur (a)  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , et (b) sur son alliage cristallin

Le coefficient de diffusion apparent a été déterminé par l'ajustement de la première partie des profils dans la figure 3.48, comme le montrent les courbes rouges.

Pour la diffusion en régime B, la valeur  $D_{jg}$  peut être déterminée par la formule de Le Claire, comme le montre l'Eq.3.10. Les valeurs de  $D_{jg}$  du verre amorphe et de son alliage cristallin sont déterminées à partir de la figure 3.49 par la pente de la courbe  $\ln C$  en fonction de  $x^{6/5}$ . Les valeurs de  $D_v$  et  $D_{jg}$  peuvent être obtenues par la résolution du système de deux équations à deux inconnues par les équations Eq.3.8 et Eq.3.10. Les coefficients correspondants pour ce verre amorphe et son alliage cristallin oxydés à 673 K sont données dans le tableau 3.15.

**Tableau 3.15** Coefficients de diffusion d'oxygène ( $cm^2/s$ ) déterminés dans la couche d'oxyde sur le verre métallique  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  et son alliage cristallin

Condition expérimentale		$D_{app}$	$D_v$	$D_{jg}$
$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$	$t_{ox}^*$ 1,5 h	$2,13 \times 10^{-13}$	$7,46 \times 10^{-19}$	$7,10 \times 10^{-11}$
	$t_d^*$ 1,5 h			
homologue cristallin	$t_{ox}^*$ 1,5 h	$1,52 \times 10^{-13}$	$7,92 \times 10^{-18}$	$5,07 \times 10^{-11}$
	$t_d^*$ 1,5 h			

\* où  $t_{ox}$  et  $t_d$  sont respectivement le temps de l'oxydation primaire sous air et de l'oxydation secondaire sous  $^{18}O_2$

**Relation entre la vitesse d'oxydation et le coefficient de diffusion**

Afin de vérifier la relation entre la vitesse d'oxydation et la diffusion d'oxygène dans la couche d'oxyde, les constantes théoriques paraboliques ont été calculées à partir de la théorie de Wagner et en utilisant les constantes expérimentales données dans la section 3.4.1.

Les constantes paraboliques d'oxydation peuvent être calculées par l'expression suivante :

$$K_c (cm^2 / s) = (1,5D_{Cat}^{app} + D_o^{app}) \ln[P_{O_2}(e) / P_{O_2}(i)] \quad \text{Eq.3.13}$$

où  $K_c$  est la constante d'oxydation parabolique,  $P_{O_2}(e)$  la pression d'oxygène à l'interface gaz/oxyde ( $2,1 \times 10^4$  Pa),  $P_{O_2}(i)$  la pression d'oxygène à l'interface métal/oxyde ( $10^{-24} - 8 \times 10^{-18}$  Pa),  $D_{cat}^{app}$  le coefficient de diffusion cationique, et  $D_o^{app}$  le coefficient de diffusion d'oxygène.

Pour l'utilisation de l'Eq.3.13, il faut supposer que la concentration de défauts atomiques dans la zircone ne dépend pas de la pression d'oxygène. Pour vérifier le rôle de la diffusion d'oxygène sur la vitesse de croissance de la couche d'oxyde,  $K_c$  a été calculée à partir de l'Eq.3.13, en utilisant uniquement les coefficients de diffusion apparents déterminés ci-dessus dans le cas de notre étude. La valeur expérimentale a été convertie en  $K_c$  à l'aide de l'équation suivante :

$$K_c (cm^2 s^{-1}) = (M_{ox} / 2\rho_{ox}M_o)^2 k_p (mg^2 cm^{-4} s^{-1}) 10^{-6} \quad \text{Eq.3.14}$$

Pour comparer avec les valeurs expérimentales, on a donc calculé le  $K_p$  à partir des équations 3.13 et 3.14 ainsi que les coefficients de diffusion des ions d'oxygène. Pour l'alliage cristallin, le  $K_p$  calculé est d'environ  $1,68 \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ , qui est proche de celui obtenu expérimentalement (la constante de la vitesse d'oxydation obtenue à partir de la courbe d'ATG est d'environ  $1,41 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ , selon la figure 3.23). Pour le verre métallique, le  $K_p$  calculé est de  $2,35 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ , ce résultat est beaucoup bas que celui obtenu expérimentalement. Pour calculer le  $K_p$ , il faut donc considérer le coefficient de diffusion cationique (Eq.3.13), indiquant que la croissance de la couche formée sur le verre métallique n'est pas seulement contrôlée par la diffusion d'oxygène.

### 3.9 Bilan du chapitre

Le comportement à l'oxydation des verres métalliques à base de Zr et de certains alliages cristallins a été discuté dans ce chapitre. La cinétique d'oxydation et la phase cristalline d'oxyde des verres métalliques à base de Zr et de leurs alliages cristallins oxydés dans différentes conditions sont résumées dans le tableau 3.16. Nous pouvons constater que :

Pour un processus court d'oxydation, la cinétique d'oxydation des verres métalliques à base de Zr suit une loi parabolique lors d'une oxydation à basse température ou à une température proche mais inférieure à  $T_g$ . Cependant, quand l'échantillon est oxydé à plus haute température (supérieure à  $T_g$ ), la cinétique d'oxydation suit une loi en deux étapes (soit une première étape linéaire suivie d'une deuxième étape parabolique, soit une première loi parabolique suivie d'une autre loi parabolique). Au contraire la cinétique d'oxydation des alliages cristallins après recuit suit une loi parabolique quelle que soit la température d'oxydation.

Pour un processus long d'oxydation, la cinétique d'oxydation des verres métalliques suit une loi parabolique à basse température. Par contre elle suit une loi parabolique en deux ou trois étapes dans le cas d'une oxydation à plus haute température (proche de  $T_g$ ), car la cristallisation du substrat peut avoir lieu lors de l'oxydation, qui peut sérieusement influencer la cinétique.

La couche obtenue sur les verres métalliques à base de Zr oxydés à basse température se compose seulement de la phase t-ZrO<sub>2</sub>. Quand l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu ( $T$  supérieure à  $T_g$ ), la couche consiste en un mélange de phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub>. Pour l'alliage cristallin, les deux phases apparaissent dans tous les cas d'oxydation. Un gradient de distribution des phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> est observé dans la couche d'oxyde sur les alliages cristallins, ainsi que sur les verres métalliques après une oxydation longue durée à une température proche de  $T_g$ . La présence de la phase m-ZrO<sub>2</sub> sur les verres métalliques est probablement due à la cristallisation du substrat lors d'une oxydation à haute température ou de longue durée.

L'addition de Ni dans ces verres métalliques joue un rôle négatif sur la cinétique d'oxydation, cependant, une faible teneur en Nb peut nettement améliorer la résistance à

l'oxydation pour ce type de verre métallique à base de Zr. Le pourcentage de Zr existant dans les verres a une faible influence sur le comportement à l'oxydation.

La vitesse d'oxydation des verres métalliques est beaucoup plus importante que celle des alliages cristallins de même composition chimique. Pour l'oxydation des verres métalliques à basse température, le mécanisme de formation de l'oxyde est non seulement dû à la diffusion des ions d'oxygène vers l'intérieur, mais aussi à la diffusion des ions de zirconium vers l'extérieur à partir du substrat, tandis que la croissance de la couche d'oxyde sur les alliages cristallin est seulement contrôlée par la diffusion d'oxygène vers l'intérieur. Lors de l'oxydation des verres métalliques à une température proche de  $T_g$ , la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par une combinaison du transport des ions métalliques et des ions d'oxygène. Avec l'augmentation de la durée d'oxydation, la diffusion des ions de Zr est largement freinée à cause de la cristallisation, à ce moment, le mécanisme de formation de la zircone est contrôlé par la diffusion interne des ions d'oxygène, ce qui est similaire à celui de l'alliage cristallin. Le coefficient de diffusion des ions d'oxygène dans la couche de zircone a été évalué à partir des profils de distribution des traceurs d' $^{18}\text{O}$ .

### Chapitre 3 Comportement à l'oxydation des verres métalliques

**Tableau 3.16** Cinétique d'oxydation et phases cristallines d'oxyde pour les verres métalliques massifs à base de Zr et leurs alliages cristallins oxydés dans différentes conditions d'oxydation

Echantillon	Condition d'oxydation	Cinétique d'oxydation	Phase d'oxyde
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	723 K/1,5 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/ 64 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	748 K/ 64 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Homologue 1	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/1,5 h à 64 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
(recuit 723K/24h)	723 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Homologue 2	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	(recuit 1073K/24h)	723 K/1,5 h	Parabolique
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	723 K/1,5 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub>	573 K/1,5 h	linéaire	t-ZrO <sub>2</sub>
	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	723 K/1,5 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/ 3 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/ 18 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/ 64 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + CuO
	673 K/128h	Parabolique (en 3 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub> + CuO

### Chapitre 3 Comportement à l'oxydation des verres métalliques

Echantillon	Condition d'oxydation	Cinétique d'oxydation	Phase d'oxyde
Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub>			
Homologue	673 K/0,5 h à 128 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
(recuit 723K/24h)			
Zr <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	598 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	698 K/1,5 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>65</sub> Cu <sub>17,5</sub> Al <sub>7,5</sub> Ni <sub>10</sub>	598 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/1,5 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>65</sub> Cu <sub>17,5</sub> Al <sub>7,5</sub> Ni <sub>10</sub>	598 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	623 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Homologue	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
	(recuit 723K/24h)	673 K/1,5 h	Parabolique
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>16</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>13</sub> Nb <sub>3</sub>	573 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	623 K/1,5 h à 128 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub>
	673 K/128 h	Parabolique (en 2 étapes)	
	723 K/1,5 h	Parabolique (en 2 étapes)	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>16</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>13</sub> Nb <sub>3</sub>	648 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
Homologue	673 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>
(recuit 723K/24h)	723 K/1,5 h	Parabolique	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub>



## Chapitre 4 Etude des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde

Lorsqu'un alliage métallique est placé dans une atmosphère oxydante, un oxyde est généralement formé en surface du métal. La croissance de la couche d'oxyde est due à la diffusion des ions de diverses espèces dans la couche car il y a un gradient de potentiel chimique des espèces. En outre, le volume molaire d'oxyde formé est généralement plus grand que celui du métal. Des contraintes internes de croissance sont par conséquent générées dans la couche d'oxyde pendant l'oxydation. Ces contraintes formées dans la couche peuvent influencer la diffusion des espèces ioniques et, de plus, modifier des cinétiques de croissance d'oxyde différentes. Après l'arrêt de l'oxydation et durant le refroidissement de l'échantillon, des contraintes d'origine thermique dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre l'oxyde et le substrat peuvent être générées en plus des contraintes de croissance et conduisent à une distribution de contraintes résiduelles dans les différentes parties du système couche/substrat.

Pour des alliages à base de zirconium, la couche d'oxyde est généralement le siège de fortes contraintes mécaniques de croissance à cause du grand facteur de Pilling et Bedworth (PBR)<sup>118</sup>. Les contraintes jouent donc un rôle important sur le comportement à l'oxydation des alliages à base de zirconium. Les contraintes résiduelles (CR) existant dans la couche d'oxyde peuvent induire, par exemple, une fissuration<sup>119</sup>, la stabilisation de la zircone tétragonale à basse température<sup>120</sup> ou le changement de la vitesse de diffusion des ions métalliques et d'oxygène dans la couche d'oxyde<sup>121</sup>, etc. Certaines expériences ont été réalisées sur des alliages à base de Zr, montrant qu'une contrainte résiduelle forte en compression (quelques GPa) est observée dans la zircone. La fissuration est le mécanisme principal de relaxation des contraintes résiduelles dans une couche d'oxyde formée sur les alliages à base de Zr. Cet oxyde se compose généralement de deux phases<sup>122</sup> : l'une est la zircone tétragonale et l'autre la zircone monoclinique. La phase tétragonale est stabilisée par une contrainte importante de compression qui existe dans la zone proche de l'interface métal/oxyde. Une transformation de la phase tétragonale vers la phase monoclinique à cause des fortes contraintes de compression a été rapportée dans la littérature<sup>123</sup>.

La compréhension du mécanisme d'oxydation des alliages à base de Zr nécessite donc une bonne connaissance des contraintes de croissance, des contraintes thermiques ainsi que des contraintes résiduelles existant dans l'oxyde. Nous avons constaté des différences au niveau des mécanismes d'oxydation entre les verres métalliques et les alliages cristallins (voir le chapitre 2), mais peu d'études ont été publiées sur la distribution, les origines des contraintes (de croissance, thermiques et résiduelles) dans la couche d'oxyde formée sur les verres métalliques.

Ce chapitre a donc pour objectif

- de présenter l'étude d'évaluation des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde formée sur des verres métalliques à base de Zr en comparaison avec des alliages cristallins par la méthode de DRX classique des  $\sin^2\psi$ ,
- d'évaluer par un modèle analytique les contraintes thermiques et les contraintes de croissance dans la couche,
- de comprendre la relation entre le mécanisme d'oxydation (de diffusion) et les contraintes de croissance.

### 4.1 Paramètres de détermination des contraintes résiduelles par DRX

#### 4.1.1 Paramètres et constantes utilisées

La détermination des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde a été réalisée par la méthode classique des  $\sin^2\psi$  (dont le principe est rappelé dans la section 1.3 du chapitre 1). Dans notre cas, la couche se compose principalement de zircon. Pour les deux phases de la zircon, les pics de diffraction sont très proches et difficiles à distinguer. Heureusement, les deux pics les plus intenses relatifs à chacune des deux phases sont localisés dans la gamme angulaire de  $25^\circ$  à  $34^\circ$ , et sont indépendants et résolus. Nous avons donc choisi le pic autour de  $28^\circ$  pour la phase monoclinique  $\{-111\}_m$  et le pic autour de  $30^\circ$  pour la phase tétragonale  $\{011\}_t$  pour la détermination des contraintes résiduelles dans chacune des deux phases. Différents diffractogrammes relatifs à une famille de plans donnée ont été enregistrés pour divers angles d'inclinaison  $\psi$  (13 valeurs entre  $-63^\circ$  et  $63^\circ$ ) et à un angle de rotation fixe

( $\varphi=0^\circ$  ou  $90^\circ$ ). Les conditions de mesure par DRX ainsi que les constantes d'élasticité (module de Young et coefficient de Poisson) utilisées pour chacune des deux phases sont résumées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1** Conditions opératoires pour l'acquisition des diffractogrammes et constantes utilisées pour le calcul (méthode des  $\sin^2 \psi$ )

Fente	2 mm × 2 mm
Gamme d'angles d'inclinaison $\psi$	$[-63^\circ ; 63^\circ]$
Nombre d'acquisitions	13
Angle de diffraction $2\theta$	30,17 pour $\{011\}_t$ , 28,17 $\{-111\}_m$
Intervalle de balayage en $2\theta$	$[25^\circ ; 34^\circ]$
Pas de $2\theta$	0,0125°
Temps par pas	400 s
Module de Young <sup>124</sup>	220 GPa pour t-ZrO <sub>2</sub> , 160 GPa pour m-ZrO <sub>2</sub>
Coefficient de Poisson <sup>124</sup>	0,27 pour t-ZrO <sub>2</sub> , 0,31 pour m-ZrO <sub>2</sub>

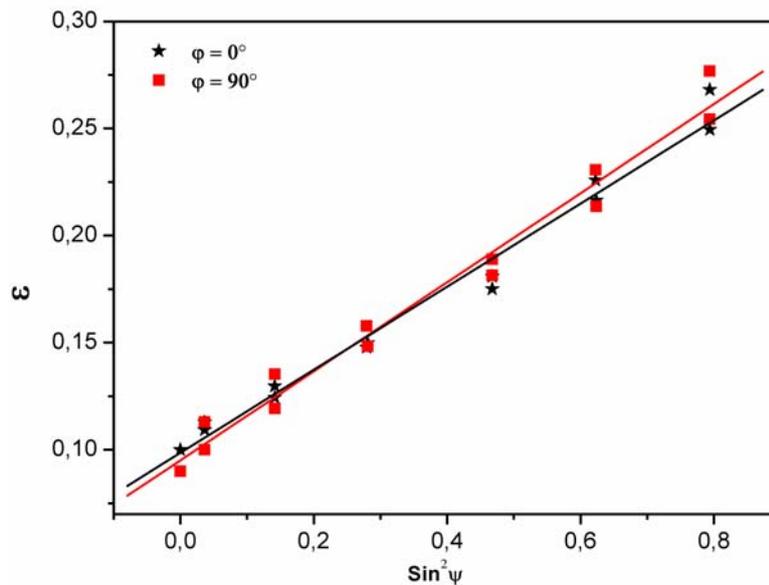
En outre, pour la détermination des contraintes résiduelles dans une couche se composant de deux phases (un mélange de t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub>), il faut d'abord déterminer la contrainte dans chacune des deux phases puis, selon les fractions volumiques des phases (déterminées par la méthode de DRX en utilisant l'Eq. 3.1 et 3.2), on peut calculer la contrainte globale dans la couche en utilisant une loi de mélange, écrite comme suit :

$$\sigma_{CR} = \sigma_{ex.t} (\%t - ZrO_2) + \sigma_{ex.m} (\%m - ZrO_2) \quad \text{Eq. 4.1}$$

où,  $\sigma_{CR}$  est la contrainte résiduelle globale dans un oxyde,  $\sigma_{ex.t}$  et  $\sigma_{ex.m}$  sont les contraintes déterminées dans les phase t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub>, respectivement.

Ainsi, pour le calcul de la contrainte thermique selon l'Eq.1.6, le même traitement numérique a été réalisé pour le coefficient moyen de dilatation ( $\alpha_{ox}$ ) de la couche d'oxyde, ainsi que le coefficient de Poisson ( $\nu_{ox}$ )

La figure 4.1 montre un exemple de détermination des contraintes résiduelles par la DRX. La courbe donnant la déformation élastique en fonction des  $\sin^2\psi$  (variant de 0 à 0,8 selon les différents  $\psi$ ) est presque linéaire, cela signifie qu'il n'y a pas de gradient de contrainte dans la couche d'oxyde. Les deux courbes déterminées dans les deux sens ( $\varphi = 0^\circ$  et  $90^\circ$ ) sont similaires, indiquant une bonne isotropie dans le plan de la couche (c'est-à-dire,  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ ).



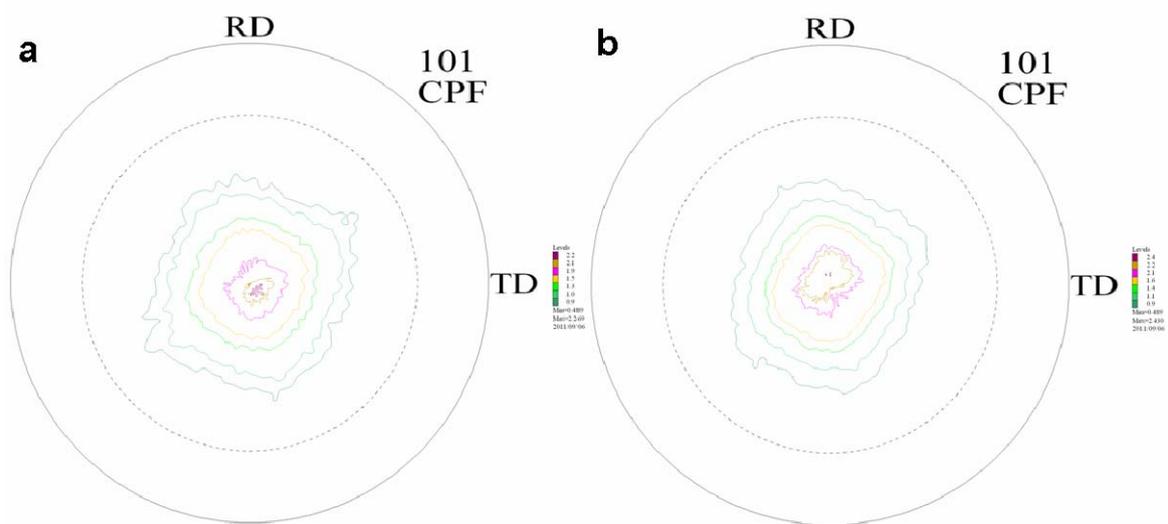
*Fig. 4.1 Exemple de détermination de contrainte biaxiale par la méthode des  $\sin^2\psi$  dans la couche formée sur  $Zr_{50}Cu_{40}Ni_{10}$  oxydé à 648 K pendant 1,5 h*

#### 4.1.2 Effet de la texture sur la détermination des contraintes

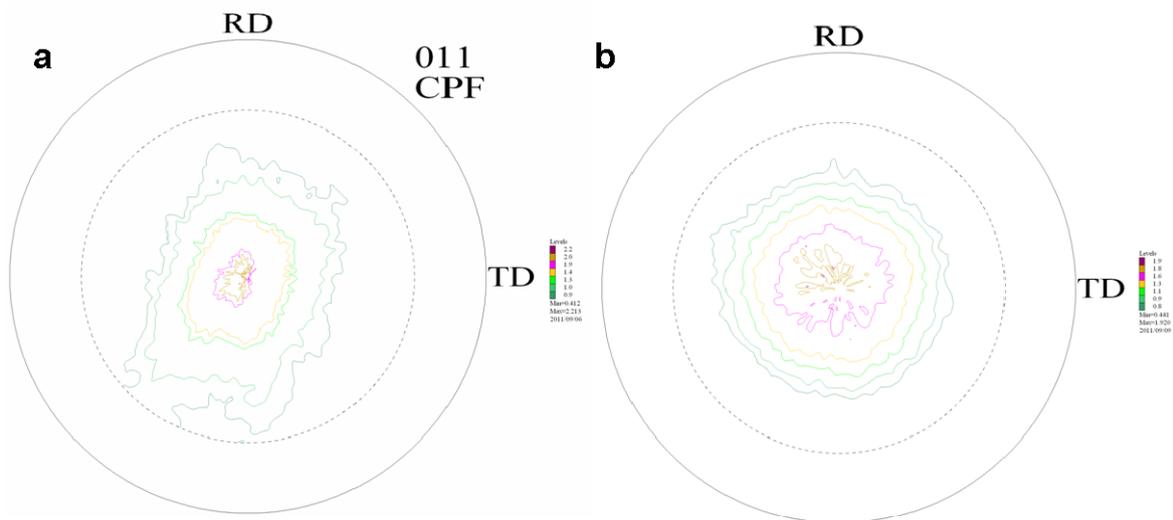
Des analyses de texture cristallographique sur les couches d'oxyde ont été réalisées par analyse du diffractogramme de diffraction X et par des acquisitions de figures de pôles sur une famille de plans  $\{011\}$  pour t-ZrO<sub>2</sub> ainsi qu'une famille de plan  $\{-111\}$  pour m-ZrO<sub>2</sub>. Les autres familles de plans n'ont pas été analysées parce que leurs intensités sont trop faibles. Pour déterminer l'anisotropie cristalline de la couche à partir de diffractogrammes de RX, on utilise un paramètre appelé coefficient de texture,  $N_{hkl}$ , défini par l'expression suivante <sup>125</sup> :

$$N_{hkl} = \frac{P_{hkl}}{P_{hkl}^0} \quad \text{Eq. 4.2}$$

où  $P_{hkl}$  représente le rapport de l'intensité de diffraction  $\{hkl\}$  à la somme des réflexions dans la zone angulaire  $\theta-2\theta$  et  $P_{hkl}^0$  est la valeur équivalente figurant dans les fichiers théoriques de diffraction (JCPDS 50-1089 pour  $t\text{-ZrO}_2$ , et JCPDS 37-1484 pour  $m\text{-ZrO}_2$ ) de la zirconite homogène et isotrope.



**Fig. 4.2** Figures de pôles normalisées pour l'orientation  $\{011\}$  de  $t\text{-ZrO}_2$  dans la couche d'oxyde formée sur  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  à 673 K (a) pendant 1,5 h et (b) pendant 64 h

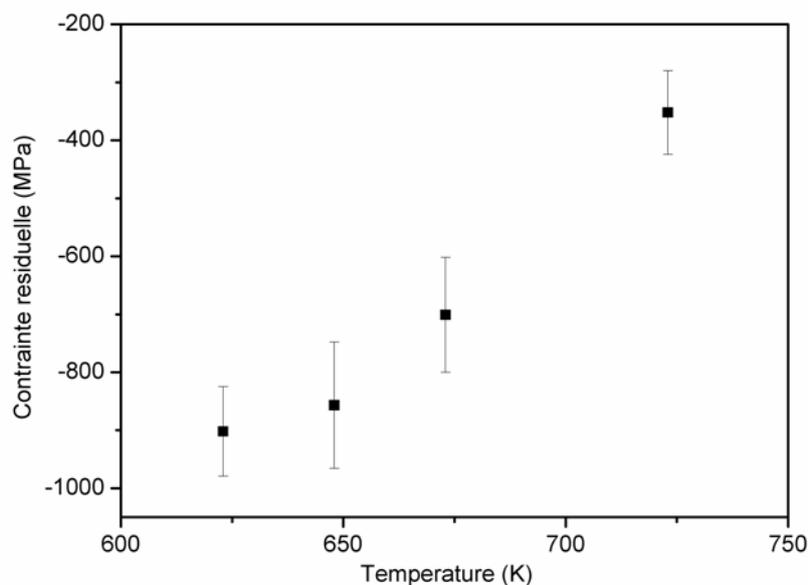


**Fig. 4.3** Figures de pôles normalisées pour (a) l'orientation  $\{011\}$  de  $t\text{-ZrO}_2$  et (b) l'orientation  $\{-111\}$  de  $m\text{-ZrO}_2$  dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage cristallin de  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  à 673 K pendant 64 h

Des exemples d'analyse de texture des couches d'oxyde formée sur un verre métallique et un alliage cristallin sont présentés dans les figures 4.2 et 4.3. Elles montrent que les couches d'oxyde obtenues dans différentes conditions présentent un faible niveau de texture cristallographique, les coefficients de texture sont inférieurs à 3. Selon la norme européenne NF 15305 (Test Method for Residual Stress analysis by X-ray Diffraction) <sup>87</sup>, on peut donc négliger l'effet de texture dans ce cas de détermination de contraintes résiduelles.

### 4.2 Contraintes résiduelles dans les couches obtenues à différentes températures

Les contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde formées à différentes températures sur les verres métalliques massifs à base de Zr ont été déterminées par la méthode des  $\sin^2\psi$  à la température ambiante. Pour le calcul des contraintes thermiques selon l'Eq.1.6, les coefficients de dilatation thermique du matériau doivent être connus. La littérature rapporte peu d'étude concernant les coefficients de dilatation des verres métalliques étudiés dans notre cas. Seules les données concernant le verre  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  ont été déterminées expérimentalement <sup>126</sup>, seuls résultats d'analyse des contraintes thermiques du verre  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  seront présentés dans ce paragraphe.



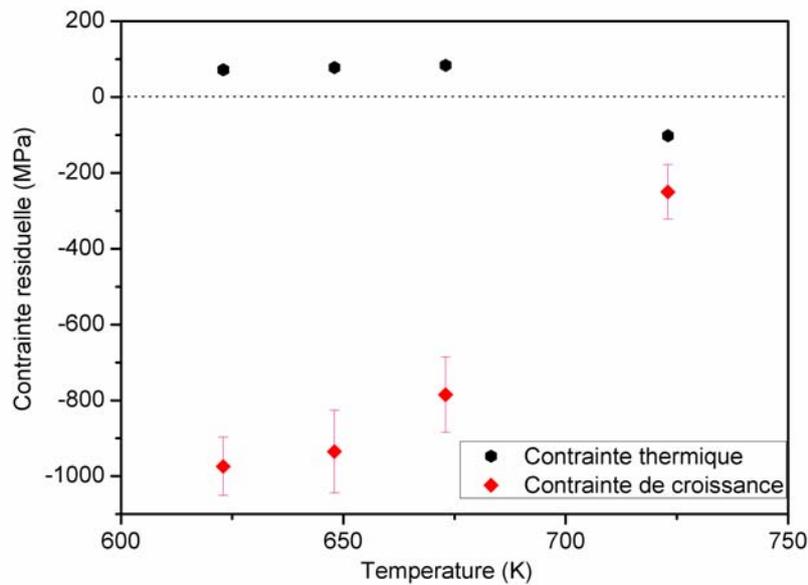
**Fig. 4.4** Contraintes résiduelles globales dans la couche formée sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à différentes températures pendant 1,5 h

La figure 4.4 montre l'évolution des contraintes résiduelles globales de la couche d'oxyde formée sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à différentes températures. Il est évident que les contraintes résiduelles existant dans la couche sont toujours de compression (les valeurs sont négatives) quelle que soit la température. Le niveau de contraintes résiduelles globales diminue avec l'augmentation de la température de maintien. Il faut noter que la contrainte résiduelle globale, calculée pour la couche formée à 723 K, est de -352 MPa, ce qui correspond à la moyenne de la contrainte résiduelle de la phase t-ZrO<sub>2</sub> (-364 MPa) et de la phase m-ZrO<sub>2</sub> (-311 MPa)

Lors du refroidissement de la température de maintien à la température ambiante, les contraintes thermiques sont produites. Il est possible d'estimer ces contraintes thermiques correspondantes à l'aide de l'Eq.1.6 :

$$\sigma_t = -\frac{E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_s)}{1 - \nu_{ox}} \Delta T$$

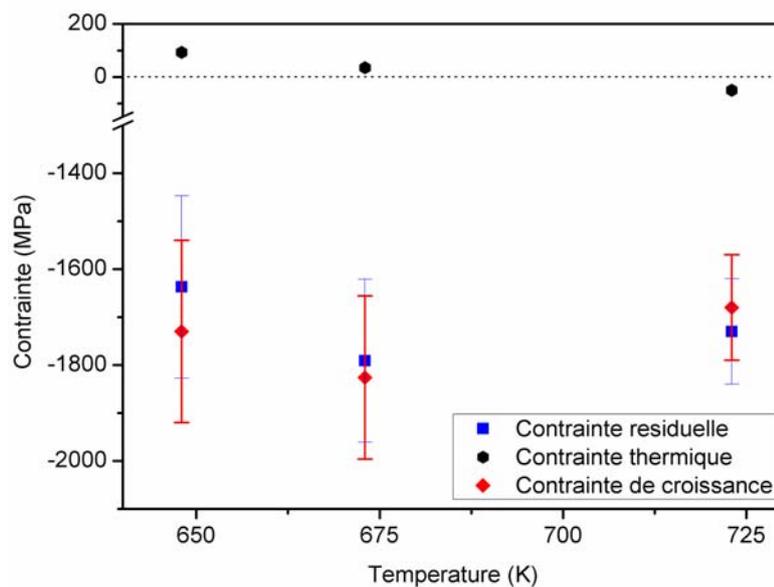
où  $E_{ox}$  est le module d'Young de l'oxyde (ZrO<sub>2</sub>);  $\alpha_{ox}$  et  $\alpha_s$  sont respectivement les coefficients de dilatation thermique de l'oxyde ( $12 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour t-ZrO<sub>2</sub>, et  $7 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour m-ZrO<sub>2</sub>)<sup>127</sup> et du substrat ( $11,3 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour le verre, et  $11,5 \times 10^{-6} K^{-1}$  pour son alliage cristallin)<sup>128</sup>;  $\nu_{ox}$  est le coefficient de Poisson de l'oxyde (0,3)<sup>129</sup>.



**Fig. 4.5** Contraintes thermiques et de croissance globales calculées dans la couche formée sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  à différentes températures pendant 1,5 h

La figure 4.5 montre les contraintes thermiques ainsi que les contraintes de croissance calculées en fonction de la température. A cause de la présence de m-ZrO<sub>2</sub> à 723 K (environ 21 % selon le diffractogramme de RX montré dans la figure 3.24), le coefficient de dilatation de la couche d'oxyde devient inférieur à celui du substrat, la contrainte thermique devient donc négative. Comme précédemment, les valeurs de contrainte de croissance d'oxyde diminuent avec l'augmentation de la température.

Lors de l'oxydation de ce verre métallique à différentes températures, la couche présente une seule phase t-ZrO<sub>2</sub> dans la gamme de la température 648 K et 673 K. Un mélange de deux phases (t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub>) est observé à 723 K. De plus, l'épaisseur des couches augmente avec l'augmentation de la température (selon la figure 3.2). Il semble donc que la contrainte résiduelle dans l'oxyde est influencée par la présence des phases cristallines dans l'oxyde (transformation de phases) ainsi que par l'épaisseur de la couche (dépendant de la température et du temps de maintien), etc.



**Fig. 4.6** Contraintes résiduelles thermiques et de croissance globales calculées pour les couches formées sur l'homologue cristallin de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  à différentes températures pendant 1,5 h

Les contraintes (résiduelles, thermiques et de croissance) existant dans la couche formée sur l'homologue cristallin de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  sont présentées dans la figure 4.6. Les valeurs de contrainte résiduelle sont presque similaires (variant de -1600 à -1800 MPa). Elles sont

beaucoup plus grandes que celles du verre métallique, ce qui peut être dû à la fine épaisseur de la couche d'oxyde formée sur l'alliage cristallin. De plus, on ne peut pas établir une relation directe entre le niveau des contraintes et la température. Quand l'oxydation est réalisée à différentes températures, les oxydes obtenus se composent de différentes fractions volumiques de phases, et les épaisseurs sont différentes. Dans ce cas, de nombreux paramètres varient et influencent la contrainte dans la couche. Nous avons donc réalisé des essais d'oxydation de différentes durées à une température fixe pour étudier l'évolution des contraintes lors de l'oxydation.

### 4.3 Contraintes résiduelles dans la couche lors de l'oxydation

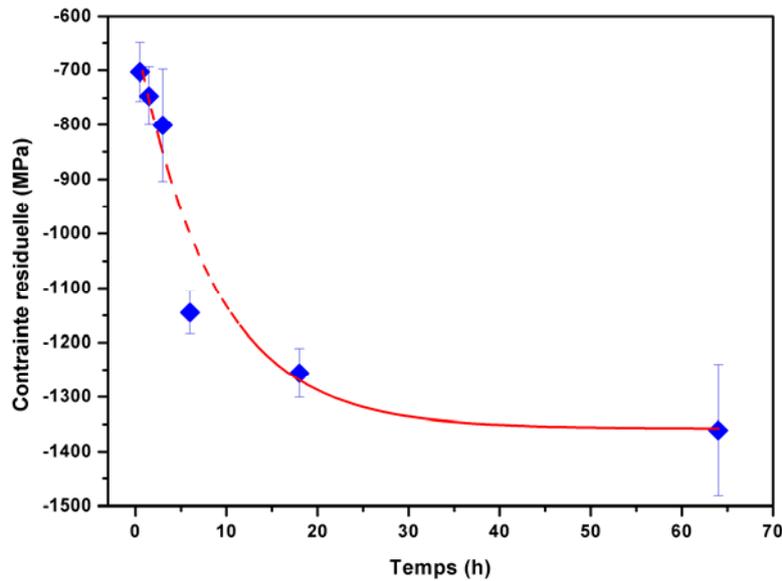
Afin d'éviter l'effet de la température, des essais d'oxydation ont été effectués sur un verre métallique et son alliage cristallin à une même température pendant différentes durées de maintien, pour l'étude de la contrainte de croissance lors de l'oxydation. Le mécanisme d'oxydation des deux alliages est différent (pour le verre, l'oxyde se forme à l'interface métal/oxyde et à l'interface gaz/oxyde, tandis que l'oxyde se forme seulement à l'interface métal/oxyde pour l'alliage cristallin) d'après les résultats de SIMS présentés dans la section 3.8.5. Nous avons donc essayé de distinguer la différence d'évolution de la contrainte de croissance entre les deux alliages lors de l'oxydation.

#### 4.3.1 Contraintes résiduelles lors de l'oxydation du verre métallique

La figure 3.25 a, a montré que l'oxyde formé sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  lors de l'oxydation à 673 K se compose seulement d'une phase d'oxyde ( $t\text{-ZrO}_2$ ) jusqu'à 64 h. on peut donc négliger l'effet de la température et de la transformation de phases dans l'oxyde.

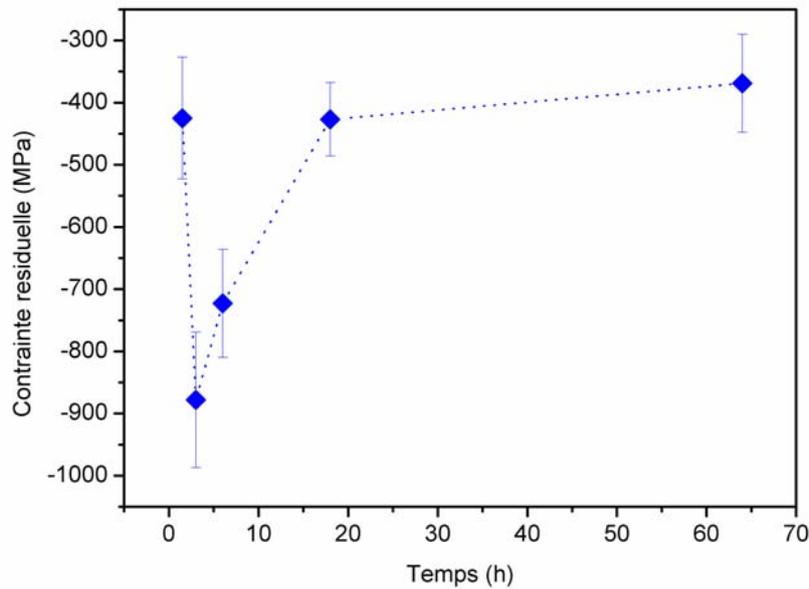
La figure 4.7 présente l'évolution de la contrainte résiduelle dans la couche d'oxyde lors du processus d'oxydation à 673 K. Une contrainte de compression apparaît dans l'oxyde formé et augmente en valeur absolue (de -700 MPa à -1300 MPa) au cours de l'oxydation (entre 0,5 h et 18 h). Elle reste ensuite voisine de -1350 MPa jusqu'à 64 h. Quand le temps d'oxydation est prolongé jusqu'à 128 h, la contrainte résiduelle correspondante est d'environ -510 MPa. A ce moment-là, la couche d'oxyde présente un mélange de plusieurs phases ( $t\text{-ZrO}_2$ ,  $m\text{-ZrO}_2$  et

CuO, etc. voir la figure 3.28). Le refroidissement induit une contrainte thermique de tension supplémentaire d'approximativement +90 MPa selon l'Eq.1.6. L'évolution de la contrainte de croissance a donc la même allure que celle de la contrainte résiduelle montrée dans la figure 4.7.



*Fig. 4.7 Contraintes résiduelles dans la couche composée de t-ZrO<sub>2</sub> sur Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> lors de l'oxydation à 673 K*

Pour l'oxydation de Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> à 673 K, la situation est plus complexe. Au début de l'oxydation (< 3 h), seule t-ZrO<sub>2</sub> est formée dans la couche, et un mélange des phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> apparaît entre 6 h et 64 h (selon la figure 3.9). Il faut donc noter que les contraintes résiduelles présentées dans la figure 4.8 sont les valeurs globales dans la couche. Une faible contrainte de compression est générée au début de l'oxydation (1,5 h) ; après 3 h d'oxydation, la contrainte résiduelle augmente et elle atteint un niveau de -890 MPa ; les contraintes diminuent ensuite entre 3h et 18 h puis restent presque constantes jusqu'à la fin du processus d'oxydation, aux alentours de -400 MPa. En corrélant avec les fractions volumiques de m-ZrO<sub>2</sub> dans la couche (voir le tableau 3.4), on s'aperçoit que la contrainte résiduelle diminue dès que la phase m-ZrO<sub>2</sub> apparaît dans la couche.



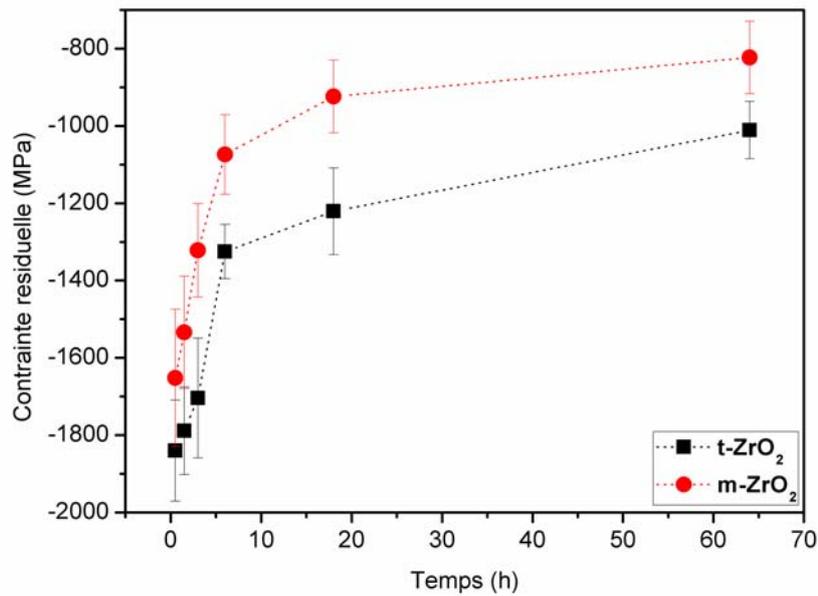
**Fig. 4.8** Contraintes résiduelles globales dans la couche formée sur  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  lors de l'oxydation à 673 K

Les contraintes thermiques correspondantes, n'ont pas été calculées à cause du manque du coefficient de dilatation de ce verre ternaire, mais les contraintes thermiques sont considérées comme faibles car la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche d'oxyde et le substrat est assez faible. La contrainte de croissance de ce verre ternaire oxydé à 673 K évolue donc très probablement dans le même sens que la contrainte résiduelle.

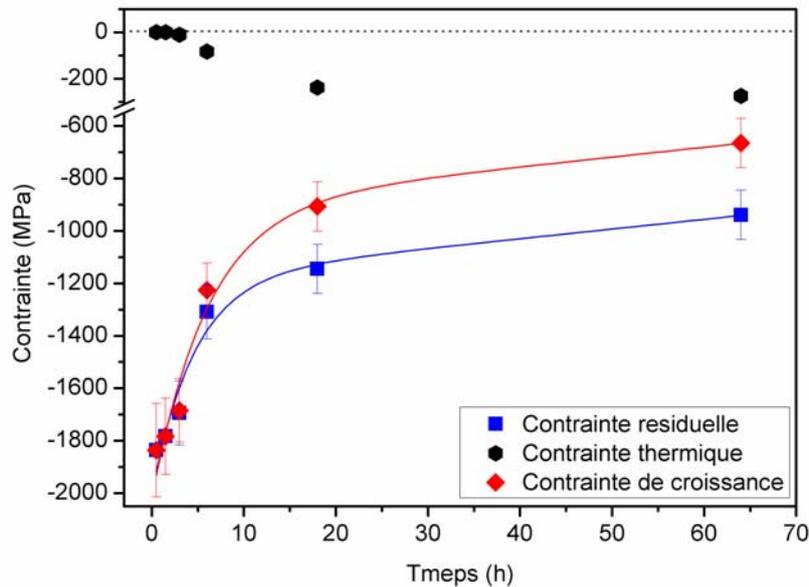
### 4.3.2 Contraintes résiduelles lors de l'oxydation de l'alliage cristallin

La figure 3.25 b montre que l'oxyde formé sur l'alliage cristallin  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  lors de l'oxydation à 673 K se compose principalement de deux phases d'oxyde (t- $ZrO_2$  et m- $ZrO_2$ ) ; le pourcentage de m- $ZrO_2$  augmente clairement avec le temps de maintien (voir la figure 3.26 et le tableau 3.10). La figure 4.9 donne les contraintes résiduelles déterminées dans chacune de ces deux phases..

En comparant avec la figure 4.8, on observe que, pendant la première période d'oxydation, la contrainte résiduelle de compression est très importante (environ -1800 MPa). Avec l'augmentation du temps, cette valeur diminue rapidement jusqu'à 6 h, puis reste presque constante à environ -1200 MPa et -1000 MPa pour les deux phases respectivement.



**Fig. 4.9** Contraintes résiduelles dans les deux phases de zircone sur l'homologue cristallin de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  lors de l'oxydation à 673 K



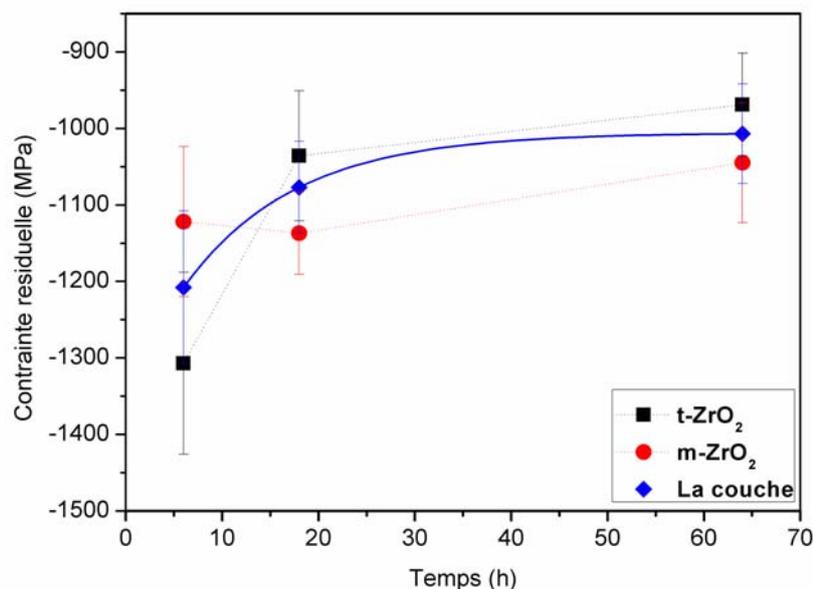
**Fig. 4.10** Contraintes résiduelles, thermiques et de croissance globales calculées dans la couche formée sur l'homologue cristallin de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  lors de l'oxydation à 673 K

A cause des différentes fractions volumiques des deux phases de la zircone, les contraintes thermiques deviennent de traction, et leur valeur augmente avec le temps (augmentation du pourcentage de m-ZrO<sub>2</sub> qui a un plus faible coefficient de dilatation). La figure 4.10 donne les

niveaux des contraintes et montre que la contrainte de croissance diminue pendant l'oxydation (entre 1,5 h et 64 h). Ce phénomène est contraire à celui observé pour le verre métallique de même composition chimique.

Les valeurs des contraintes résiduelles sur l'homologue 1 de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  lors de l'oxydation à 673 K (de 3 h à 64 h) sont présentées dans la figure 4.11. La contrainte reste presque constante dans la phase m- $ZrO_2$  (environ -1100 MPa), tandis que, dans la phase t- $ZrO_2$ , elle diminue avec l'augmentation du temps. La contrainte résiduelle globale dans la couche diminue donc en fonction du temps d'oxydation, comme le montre la courbe bleue dans la figure 4.11. Pour cet alliage, nous n'avons pas trouvé de valeur du coefficient de dilatation dans la littérature.

En regardant les fractions volumiques de m- $ZrO_2$  dans la couche (tableau 3.6), il semble que la contrainte résiduelle dans la couche des alliages cristallins est plus importante en début d'oxydation (la fraction volumique de m- $ZrO_2$  est faible) puis diminue au cours de l'oxydation. Quand la fraction volumique de m- $ZrO_2$  reste presque constante, la contrainte résiduelle reste approximativement constante, indiquant que la transformation de phases dans la couche exerce une influence importante sur la contrainte de croissance (ou la contrainte résiduelle).

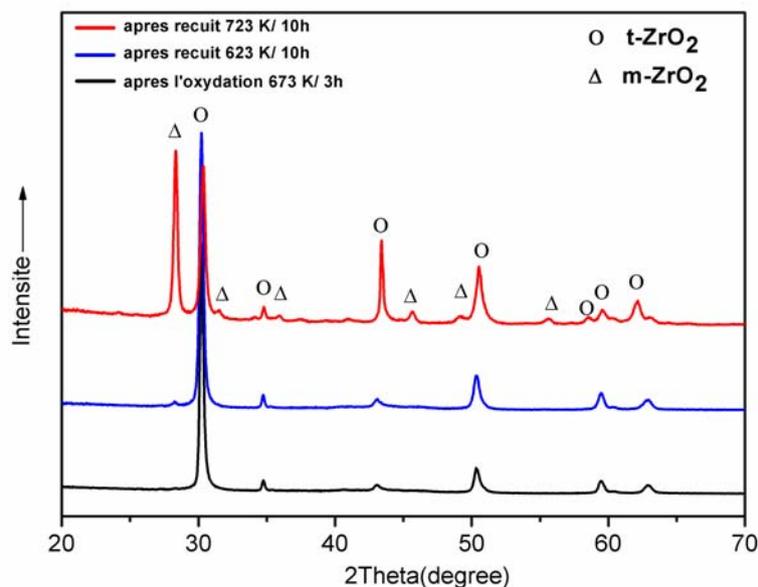


**Fig. 4.11** Contraintes résiduelles dans les deux phases de zircon sur l'homologue 1 de  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  lors de l'oxydation à 673 K

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Relation entre la stabilisation de la phase tétragonale et les contraintes résiduelles

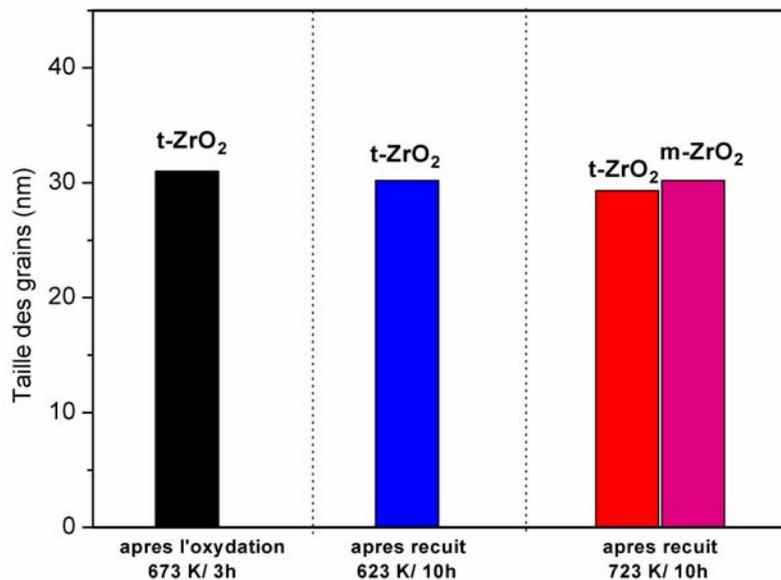
La zircone tétragonale (phase  $t\text{-ZrO}_2$ ) existe normalement pour des températures supérieures à 1523 K (1250 °C), mais elle peut être stabilisée à des températures inférieures sous l'effet de contraintes internes de compression<sup>130,131</sup>, par ajout d'éléments stabilisateurs ou par diminution de la taille des cristallites<sup>132</sup>. De nombreuses études ont montré que les contraintes résiduelles existent bien dans les zircons et qu'elles ont un effet extrêmement important sur la stabilisation des phases<sup>133,134,135</sup>. De plus, la transformation de phase tétragonale à monoclinique, accompagnée par une expansion de volume, peut être déclenchée par des cisaillements<sup>136</sup>. Ce type de transformation peut avoir lieu près de la pointe de fissure en raison d'une concentration localisée de contraintes, qui peuvent émettre la pointe de la fissure à la suite du développement de contraintes de compression associée à une transformation de phase; par conséquent, retarder la propagation de la fissure et résister à la rupture ultérieure.



**Fig. 4.12** Diffractogrammes de RX de la couche d'oxyde formée sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  après 3 h d'oxydation à 673 K et de la couche après recuit sous Ar

Dans le chapitre 3, nous avons supposé que la présence de la phase  $m\text{-ZrO}_2$  sur les verres métalliques est probablement due à la cristallisation du substrat lors de l'oxydation à haute température ou pendant une longue durée. Mais pourquoi seule  $t\text{-ZrO}_2$  se forme lors de l'oxydation des verres métalliques à basse température (voir les figures 3.8, 3.20, 3.24, 3.34 et 3.38, etc.)? Pour étudier la stabilisation de la phase  $t\text{-ZrO}_2$ , des recuits ont été réalisés sous protection d'Ar (en évitant ainsi l'effet de l'oxydation, et en diminuant le risque de production de nouvelles phases).

La figure 4.12 montre les diffractogrammes de la couche après oxydation et après deux traitements de recuit sous argon (623 K/ 10 h et 723 K/ 10 h, respectivement). La couche obtenue après l'oxydation à 673 K pendant 3 h se compose seulement d'une phase  $t\text{-ZrO}_2$  ; après un recuit de 10 h à 623 K, il n'y a pas de transformation massive de phase ; cependant, après un recuit de 10 h à 723 K, la phase  $m\text{-ZrO}_2$  apparaît dans la couche (environ 49 %, calculée par l'Eq.3.2), indiquant que la transition de phases  $t \rightarrow m$  se produit au cours du processus de recuit. Puisque le recuit se fait sous protection d'Ar, nous pensons que la transformation n'est pas due à l'oxydation ni à la cristallisation du substrat, bien qu'à ce moment, le substrat soit cristallisé. Nous ne discuterons donc que de l'effet de la taille des cristallites et de la contrainte résiduelle.



**Fig. 4.13** Taille calculée des cristallites des phases formées sur  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  après 3 h d'oxydation à 673 K, et après recuit sous Ar

La taille des cristallites a été calculée en utilisant la formule classique de Scherrer :

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 4.3}$$

où  $d$  est la taille des cristallites

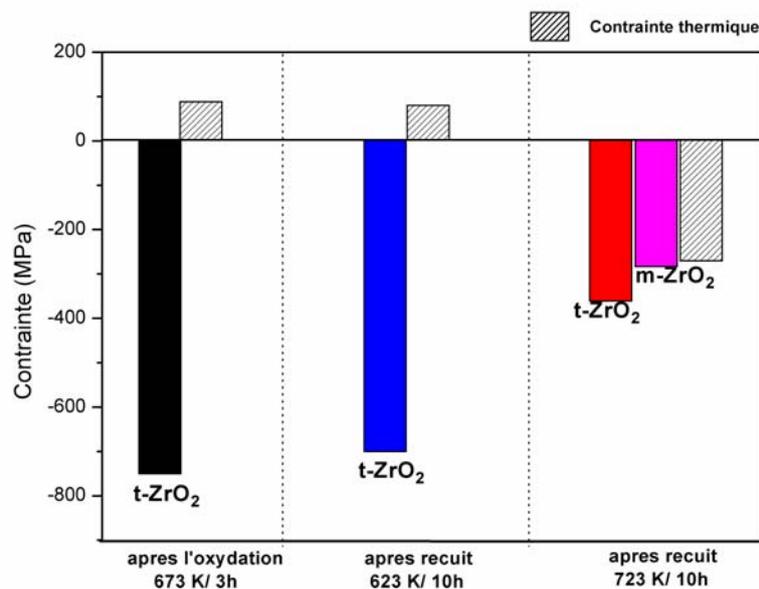
$K$  est la constante de Scherrer (0,89)

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$ )

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

$\theta$  est l'angle de diffraction.

Les tailles de cristallites correspondantes sont présentées figure 4.13. La taille de t-ZrO<sub>2</sub> reste presque constante dans les trois couches d'oxyde (environ 30 nm), tandis que la taille de m-ZrO<sub>2</sub> est du même ordre de grandeur. La transformation de phases, dans ce cas, n'est donc pas influencée par la taille de cristallites de t-ZrO<sub>2</sub> ; elle dépend seulement de la contrainte résiduelle existant dans la couche.

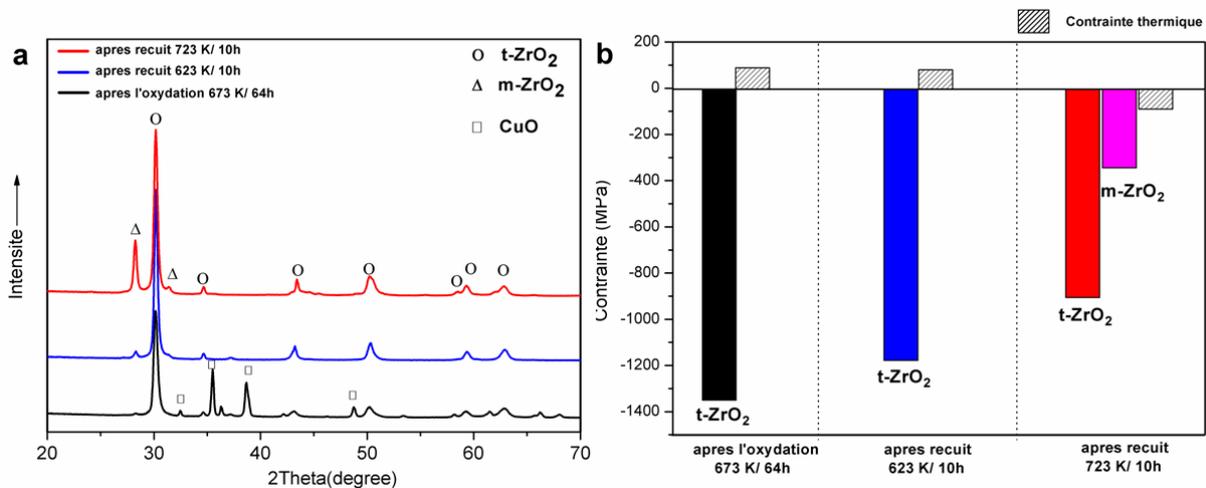


**Fig. 4.14** Contraintes résiduelle et thermique calculées des phases formées sur Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> après 3 h d'oxydation à 673 K, et après recuit sous Ar

Les contraintes résiduelles et thermiques correspondantes dans les couches d'oxyde sont présentées figure 4.14. Les contraintes résiduelles restent voisines de -750 MPa après 3 h d'oxydation à 673 K ainsi qu'après le recuit de 623 K/10 h. Au contraire, si la couche est recuite à 723 K/10 h, la contrainte résiduelle moyenne est d'environ -325 MPa (-361 MPa

dans t-ZrO<sub>2</sub>, et -283 MPa dans m-ZrO<sub>2</sub>), et la contrainte thermique due au refroidissement est d'environ -270 MPa, indiquant que la contrainte de croissance dans la couche lors du processus de recuit 723 K/10 h se situe à environ -55 MPa.

La figure 4.15 montre les diffractogrammes et les contraintes correspondantes dans la couche obtenue après 64 h d'oxydation à 673 K et après recuit. Il faut noter qu'après les recuits, une phase poreuse CuO se formée à l'interface gaz/oxyde. Les diffractogrammes ainsi que les contraintes sont en fait déterminés après élimination de cette phase, c'est pourquoi elle ne figure pas sur les diffractogrammes de RX. La figure 4.15 a montre que la phase m-ZrO<sub>2</sub> (environ 21 %, calculée par l'Eq.3.2) apparaît après le recuit à 723 K/64 h, comme dans le cas de l'échantillon oxydé à 673 K/3 h. La contrainte diminue après les recuits, dont son niveau moyen est d'environ -805 MPa (-906 MPa et -344 MPa dans les phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub>, respectivement, et -91 MPa pour la contrainte thermique). En comparant avec les résultats de l'échantillon oxydé 673 K/3 h, on constate que si la contrainte résiduelle dans la couche après recuit est moins importante, le pourcentage de m-ZrO<sub>2</sub> est plus important. Il semble donc que la transformation de phases t → m est surtout causée par la relaxation de contraintes résiduelles dans la couche.



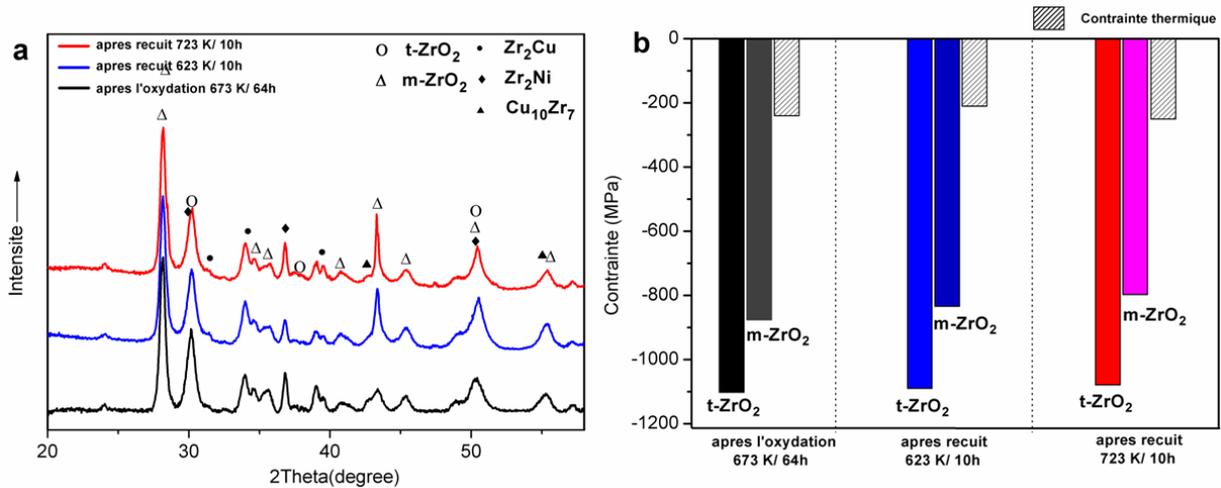
**Fig. 4.15** Diffractogrammes de RX (a) et contrainte résiduelle (b) de la couche d'oxyde formée sur Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> après 64 h d'oxydation à 673 K, et de la couche après recuit sous

Ar

La contrainte résiduelle diminue avec la transformation de phases t → m pour le verre métallique, est-ce le cas pour son alliage cristallin? Des résultats de diffraction des RX et de

contraintes résiduelles de l'homologue cristallin de ce verre sont montrés dans la figure 4.16. On constate qu'il n'y a pas de transformation de phases supplémentaire, la fraction volumique de m-ZrO<sub>2</sub> reste constante (environ 44 %). Dans ce cas, la contrainte résiduelle dans les deux phases reste presque constante (-1100 MPa dans t-ZrO<sub>2</sub>, -850 MPa dans m-ZrO<sub>2</sub>).

Selon les résultats d'analyse des contraintes, on peut conclure que la contrainte résiduelle joue un rôle clé sur la stabilisation de phase t-ZrO<sub>2</sub> dans les couches d'oxyde.



**Fig. 4.16** Diffractogrammes de RX (a) et contrainte résiduelle (b) de la couche d'oxyde formée sur l'homologue cristallin de Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> après 64 h d'oxydation à 673 K, et de la couche après recuit sous Ar

#### 4.4.2 Relation entre la diffusion et la contrainte résiduelle lors de l'oxydation

En présence d'une couche superficielle d'oxyde, l'oxydation ne peut procéder que par diffusion des espèces réactives à travers la couche. Lorsque l'oxyde est adhérent, non fissuré et dense, une diffusion implique généralement des ions simples dans l'oxyde. Dans de nombreux cas, le transport de diffusion se fait par l'échange des ions migrants avec les offres pratiqués dans l'oxyde<sup>137</sup>. La générations de contraintes liées à la croissance de l'oxyde est connue depuis de nombreuses années<sup>138,139,140,141</sup>. Comme les couches d'oxyde sont le siège de contraintes relativement importantes, on peut se demander si la présence de ces contraintes au sein de la couche d'oxyde influe ou non sur la diffusion des ions ainsi que sur la cinétique d'oxydation des alliages.

### *Rappel des modèles de Pilling & Bedworth, et de Clarke* <sup>142</sup>

L'explication la plus ancienne pour justifier la déformation liée à la croissance d'une couche d'oxyde est celle proposée par le modèle de Pilling et Bedworth. L'oxyde possède en général un volume molaire différent de celui du substrat. Cette différence de volume produit une déformation lors de la croissance est donc une contrainte (voir la section 1.3.2 dans le chapitre 1). Cependant, ce modèle suppose que la déformation ne se produit qu'à l'interface interne métal/oxyde. En effet, à la surface de l'échantillon, l'oxyde qui se forme est libre de déformation. Donc, d'après ce modèle, seule une oxydation anionique de type interne peut développer des contraintes dans la couche. Or, il a été établi que des oxydes à croissance cationique peuvent également présenter des niveaux significatifs de contraintes.

Le modèle proposé récemment par Clarke <sup>143,144</sup> est également basé sur une approche microstructurale. Il est fondé sur l'hypothèse d'un flux mixte au niveau des courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains. Cette hypothèse autorise la réaction des espèces dans la couche le long des joints de grains. Clarke suppose que la proportion d'oxyde qui se forme aux joints de grains est faible par rapport à celle qui se forme aux interfaces interne et externe. La cinétique reste classiquement limitée par la diffusion atomique en volume ou dans les courts-circuits ; et l'oxyde se forme majoritairement aux interfaces. Mais la faible proportion d'oxyde qui s'est formée aux joints de grains perpendiculairement à la surface est suffisante pour expliquer l'apparition de contraintes. En effet, des cations et des anions restent piégés dans le joint de grains et forment un germe d'oxyde.

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

$$\frac{d\varepsilon^{crois}}{dt} = \frac{\Omega\theta}{bd} \left( \frac{AJc}{a} e^{-\sigma\Delta\Omega/kT} - \frac{B}{a} e^{-E_T/kT} e^{\sigma\Delta\Omega/kT} \right) \quad \text{Eq. 4.4}$$

où  $\varepsilon^{crois}$  est la déformation latérale de croissance

$\Omega$  est le volume moléculaire de l'oxyde

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

$b$  est le vecteur de Burgers de la dislocation équivalente

$d$  est la taille moyenne de cristallites

$A$  est la section efficace de collision cation / cœur de la dislocation

$a$  est l'espacement moyen entre les pièges le long d'une ligne de dislocation

$J_C$  est le flux cationique

$E_T$  est le niveau de Fermi

$\sigma$  est la contrainte biaxiale dans la couche

Donc, pour une loi parabolique, on a une relation :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{K_p}{2h} \quad \text{Eq. 4.5}$$

avec,  $K_p = \left( \frac{J_C}{Z_C} + \frac{J_A}{Z_A} \right) \frac{2\Omega\delta}{d} h$

où  $\delta$  est la largeur moyenne des joints de grains de hauteur  $h$

Si  $r$  est défini comme le rapport des flux cationiques sortants sur les flux anioniques entrants, alors, le flux cationique  $J_C$  dans l'Eq. 4.4 peut être remplacé par :

$$J_C = r \frac{dh}{dt} = r \frac{K_p}{2h} \quad \text{Eq. 4.6}$$

Ensuite, on obtient une relation entre le  $K_p$  (ou l'épaisseur de la couche) et la déformation :

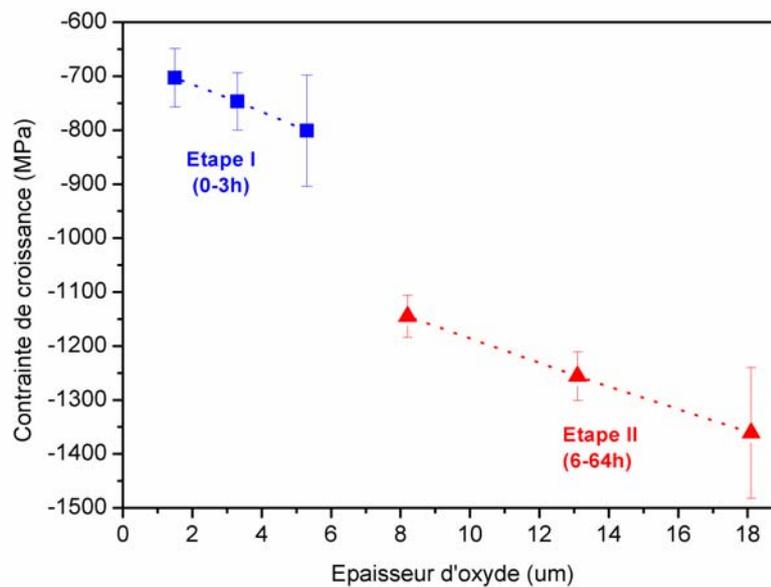
$$\frac{d\varepsilon^{crois}}{dt} = \frac{A}{a} r \frac{\theta K_p}{b\delta 2h} = \frac{A}{a} \frac{\theta}{b\delta} r \frac{dh}{dt} = k_{(t)} r \frac{dh}{dt} \quad \text{Eq. 4.7}$$

avec,  $k_{(t)} = \frac{A}{a} \frac{\theta}{b\delta}$ , qui est justement lié à la microstructure de l'oxyde.

S'il n'y a pas de transformation de cinétique, ni transformation de phases,  $r$  et  $k_{(t)}$  restent presque constants. La déformation ainsi que la contrainte de croissance suivent une loi linéaire en fonction de l'épaisseur de croissance.

### *Evolution de contrainte de croissance en fonction de l'épaisseur d'oxyde.*

La cinétique d'oxydation de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  à 673 K suit une loi en trois étapes (une première étape d'oxydation entre 0 et 4 h, suivie d'une étape d'oxydation entre 4 h et 64 h puis une étape stationnaire à partir de 64 h d'oxydation, décrite en détail dans la section 3.4.1 du chapitre 3). Seule  $t\text{-ZrO}_2$  se forme lors de l'oxydation avant 64 h. Les contraintes de croissance dans la phase  $t\text{-ZrO}_2$  en fonction de l'épaisseur d'oxyde sont montrées dans la figure 4.17. Il est clair que la courbe peut être divisée en deux étapes, chacune des étapes est linéaire ; une transition est observée entre 3 h et 6 h, indiquant qu'il y a un changement de valeur de  $k_{(t)}r$  (lié à la microstructure et à la cinétique d'oxydation) qui se produit dans cet intervalle de temps, selon le modèle de Clarke. Cependant, de nombreux paramètres peuvent influencer le niveau des contraintes ainsi que la cinétique d'oxydation, d'autres essais devraient donc se poursuivre sur cette étude.



**Fig. 4.17** Contraintes de croissance dans la couche composée de  $t\text{-ZrO}_2$  sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  en fonction de l'épaisseur de l'oxyde lors de l'oxydation à 673 K

### **4.4.3 Etude de contraintes de croissance par déflexion**

La déflexion, présentée au paragraphe 2.5 du chapitre 2, va être utilisée pour tenter d'obtenir directement les contraintes de croissance in situ lors de l'oxydation, en comparaison avec la méthode DRX.

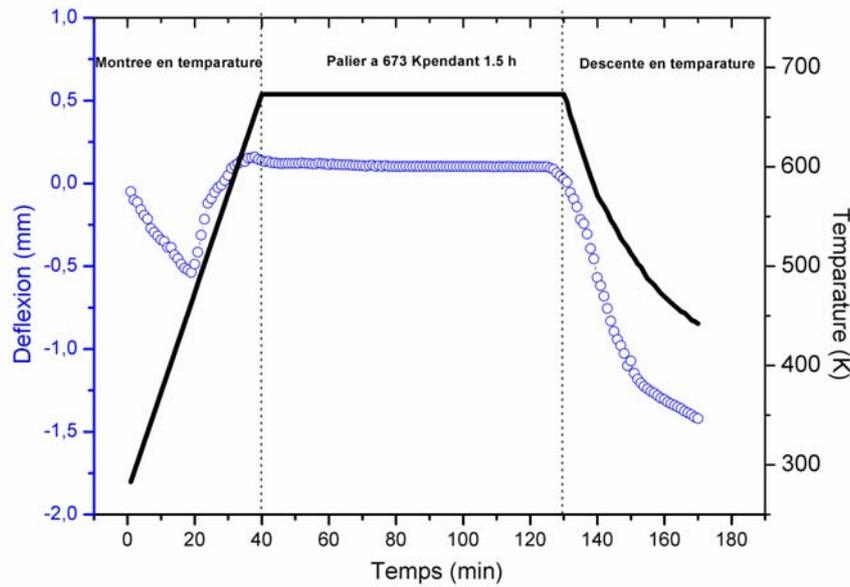
Afin d'observer l'évolution de la courbure de la lame, une des deux faces de la lame doit être protégée soit par une couche ou par un revêtement afin d'éviter l'oxydation. Dans notre cas d'étude, une lame de verre métallique a été pré-oxydée à une température supérieure à celle utilisée pour la mesure de déflexion ; après la pré-oxydation, une des deux faces oxydées a été polie mécaniquement pour permettre une deuxième oxydation lors de la mesure de déflexion. Cependant, il faut considérer la phénomène de la cristallisation du verre.

Pour ce faire, un verre métallique massif  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  a été choisi (les études sur ce verre sont nombreuses dues à ses propriétés, on peut donc obtenir les paramètres dans la littérature). Une pré-oxydation a été réalisée à 673 K pendant 1,5 h sous air pour avoir une couche protectrice assez épaisse, en conservant le caractère amorphe du substrat (figure 3.25 a). Une deuxième oxydation a été réalisée à 673 K (ou 648 K) pendant 1,5 h, sous air. Lors de la deuxième oxydation, la déflexion  $D$  peut être suivie par une camera CCD (voir le principe de cette méthode dans la section 2.5 du chapitre 2).

Les contraintes sont reliées à la déflexion  $D$  (en mm) par l'Eq.2.3, rappelée ci-dessous :

$$\sigma_{ox} = D \frac{E_s}{1 - \nu_s^2} \frac{e_s^2}{3e_{ox}L^2}$$

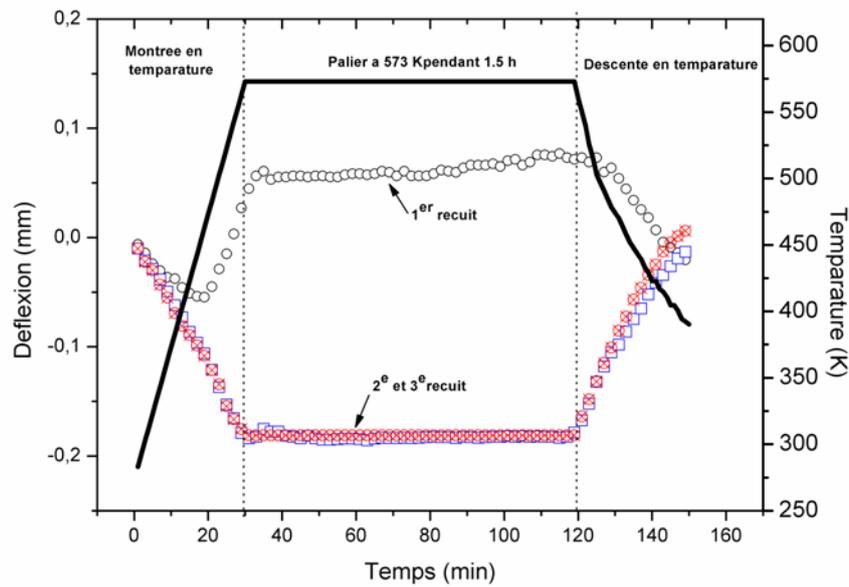
où  $E_s$  ( $82 \pm 3$  GPa) <sup>145</sup> et  $\nu_s$  ( $0,378 \pm 0,003$ ) <sup>145</sup> respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du verre  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ ;  $e_s$  l'épaisseur du substrat,  $e_{ox}$  l'épaisseur de l'oxyde (pour l'oxydation à 673 K pendant 1,5 h,  $e_{ox} \sim 3,3$   $\mu\text{m}$ , tandis que  $e_{ox} \sim 2,1$   $\mu\text{m}$  lors de l'oxydation à 648 K pendant 1,5 h selon la figure 3.21 en utilisant l'Eq.2.1);  $L$  (environ 40 mm dans cette étude) la longueur de l'échantillon.



**Fig. 4.18** Pré-oxydation de la lame de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (montée 600 K/heure jusqu'à 673K ; palier de 1,5 heure à 673 K)

La figure 4.18 montre la déflexion d'une lame de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (avec une épaisseur de 0,27 mm) en fonction du temps ainsi que la température lors de la pré-oxydation. Des déformations de la lame se produisent, en raison des contraintes préexistantes dans le verre et de celles qui apparaissent au cours du processus de coupe.

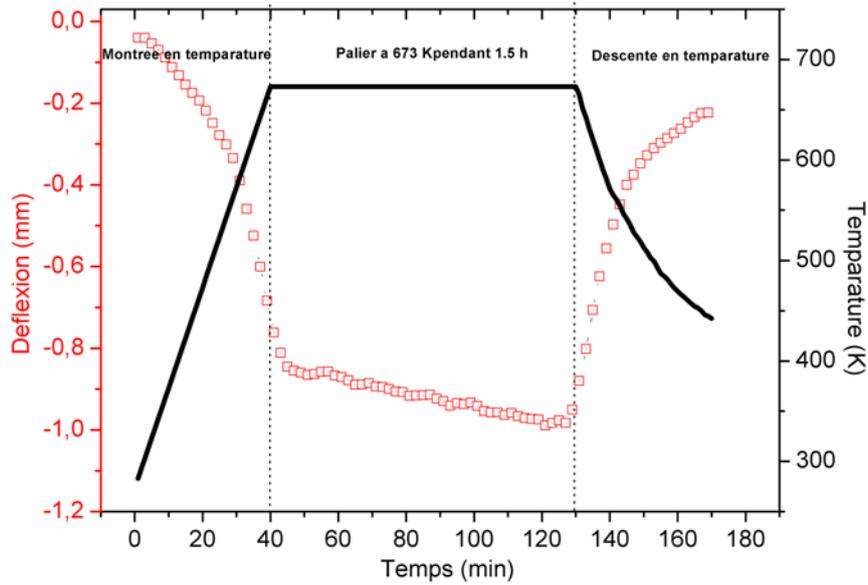
Lors de la pré-oxydation, l'oxyde se forme sur toutes les surfaces de l'échantillon. Une des deux faces oxydées a ensuite été polie mécaniquement pour permettre d'une deuxième oxydation. Cependant, une contrainte peut avoir été générée suite au processus de polissage, nous avons donc répété trois expériences à plus basse température (573 K, dans ce cas, peu d'oxyde se forme selon la figure 3.21) afin de relaxer les contraintes qui se sont formées au cours du polissage. La figure 4.19 montre les courbes brutes de déflexion de l'échantillon lors des trois recuits successifs. Au cours du premier recuit, on constate des changements de déflexion, qui peuvent être dus à la relaxation des contraintes formées au cours du processus de polissage ou de contraintes existant sur l'autre face de l'échantillon. Lors des deuxième et troisième recuits, plus aucun changement n'est observé. Il ne reste après les trois recuits aucune contrainte supplémentaire ni dans la couche ni dans le substrat.



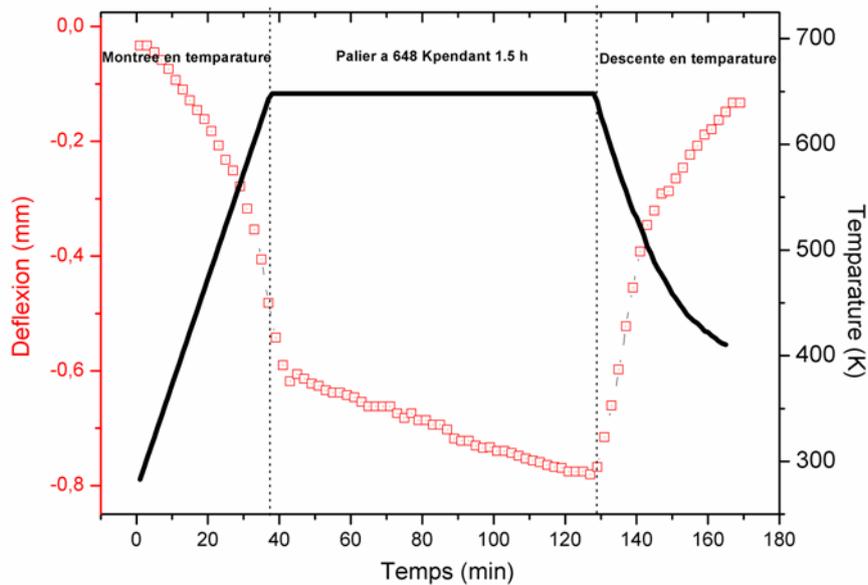
**Fig. 4.19** Courbes brutes des trois recuits (montée 600 K/heure jusqu'à 573K ; palier de 1,5 heure à 573 K)

Ensuite, un essai de déflexion a été réalisé sur lame de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (sans contrainte supplémentaire, avec une épaisseur d'environ 0,33 mm) et la courbe de déflexion est montrée dans la figure 4.20. La déflexion augmente lors de l'oxydation isotherme à 673 K, montrant que la contrainte augmente avec la croissance d'oxyde au cours du processus d'oxydation. La contrainte correspondante est calculée à environ -623 MPa (pour l'oxydation de 1,5 h) selon l'Eq.2.3.

Les mêmes processus de pré-oxydation et de recuit ont été réalisés pour un essai de déflexion à 648 K pendant 1,5 h (une pré-oxydation à 673 K/1,5 h, trois recuits à 573 K pour éliminer l'effet de polissage). La figure 4.21 montre la courbe brute finale de déflexion sur la lame de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (avec une épaisseur d'environ 0,29 mm) oxydée à 648 K pendant 1,5 h. Les contraintes calculées sont d'environ -765 MPa (pour l'oxydation de 1,5 h) selon l'Eq.2.3.



**Fig. 4.20** Courbe brute de déflexion de la lame de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (montée 600 K/heure jusqu'à 673K ; palier de 1,5 heure à 673 K)



**Fig. 4.21** Courbe brute de déflexion de la lame de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  (montée 600 K/heure jusqu'à 648K ; palier de 1,5 heure à 648 K)

En comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de DRX (-776 MPa après oxydation à 673 K, - 920 MPa après l'oxydation à 648 K, montrés dans la figure 4.5), les valeurs obtenues de la déflexion sont un peu inférieures. Une oxydation peut en effet se produire aussi sur la face protégée (dans ce cas, une couche d'oxyde formée dans la pré-oxydation avec une épaisseur d'environ 3,3  $\mu\text{m}$ ) lors de la déflexion, ce qui peut diminuer la valeur de celle-ci. Pour obtenir une valeur exacte, il faut utiliser un revêtement imperméable

et résistant à haute température afin d'éviter l'oxydation sur l'autre face. D'autres études devraient se poursuivre.

### 4.5 Bilan du chapitre

Les contraintes résiduelles apparaissant dans la couche d'oxyde formée sur des verres métalliques et sur leurs alliages cristallins ont été étudiées par la méthode des  $\sin^2\psi$ . Les contraintes thermiques ainsi que les contraintes de croissance ont été évaluées. A partir des résultats obtenus, les remarques ainsi que les conclusions suivantes peuvent être proposées :

La contrainte résiduelle après l'oxydation du verre métallique  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  et de son alliage cristallin est de compression. Pour une oxydation de courte durée à différentes températures, les valeurs sont assez proches ; elles diminuent lentement avec l'augmentation de la température. Pour l'oxydation à une même température, la contrainte de croissance augmente avec l'augmentation de l'épaisseur ; s'il n'y a pas de transformation de phases (oxyde monophasé) ni changement de cinétique d'oxydation, la contrainte de croissance augmente linéairement avec l'épaisseur d'oxyde.

La contrainte résiduelle ainsi que la contrainte de croissance sont fortement influencées par la transformation de phases (t→m). Lors de l'oxydation du verre  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  à plus basse température, l'oxyde se compose justement d'une seule phase (t-ZrO<sub>2</sub>). La stabilisation de cette phase est liée fortement à un fort niveau de contraintes. La phase m-ZrO<sub>2</sub> apparaît lorsque le niveau de contrainte diminue, après un recuit. La phase m-ZrO<sub>2</sub> n'est pas présente dans la couche d'oxyde lorsque la contrainte reste constante dans la couche.

La contrainte de croissance a été déterminée directement par mesure de déflexion in situ. Les valeurs sont un peu plus petites que celles obtenues à partir des contraintes résiduelles par la méthode de DRX et des contraintes thermiques obtenues par une évaluation analytique, ce résultat peut être dû à l'oxydation simultanée de la face protégée de l'échantillon. Des essais complémentaires pour obtenir un revêtement afin d'éviter l'oxydation d'une des faces de l'échantillon devraient être réalisés dans un futur travail pour la détermination des contraintes de croissance.

## Chapitre 5 Conclusions et perspectives

Deux objectifs principaux avaient été définis pour ce travail. Le premier, fondamental, consistait à mieux comprendre le comportement à l'oxydation des verres métalliques en comparaison avec des alliages cristallins, et l'influence des paramètres (différentes températures, différents éléments d'additions et différents teneurs en zirconium) sur le comportement à l'oxydation (cinétique, structure cristalline d'oxyde, etc.). Le second se rapportait à la compréhension de la contribution des contraintes résiduelles ainsi que des contraintes de croissance au sein de la couche d'oxyde, obtenue dans différentes conditions ou sur différents alliages à l'aide de la méthode DRX ou d'un montage de déflexion, respectivement.

Pour répondre au premier objectif, six différents verres métalliques à base de Zr (ternaire, quaternaire, quinaire) ont été choisis afin d'étudier la cinétique d'oxydation par ATG. Comme les verres métalliques massifs peuvent cristalliser à une température supérieure à  $T_g$  (température de transition vitreuse) ou pendant un long maintien à une température proche de  $T_g$ , nous avons choisi des températures inférieures à  $T_g$  (dans ce cas, le verre est à l'état vitreux) et aussi des températures supérieures à  $T_g$  (le verre est à l'état liquide surfondu). La plupart des tests d'oxydation étaient très courts (1,5 h, éviter la cristallisation du verre) afin d'étudier le comportement exact des verres métalliques en oxydation. Des essais de longue durée ont également été réalisés à une température proche de  $T_g$ , afin d'étudier la cristallisation possible du substrat lors de l'oxydation ainsi que son effet sur le comportement à l'oxydation.

### *Cinétique d'oxydation*

Pour un processus court d'oxydation, la cinétique d'oxydation des verres métalliques à base de Zr suit une loi parabolique pour une oxydation à basse température ou à une température proche mais inférieure à  $T_g$ . Cependant, quand l'échantillon est oxydé à plus haute température (supérieure à  $T_g$ ), la cinétique d'oxydation suit une loi en deux étapes (soit une étape linéaire plus une étape parabolique, soit une loi parabolique suivie d'une deuxième loi parabolique). En revanche, la cinétique d'oxydation des alliages cristallins après recuit (homologues cristallins de même composition chimique) suit seulement une loi parabolique

quelle que soit la température d'oxydation. La prise de masse des verres métalliques est donc beaucoup plus importante que celle des alliages après recuit.

Pour un processus long d'oxydation, la cinétique d'oxydation des verres métalliques suit seulement une loi parabolique à basse température, par contre, elle suit une loi parabolique en deux ou trois étapes dans le cas d'une oxydation à plus haute température (proche de  $T_g$ ), parce que la cristallisation du substrat peut avoir lieu lors de l'oxydation, ce qui peut sérieusement influencer la cinétique d'oxydation.

### ***Structure de la couche d'oxyde***

La couche obtenue sur les verres métalliques à base de Zr oxydés à basse température se compose seulement de la phase t-ZrO<sub>2</sub> ; quand l'échantillon est oxydé à l'état liquide surfondu ( $T$  supérieure à  $T_g$ ), la couche consiste en un mélange des phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> ; pour l'alliage cristallin, les deux phases apparaissent dans tous les cas d'oxydation. Un gradient de distribution des phases t-ZrO<sub>2</sub> et m-ZrO<sub>2</sub> est observé dans la couche d'oxyde sur les alliages cristallins, ainsi que sur les verres métalliques après une oxydation de longue durée à une température proche de  $T_g$ . La présence de la phase m-ZrO<sub>2</sub> sur les verres métalliques est probablement liée à la cristallisation du substrat lors de l'oxydation à haute température ou pendant une longue durée.

### ***Addition d'autres éléments et différentes teneurs en Zr***

L'addition de Ni à ces verres métalliques joue un rôle négatif sur la cinétique d'oxydation, Au contraire, une petite teneur en Nb peut vraiment améliorer la résistance à l'oxydation de ce type de verre métallique à base de Zr. Le pourcentage de Zr existant dans les verres a une faible influence sur le comportement à l'oxydation. Cependant, l'addition des autres éléments et les différentes teneurs de Zr n'influent pas sur la structure cristalline de la couche d'oxyde.

### ***Mécanisme d'oxydation***

Selon les résultats d'analyse par SIMS, on peut proposer que : pour l'oxydation des verres métalliques à basse température, le mécanisme de formation de l'oxyde est non seulement dû à la diffusion des ions d'oxygène vers l'intérieur mais aussi à la diffusion des ions de zirconium vers l'extérieur à partir du substrat ; pour l'oxydation des verres métalliques à une température proche de  $T_g$ , au début, la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par une combinaison du transport des ions métalliques et d'oxygène. Avec l'augmentation de la durée d'oxydation, à cause de la cristallisation du substrat, la diffusion de Zr est largement freinée,

et le mécanisme de formation de zircane est contrôlé par la diffusion interne des ions d'oxygène, qui est similaire à celui de l'alliage cristallin ; la croissance de la couche d'oxyde sur les alliages cristallins est seulement gouvernée par la diffusion des ions d'oxygène vers l'intérieur.

**L**e deuxième objectif, qui concernait les contraintes résiduelles ainsi que les contraintes de croissance au sein de la couche d'oxyde, a aussi été abordé de façon complète. Cependant, à cause du manque de données physiques et mécaniques sur ces verres métalliques, nous n'avons pu présenter que des résultats concernant le verre métallique  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ , matériau qui est très connu et beaucoup étudié. Les contraintes résiduelles et celles de croissance dans la couche obtenue à différentes températures sur ce verre et son alliage cristallin ont été déterminées par la méthode des  $\sin^2\psi$  et par la méthode de déflexion in situ, respectivement. Les résultats d'analyse des contraintes résiduelles des autres alliages sont donnés dans l'Annexe 5.

Au début de l'oxydation des verres métalliques, les niveaux de contrainte résiduelle ainsi que ceux de contrainte de croissance dans les couches d'oxyde sont plus faibles que ceux sur alliage cristallin. L'augmentation du temps de maintien entraîne une élévation de la contraintes résiduelles dans la couche (composée seulement de la phase tétragonale) jusqu'à apparition de la phase monoclinique. Cependant, celles-ci diminuent lors de l'oxydation de l'alliage cristallin, ce qui peut être causé par la quantité croissante de m- $ZrO_2$  dans la couche lors de l'oxydation.

Puisque la couche formée sur le verre métallique se compose de la seule phase t- $ZrO_2$ , la stabilisation de cette phase à température ambiante a été étudiée par des recuits à différentes températures. Les résultats montrent que la transformation de phase t  $\rightarrow$  m se produit lorsque la contrainte dans la couche diminue. Nous proposons donc que la stabilisation de t- $ZrO_2$  est fortement liée à la contrainte de compression qui est importante au sein de la couche.

Les contraintes de croissance obtenues directement par la déflexion sont un peu plus faibles que celles calculées à partir de la différence entre les contraintes résiduelles obtenues par DRX et les contraintes thermiques calculées, probablement parce qu'on n'a pas utilisé un revêtement pour protéger la face non oxydée.

L'étude du comportement en oxydation des verres métalliques et l'étude des contraintes résiduelles devrait être continuées pour mieux comprendre la relation entre le comportement à l'oxydation et les contraintes dans la couche, une caractérisation plus fine des couches d'oxyde doit être menée. Par exemple, il serait intéressant d'obtenir des images du MET dans la zone de l'interface métal/oxyde afin de mieux comprendre la croissance d'oxyde. La préparation de lames minces est cependant délicate et il sera difficile d'éviter la cristallisation de l'échantillon par un faisceau ionique. Les résultats de tests de faisabilité sont présentés dans l'Annexe 6).

Dans cette étude, la plupart des manipulations ont été réalisées pendant une courte durée. En considérant l'adsorption des molécules de dioxygène, les résultats obtenus à très basse température sont possiblement aléatoires (dans ce cas, l'oxyde formé est assez fin, il y a une certaine incertitude sur les valeurs de  $k_p$ , bien que la cinétique d'oxydation suive une loi parabolique). Des essais de longue durée à basse température doit être réalisés.

La méthode de déflexion in situ permet d'étudier les transformations de phases au sein d'un alliage ainsi que les coefficients de dilatation des alliages. Cette méthode peut compléter des études des propriétés physiques des alliages, en particulier des verres métalliques. Il sera donc très intéressant d'obtenir des paramètres sur les verres métalliques qui n'ont pas encore été rapportés jusqu'à présent dans la littérature.

D'autre part, la phase  $t\text{-ZrO}_2$  n'était pas stable à la température ambiante, peu de travaux ont été publiés concernant l'étude des coefficients de diffusion des ions d'oxygène ou d'autres ions dans la zircone tétragonale pure. Dans notre cas, on peut obtenir très facilement une couche de  $t\text{-ZrO}_2$  assez pure, les études sur les coefficients de diffusion doivent être approfondies à l'aide de traceurs isotopiques et par l'analyse des SIMS.

Les verres métalliques massifs à base de Zr ont de très bonnes propriétés mécaniques, cependant, leur mauvaise résistance à l'oxydation peut limiter leurs applications. Il est donc très intéressant de trouver une méthode qui permette d'améliorer leur résistance à l'oxydation tout en conservant leurs propriétés mécaniques. Nous avons essayé d'étudier le comportement d'oxydation des verres métalliques traités par implantation ionique. Les résultats de faisabilité sont présentés dans l'Annexe 4.

Notre étude a concerné le comportement à l'oxydation sèche des verres métalliques. Des essais d'oxydation sous vapeur d'eau doivent être menés afin d'étudier le comportement à l'oxydation sous vapeur d'eau, conditions beaucoup plus proches des conditions d'utilisation réelles des verres métalliques.

## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> Luborsky F. E., *Amorphous metallic alloys [M]*. London, Butterworths, **1983**, 1-9.
- <sup>2</sup> Jörg F. L., Bulk metallic glasses. *Intermetallics*, (11) **2003**, 529-540.
- <sup>3</sup> Klement W, Willens R. H, Duwez P., Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, (187) **1960**, 869–870.
- <sup>4</sup> Bagley B. G., DiSalvo F. J., *Amorphous Magnetism*, New York, Plenum, **1973**.
- <sup>5</sup> Chen, H. S., *Acta Metallurgica*, (22) **1974**, 1505.
- <sup>6</sup> Inoue A., Ohtera K., Tsai A. P., Masumoto T., New amorphous alloys with good ductility in Al–Y–M and Al–La–M (M = Fe, Co, Ni or Cu) systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (27) **1988**, L280–L282
- <sup>7</sup> Inoue A., Zhang T., Masumoto T., Zr–Al–Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.*, (31) **1990**, 177–183.
- <sup>8</sup> Inoue A., Zhang T., Itoi T., New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transactions, JIM*, (38) **1997**, 359.
- <sup>9</sup> Inoue A., Koshihara M., Itoi T., Makino A., Ferromagnetic Co-Fe-Zr-B amorphous alloys with glass transition and good high-frequency permeability. *Applied Physics Letters*, (73) **1998**, 744–746.
- <sup>10</sup> Inoue A., Nishiyama N., Kimura H. M., Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions, JIM*, (38) **1997**, 179.
- <sup>11</sup> Inoue A. and Zhang T., Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold. *Materials Transactions, JIM*, (36) **1995**, 1184.
- <sup>12</sup> Johnson W. L., Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys. *Materials Science Forum*, (35) **1996**, 225-227.

- <sup>13</sup> Inoue A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, (48) **2000**, 279–306.
- <sup>14</sup> Soubeyroux J. L., Claret N., Crystallization behaviour of bulk metallic glasses by in-situ neutron diffraction. *PRICM 4*, (51), **2001**.
- <sup>15</sup> Soubeyroux J. L., Claret N., Pelletier J. M., Crystallization behaviour of Zr-Ti-Al-Hf-Cu-Ni bulk metallic alloys by in-situ neutron diffraction. *Materials Science Forum*, (37–42) **2001**, 360-362.
- <sup>16</sup> Inoue A., Fan C., Saida J., Zhang T., High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and quasicrystalline particles. *Science and Technology of Advanced Materials*, (1) **2000**, 73–86.
- <sup>17</sup> Inoue A., Zhang T., Masumoto T., Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.* (12) **1989**, 965–972.
- <sup>18</sup> Inoue A., Zhang T., Nishiyama N., *et al.*, Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  Alloy. *Mater. Trans.*, V34(12) **1993**, 1234-1237.
- <sup>19</sup> Peker A., Johnson W. L., A highly processable metallic glass:  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ . *Appl. Phys. Lett.*, V63(17) **1993**, 2342-2344.
- <sup>20</sup> Souza C. A. C., May J. E., Machado A. T., Tachard A. L. R., Bidoia E. D., *Surface & Coatings Technology*, (75) **2005**, 190.
- <sup>21</sup> Xing L. Q., Ochin P., Harmelin M., *et al.*, Alloys of high glass-forming ability. *J. Non-Cryst. Solids*, V205-207(2) **1996**, 597-601.
- <sup>22</sup> Xing L. Q., Ochin P., Harmelin M., *et al.*, Cast bulk Zr-Ti-Al-Cu-Ni amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, V220(1-2) **1996**, 155-161.
- <sup>23</sup> Hays C. C., Schroers J., Geyer U., *et al.*, Glass forming ability in the Zr-Nb-Ni-Cu-Al bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Forum*, V343-346 **2000**, 103–108.
- <sup>24</sup> Zhang T., Inoue A., New glassy Zr-Al-Fe and Zr-Al-Co alloys with a large supercooled liquid region. *Mater. Trans.*, V43(2) **2002**, 267-270.

- <sup>25</sup> Zhang T., Inoue A., Formation, mechanical strength of bulk glassy alloys in Zr-Al-Co-Cu system. *Mater. Trans.*, V43(5) **2002**, 1250-1253.
- <sup>26</sup> Zhang W., Inoue A., Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr and Cu-Hf binary glassy alloy rod. *Mater. Trans.*, V45(2) **2004**, 584-587.
- <sup>27</sup> Tang M. B., Zhao D. Q., Pan M. X., *et al.*, Binary Cu-Zr bulk metallic glasses. *Chin. Phys. Lett.*, V21(5) **2004**, 901-903.
- <sup>28</sup> Jin K. F., Löffle J. F., Bulk metallic glass formation in Zr-Cu-Fe-Al alloys. *Appl. Phys. Lett.*, V86(24) **2005**, 1909.
- <sup>29</sup> Luo J., Duan H., Ma C., *et al.*, Effects of yttrium and erbium additions on glass-forming ability and mechanical properties of bulk glassy Zr-Al-Ni-Cu alloys. *Mater. Trans.*, V47(2) **2006**, 450-453.
- <sup>30</sup> Zhang Q. S., Zhang W., Inoue A., New Cu-Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5 cm. *Scripta Mater.*, V55(8) **2006**, 711-713.
- <sup>31</sup> Zhang Q. S., Zhang W., Inoue A., Preparation of  $\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{46}\text{Ag}_8\text{Al}_8$  bulk metallic glasses with a diameter of 25 mm by copper mold casting. *Mater. Trans.*, V48(3) **2007**, 629-631.
- <sup>32</sup> Zhang Q. S., Zhang W., Inoue A., Fabrication of new  $\text{Cu}_{34}\text{Pd}_2\text{Zr}_{46}\text{Ag}_8\text{Al}_8$  bulk glassy alloy with a diameter of 30 mm. *Mater. Trans.*, V48(11) **2007**, 3031-3033.
- <sup>33</sup> Zhang Q. S., Zhang W., Inoue A., Unusual glass-forming ability of new Zr-Cu-based bulk glassy alloys containing an immiscible element pair. *Mater. Trans.*, V49(11) **2008**, 2743-2746.
- <sup>34</sup> Jiang Q. K., Wang X. D., Nie X. P., *et al.*, Zr-(Cu, Ag)-Al bulk metallic glasses. *Acta Mater.*, V56(8) **2008**, 1785-1796.
- <sup>35</sup> Hua N. B., Zhang T., *et al.*, Formation and mechanical properties of new Zr-based metallic glasses with high glass-forming ability. *Bulk Metallic Glasses VIII*, **2011**.
- <sup>36</sup> Jin K. F. and Löffle J. F., Bulk metallic glass formation in Zr-Cu-Fe-Al alloys. *Appl. Phys. Lett.*, V86(24) **2005**, 241909-3.
- <sup>37</sup> Zhang Q. S., Zhang W., Inoue A., Ni-free Zr-Fe-Al-Cu bulk metallic glasses with high glass-forming ability. *Scripta Mater.*, V61(3) **2009**, 241-244.

- <sup>38</sup> Morgana Martin Trexler, Naresh N. Thadhani, Mechanical properties of bulk metallic glass. *Progress in Materials Science*, (55) **2010**, 759-839.
- <sup>39</sup> Huang J. C., Chu J. P., Jang J. S. C., Recent progress on metallic glasses in Taiwan, *Intermetallics*, (17) **2009**, 973-987.
- <sup>40</sup> Ashby M. F., Greer A. L., Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, (54) **2006**, 321.
- <sup>41</sup> Huntz A.M., Aubriot, Pieraggi B., Oxydation des matériaux métalliques, Paris. *Hermes Science*, **2003**, 449.
- <sup>42</sup> Kofstad P., High temperature corrosion, Angleterre. *Applied Science Publishers*, **1988**, 558.
- <sup>43</sup> Kenneth R Lawless, Oxidation of metals. *Rep. Pvog. Phys.*, (37) **1974**, 231-316.
- <sup>44</sup> Kofstad P., High temperature corrosion», Elsevier Science Publishing, London-New-York, **1988**.
- <sup>45</sup> Porte H. A., Schnizlein J. G., Vogel R. C., Fisher D. F., Oxidation of zirconium and zirconium alloys. *Journal of Electrochemical Society*, (107) **1960**, 506-515.
- <sup>46</sup> Kai W., Hsieh H. H., Chen Y. R., Wang Y. F., Dong C., Oxidation Behavior of an  $Zr_{53}Ni_{23.5}Al_{23.5}$  Bulk Metallic Glass at 400-600°C. *Intermetallics*, (15) **2007**, 1459.
- <sup>47</sup> Kai W., Hsieh H. H., Ho T. H., Huang R. T., Lin Y. L., Air-Oxidation Behavior of a  $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$  Bulk Metallic Glass at 375-520°C. *Oxidation of Metals*, (68) **2007**, 177.
- <sup>48</sup> Hsieh H. H., Kai W., Jang W. L., Huang R. T., Lee P. Y., Wang W. H., The Oxidation Behavior of Cu-Zr-Ti-Base Bulk Metallic Glasses in air at 350-500°C. *Oxidation of Metals*, (67) **2007**, 179.
- <sup>49</sup> Kai W., Ho T. H., Jen I. F., Lee P. Y., Yang Y. M., Chin T. S., Oxidation Behavior of the  $(Cu_{78}Y_{22})_{98}Al_2$  Bulk Metallic Glass Containing  $Cu_5Y$ -Particle Composite at 400-600°C. *Intermetallics*, (16) **2008**, 629.

- <sup>50</sup> Kai W., Ho T. H., Hsieh H. H., Chen Y. R., Qiao D. C., Jiang F., Fan G., Liaw P. K., Oxidation Behavior of CuZr-based Glassy Alloys at 400-500°C in Dry Air. *Metall. Mater. Trans. A*, (39) **2008**, 1838.
- <sup>51</sup> Hsieh H. H., Kai W., Huang R. T., Qiao D. C., Liaw P. K., Air Oxidation of an Fe<sub>48</sub>Cr<sub>15</sub>C<sub>15</sub>MO<sub>14</sub>B<sub>6</sub>Er<sub>2</sub> Bulk Metallic Glass at 600-725°C. *Mater. Trans.*, (48) **2007**, 1864.
- <sup>52</sup> Hsieh H. H., Kai W., Lin C. Y., Chin T. S., Oxidation Behavior of the Y<sub>56</sub>Al<sub>24</sub>Co<sub>20</sub> Bulk Amorphous Alloy Containing Crystalline Composites at 325-450°C. *Mater. Sci. Forum*, (539-543) **2007**, 2117.
- <sup>53</sup> Wu Y. F., Chiang W. C., Wu J. K., Effect of Crystallization on Corrosion Behavior of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>38</sub>B<sub>18</sub>Mo<sub>4</sub> Amorphous Alloy in 3.5% NaCl Solution. *Mater. Lett.*, (62) **2008**, 1554.
- <sup>54</sup> Chiang W. C., Yeh W. D., Wu J. K., Hydrogen Permeation in Fe<sub>40</sub>Ni<sub>38</sub>B<sub>18</sub>Mo<sub>4</sub> and Fe<sub>81</sub>B<sub>13.5</sub>Si<sub>3.5</sub>C<sub>2</sub> Amorphous Alloys. *Mater. Lett.*, (59) **2005**, 2542.
- <sup>55</sup> Lin H. M., Wu J. K., Wang C. C., Lee P. Y., The Corrosion Behavior of Mechanically Alloyed Cu-Zr-Ti Bulk Metallic Glasses. *Mater. Lett.*, (62) **2008**, 2995.
- <sup>56</sup> Wei G., Cantor B., The oxidation behaviour of amorphous and crystalline Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>. *Acta metall.*, (36) **1988**, 2293-2305.
- <sup>57</sup> Kima M. C., McNallan M. J., Oxidation and crystallization studies of Fe-22.5Al-10Zr rapidly solidified metallic glass ribbons. *Materials Science and Engineering: A*, 134(25) **1991**, 1078-1082.
- <sup>58</sup> Kimura H. M., Asami K., Inoue A., Masumoto T., The oxidation of amorphous Zr-based binary alloys in air. *Corros. Sci.*, (35) **1993**, 909-915.
- <sup>59</sup> Song Z., Bao X., Wild U., Muhler M., Ertl G., Oxidation of amorphous Ni-Zr alloys studied by XPS, UPS, ISS and XRD. *Appl. Surf. Sci.*, (134) **1998**, 31-38.
- <sup>60</sup> Jastrow L., Köster U., Meuris M., Catastrophic oxidation of Zr-TM (noble metals) glasses. *Mat. Sci. Eng. A*, (375-377) **2004**, 440-443.
- <sup>61</sup> Hsieh H. H., Kai W., Huang R. T., Pan M. X., Nieh T. G., Effect of Zr-content on the oxidation and phase transformation of Zr-base amorphous alloys in air. *Intermetallics*, V12(10-11) **2004**, 1089-1096.

- <sup>62</sup> Tam, C. Y., Shek, C. H., Effects of Alloying on Oxidation of Cu-based Bulk Metallic Glasses. *Journal of Materials Research*, V20(10) **2005**, 2647-2653.
- <sup>63</sup> Köster U., Jastrow L., Meuris M., Oxidation of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> metallic glasses. *Materials Science and Engineering: A*, V449-451(25) **2007**, 165-168.
- <sup>64</sup> Liu, L., Chan, K. C., Oxidation of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glass in the glassy state and the supercooled liquid state. *Applied Physics A*, V80(8) **2005**, 1737-1744.
- <sup>65</sup> Hsieh H. H., Kai W., Huang R. T., Lin C. Y., Chin T. S. , Air oxidation of Fe<sub>72</sub>B<sub>22</sub>Y<sub>6</sub> bulk amorphous alloy at 600-700°C. *Intermetallics*, (14) **2006**, 917.
- <sup>66</sup> Kang E. Y., Chung Y. H., Ok M.R., Baik H. K., Research on the surface oxidation procedure of Fe-base metallic glass during wet oxidation treatment. *Materials Science and Engineering: A*, V449-451(25) **2007**, 159-164.
- <sup>67</sup> Choi J. H., Lee C., Lee D. B., Oxidation behavior of bulk amorphous Ni<sub>57</sub>Ti<sub>18</sub>Zr<sub>20</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> coatings between 473 K and 973. K in air. *Journal of Alloys and Compounds*, (449) **2006**, 384.
- <sup>68</sup> Cho Hoon Kim, Byoungmoon Choi Hanshin, Lee ChangheeLim, Sungchul Jo Hyungho, Oxidation induced phase instability of Cu<sub>54</sub>Zr<sub>22</sub>Ti<sub>18</sub>Ni<sub>6</sub> bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering A*, (449-451) **2006**, 118.
- <sup>69</sup> Tsau C. H., Wu C. C., Wu S. S., The thermal stability and mechanical behaviors of Zr-Cu-Ni-Ti-Be bulk metallic glasses. *Journal of Materials Processing Technology*, 182(1-3) **2007**, 257-261.
- <sup>70</sup> Dhawan, A., Zaporojtchenko, V., Faupel, F., Study of air oxidation of amorphous Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7.5</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Journal of Materials Science*, (42) **2007**, 9037-9044.
- <sup>71</sup> Kim C., Jeong H., Lee D., Oxidation of Zr<sub>65</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>15</sub> bulk metallic glass. *Materials Letters*, V62(4-5) **2008**, 584-586.
- <sup>72</sup> Huang D. Y., Zhao X. J., Zhang T., Ji V., Air Oxidation Kinetics Study of Zr<sub>58</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>16</sub>Ni<sub>13</sub>Al<sub>10</sub> Bulk Metallic Glass. *Defect and Diffusion Forum*, (283-286) **2009**, 209-213.

- <sup>73</sup> Meng Q. G., Zhang S. G., Li J. G., Corrosion and oxidation behavior of Pr-based bulk metallic glasses. *J. Alloy Compd.*, V452(2) **2008**, 273-278.
- <sup>74</sup> Kai W., Ren I. F., Kao P. C., Huang R. T., Liu C. T., The oxidation behavior of an Fe<sub>61</sub>B<sub>15</sub>Zr<sub>8</sub>Mo<sub>7</sub>Co<sub>5</sub>Y<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> bulk metallic glass at 550–700 °C. *Intermetallics*, (17) **2009**, 205-210.
- <sup>75</sup> Kai W., Hsieh H. H., Nieh T. G., Kawamura Y., Oxidation behavior of a Zr-Cu-Al-Ni amorphous alloy in air at 300–425 °C. *Intermetallics*, (10) **2002**, 1265–1270.
- <sup>76</sup> Noyan I. C., Cohan J. B., Residual Stress- Measurement by Diffraction and interpretation. New York: Springer-Verlag, **1987**.
- <sup>77</sup> Hutchings M. T., Withers P. J., Holden T. M., Lorentzen T., Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction, Taylor & Francis Group, U.S., **2005**.
- <sup>78</sup> Barralis J., Castex L., Maeder G., Précontraintes et traitements superficiels, Techniques de l'ingénieur M1 180, **1999**.
- <sup>79</sup> Tien J. K., Davidson J. M., Stress Effects and the Oxidation of Metals. AIME, London, *J.V. Cathcart (Ed.)*, **1975**, 200.
- <sup>80</sup> Turban P., Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, **2001**.
- <sup>81</sup> Kofstad, P., Fundamental aspects of corrosion by hot gases. Les Embiez, France. **1989**.
- <sup>82</sup> Huntz A. M., Scale growth and stress development. London, UK., **1988**.
- <sup>83</sup> Antoni L., Galerie A., Corrosion sèche des métaux, Mécanismes, M 4 221.
- <sup>84</sup> Pfeiffer W., Characterization of shot peened components by X-ray diffraction: A method on its way from the laboratory into industrial product development. *International Conference and Exhibition on Shot Peening (ICSP)*, **2005**, 414-419.
- <sup>85</sup> Delhez R., T. De Keijser Th., E. J. Mittemeijer, *Ultramicroscopy*, (27) **1989**, 202.
- <sup>86</sup> Welzel U., Ligot J., Lamparter P., Vermeulen A. C., Mittemeijer E. J., *J. Appl. Cryst.*, (38) **2005**, 1.

- <sup>87</sup> Norme européenne NF 15305, Non-destructive Testing — Test Method for Residual Stress analysis by X-ray Diffraction, avril **2009**.
- <sup>88</sup> Huntz A. M., Aspects Mécaniques de L'oxydation Quelques Exemples de Moyens d'Etudes. *Journées Scientifiques Barrière Thermiques*, ONERA, **2005**.
- <sup>89</sup> Huntz A.M., Maréchal L., Lesage B., Molins R., *Appl. Surf. Sci.*, (252) **2006**, 7781-7787.
- <sup>90</sup> Ashida K., Hatano Y., Nishida W., Watanabe K., Amano A., Mastuda K., Ikeno S., *J. Nucl. Sci. Tech.*, (38) **2001**, 952.
- <sup>91</sup> Hsieh H. H., Kai W., Huang R. T., Pan M.X., Nieh T. G., Effect of Zr-content on the oxidation and phase transformation of Zr-base amorphous alloys in air. *Intermetallics*, (12) **2004**, 1089–1096.
- <sup>92</sup> Tetsu Ichitsubo, Satoshi Kai, Hirotosugu Ogi, Masahiko Hira, Katsushi Tanaka, Elastic and anelastic behavior of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass around the glass transition temperature under ultrasonic excitation. *Scripta Materialia*, (49) **2003**, 267–271.
- <sup>93</sup> Haruyama O., Nakayama Y., Wada R., Tokunaga H., Okada J., Ishikawa T., Yokoyama Y., Volume and enthalpy relaxation in  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass. *Acta Materialia*, (58) **2010**, 1829–1836.
- <sup>94</sup> Liu L., Wu Z. F., Zhang J., Crystallization kinetics of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, (339) **2002**, 90–95.
- <sup>95</sup> Liu L., Wu Z. F., Zhang T., The effect of temperature on the crystallization of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass in the glass transition region. *Journal of Alloys and Compounds*, (396) **2005**, 114–121.
- <sup>96</sup> Köster U., Triwikantoro, *Mater. Sci. Forum*, (360–362) **2001**, 29–36.
- <sup>97</sup> Jastrow L., Meuris M., Köster U., Froumin N., Eliezer D., *Mater. Sci. Forum*, (386–388) **2002**, 627–632.
- <sup>98</sup> Köster U., Jastrow L., Zander D., *J. Metastable Nanocrystalline Mater.*, (15–16) **2003**, 49–60.
- <sup>99</sup> Jastrow L., Köster U., Meuris M., *Mater. Sci. Eng. A*, (375–377) **2004**, 440–443

- <sup>100</sup> Monday K., Chatterjee U. K., Murty B. S., Oxidation behavior of multicomponent Zr-based amorphous alloys. *Journal of alloys and compounds*, (433) **2007**, 162-170.
- <sup>101</sup> Garvie R. C., Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *Am. Chem. Soc.*, V82(2) **1978**, 218-224.
- <sup>102</sup> Godlewski J., Zirconium in the nuclear industry. *Tenth international symposium ASTM STP*, (6) **1994**, 1245.
- <sup>103</sup> Köster U., Jastrow L., *Mater. Sci. Eng. A*, (449-451) **2007**, 57-62.
- <sup>104</sup> Schneider S., Sun X., Nicolet M. A., Johnson W. L., *Science and Technology of Rapid Solidification and Processing*, edited by M.A. Otonari, NATO ASI Series 278, Dordrecht, The Netherlands and Boston, MA **1995**.
- <sup>105</sup> Keune K., Hoogland F., Boon J. J., Peggitt D., Higgitt C., Evaluation of the “added value” of SIMS: A mass spectrometric and spectroscopic study of an unusual Naples yellow oil paint reconstruction. *International Journal of Mass Spectrometry*, (284) **2009**, 22-34.
- <sup>106</sup> Mao H. P., Burnett S. D., Coath D. C., Jarzebinski G., Kunihiro T., McKeegan D. K., MegaSIMS : a SIMS/AMS hybrid for measurement of the Sun’s oxygen isotopic composition. *Applied Surface Science*, (255) **2008**, 1461–1464.
- <sup>107</sup> Czerwinski F., Sproule G. I., Graham M. J., Smeltzer W. W., An <sup>18</sup>O-SIMS study of oxide growth on nickel modified with Ce implants and CeO<sub>2</sub> coatings. *Corrosion Science*, (37) **1995** 541-556.
- <sup>108</sup> Prescott R., Mitchell D. F., Graham M. J., Doychak J., Oxidation mechanisms of β-NiAl + Zr determined by SIMS. *Corrosion Science*, (37) **1995** 1341-1364.
- <sup>109</sup> Thian Ngan Ooi , David S. Mcphail, Richard J. Chater, Barbara A. Shollock, Isotope exchange studies of oxidation mechanisms in nickel-base superalloys using FIB-SIMS techniques. *Surface & Coatings Technology*, (201) **2006**, 3885–3888.
- <sup>110</sup> Basu S. N., Halloran J. W., *Oxid. Met.*, (27) **1987**, 143.
- <sup>111</sup> Jedlinski J., Borchardt G., *Oxid. Met.*, (36) **1991**, 317.
- <sup>112</sup> Pint B. A., Martin J. R., Hobbs L. W., *Oxid. Met.*, (39) **1993**, 167.

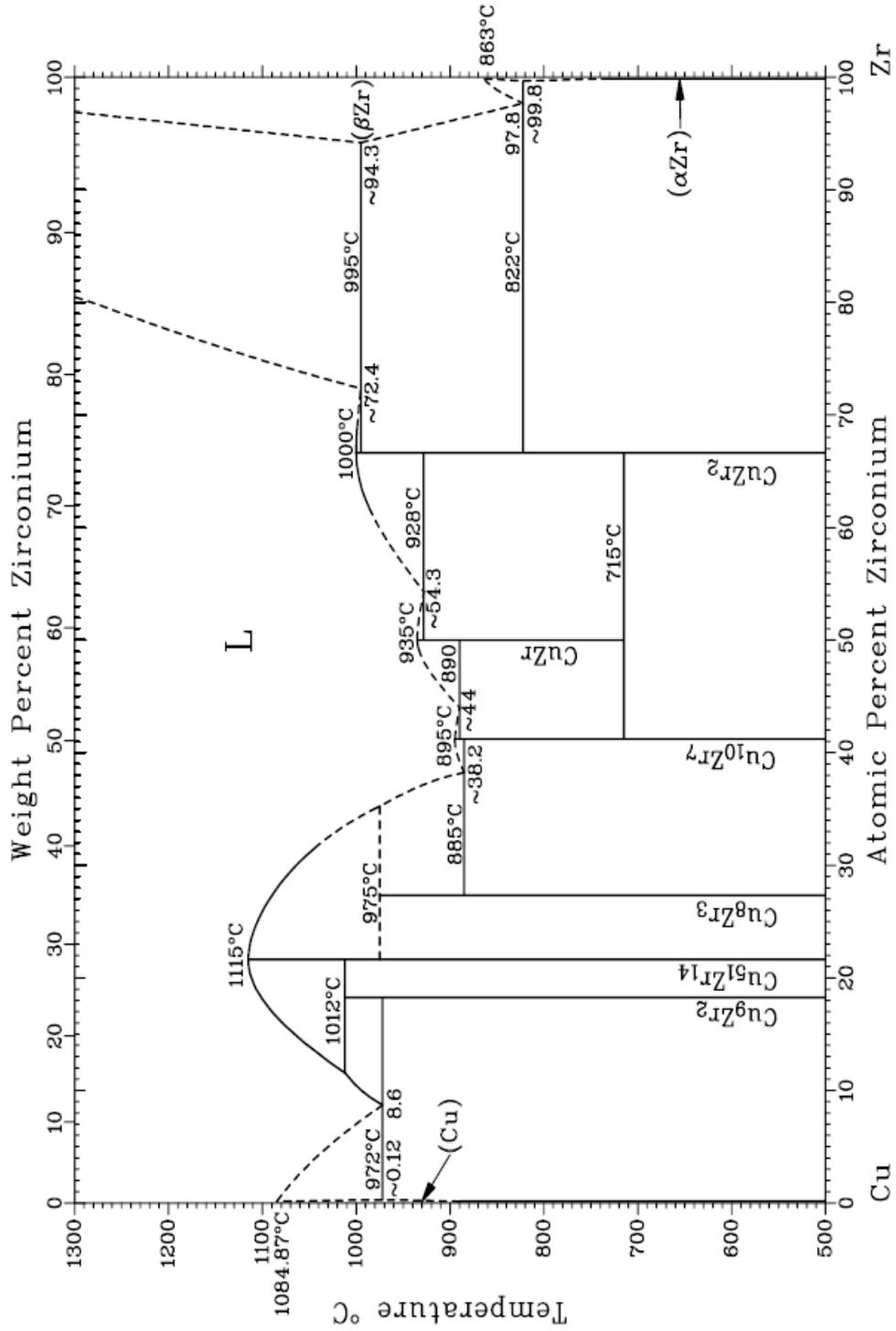
- <sup>113</sup> Philibert J., Diffusion et transport de matière dans les solides, *Edition de physique*, **1985**.
- <sup>114</sup> Hart E. W., *Acta Metall.*, (5) **1957**, 597-602.
- <sup>115</sup> Le Claire A. D., *Brit. J. Appl. Phys.*, (14) **1963**, 351-366.
- <sup>116</sup> Brossmann U., Würschum R., Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO<sub>2</sub>, *Journal of Applied Physics*, (85) **1999**, 7646-7654.
- <sup>117</sup> Kucher T. I., *Sov. Phys. Solid State*, 3(2) **1961**, 401-404.
- <sup>118</sup> Pilling N. B., Bedworth R. E., The oxidation of metal at high temperature, *J. Inst. Metal*, (29) **1923**, 529-591.
- <sup>119</sup> Païse M., Sicardy O., Cailletaud G., Influence of the metal/oxyde system mechanical behaviour on Zr alloy fuel cladding corrosion. *Euroccor 96, session IX*, **1996**, Nice, 24-26/9.
- <sup>120</sup> Arshi H., Ishigame M., Spectroscopic studies of the polymorphism in ZrO<sub>2</sub> at high pressures. *Physica status solidi*, (71) **1996**, 313.
- <sup>121</sup> Dollins C. C., Jursich M., A model for the oxidation of zirconium based alloys. *J. Nucl. Mater.*, (113) **1983**, 19-24.
- <sup>122</sup> Glavicic M. G., Szpunar J. A., Lin Y. P., *J. Nucl. Mater.*, (245) **1997**, 147.
- <sup>123</sup> Gertsman V.Y., Lin Y. P., Zhilyaev A. P., Szpunar J. A., Special grain boundaries in zirconia corrosion. **1997**.
- <sup>124</sup> Bernard O., Huntz A. M., Andrieux M., Seiler W., Ji V., Poissonnet S., *Appl. Surf. Sci.*, (253) **2007**, 4626.
- <sup>125</sup> Rickerby D. S., Jones A. M., Bellamy B. A., X-ray diffraction studies of physically vapour deposited coating. *Surf. Coat. Technol.*, (37) **1989**, 111-137.
- <sup>126</sup> Vailliant M. L., Keryvin V., Rouxel T., Kawamura Y., *Scripta Materialia*, (47) **2002**, 19-23.

- <sup>127</sup> Park J., *Bioceramics*, Springer, New York, **2008**.
- <sup>128</sup> Kato H., Chen H. S., Inoue A., Relationship between thermal expansion coefficient and glass transition temperature in metallic glasses. *Scripta Materialia*, (58) **2008**, 1106–1109.
- <sup>129</sup> Chason E., Sheldon B.W., Freund L. B., *Phys. Rev. Lett.*, (88) **2002**, 156103.
- <sup>130</sup> Block S., H.Jordana J.A., Piermarini G. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, (68) **1985**, 497.
- <sup>131</sup> Arashi H., Ishigame M., *Phys. stat. Sol.*, (71) **1982**, 313.
- <sup>132</sup> Becher P. F., Swain M. V., *J. Am. Ceram. Soc.*, (75) **1992**, 493.
- <sup>133</sup> Benali B., Herbst Ghysel M., Gallet I., Huntz A.M., Andrieux M., *Appl. Surf. Sc.i*, (253) **2006**, 1222.
- <sup>134</sup> Lee J. D., Ra H. Y., Hong K. T., Hur S. K., *Surf. Coat. Tech.*, (54-55) **1992**, 64.
- <sup>135</sup> Duh J. G., Wu Y. S., *J. Mater. Sci.*, (26) **1991**, 6522.
- <sup>136</sup> Simha N., Truskinovsky L., *Acta Metall. Mater.*, (42) **1994**, 3827.
- <sup>137</sup> Evans H. E., Stress effects in high temperature oxidation of metals. *International Materials Reviews*, (40) **1995**, No.1, 1-40.
- <sup>138</sup> Noden J. D., Knights C. J., Thomas M. W., *Brit. Corros. J.*, (3) **1968**, 47.
- <sup>139</sup> Dankov P. D., Churaev P. V., *Doklady Akad Nauk, SSSR*, (73) **1950**, 1221.
- <sup>140</sup> Evans U. R., *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, **1947**, 291.
- <sup>141</sup> Engell H., Wever F., *Acta Metallurgica*, (5) **1957**, 695.
- <sup>142</sup> Panicaud B., thèse doctorate, Université de La Rochelle, **2004**.

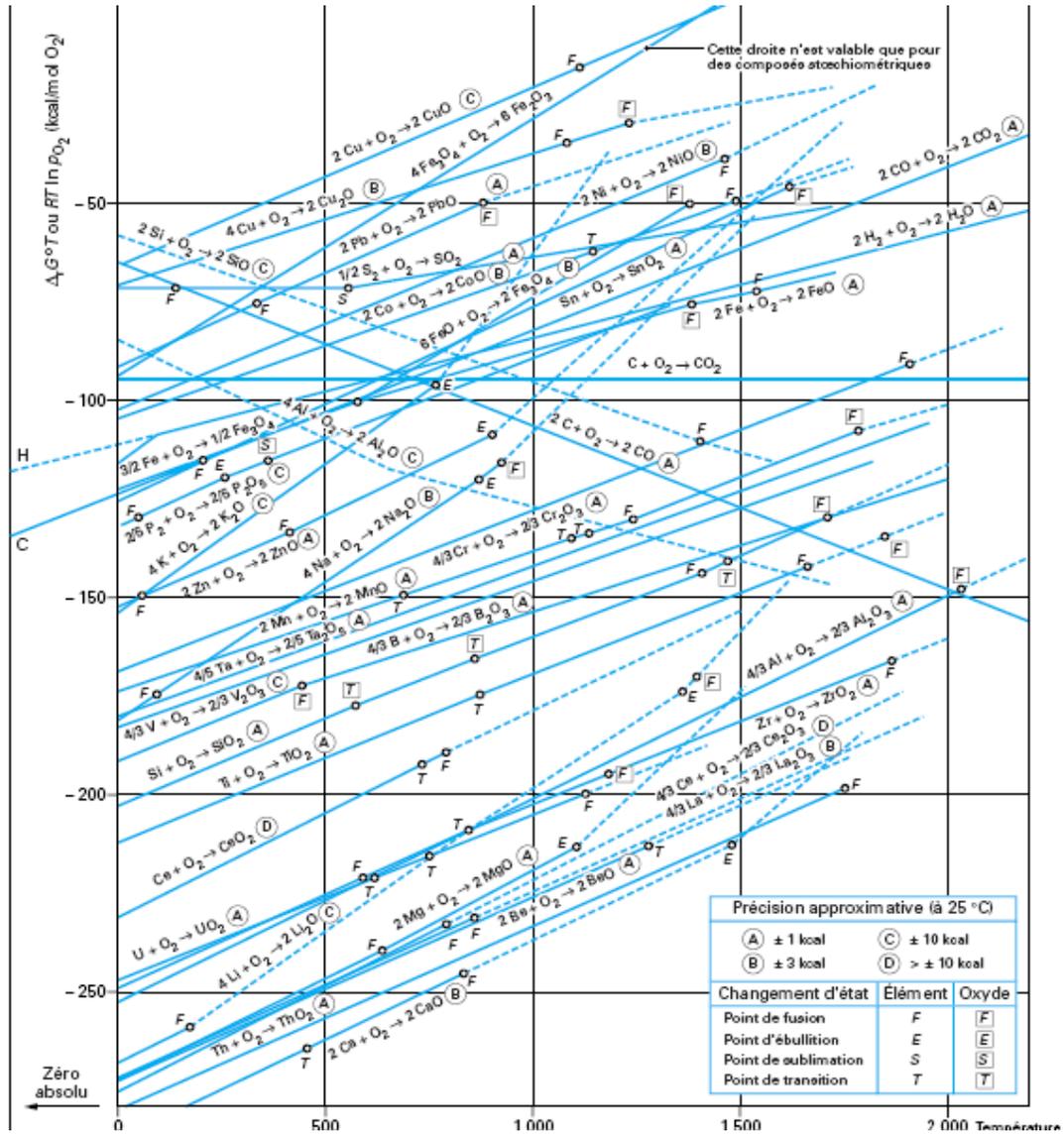
<sup>143</sup> Clarke D. R., The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide. *Acta materialia*, **2003**, 1-15.

<sup>144</sup> Clarke D. R., Stress generation during high temperature oxidation of metallic alloys. *Current opinion in solid state and materials science*, (6) **2002**, 237-244.

<sup>145</sup> Keryvin V., Vaillant M. L., Rouxel T., Huger M., Gloriant T., Kawamura Y., Thermal stability and crystallisation of a  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass studied by in-situ ultrasonic echography, *Intermetallics*, (10) **2002**, 1289–1296.



## Annexe 2 Diagramme d'Ellingham



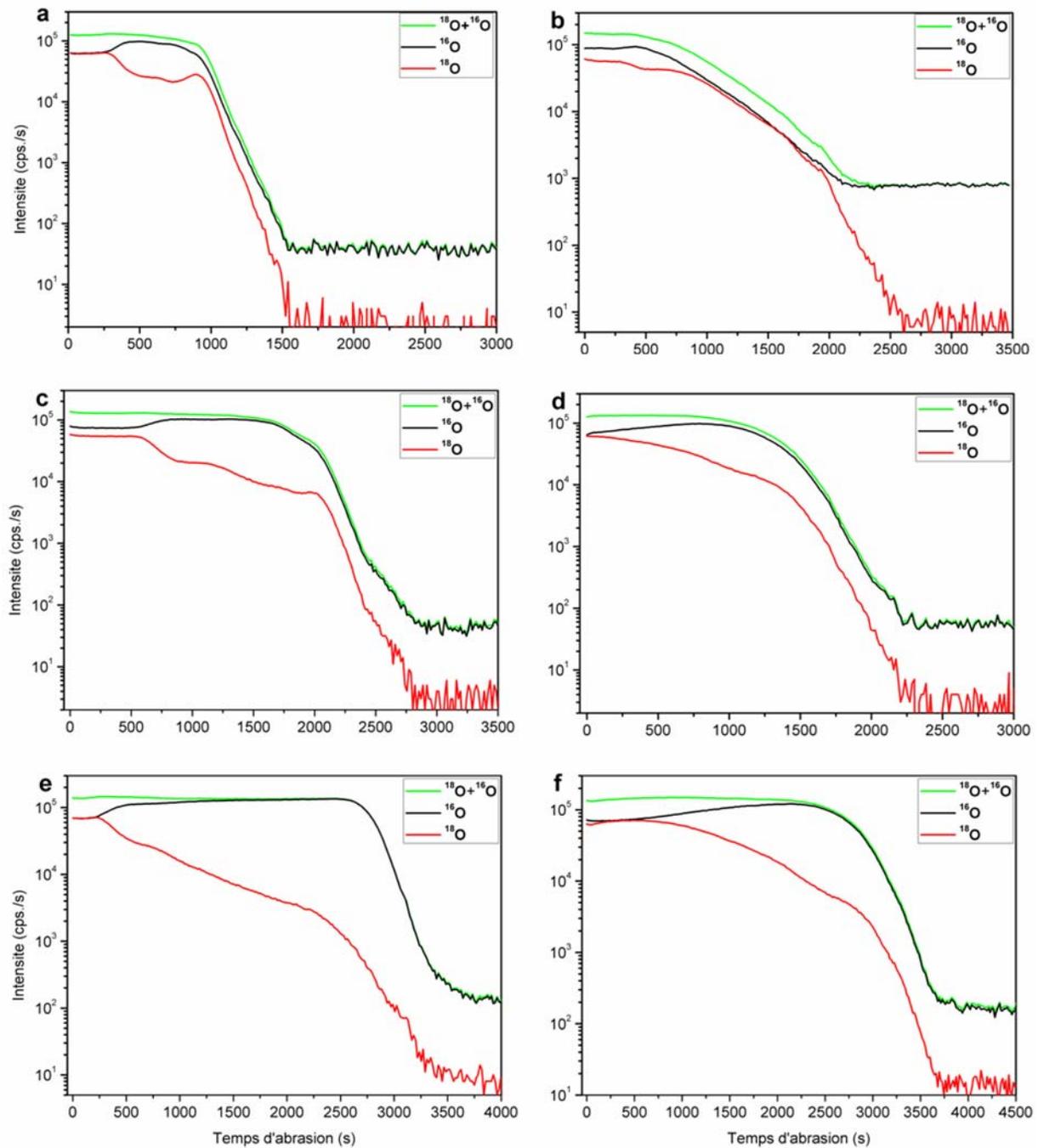
### Annexe 3 Résultats bruts et ajustements des courbes de SIMS

Il faut souligner que lors du traitement sous  $^{18}\text{O}_2$ , l'atmosphère était composée de 50 % d' $^{16}\text{O}_2$  et 50 % d' $^{18}\text{O}_2$  (essentiellement du fait du coût élevé d' $^{18}\text{O}_2$ ). Pour visualiser la réponse que l'on aurait eue, en terme de profil, si le deuxième traitement avait été réalisé sous 100 % d' $^{18}\text{O}_2$ , les courbes brutes ont donc été traitées et reconstituées de la manière suivante :

$$I(^{18}\text{O})_t = 2I(^{18}\text{O})_b$$
$$I(^{16}\text{O})_t = I(^{16}\text{O})_b - I(^{18}\text{O})_b$$

où  $I_t$  est l'intensité des courbes traitées,  $I_b$  est l'intensité des courbes brutes.

Les courbes présentées dans la section 3.8.5 (les figures 3.44 et 3.45) ont été traitées à partir des courbes brutes correspondantes (la figure A1.1)



**Fig. A1.1** Profils bruts de SIMS (<sup>18</sup>O, <sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O+<sup>16</sup>O) après traitement de 3h à 673 K sous air et de 40 h à 673 K sous <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (a) de Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> et (b) de son alliage homologue ; après traitement de 18 h à 673 K sous air et de 40 h à 673 K sous <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (c) de Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> et (d) de son alliage homologue ; après traitement de 64 h à 673 K sous air et de 40 h à 673 K sous <sup>18</sup>O<sub>2</sub> et (e) de Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> et (f) de son alliage homologue

## Annexe 4 Comportement à l'oxydation des verres métalliques traités par implantation ionique

Les modifications de surface sont des méthodes très communes pour l'amélioration de la résistance à la corrosion des matériaux d'ingénierie. Les études sur les rubans de verre métallique traités par l'implantation ionique ont été reportées dans la littérature <sup>i,ii,iii,iv,v,vi</sup>. Les études se sont concentrées sur le comportement de cristallisation et les changements associés dans les propriétés magnétiques des verres métalliques à base de Fe après l'implantation d'ions. Tam C. Y. *et al.* <sup>vii</sup> ont étudié le comportement à l'oxydation d'un verre métallique massif à base de Cu après l'introduction d'ions d'azote par implantation ionique par immersion plasma (IIP), et montrent que l'implantation d'ions d'azote peut améliorer la résistance à l'oxydation des verres métalliques massifs à base de Cu. L'effet de l'implantation d'ions métalliques sur le comportement à l'oxydation des verres massifs à base de Zr n'a pas encore été rapporté à ce jour, à notre connaissance.

Cette annexe a donc pour but

- de présenter l'étude sur le comportement à l'oxydation des verres métalliques massifs à base de Zr après une implantation d'ions  $Nb^+$  ou  $Al^+$  ;
- d'évaluer l'effet des différentes doses d'implantation d'ions sur le comportement à l'oxydation.

### Paramètre de l'implantation

Des échantillons de 5 mm de diamètre ont été préparés. L'implantation ionique a été réalisée à l'aide de MEVVA (MEtal Vapor Vacuum Arc) au sein de l'Université Normale de Pékin. Le voltage d'implantation était de 45 kV, tandis que l'intensité du courant était

---

<sup>i</sup> Jinaskova Y., Schnessweiss O., Vondracek M., Blawert C., *J. Magn. Magn. Mater.*, (272-276) **2004**, 1147

<sup>ii</sup> Daroczi C. S., Dora G., Horvath Z. E., Homonnay Z., Idzikowski B., *Vacuum*, (50) **1998**, 343

<sup>iii</sup> Klugmann E., Daroczi C. S., Kollar P., *IEEE Tans. Magn.*, (30) **1994**, 521

<sup>iv</sup> Zemcik T., Zabeta K., Skorvanek S., *J. Mater. Sci.*, (28) **1993**, 654

<sup>v</sup> Daroczi C. S., Serfozo G., Kollar P., *J. Magn. Magn. Mater.*, (112) **1992**, 367

<sup>vi</sup> Serfozo G., Kiss L. F., Daroczi C. S., Kisdikoszo E., Vertesy G., Slawskawaniewska A., *IEEE Trans. Magn.*, (26) **1990**, 1418

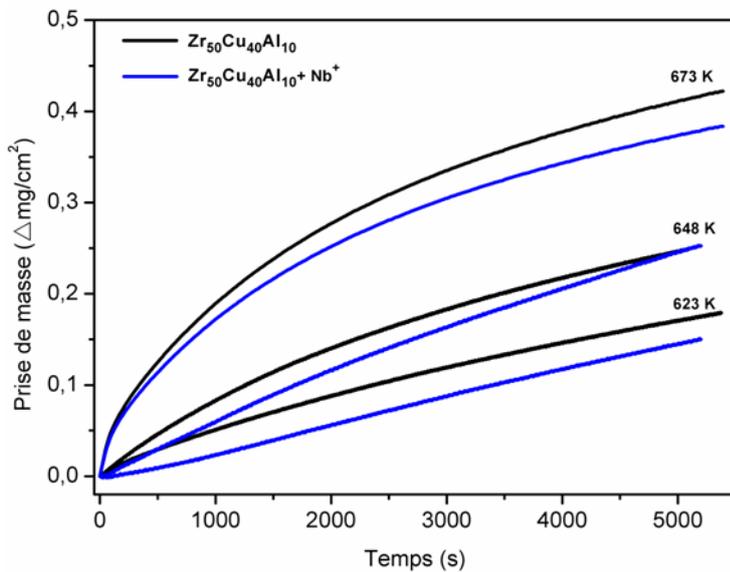
<sup>vii</sup> Tam C. Y., Shek C. H., Improved oxidation resistance of  $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$  BMG with plasma immersion ion implantation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (353) **2007**, 3590–3595

## Annexe 4 Comportement à l'oxydation des verres métalliques traités par l'implantation ionique

inférieure à 3 mA. Les doses d'implantation de  $\text{Nb}^+$  étaient de  $3 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> et variaient entre  $3 \times 10^{15}$  et  $3 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> pour l'implantation d'ions  $\text{Al}^+$  sous vide  $1 \times 10^{-5}$  Pa..

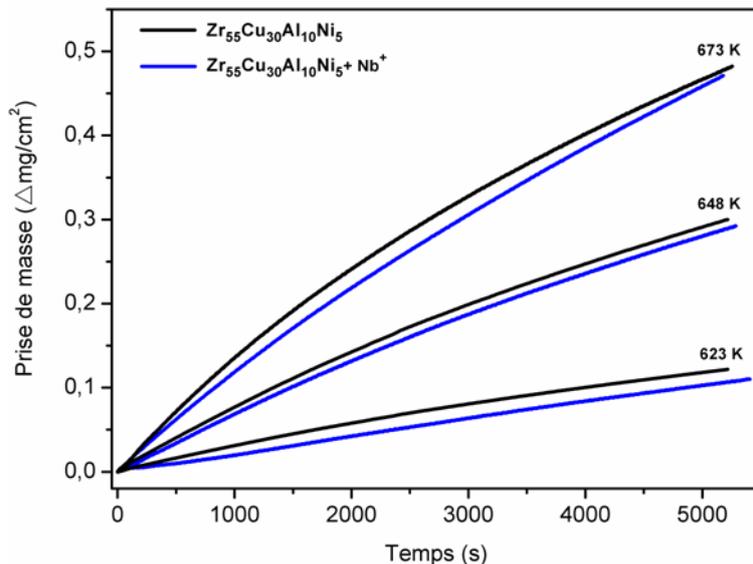
### Effet de l'implantation des ions de $\text{Nb}^+$

Les figures A2.1 et A2.2 montrent la cinétique d'oxydation des verres métalliques sans implantation et après implantation d'ions  $\text{Nb}^+$ . La prise de masse pour les deux alliages est presque identique ; aucun changement majeur de la cinétique d'oxydation n'est observé, ce qui montre que l'implantation d'ions  $\text{Nb}^+$  n'apporte aucune amélioration de la résistance à l'oxydation de ces verres.



*Fig. A2.1 Comparaison de la cinétique d'oxydation de  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  et de  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$  implanté d'ions  $\text{Nb}^+$  dans la gamme de température 623 K et 673 K*

*Fig. A2.2 Comparaison de la cinétique d'oxydation de  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  et de  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  implanté d'ions  $\text{Nb}^+$  dans la gamme de température 623 K et 673 K*



Effet d'implantation d'ions Al<sup>+</sup>

Des échantillons traités par implantation ionique de différentes doses d'Al<sup>+</sup> ont été préparés afin d'étudier l'effet de ces différentes doses sur le comportement à l'oxydation d'un verre métallique Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>. Les conditions d'implantation sont données dans le tableau A2.1.

Tableau A2.1 Dose d'implantation d'ions d'Al<sup>+</sup> des différents échantillons

Echantillon	Dose
ZCAN	sans implantation
ZCANA1	$3 \times 10^{15}$
ZCANA2	$3 \times 10^{16}$
ZCANA3	$3 \times 10^{17}$

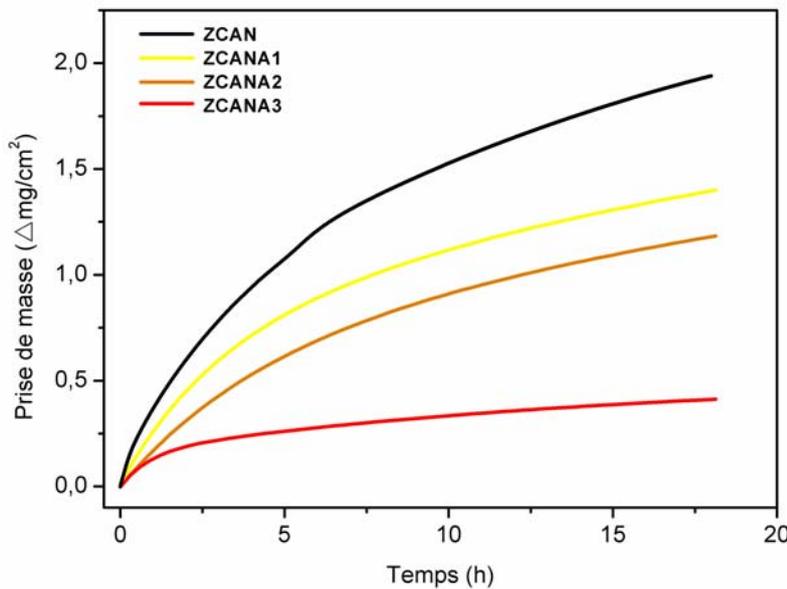
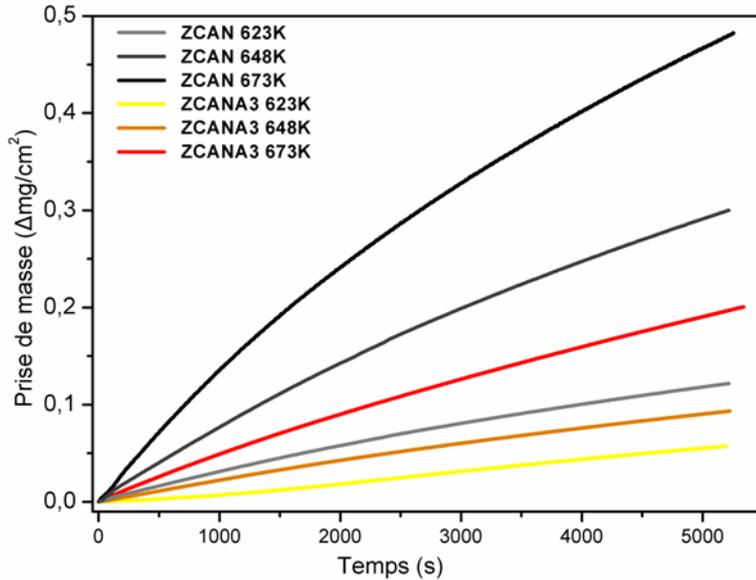


Fig. A2.3 Comparaison de la cinétique d'oxydation de Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> et de Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> implanté d'ions Al<sup>+</sup> à différentes doses à 673 K pendant 18 h

La figure A2.3 montre que la prise de masse des échantillons après implantation d'ions Al<sup>+</sup> est plus faible que celle de ce verre non implanté ; elle diminue avec l'augmentation de la dose d'ions implantés, indiquant que l'implantation d'ions d'Al<sup>+</sup> joue un rôle très positif sur le comportement à l'oxydation de ce verre métallique.

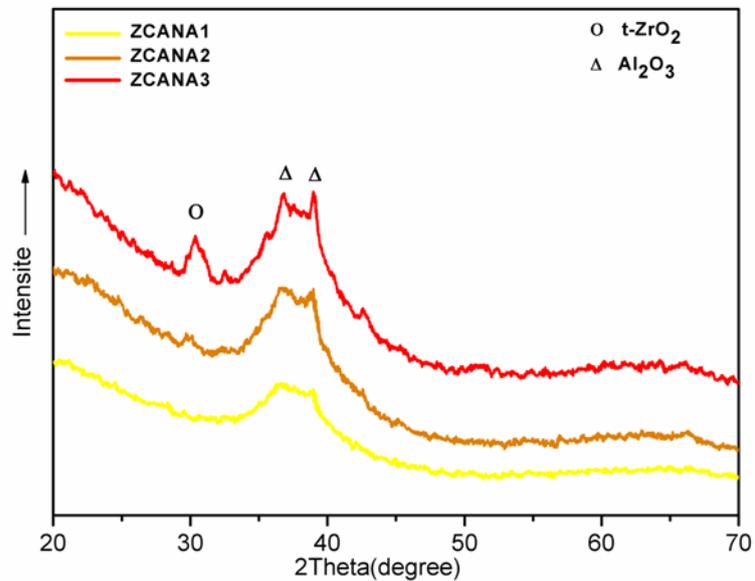
## Annexe 4 Comportement à l'oxydation des verres métalliques traités par l'implantation ionique

La figure A2.4 montre la comparaison de la cinétique d'oxydation de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  et de ce même verre implanté d'ions d' $Al^+$  à différentes températures. Il est clair que ce verre après implantation d'ions  $Al^+$ , une meilleure résistance à l'oxydation.



*Fig. A2.4 Comparaison de la cinétique d'oxydation de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  et de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  implanté d'ions  $Al^+$  dans la gamme de température 623 K et 673 K pendant 1,5 h*

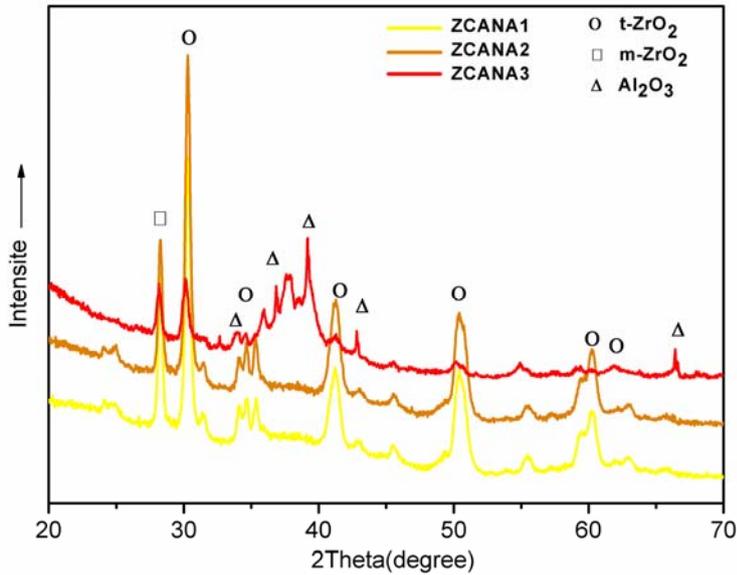
*Fig. A2.5 Diffractogrammes obtenus en faible incidence ( $\omega=2^\circ$ ) du substrat de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  implanté de différentes doses d'ions  $Al^+$*



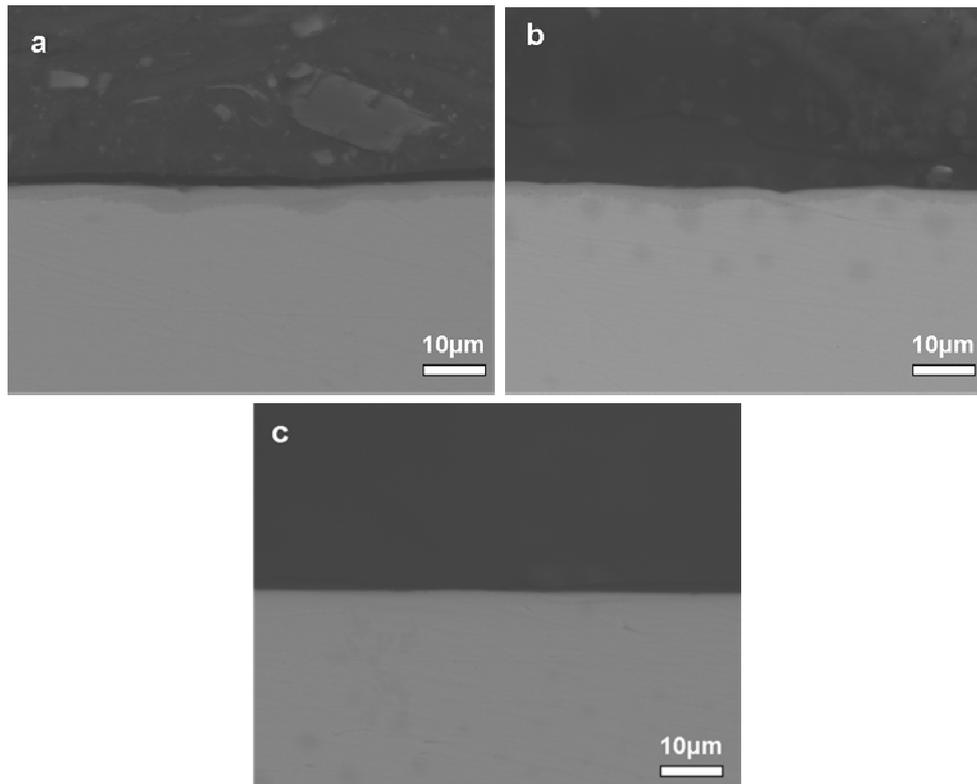
La figure A2.5 montre les diffractogrammes du substrat verre après implantation de différentes doses d'ions  $Al^+$ . L'échantillon reste encore amorphe après l'implantation d'ions ; mais des traces d'oxydes ( $ZrO_2$  et  $Al_2O_3$ ) apparaissent en surface. Après 18 h d'oxydation à 673 K, la couche d'oxyde se compose principalement de zircone et d'un peu d'alumine (comme le montre la figure A2.6). En comparaison avec les résultats de ce verre non implanté

## Annexe 4 Comportement à l'oxydation des verres métalliques traités par l'implantation ionique

(l'oxyde présente juste la phase tétragonale, voir la figure 3.25 a), la phase monoclinique de la zirconite apparaît après 18 h d'oxydation. Cela peut être dû à la cristallisation de la surface de l'échantillon, liée à l'implantation d'ions. D'autres études doivent être effectuées.



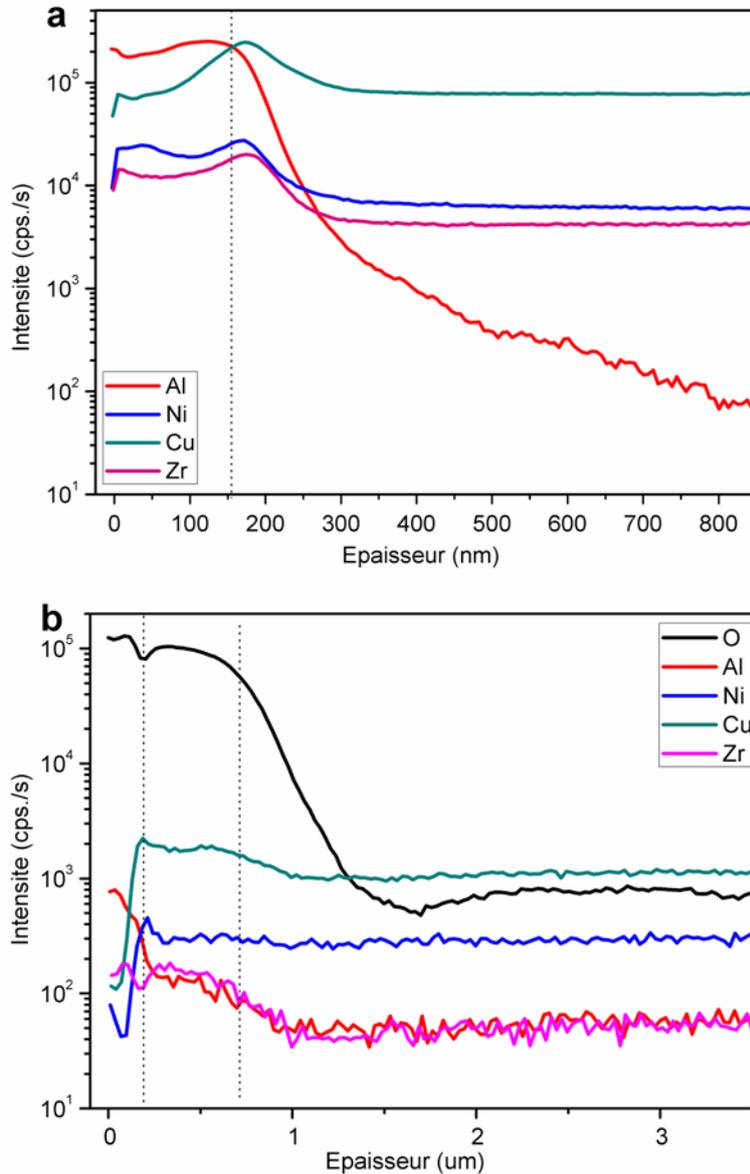
*Fig. A2.6* Diffractogrammes obtenus en faible incidence ( $\omega=2^\circ$ ) de la couche d'oxyde sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  implanté de différentes doses d'ions d' $Al^+$  oxydés à 673 K pendant 18 h



*Fig.A2.7* Images au MEB-FEG des sections transversales sur (a) ZCANA1, (b) ZCANA2, (c) ZCANA3, oxydés à 673 K pendant 18 h

## Annexe 4 Comportement à l'oxydation des verres métalliques traités par l'implantation ionique

Les images au MEB des sections transversales des échantillons implantés de différentes doses d' $\text{Al}^+$  sont présentées dans la figure A2.7. Pour les échantillons ZCANA1 et ZCANA2, l'épaisseur est déterminée entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  ; cependant pour ZCANA3 après 18 h d'oxydation à 673 K, l'image (Fig. A2.7c) montre que une très faible épaisseur d'oxyde. Cela est en accord avec la courbe d'ATG.

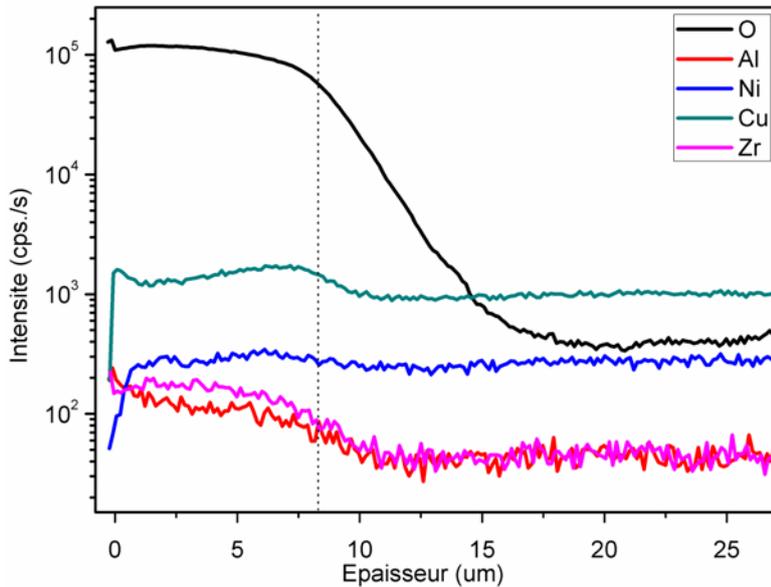


**Fig. A2.8** Profils de SIMS des principaux éléments sur ZCANA3 (a) avant l'oxydation et (b) après traitement à 673 K pendant 18 h sous air sec

La figure A2.8 montre les profils de SIMS de l'échantillon ZCANA3 avant l'oxydation (A2.8 a) et après l'oxydation à 673 K pendant 18 h (A2.8 b). Une couche riche en Al (environ 150 -200 nm d'épaisseur) existe en surface de l'échantillon après l'implantation d'ions  $\text{Al}^+$ . Après l'oxydation, en surface, la couche riche en Al existe encore et son épaisseur est de 150 -

#### Annexe 4 Comportement à l'oxydation des verres métalliques traités par l'implantation ionique

200 nm. L'oxyde de Zr apparaît dans la couche externe, dont l'épaisseur est justement d'environ 750 nm. Il semble donc que la présence d'Al en surface avant l'oxydation est la raison principale de l'amélioration de la résistance à l'oxydation, dans ce cas. Le profil de SIMS pour l'échantillon ZCAN (non implanté) est montré dans la figure A2.9. L'épaisseur d'oxyde est d'environ 8  $\mu\text{m}$  ; de plus, aucune couche riche en Al n'est observée en surface.



**Fig. A2.9** Profils de SIMS des principaux éléments sur ZCAN oxydés à 673 K pendant 18 h sous air sec

Nous pouvons donc conclure que l'implantation d'ions d' $\text{Al}^+$  peut fortement améliorer la résistance à l'oxydation de ce verre métallique massif. Cela peut être dû à la présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  existant en surface après l'implantation d'ions d' $\text{Al}^+$ .

**Annexe 5 Contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde des verres métalliques**

Echantillon	Condition d'oxydation	Contrainte résiduelle / MPa	
		m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	623 K/1,5h		-1315 ± 173
	648 K/1,5h		-1444 ± 93
	673 K/1,5h		-1236 ± 145
	723 K/1,5h	-915 ± 144	-1702 ± 141

Echantillon	Condition d'oxydation	Contrainte résiduelle / MPa	
		m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	598 K/1,5h		-695 ± 90
	623 K/1,5h		-1290 ± 201
	646 K/1,5h		-1365 ± 145
	698 K/1,5h	-1041 ± 222	-1493 ± 152

Echantillon	Condition d'oxydation	Contrainte résiduelle / MPa	
		m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>65</sub> Cu <sub>17,5</sub> Al <sub>7,5</sub> Ni <sub>10</sub>	598 K/1,5h		-1411 ± 93
	623 K/1,5h		-855 ± 65
	646 K/ 64h	-591 ± 109	-751 ± 95
	673 K/1,5h		-838 ± 209

Echantillon	Condition d'oxydation	Contrainte résiduelle / MPa	
		m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>
Zr <sub>65</sub> Cu <sub>17,5</sub> Al <sub>7,5</sub> Ni <sub>10</sub> Homologue cristallin (recuit 723 K/24 h)	598 K/1,5h	-1323 ± 88	-1915 ± 133
	623 K/1,5h	-1205 ± 97	-1837 ± 235
	646 K/ 64h	-1053 ± 104	-1556 ± 127
	673 K/1,5h	-905 ± 74	-1743 ± 105

## Annexe 6 Observation au MET

L'observation au MET avait pour but non seulement de caractériser plus finement la morphologie de la couche de zircone formée sur un verre métalliques mais aussi de mettre en évidence la cristallisation du substrat ainsi que la microstructure à l'interface métal/oxyde. En effet, peu d'études morphologiques ont été réalisées, jusqu'à ce jour, pour une couche d'oxyde sur un verre métallique.

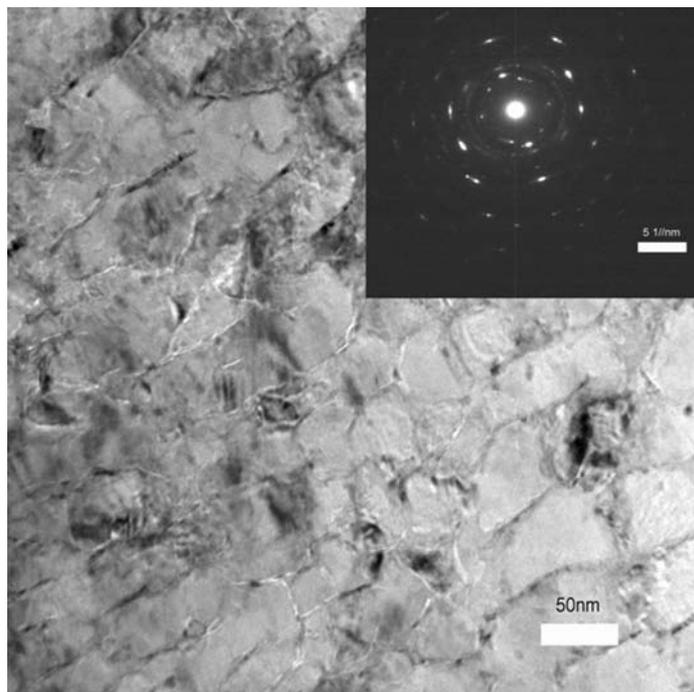
### Préparation des lames minces

La difficulté expérimentale rencontrée à la réalisation des lames minces était d'éviter la cristallisation du substrat par le faisceau ionique ou au cours de préparation.

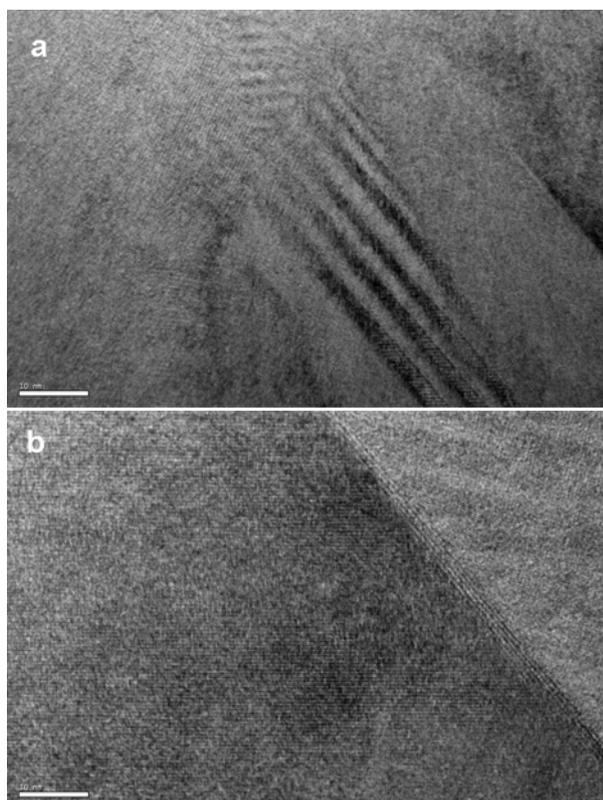
- Nous avons donc découpé l'échantillon en deux demi-cylindres au diamètre d'environ 2,5 mm (cela nous permet de les mettre ensemble dans un tube prédécoupé de 3 mm) ;
- Ensuite, une oxydation des deux demi-cylindres a été réalisée dans un four ;
- Après l'oxydation, les deux faces présentant l'oxyde que l'on désire observer ont été collées l'une contre l'autre afin d'augmenter les zones d'observation. Elles ont été collées dans un tube de cuivre de 3 mm ;
- Le cylindre (deux demi-cylindres collés dans un tube de cuivre) est tout d'abord découpé en fines lamelles d'environ 300  $\mu\text{m}$  ;
- L'étape suivante consiste à réduire l'épaisseur de cette lame de 300  $\mu\text{m}$  pour descendre autour de 80  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par polissage mécanique.
- Enfin, la dernière étape, nécessaire pour obtenir la transparence aux électrons, va nécessiter un dernier amincissement à l'aide d'un jet électrolytique.

L'observation réalisée au MET a concerné principalement le verre  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  oxydé à 648 K pendant 1,5 h.

Résultats de la couche



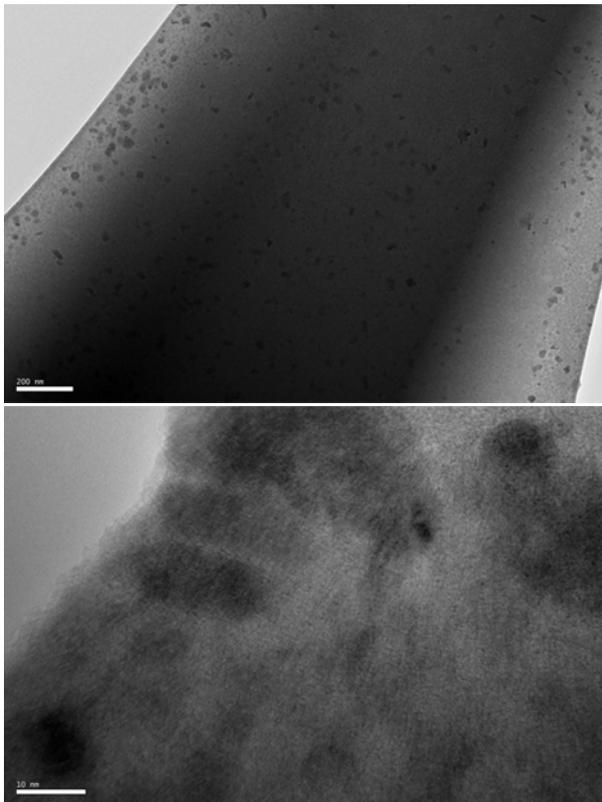
*Fig. A4.1* Microstructure de la couche d'oxyde obtenue sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à 648 K pendant 1,5 h



*Fig. A4.2* Microstructure de la couche d'oxyde obtenue sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à 648 K pendant 1,5 h, (a) dans un grain et (b) joint de grains

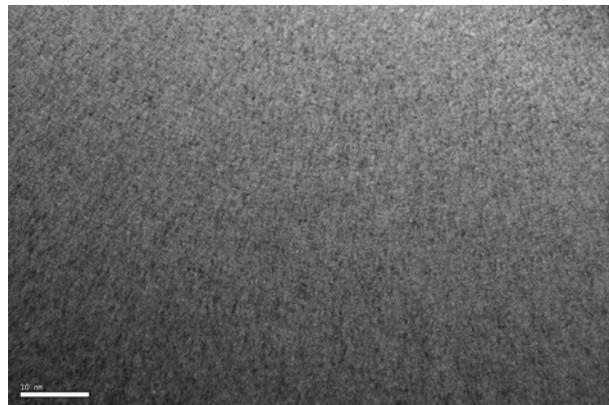
La microstructure de la couche d'oxyde obtenue sur  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à 648 K pendant 1,5 h par MET avec champ lumineux (bright-field) montre que la taille de grains est comprise entre 20  $\mu m$  et 60  $\mu m$  (la figure A4.1). Cependant, m- $ZrO_2$  se forme probablement dans la couche (des colonnes apparaissent dans la couche, probablement en raison d'une transformation martensitique, voir la figure A4.2 a). De plus, la largeur des joints de grains est observée et estimée à environ 1 nm (voir la figure A 4.2 b).

### Résultats du substrat



*Fig. A4.3 Microstructure de la zone du substrat proche de l'oxyde de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à 648 K pendant 1,5 h*

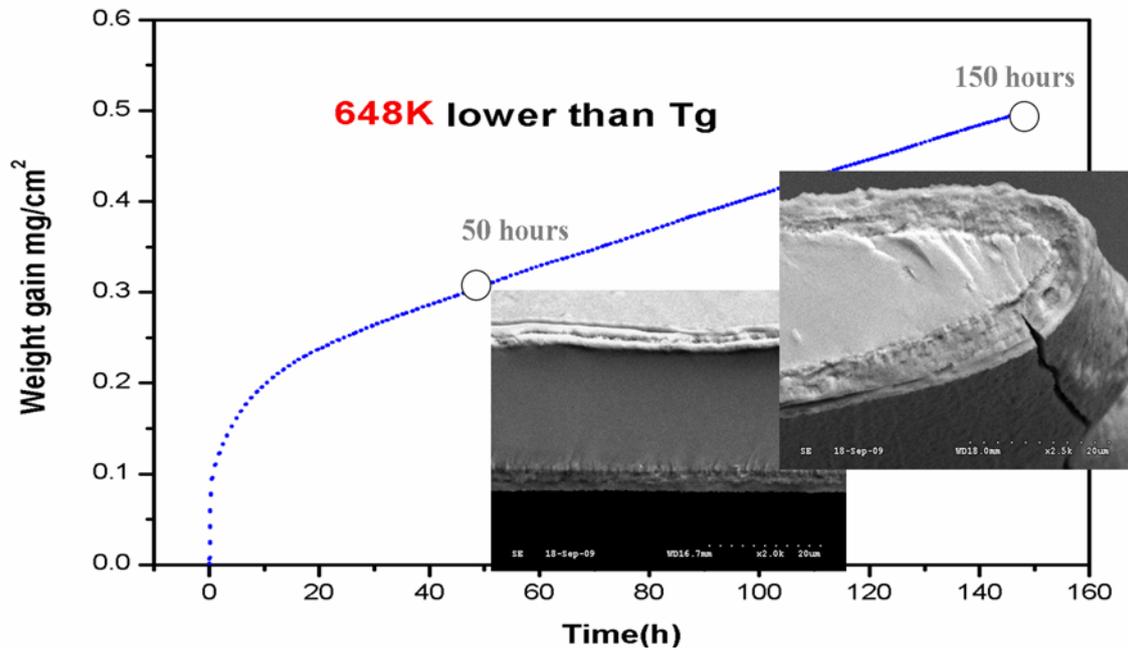
*Fig. A4.4 Microstructure du substrat interne de  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  oxydé à 648 K pendant 1,5 h*



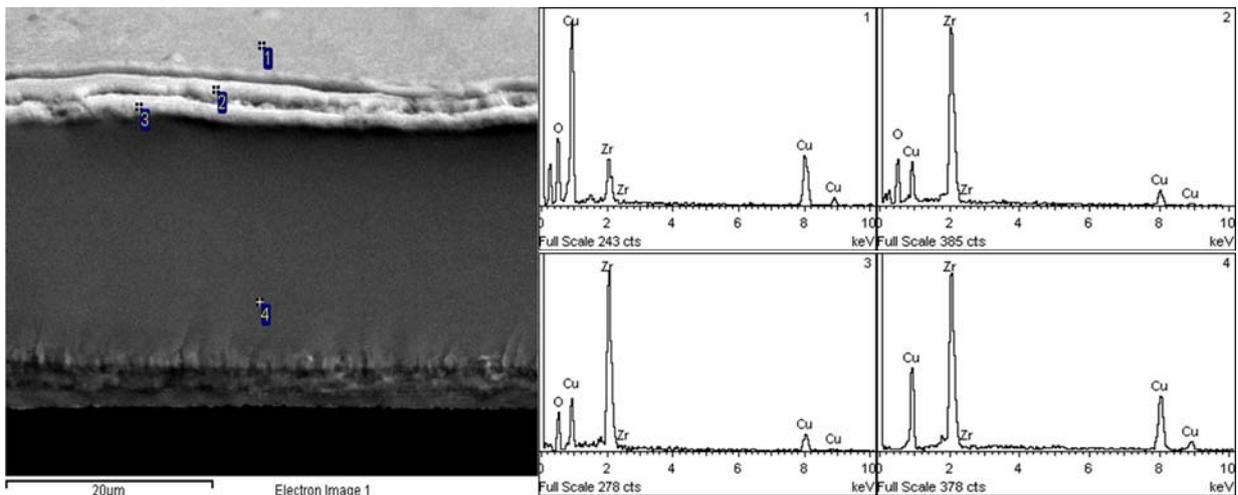
La figure A4.3 montre la structure de la zone du substrat proche de l'interface métal/oxyde. Des grains cristallins apparaissent dans la matrice amorphe. Nous n'avons pas pu distinguer la phase cristalline correspondante. Dans la zone plus interne, le substrat reste encore amorphe après oxydation à 648 K pendant 1,5 h (comme le montre la figure A4.4).

## Annexe 7 Comportement à l'oxydation d'un verre binaire $Zr_{50}Cu_{50}$

Comme il n'est pas possible d'obtenir le verre métallique binaire en massif, un ruban (environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) du verre  $Zr_{50}Cu_{50}$  a été oxydé à 648 K (inférieur à  $T_g$ ) pendant 150 h. La cinétique d'oxydation et les images de section transversale sont montrées dans la figure A5.1. De plus, des résultats de EDX de la couche d'oxyde et du substrat sont présentés dans la figure A5.2



*Fig. A5.1* Cinétique d'oxydation et images MEB des sections transversales de la couche d'oxyde obtenue sur un ruban  $Zr_{55}Cu_{50}$  oxydé à 648 K pendant 150 h



*Fig. A5.2* Résultats d'EDX dans les différentes zones de la couche d'oxyde et du substrat d'un ruban  $Zr_{55}Cu_{50}$  oxydé à 648 K pendant 50 h

