



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron

Mathieu Guerain

► **To cite this version:**

Mathieu Guerain. Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron. Autre [cond-mat.other]. Université de La Rochelle, 2012. Français. NNT: 2012LAROS372 . tel-00829836

**HAL Id: tel-00829836**

**<https://theses.hal.science/tel-00829836>**

Submitted on 3 Jun 2013

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

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



# UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

## ÉCOLE DOCTORALE

*Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique*

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

## THÈSE

présentée par :

Mathieu GUERAIN

soutenue le 05 Octobre 2012

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : Sciences des Matériaux

**Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr : approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron**

---

JURY :

Rapporteurs :

Krzysztof WOLSKI  
Yves WOUTERS

Directeur de Recherches, ENSM de Saint-Etienne  
Professeur, Université de Grenoble

Examineurs :

Benoit PANICAUD  
Pascal YVON

Maître de Conférences, Université de Technologie de Troyes  
Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay

Invités :

Guillaume GEANDIER  
Olivier SICARDY

Chargé de Recherches CNRS, Université de Lorraine  
Ingénieur-Chercheur, CEA Grenoble

Directeurs de thèse :

Philippe GOUDEAU  
Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD

Directeur de Recherches CNRS, Université de Poitiers  
Maître de Conférences, HDR, Université de La Rochelle



# Remerciements

Je remercie tout d'abord Messieurs Xavier Feugas et Karim Ait-Mokhtar, respectivement directeurs du Laboratoire d'Etude des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) et du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LASIE issue de la fusion du LEMMA et du LEPTIAB) de m'avoir accueilli aux seins de leurs unités de recherche.

Je remercie également Krzysztof Wolski et Yves Wouters pour avoir rapporté ce travail. J'adresse également mes remerciements à Pascal Yvon, Olivier Sicardy, Benoit Panicaud et Guillaume Geandier pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes deux directeurs de thèse, Jean-Luc Grosseau-Poussard, de l'Université de La Rochelle et Philippe Goudeau de l'Université de Poitiers.

Je remercie à nouveau Benoit Panicaud pour sa collaboration et ses talents de modélisateur, ainsi que Guillaume Geandier pour son aide au cours des expériences sur synchrotron, de même que lors de l'analyse des données.

Je me dois de remercier également monsieur Dominique Thiaudière ingénieur de recherche au Synchrotron SOLEIL pour les expériences de profils de raie.

Mes remerciements vont également à Jean-Sébastien Micha de l'ESRF Grenoble, ainsi qu'à Martin Kunz et Nobumishi Tamura de l'ALS Berkeley pour les expériences de microdiffraction. A ce sujet, je remercie également Catherine Dejoie pour son aide bienvenue, lors de mon séjour à Berkeley.

Je remercie également les membres permanents du LASIE pour leur accueil, entre autres : Patrick Girault, Céline Rémazeilles, Stéphanie Mallarino, Juan Creus, Philippe Refait, René sabot, Gilles Bonnet et plus particulièrement Corinne Huvier et Catherine Savall pour m'avoir formé à l'AFM, Marc Jeannin pour le Raman et Stéphane Cohendoz pour la découpe des échantillons.

Je tiens ensuite à témoigner ma reconnaissance à Christelle Rébéré, Cyril Berziou et Bruno Peraudeau, Isabelle Gaubert et Martine Coutant-Rauturier pour l'aide qu'ils apportent à tous les doctorants.

Mes sincères remerciements à mes collègues doctorants, ou ingénieurs, que j'ai pu croiser au cours de ces 3 ans : Abdelali, Benoit, Geoffroy, Loïc, Maxime, Maël, Dang-Dan, Alexandre, Esaïe, Niusha, Geoffrey, Andréa, Choukry, Alexandra, axel, soundès et ceux que j'ai oublié.

J'adresse également mes remerciements à tous les amis qui m'ont soutenus : Joachim, Anaïs, Alexandre, Virginie, Julien, Betty, Abderrahmane et Cédric, ainsi qu'à Lucille, pour m'avoir suivi, presque jusqu'au bout.

Enfin, je terminerai en remerciant l'ensemble de ma famille, et plus particulièrement mes parents et mon frère Alexandre pour leur soutien sans faille.

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse Bibliographique .....</b>	<b>5</b>
<b>I. Oxydation des matériaux métalliques à haute température :.....</b>	<b>7</b>
A. Thermodynamique de l'oxydation à haute température .....	7
1. Réactions entre l'oxygène et un métal ou alliage métallique .....	7
2. Systèmes Ni-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	9
3. Systèmes Fe-Cr/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	10
B. Croissance et microstructure.....	10
1. Mécanismes de croissance des couches d'oxydes .....	10
2. Systèmes Ni-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
3. Systèmes Fe-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
C. Cinétiques d'oxydation .....	14
1. Régimes d'oxydation .....	14
2. Accidents cinétiques.....	15
3. Systèmes Ni-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
4. Systèmes Fe-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
<b>II. Contraintes dans les films d'oxydes .....</b>	<b>17</b>
A. Phénomènes de déformation .....	17
B. Contraintes de croissance.....	19
C. Contraintes thermiques.....	22
D. Contraintes résiduelles dans la chromine .....	23
<b>III. Relaxation des contraintes et endommagement.....</b>	<b>27</b>
A. Phénomènes de relaxation non destructif .....	27
1. Fluage-dislocations.....	28
2. Fluage diffusionnel .....	29
3. Cas de la chromine et de l'alumine .....	31
4. Autres mécanismes .....	33
5. Influence de différents facteurs sur la relaxation des contraintes.....	34
B. Phénomènes de relaxation destructifs .....	35
1. Cloquage.....	35
2. Ecaillage des couches d'oxydes .....	39
<b>IV. Adhérence des oxydes thermiques.....</b>	<b>40</b>
A. Adhésion et adhérence des films sur substrats .....	41
B. Influence de différents facteurs sur l'adhérence .....	42
C. Quantification de l'adhérence des couches d'oxydes thermiques sur substrats .....	44
1. Alumine et oxyde de Nickel.....	44
2. Chromine .....	45
<b>Chapitre II : Matériaux d'étude et outils expérimentaux .....</b>	<b>49</b>
<b>I. Oxydation des alliages à base de chrome : .....</b>	<b>51</b>
A. Matériaux d'études .....	51
1. Composition .....	51
2. Traitements initiaux .....	52
B. Dispositifs et conditions d'oxydation.....	54

1.	Thermogravimétrie .....	54
2.	Four a moufle .....	56
<b>II.</b>	<b>Techniques d'analyses microstructurales .....</b>	<b>57</b>
A.	Microscopie Optique .....	57
B.	Microscopie à Force Atomique (AFM) .....	58
C.	Diffraction des rayons X conventionnelle : .....	59
1.	Diffractomètre Bruker .....	60
2.	Diffractomètre Seifert .....	61
D.	Microdiffraction Synchrotron .....	63
1.	Les Synchrotrons .....	63
2.	La microdiffraction .....	64
3.	Avantages et inconvénients de la microdiffraction .....	66
4.	Le traitement des données .....	66
E.	Microspectroscopie Raman .....	68
1.	Effet Raman et principe de la microspectroscopie Raman .....	68
2.	Avantages et inconvénients de la microspectroscopie Raman .....	69
3.	Appareillage utilisé .....	70
<b>Chapitre III : Niveaux de contraintes résiduelles dans l'oxyde de chrome : approche multi-échelle .....</b>		<b>73</b>
<b>I.</b>	<b>Détermination des contraintes dans les films adhérents d'oxyde de chrome.....</b>	<b>76</b>
A.	Analyse par diffraction des rayons X .....	76
1.	Méthode des $\sin^2\psi$ .....	76
2.	Limitations de la méthode des $\sin^2\psi$ .....	80
B.	Analyses par spectroscopie Raman .....	81
1.	Principe de l'effet piezospectroscopique .....	81
2.	Limitations de la spectroscopie Raman .....	85
C.	Comparaison entre spectroscopie Raman et diffraction des rayons X.....	88
1.	Résultats obtenus par diffraction des rayons X.....	88
2.	Résultats obtenus par spectroscopie Raman .....	92
3.	Confrontation, discussion et validité des résultats .....	93
<b>II.</b>	<b>Détermination des contraintes au travers d'endommagements locaux .....</b>	<b>97</b>
A.	Microdiffraction Synchrotron .....	97
1.	Expériences en faisceau blanc.....	98
2.	Expériences en faisceau monochromatique .....	104
3.	Limitations de la micro-diffraction .....	107
B.	Comparaison entre microspectroscopie Raman et microdiffraction synchrotron .....	108
1.	Microdiffraction synchrotron sur des systèmes Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
2.	Détermination des contraintes par microdiffraction Synchrotron .....	115
3.	Résultats obtenus par microspectroscopie Raman .....	118
4.	Confrontation, discussion et validité des résultats .....	120
<b>Chapitre IV : Mécanismes de relaxation des contraintes dans les couches d'oxyde de chrome .....</b>		<b>125</b>
<b>I.</b>	<b>Oxydation des alliages chromino-formeurs .....</b>	<b>128</b>
A.	Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	128
B.	Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	130

<b>II. Evolution des niveaux de contraintes résiduelles dans la couche de chromine .....</b>	<b>133</b>
A. Influence des conditions d'oxydation.....	133
1. Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	133
2. Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	134
B. Influence des conditions de refroidissement .....	136
C. Influence du substrat.....	138
1. Rugosité initiale.....	138
2. Epaisseur .....	139
<b>III. Relaxation des contraintes par délamination.....</b>	<b>140</b>
A. Influence des conditions d'oxydation.....	140
1. Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	140
2. Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	142
B. Influence des conditions de refroidissement .....	144
1. Types d'endommagement .....	144
2. Taux d'endommagement .....	147
C. Influence du substrat.....	147
1. Rugosité initial.....	147
2. Epaisseur .....	148
<b>IV. Relaxation des contraintes par glissement aux joints de grains .....</b>	<b>149</b>
A. Cas des films d'oxydes thermiques sur substrat.....	150
B. Influence des conditions d'oxydation.....	151
C. Influence des conditions de refroidissement .....	153
<b>V. Analyse des résultats.....</b>	<b>155</b>
A. Approche mécanique de l'évolution des taux de délamination.....	155
B. Relaxation des contraintes dans le système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	156
1. Influence des conditions d'oxydation .....	156
2. Influence des conditions de refroidissement .....	159
3. Influence du substrat .....	161
C. Relaxation des contraintes dans le système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	162
<b>Chapitre V : Relaxation des contraintes par délamination : étude à l'échelle locale .....</b>	<b>165</b>
<b>I. Cloques de type 1.....</b>	<b>168</b>
A. Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	168
1. Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 900°C .....	168
2. Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 1000°C .....	170
B. Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	171
1. Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 900°C.....	171
2. Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 1000°C .....	172
C. Synthèse .....	172
<b>II. Cloques de type 2.....</b>	<b>173</b>
A. Sous catégories de cloques de type 2.....	173
B. Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	179
1. Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 900°C .....	179
2. Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 1000°C .....	180
C. Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	181
1. Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 900°C.....	181
2. Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 1000°C .....	182



D.	Synthèse .....	183
<b>III.</b>	<b>Cloques de type 3 .....</b>	<b>183</b>
<b>IV.</b>	<b>Ecaillages.....</b>	<b>185</b>
A.	Corrélation cloquage-écaillage .....	186
B.	Processus d'écaillages des cloques.....	187
<b>V.</b>	<b>Détermination de l'adhérence .....</b>	<b>191</b>
A.	Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	191
1.	Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 900°C .....	191
2.	Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxydé à 1000°C .....	192
B.	Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	192
C.	Synthèse .....	193
<b>VI.</b>	<b>Schéma bilan et cartes d'endommagements.....</b>	<b>195</b>
A.	Synthèse des délaminations formées sur la couche d'oxyde .....	195
B.	Schéma bilan de la formation de cloques dans la couche d'oxyde .....	196
C.	Cartes des délaminations .....	197
1.	Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : .....	198
2.	Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : .....	199
	<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>201</b>
	<b>Références.....</b>	<b>205</b>
	<b>Annexe A : Données concernant la chromine <math>\alpha</math>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>215</b>
	<b>Annexe B : Comparaison des contraintes résiduelles déterminées par diffraction des rayons X et spectroscopie de fluorescence dans l'alumine .....</b>	<b>218</b>

# Introduction

Les coûts engendrés par la dégradation des matériaux par la corrosion représentent environ 4 % du produit national brut (PNB) des pays industrialisés. Parmi les différents processus de dégradation des matériaux mis en œuvre (corrosion sèche, corrosion humide, corrosion dans les bétons...), la corrosion à haute température ne représente que 3 % de ces phénomènes mais constitue néanmoins un enjeu industriel de premier plan. En effet, des secteurs économiques clés comme l'énergie (Piles « solid oxide fuel cells » - SOFC, centrales nucléaires, centrales thermiques, unité de valorisation énergétique), les transports (turbine en aéronautique, pots d'échappements dans l'automobile) ou la pétrochimie sont concernés par cette problématique.

L'utilisation des matériaux métalliques à haute température peut être synonyme de hauts rendements, mais augmente d'autant les phénomènes de dégradation causés par réaction avec l'air environnant.

Pour lutter contre cette forme de corrosion et augmenter la durée de vie des matériaux utilisés, des alliages développant des couches d'oxyde protectrices sont couramment utilisés. En particulier, les alliages à base d'Aluminium développent une couche protectrice d'alumine ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et sont dits « alumino-formeurs », tandis que les alliages à base de chrome développent une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et sont appelés « chromino-formeurs ». Ces couches jouent le rôle de barrière de protection contre l'oxygène environnant et ralentissent la cinétique d'oxydation. La protection du matériau métallique sous-jacent dépend donc de leur intégrité.

Lors de sa croissance et de son refroidissement, des contraintes résiduelles sont générées dans la couche d'oxyde. Les niveaux de contraintes atteints peuvent être élevés (de l'ordre de plusieurs GPa) et leur relaxation peut alors endommager le film céramique (délamination, fissuration), favorisant la reprise de l'oxydation et ainsi de la dégradation du matériau.

Ce travail vise à mieux comprendre les phénomènes de relaxation des contraintes dans les couches d'oxyde en lien avec leur dégradation. L'objectif est également d'apporter des informations sur l'utilisation de nouveaux outils expérimentaux, comme la microdiffraction Synchrotron, dans le cadre de l'étude de ce type de films. C'est pourquoi, les alliages chromino-formeurs et en particulier Ni-30Cr et Fe-47Cr sont étudiés dans une gamme de fonctionnement typique de 800-1000°C. Les systèmes formés sont respectivement Ni-30Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et Fe-47Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La microspectroscopie Raman, la diffraction des rayons X conventionnelle et la microdiffraction Synchrotron sont utilisées ici pour

quantifier les niveaux de contraintes présents dans les films céramiques, et ceci dans le cadre d'une approche multi-échelle. Les différents phénomènes de relaxation de contrainte sont étudiés, ainsi que leur rôle sur l'endommagement des couches d'oxyde.

Les étapes du travail présenté dans ce manuscrit sont réparties en cinq chapitres :

Le chapitre 1 est une revue bibliographique qui rappelle en premier lieu quelques éléments de l'oxydation des matériaux en s'attardant sur les systèmes Ni-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les sources de contrainte et les principaux phénomènes de relaxation se produisant dans les couches de chromine sont ensuite décrits. En particulier, on s'intéresse aux phénomènes de fluage et de dégradation par cloquage ou écaillage des films minces. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'adhérence des couches de chromine.

Le chapitre 2 est dédié à la présentation des matériaux étudiés, ainsi qu'aux techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux. Les caractéristiques physico-chimiques des substrats de Ni-30Cr et Fe-47Cr sont synthétisées. Les outils permettant la détermination des contraintes, tels que la diffraction des rayons X conventionnelle, la microdiffraction Synchrotron où la spectroscopie Raman, sont présentés. Les microscopies optique ou à force atomique utilisées pour les caractérisations morphologiques des couches d'oxydes sont également décrites.

Le chapitre 3 porte sur l'analyse des contraintes dans l'oxyde de chrome. Leur détermination à l'échelle macroscopique par spectroscopie Raman et Diffraction des rayons X dans les couches d'oxyde adhérentes est abordée. Les niveaux de contraintes sont déterminés par ces deux techniques en fonction de différents paramètres métallurgiques, et les valeurs obtenues par les deux outils sont confrontées. A l'échelle microscopique, une comparaison entre les niveaux de contraintes obtenus par microspectroscopie Raman et microdiffraction des rayons X est effectuée au travers et au voisinage de délaminations dans la couche d'oxyde. La confrontation entre les résultats obtenus par les deux méthodes est discutée. Des analyses en faisceau blanc sont également conduites sur ces endommagements locaux, et ses limitations pour l'étude des couches d'oxydes sont discutées.

Le chapitre 4 présente en premier lieu l'oxydation des substrats chromino-formeurs. L'évolution des niveaux de contraintes en fonction des conditions d'oxydation et de refroidissement du système est ensuite étudiée. Les taux de délamination et les phénomènes de fluage par glissement aux joints de grains sont quantifiés par la suite pour différents systèmes chromino-formeurs. La compétition entre ces deux mécanismes de relaxation des contraintes est corrélée à l'endommagement des couches

d'oxyde. De plus, l'effet des caractéristiques du substrat sur le niveau de contraintes et le taux de délamination dans la couche d'oxyde est présenté.

Le chapitre 5 concerne l'analyse d'endommagements locaux. Des cartographies en contrainte sont effectuées sur les délaminations présentes sur les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'apparition, et la morphologie des différents types de délamination sont discutées en fonction des conditions d'oxydation et de refroidissement du système. Elles sont classées en différentes catégories et leurs caractéristiques sont reliées aux taux de délamination. Les données obtenues permettent également d'accéder à des valeurs de l'adhérence des couches d'oxyde pour plusieurs systèmes considérés. A partir de ces données, il est proposé des cartes d'endommagement de ces couches, ainsi que des schémas de délamination.

Finalement, les différentes méthodes de détermination de contraintes ainsi que les analyses microstructurales et morphologiques fournissent des résultats permettant de rendre compte des phénomènes de relaxation de contraintes associés à l'endommagement du film aux échelles macroscopiques et locale.



# **Chapitre I : Synthèse Bibliographique**



# **I. Oxydation des matériaux métalliques à haute température :**

Les matériaux métalliques soumis à de hautes températures peuvent être dégradés par réaction chimique avec l'oxygène du milieu ambiant. Cette réaction conduit en effet à un changement de phase du matériau en surface, pouvant conduire à sa sublimation ou à sa fragilisation. Néanmoins, certains alliages conduisent à la formation d'une couche d'oxyde continue à la surface du métal. Cette couche, si elle est compacte et adhérente au substrat, permet de ralentir les processus de corrosion, et possède ainsi un caractère protecteur qui est particulièrement recherché.

Les mécanismes de diffusion des espèces à travers cette couche influencent son mode et sa vitesse de croissance ainsi que sa microstructure.

Des lois cinétiques, obtenues le plus souvent par analyse thermo-gravimétrique permettent de déterminer les vitesses de croissance et les épaisseurs de ces couches au bout d'un temps donné. Une croissance de type parabolique, assure ainsi un caractère protecteur à la couche. Les alliages chromino et alumino-formeurs remplissent bien ces conditions et sont ainsi couramment utilisés pour des températures supérieures à 600°C [1, 2]. En particulier, en fonction de leurs teneurs en chrome, des alliages de Fer-Chrome et Nickel-Chrome, auxquels ce travail sera exclusivement consacré, peuvent conduire préférentiellement à la formation d'une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) compacte et adhérente en surface du métal.

## **A. Thermodynamique de l'oxydation à haute température**

### **1. Réactions entre l'oxygène et un métal ou alliage métallique**

On parle d'oxydation à haute température pour des métaux soumis à des températures supérieures à 500°C par référence aux aciers. L'interaction entre ces métaux et un gaz oxydant, conduit à la formation d'un oxyde thermique à la surface du matériau, selon l'équation-bilan :



Dans cette équation, M est le métal, X l'espèce oxydante, le plus souvent l'oxygène, et a et b sont des coefficients stœchiométriques.

Pour des métaux présentant peu de défauts, on considère qu'il n'y'a pas d'écart à la stœchiométrie.

Dans ce cas, si le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, leurs activités sont alors telles que :

$$a_{M_aO_b}^{2/b} = a_M^{2a/b} = 1 \quad \text{Eq. I.2}$$

L'expression de la constante d'équilibre

$$K = \frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{p_{O_2} a_M^{2a/b}} \text{ devient donc : } K = \frac{1}{p_{O_2}} \quad \text{Eq. I.3}$$



L'enthalpie libre de réaction définie par :

$$G_r = \Delta_r G^\circ + RT \ln K \quad \text{Eq. I.4}$$

Devient

$$G_r = \Delta_r G^\circ - RT \ln p_{O_2} \quad \text{Eq. I.5}$$

A l'équilibre,  $G_r = 0$  soit :

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad \text{Eq. I.6}$$

Par définition, la variation d'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{Eq. I.7}$$

Les équations I.6 et I.7 permettent donc de relier la température d'oxydation à la pression d'oxygène.

Des diagrammes de phases d'une part et des diagrammes d'Ellingham d'autre part ont ainsi été établis [1, 3, 4, 5], et permettent de prévoir la nature des phases d'oxydes formées en fonction de la température ou des pressions partielles en oxygène.

En effet, la variation de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de T donne une droite de pente  $-\Delta_r S^\circ$  et d'ordonnée à l'origine :  $\Delta_r H^\circ$ . En comparant les différentes droites obtenues pour un même oxydant et plusieurs métaux, on peut connaître facilement l'oxyde le plus à même de se former sur un système donné pour une température fixée. Ainsi d'après ces diagrammes, dans le cas d'alliages Ni-Cr par exemple, l'oxyde le plus susceptible de se former est la chromine (figure I.1).

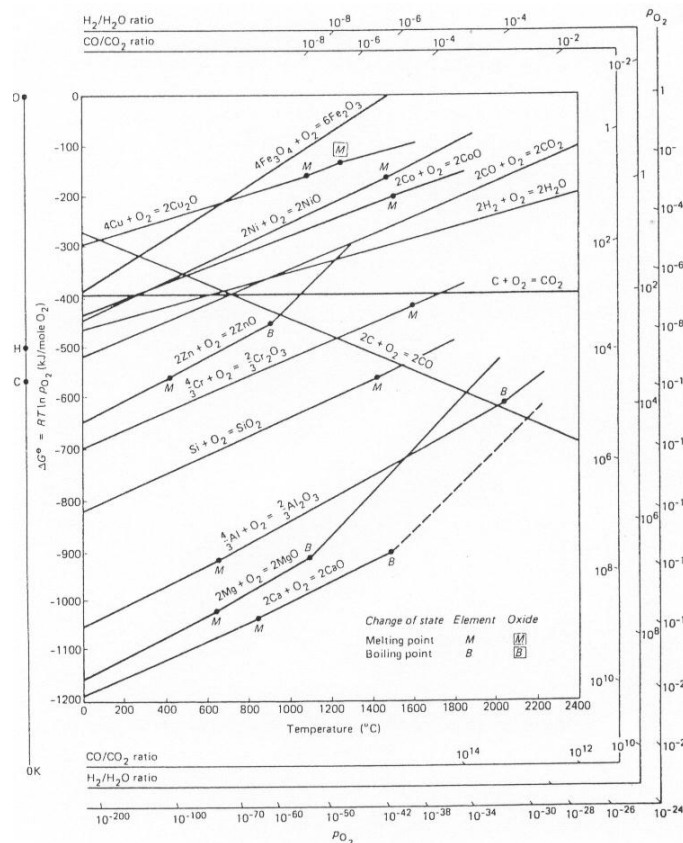


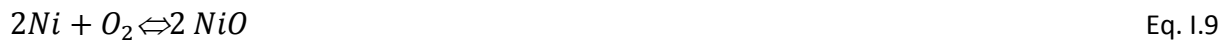
Fig. I.1. Diagramme d'Ellingham [5]

L'oxydation à haute température a donné lieu à de nombreux travaux [1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10,11]. En raison de leurs champs d'applications importants, l'oxydation de certains métaux est particulièrement étudiée, citons :

L'oxydation du zirconium principalement utilisé dans l'industrie nucléaire :



L'oxydation du nickel utilisé dans l'industrie chimique (sels, catalyseurs, colorants):



L'oxydation de l'aluminium contenu dans certains alliages utilisés dans l'aéronautique :



Les alliages à base de chrome avec des substrats de nickel ou de fer sont utilisés dans les industries nucléaires (réacteurs à eau pressurisée) et automobile (lignes d'échappements), pour leurs capacités à former une couche protectrice de chromine. Aussi des matériaux modèles de Ni-Cr et de Fe-Cr sont utilisés pour étudier les propriétés de ces couches.

## 2. Systèmes Ni-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les alliages à base de chrome sont couramment employés dans la gamme de température 700-1000°C. En effet, pour des températures supérieures à 600°C, et sous certaines conditions, la réaction suivante (équation I.11) permet la formation d'une couche d'oxyde de chrome appelée chromine, adhérente au substrat :



Il est à noter qu'au-dessus de 1000°C, l'oxyde de chrome peut se sublimer [12] selon la réaction suivante :



CrO<sub>3</sub> étant une espèce gazeuse, il s'ensuit une dégradation de la couche donc du matériau. Ainsi, 1000°C constitue souvent la limite haute des travaux sur l'oxyde de chrome.

En ce qui concerne les compositions des alliages de nickel-chrome, la teneur en chrome influence la couche d'oxyde formée :

-Teneurs en chrome inférieures à 10% : Formation d'une couche de NiO au-dessus de 700°C, puis épaissement de cette couche et réaction telle que [6] :



-Teneurs en chrome comprises entre 10 et 25 % : L'oxydation de l'alliage Ni-Cr au-dessus de 1000°C donne deux couches continues de NiO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au-dessus d'une couche adhérente de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [6].

-Teneurs en chrome supérieures à 25% : Une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se forme à la surface du métal pouvant renfermer quelques îlots de NiO et de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Des teneurs en chrome supérieures à 25% sont donc nécessaires pour l'étude d'une couche unique de chromine formée sur un substrat de NiCr ; la nuance Ni-30Cr est ainsi couramment utilisée [13].

La transformation de chrome en chromine est activée thermiquement. Pour un substrat de Ni-30Cr, l'énergie d'activation est :  $E_a = 243 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [14],[15].

### 3. Systèmes Fe-Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

L'alliage à base fer est le plus souvent utilisé comme acier inoxydable, notamment dans les problématiques liées à l'automobile (lignes d'échappement). Un pourcentage de chrome supérieur à 16 % [1], permet, comme dans le cas du nickel (mais avec 25%) de développer une couche de chromine adhérente à la surface du métal.

Des éléments additifs sont souvent ajoutés dans le cas d'alliages de Fer-Chrome afin d'améliorer leurs tenues à haute température. Les travaux suivants [16, 17] montrent en effet que la chromine formée sur des alliages de Fer-Chrome dopés en Titane et Niobium résiste bien à des températures supérieures à 800°C.

Comme dans le cas de substrats à bases nickel, il a été montré que la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée sur Fe-Cr peut contenir des spinelles  $(\text{Fe,Cr})_x\text{O}_y$  [18]. Selon plusieurs auteurs, il est également possible que dans cette couche, certains atomes de chrome soient remplacés par des atomes de fer ; on dit alors que cette dernière est substituée en fer [16, 19,20].

L'énergie d'activation pour la transformation de chrome en chromine sur des alliages à bases de fer contenant 30 % de chrome est légèrement supérieure à celle obtenue pour des alliages de nickel [21, 22, 23, 24] :  $250 \leq E_a \leq 286 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## B. Croissance et microstructure

### 1. Mécanismes de croissance des couches d'oxydes

Si la réaction entre l'oxydant et le substrat est possible thermodynamiquement, la réaction de l'oxygène avec le métal conduit à la formation d'une couche superficielle d'oxyde.

La formation de cette couche ralentit le processus d'oxydation mais n'empêche pas la réaction chimique entre l'oxygène et le matériau. La croissance de la couche se poursuit donc en faisant intervenir différentes étapes décrites dans [9] :

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

La croissance de la couche à lieu par diffusions des espèces par l'intermédiaire de défauts ponctuels ou de courts-circuits de diffusion. Cette dernière étape peut se faire de deux manières différentes (Figure I.2) :

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

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

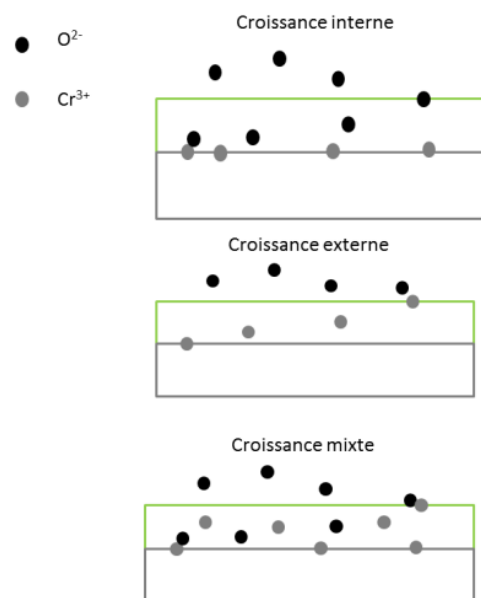


Fig. I.2. Illustration schématique des différents mécanismes de la diffusion des espèces à travers une couche d'oxyde dans le cas de la chromine.

La diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde peut avoir lieu soit à travers les grains de la couche d'oxyde, (diffusion en volume), soit entre les grains de l'oxyde (diffusion aux joints de grains). Plusieurs ordres de grandeurs dans les vitesses de croissance peuvent être observés entre ces deux modes de diffusion. Des électrons diffusant dans le même sens que les cations, ou en sens inverse des anions assurent l'électro-neutralité du système.

On peut également remarquer qu'un autre élément intervient pendant la croissance de la couche d'oxyde, il s'agit de sa perte d'intégrité, qui peut se faire par développement de pores ou de cavités dans le métal sous-jacent, formation de fissures en raison des contraintes, fusion ou évaporation de l'oxyde, écaillage, etc....

## 2. Systèmes Ni-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Selon la littérature [25, 26, 27, 28, 29, 30], la couche d'oxyde de chrome se développe selon un mode de croissance mixte : diffusion simultanée du chrome vers l'extérieur et de l'oxygène vers l'intérieur. La diffusion du chrome est prépondérante, aussi la croissance de la couche est majoritairement de type externe. Cette diffusion cationique préférentielle au sein de la couche de chromine a été clairement établie par des analyses SIMS [31].

Il a été montré dans le cas d'alliages Ni-30Cr, que ce mode de croissance peut induire l'existence d'une zone déchromée entre l'oxyde et le substrat, ainsi que la création de lacune. La coalescence de ces dernières peut former des cavités dans l'alliage ou à l'interface métal-oxyde (Figure I.3) [32, 33].

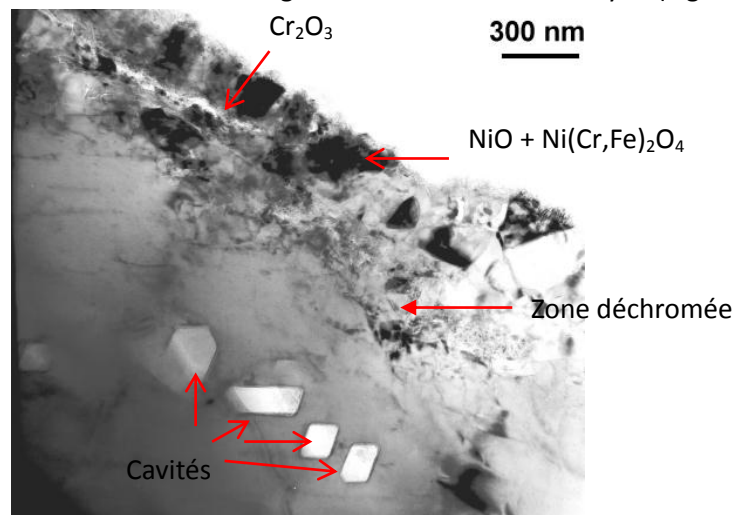


Fig. I.3 : Exemple de zone déchromée et formation de cavités [32]

Pour un système Ni-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C, les coefficients de diffusion aux joints de grains ( $\sim 10^{-12}$ - $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) sont très supérieurs aux coefficients de diffusion dans les volumes des grains de l'oxyde, ( $\sim 10^{-17}$ - $10^{-19}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ce qui montre bien que les joints de grains constituent des chemins préférentiels

de diffusion [27, 34, 35]. Une diminution de la taille des grains entrainera dans ce cas une augmentation de la densité de joints, augmentant ainsi la cinétique de croissance de la couche.

Néanmoins, dans le cas de substrats Ni-Cr dont la teneur en chrome est inférieure à 30 %, une diminution de la taille des grains favorise l'oxydation préférentielle du chrome permettant ainsi de former rapidement une couche d'oxyde continue de chromine [36]. En effet, de par sa croissance favorisée aux joints de grains, des germes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forment à l'aplomb des joints (Figure I.4) et une couche de chromine se forme par croissance latérale des germes formés [37]. Une couche de NiO se forme en surface de la couche de chromine, mais c'est cette dernière qui contrôle la cinétique d'oxydation.



Fig. I.4 : Ancrage des joints de grains par  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , oxydation différente en surface et à l'aplomb des joints d'après [37]

En revanche, pour des substrats Ni-Cr dont la teneur est supérieure à 30% en chrome, différents travaux ont montré que la couche d'oxyde formée contient uniquement de la chromine [28, 38, 39].

Pour des températures d'oxydation comprises entre 700 et 900°C, les tailles de grains apparentes des couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur Ni-Cr sont inférieures au micron, et la morphologie des grains de chromine peut être considérée comme polygonale [38].

### 3. Systèmes Fe-Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Pour les couches formées sur des alliages de Fe-Cr, la diffusion des cations est là aussi prédominante [25, 40, 41, 42]. Pour un substrat Fe-30Cr deux conséquences de ce mode de croissance ont été mises en évidence :

-Des images par microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues sur des couches de chromine formées à 1000°C montrent la formation de grains d'oxydes colonnaires avec l'axe c de la maille  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  parallèle à la direction de croissance de la couche [43].

-La formation de lacunes de métal et leur coalescence à l'interface oxyde-substrat conduit à l'apparition de cavités et fragilise l'adhérence entre la chromine et le métal sous-jacent. Cela a été montré dans le cas d'une oxydation à 800°C dans la référence [24] et rejoint les résultats obtenus dans le cas d'un substrat de Nickel-Chrome.

Les coefficients de diffusion aux joints de grains ( $\sim 10^{-9}$ - $10^{-10}$ ) sont supérieurs aux coefficients de diffusion dans les volumes des grains de l'oxyde ( $\sim 10^{-14}$ - $10^{-16}$ ) [31, 44], indiquant la aussi une oxydation préférentielle aux joints de grain. Il est à noter que ces coefficients sont également supérieurs aux coefficients obtenus dans le cas de substrats de Nickel-Chrome [27, 34, 35].

Les couches de chromine obtenues sur des aciers inoxydables pour une température d'oxydation de 900°C sont constitués de petits grains facettés dont le diamètre est compris entre quelques centaines de nm et 1  $\mu$ m. La surface de l'oxyde peut également présenter des ondulations plus ou moins marquées dans le cas de substrats de type Fe-18Cr [16].

### C. Cinétiques d'oxydation

#### 1. Régimes d'oxydation

Si les mécanismes de croissance informent sur la façon dont sont formées les couches, les courbes de cinétique d'oxydation, obtenues la plupart du temps par analyses thermo-gravimétriques, permettent d'estimer la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage en quantifiant l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en fonction du temps.

Deux régimes principaux sont ainsi décrits dans le cas d'une symétrie plane et correspondent à deux cas limites :

-Un régime d'oxydation dit linéaire, comme dans le cas du chrome pur, par exemple [45, 46] qui correspond à la croissance d'une couche d'oxyde poreuse, pour laquelle le transport des espèces est assuré par diffusion à l'état gazeux. La relation entre la prise de masse et le temps d'oxydation est :

$$\frac{\Delta m}{s} = k_l t \quad \text{Eq. I.14}$$

Avec  $k_l$  la constante de vitesse linéaire d'oxydation exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$ .

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

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p t \quad \text{Eq. I.15}$$

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

Les couches d'oxydes sur alliages aluminés et chromino-formeurs correspondent à ces régimes paraboliques qui offrent une bonne protection vis-à-vis de l'oxydation haute température.

Les cas intermédiaires entre ces deux régimes sont décrits dans les références [3,47].

La croissance de la couche s'effectuant par la diffusion des espèces dans cette dernière, un modèle établi par Tsai et al. a permis de lier les coefficients de diffusion apparents aux constantes paraboliques [26] :

$$k_c = 6D_{app}^O (p_{O_2}^{ext})^{1/6} + 8D_{app}^{Cr} (p_{O_2}^{ext})^{3/16} \quad \text{Eq. I.16}$$

Dans cette équation  $D_{app}^O$  est le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène et  $D_{app}^{Cr}$  est le coefficient de diffusion apparent du chrome.

## 2. Accidents cinétiques

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

-L'écaillage, qui se traduit par des brusques décrochements de la courbe cinétique

-L'évaporation, lorsque l'oxyde est transformé en gaz. La cinétique est plus lente si la vitesse de formation de l'oxyde est supérieure à celle du gaz, décroît si la vitesse de transformation de l'oxyde en gaz est supérieure à la vitesse de formation de l'oxyde ou stagne si les vitesses de formation des deux sont égales.

-La fissuration. Dans ce cas, les cinétiques montrent de brusques sauts dus à une reprise de l'oxydation favorisée par les fissures.

## 3. Systèmes Ni-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les couches de chromine formées sur Ni-Cr sont en général adhérentes et compactes, en l'occurrence, les cinétiques d'oxydation sont paraboliques. Les constantes déterminées par plusieurs auteurs sur l'alliage Ni-30Cr à 900°C sont données dans le tableau I.1.

Auteur	$k_p$ (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	Pression Partielle O <sub>2</sub>	Référence
Kemdehoundja	0,1833x10 <sup>-12</sup>	1 atm	[48]
Calvarin	0,901x10 <sup>-13</sup>	2 atm	[29]
Tsai	0,235x10 <sup>-12</sup>	1 atm	[49]
Tsai	0,137x10 <sup>-12</sup>	0,25 atm	[49]

Tableau I.1 valeurs des constantes paraboliques d'oxydation obtenues pour un système Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-

30Cr



Selon ces différents auteurs, les courbes d'oxydation traduisent une prise de masse très rapide pour des temps inférieurs à une heure. Selon la référence [29], cette période serait un temps d'incubation pouvant s'expliquer par un régime transitoire en début de cinétique où le nickel et le chrome s'oxydent simultanément. Dans tous les cas, le régime obtenu devient ensuite parabolique.

Différents paramètres peuvent influencer les cinétiques d'oxydation de ces alliages :

-La teneur en chrome de l'oxyde : Dans le cas de teneurs en chrome inférieures à 25%, plusieurs couches d'oxydes de nature différente peuvent se former et une réaction chimique entre les différents produits de corrosion est susceptible de se produire. Par exemple, dans le cas du Ni-20Cr discuté précédemment, le NiO formé à l'aplomb des grains peut réagir avec la chromine formée à l'aplomb des joints pour donner du  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . [39]. Les processus de diffusion des espèces vont être différents en fonction des couches traversées modifiant ainsi la cinétique d'oxydation. Dans des alliages Ni-15Cr-Co, Ni-18Cr-Co et Ni-19Cr-Co, les constantes paraboliques mesurées par Chen et al. [50] sont comprises entre  $1.10^{-8}$  et  $1.10^{-9} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  pour des températures d'oxydations variant entre 850 et 1000°C et sont plus grandes que dans le cas de Ni-30Cr.

-Les éléments réactifs : L'ajout de ces éléments peut induire une cinétique de croissance de la couche plus faible [28, 51].

-La taille des grains : dans le cas d'alliages Ni-20Cr, une diminution de la taille des grains entraîne une cinétique plus lente [36].

-La température : Des résultats obtenus dans le cas d'alliage Ni-20 Cr et Ni-34Cr montrent que plus la température est élevée, plus la cinétique d'oxydation est rapide [8, 52].

#### 4. Systèmes Fe-Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Un régime parabolique est également observé pour un système Fe-Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Il n'existe pas, à notre connaissance de résultat de constante parabolique d'oxydation pour un substrat de Fe-47Cr. Néanmoins, des valeurs pour l'oxydation d'autres nuances d'alliages Fer-Chrome ont été déterminées par plusieurs auteurs [24, 53, 54, 55, 56, 57] et sont regroupées dans le tableau I.2.

Auteurs	$k_p$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	Substrat	Température	Référence
Cabouro	$1x10^{-9} - 1x10^{-15}$	Fe-30Cr	600-1100	[24]
Felten	$1x10^{-9} - 1x10^{-13}$	Fe-25Cr	650-1200	[53]
Felten	$1x10^{-10} - 1x10^{-13}$	Fe-37,5Cr	700-1200	[53]
Brylewski	$1x10^{-11} - 1x10^{-13}$	Fe-25Cr	800-950	[54]
Brylewski	$1x10^{-12}$	Fe-16Cr	800	[55]
Pieraggi	$1x10^{-10}$	Fe-25Cr	1100	[56]
Pérez	$1x10^{-13}$	Fe-17Cr	700	[57]

Tableau I.2 valeurs des constantes paraboliques d'oxydation obtenues pour un système Fe-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A 900°C, ces valeurs sont comprises entre  $1x10^{-11}$  et  $1x10^{-12}$   $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ , ces coefficients sont donc légèrement supérieurs à ceux regroupés dans le tableau I.1 pour des substrats de Ni-30Cr à la même température.

Différents travaux ont montré l'influence de plusieurs paramètres sur les cinétiques d'oxydation de ce système :

- Elles sont plus grandes sous vapeur d'eau que sous oxygène [16]
- Elles sont plus élevées lorsque la pression partielle en oxygène augmente [16]
- Elles sont plus fortes pour des substrats de plus faibles épaisseurs [16]
- Certains éléments d'addition augmentent la cinétique d'oxydation (titane) tandis que d'autres la diminuent (Niobium) [16]
- Dans le cas de couches de chromine formées sur Fe-30Cr, la vitesse d'oxydation augmente avec la température [23]

## II. Contraintes dans les films d'oxydes

### A. Phénomènes de déformation

Les déformations et le niveau de contraintes dans un matériau sont étroitement liés.

La déformation totale peut-être décomposée en une somme de différents termes de déformation :

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{viscoélastique} + \varepsilon_{plastique} + \varepsilon_{viscoplastique} + \varepsilon_{thermique} + \varepsilon_{autre}$$

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

$\varepsilon_{viscoélastique}$  se décompose en deux termes : une déformation élastique (réversible et instantanée) et une déformation anélastique (réversible et retardée). Cette dernière que l'on rencontre seulement

dans les polymères, caoutchouc et composites ne sera pas prise en compte dans le cas des couches d'oxydes étudiées ici.

$\varepsilon_{plastique}$  représente la déformation plastique (irréversible et instantanée) intervenant seulement à partir d'un certain seuil de contraintes. Compte tenu du faible nombre de systèmes de glissements (inférieur à cinq) dans les films céramiques, la déformation plastique est quasi-inexistante [7] et sera donc considérée comme négligeable dans notre cas.

$\varepsilon_{autre}$  désigne la déformation liée aux variations intrinsèques de volume (précipitation, transformation ou changement de phase, réaction chimique s'accompagnant d'une dilatation, incompatibilité mécanique aux interfaces...). Dans le cas des oxydes thermiques, elle se traduit essentiellement par  $\varepsilon_{croissance}$ .

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

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{élastique} + \varepsilon_{viscoplastique} + \varepsilon_{thermique} + \varepsilon_{croissance}$$

$\varepsilon_{élastique}$  est un terme de déformation lié à la contrainte dans le système par la loi de Hooke :

$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \delta_{ij}$  avec  $\nu$  et  $E$  le coefficient de Poisson et le module d'Young du matériau et  $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker.

$\varepsilon_{viscoplastique}$  rend compte de l'écoulement de la matière par fluage qui joue un rôle dans la relaxation des contraintes dans le matériau. Cet aspect sera décrit plus en détail dans la partie 3.

$\varepsilon_{thermique}$  traduit une dilatation thermique, associée à un changement de température. Elle s'écrit :

$$\varepsilon_{thermique} = \int_{T_i}^{T_f} \alpha(T) dT$$

$\varepsilon_{croissance}$  est lié à la croissance de la couche. Dans le cas d'oxydes thermiques, il est lié à la différence entre le volume de l'oxyde formé et le volume du métal.

On peut classer ces quatre paramètres en deux catégories :

$\varepsilon_{viscoplastique}$  et  $\varepsilon_{élastique}$  sont des déformations agissant en réponse à une contrainte dans le matériau.

$\varepsilon_{croissance}$  et  $\varepsilon_{thermique}$  sont des paramètres moteurs des contraintes dans le matériau. On notera respectivement  $\sigma_{cr}$  et  $\sigma_{th}$  les contraintes associées à  $\varepsilon_{croissance}$  et  $\varepsilon_{thermique}$ .

Par convention, la contrainte est notée  $\sigma$ , et sa valeur est négative dans le cas de contraintes de compression et positive dans le cas de contraintes de traction.

Les contraintes résiduelles dans le film sont déterminées à température ambiante. Elles proviennent au départ de la somme des contraintes de croissance et des contraintes thermiques. L'estimation précise de ces niveaux de contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes est un point important. En effet, les modèles théoriques décrivant les mécanismes d'endommagement dépendent directement de ces niveaux de contraintes.

### B. Contraintes de croissance

Lorsqu'une couche d'oxyde se développe sur un métal, elle n'a pas de raison d'avoir un volume identique à celui du matériau qui lui a donné naissance. En général, les couches d'oxydes ont un volume supérieur à celui du métal sous-jacent. Ainsi, les contraintes déterminées dans ces couches sont la plupart du temps des contraintes de compression (Figure I.5) :

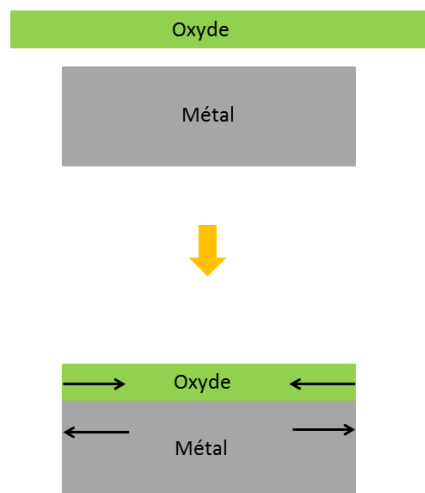


Fig. I.5 : Contraintes de croissances dues à une simple variation de volume

Un modèle permettant de calculer les contraintes dues aux différences de volume entre l'oxyde et le métal a été développé initialement par Pilling et Bedworth [58].

Selon ce modèle, la variation de volume entre le métal et l'oxyde est décrite par le rapport suivant, appelé rapport de Pilling et Bedworth (RPB) [2, 58] :

$$RPB = \frac{V(M_aO_b)}{aV(M)} \quad \text{Eq. I.17}$$

Des contraintes de compression sont attendues dans le cas  $RPB > 1$  et des contraintes de traction sont attendues dans le cas  $RPB < 1$  [7].

Ce rapport a été calculé pour différents systèmes oxydes sur substrat [2] et est dans la plupart des cas supérieur à 1 (Tableau I.3) :

Système	RPB
NiO/Ni	1,66
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr	2,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiCr	2,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeCrAl	1,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl	1,6
ZrO <sub>2</sub> /Zr	1,56
SiO <sub>2</sub> /Si	2,15
TiO <sub>2</sub> /Ti	1,96
CuO <sub>2</sub> /Cu	1,66
CuO/Cu	1,74
CoO/Co	1,69
MgO/Mg	0,79

Tableau I.3 : Rapports de Pilling et Bedworth pour différents systèmes métal/oxyde

Les contraintes dans l'oxyde sont déduites en fonction de ce rapport grâce à la relation suivante :

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \left[ \omega \left( RPB^{1/3} - 1 \right) \right] \quad \text{Eq. I.18}$$

$E_{ox}$  et  $\nu_{ox}$  sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'oxyde. Le facteur  $\omega$  est un facteur correctif dû au fait que le rapport de Pilling et Bedworth conduit à des niveaux de contraintes largement surestimés du fait des phénomènes de relaxation pouvant avoir lieu à haute température [7,8].

Ce modèle historique est surtout utilisé qualitativement pour savoir si les contraintes générées dans la couche d'oxyde sont de compression ( $RPB > 1$ ) ou de traction ( $RPB < 1$ ). Il souffre néanmoins de deux limitations importantes [10] :

-Il ne s'applique qu'aux oxydes formés par mécanisme anionique, ce qui ne permet pas de l'utiliser, par exemple, dans le cas de la chromine formée principalement par mécanisme cationique. Pour autant, certains travaux ont proposé des modèles alternatifs permettant d'utiliser le RPB pour quantifier des contraintes de croissance générées dans des systèmes métal/oxyde répondant à un mécanisme de croissance cationique [59].

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

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

#### *Relations d'épitaxie*

Pour des plans d'accolement différents entre l'oxyde et le substrat, une déformation élastique des réseaux est induite et des contraintes peuvent alors être générées à l'interface. Ces phénomènes sont très localisés et leur présence diminue avec l'épaisseur de la couche, [2, 9, 56, 60]. Néanmoins, il semblerait que pour certains systèmes, l'épitaxie persiste pour des couches plus épaisses (1  $\mu\text{m}$ ) [61].

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

On considère généralement que l'oxyde en surface est libre de contrainte lors d'une croissance cationique tandis que les contraintes sont maximales lorsque la croissance se fait par diffusion anionique. Néanmoins, bon nombre de couches croissent par diffusion mixte [2], c'est-à-dire par diffusion à contre-courant entre l'anion et le cation. Dans certains matériaux ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur Ni-Cr,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), des phénomènes de diffusion latérale sont assez fréquemment suggérés [2] et observés à partir d'une diffusion intergranulaire [37,39]. Il existe également une possibilité de croissance anisotrope de la couche et donc de l'expansion volumique qui en résulte. Enfin, si la couche d'oxyde est considérée la plupart du temps comme compacte, ce n'est pas toujours le cas [62]. Les épaisseurs des couches non compactes sont ainsi sous-estimées.

#### *Modifications microstructurales*

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

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

- Les pores résultant de l'accumulation de lacunes à l'interface substrat-oxyde lors d'une croissance cationique de la couche. Dans le cas d'une diffusion mixte, ces pores peuvent être englobés dans le film, mais ils peuvent aussi être injectés dans le substrat.
- Les inclusions, par exemple l'oxydation interne due à la diffusion aux joints de grains de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur Ni-Cr [37, 51, 63].
- les microfissures qui peuvent avoir une influence notable sur le comportement mécanique du système.

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

- la présence de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ou de  $\text{NiO}$  pour des substrats de Ni-Cr contenant moins de 30 % de chrome, qui induit des déformations et donc des modifications des niveaux de contraintes.
- la présence de spinelles  $(\text{Fe,Cr})_x\text{O}_y$  [49] ou la substitution en fer de certains atomes de chrome dans la couche, dans le cas de substrats Fe-Cr [16, 19, 64].
- La présence d'impuretés dans les oxydes ou la pénétration de l'hydrogène par exemple dans le cas des zircaloy dans les réacteurs nucléaires.

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

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

La géométrie de l'échantillon peut induire des modifications de la cinétique de croissance et de la distribution des contraintes [65], notamment en certains points particuliers (arêtes, congés, ect).

De même la rugosité du substrat peut induire une surface ondulée formée de faces convexes et concaves ayant un effet sur la distribution des contraintes [66]. Cela a été mis expérimentalement en évidence dans la chromine par Mougín [16].

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

#### C. Contraintes thermiques

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

Quelques exemples tirés de la référence [2] sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Matériau	$\alpha \times 10^6$ (à 900K)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8
Cr	9,5
NiCr	15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
Ni	17,6
NiO	14,5
Fe	16,4
FeO	14,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8

Tableau I.4 : Coefficients de dilatation pour différents métaux et oxydes thermiques

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

$$\sigma_{ox} = - \int_{T_i}^{T_f} \frac{E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_m) dT}{\frac{e_{ox} E_{ox}}{e_m E_m} (1 - \nu_m) + (1 - \nu_{ox})} \quad \text{Eq. I.19}$$

$$\sigma_m = - \int_{T_i}^{T_f} \frac{E_m(\alpha_m - \alpha_{ox}) dT}{\frac{e_m E_m}{e_{ox} E_{ox}} (1 - \nu_{ox}) + (1 - \nu_m)} \quad \text{Eq. I.20}$$

On peut simplifier ces intégrales en faisant deux hypothèses :

- les coefficients de dilatation et les modules d'Young varient peu avec la température
- l'épaisseur de l'oxyde  $e_{ox}$  est bien souvent négligeable devant  $e_m$ , l'épaisseur du métal

On obtient alors pour la contrainte thermique dans l'oxyde [3, 7] :

$$\sigma_{ox} = - \frac{E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_m)(T_f - T_i)}{(1 - \nu_{ox})} \quad \text{Eq. I.21}$$

Les contraintes thermiques ainsi calculées dans l'exemple d'une couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur un substrat de Ni-Cr sont données dans le tableau ci-dessous :

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

Tableau I.5 Contraintes thermiques calculées pour un système Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Cr

Les paramètres utilisés sont :  $E_{ox} = 314$  GPa,  $\nu_{ox} = 0,28$ , [2],  $\alpha_{ox} = 5,67 \times 10^{-6} + (1,23 \times 10^{-9}) T$  (K) et  $\alpha_m = 12,93 \times 10^{-6} + (5,7 \times 10^{-9}) T$  (K) déterminées dans les références [28] et [30].

#### D. Contraintes résiduelles dans la chromine

Les contraintes résiduelles déterminées à température ambiante sont considérées comme étant la somme des contraintes de croissance et des contraintes thermiques :

$$\sigma_r = \sigma_{cr} + \sigma_{th} \quad \text{Eq. I.22}$$



Deux méthodes expérimentales sont généralement mises en œuvre pour la détermination de ces contraintes :

-La diffraction des rayons X qui est choisie par de nombreux auteurs, [28,67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76]. Elle repose sur les variations des distances inter-réticulaires des familles de plans (hkl) du matériau qui sont assimilées à une jauge de déformation (voir chapitre 3).

-La spectroscopie Raman qui est également très utilisée dans le cas des oxydes de chrome [16, 17, 29, 48, 77, 78, 79]. Elle repose sur les déplacements des modes de vibration du réseau en fonction de la contrainte. Une calibration a été effectuée par Birnie et al. [77] et confirmée par Mougin et al. [78] à l'aide d'une cellule haute pression sur une couche de chromine développée à 900°C sur du chrome pur, puis décollée de son substrat. Elle a permis de lier ces déplacements à la contrainte résiduelle dans la couche d'oxyde.

On peut noter que des méthodes de déflexion, moins utilisées [18], ont également donné des résultats pertinents dans la chromine [80,81].

Le tableau I.6 synthétise les niveaux de contraintes résiduelles déterminées dans les couches de chromine grâce à ces deux outils :

Auteur	Substrat	Température (°C)	$\sigma_r$ (GPa)	Méthode
Zhao 1986	Ni-34Cr/Ni-34Cr-Y	900	-2	DRX
Behnken 1988	Inconel	950	-3,3	DRX
Hou 1991	Ni-25Cr	1000	-1,25	DRX
Liu 1991	Ni-Cr	900	-1,1 à -2,8	DRX
Bennett 1992	Cr	875	-0,2	DRX
Birnie 1992	20-Cr-25Ni-Nb-steel	800	-0,98	Raman
Goedjen 1994	Cr	940	-1,234	DRX
Daghigh 1996	Ni-30Cr	900	-1,2 à -2,6	DRX
Zhu 1997	Ni-30Cr	900	-1,7	DRX
Calvarin 1998	Ni-30Cr	900	-2 à -3,5	Raman
Mougin 2001	Fe-18 Cr	900	-1,8 à -3	Raman
Mougin 2001	Fe-18Cr-TiNb	900	-1,6 à -2,9	Raman
Mougin 2001	Cr	900	-0,8 à -1,3	Raman
Toscan 2004	Fe-18Cr-X	850	-1,22 à -3,32	Raman
Kemdehoundja 2008	Ni-30Cr	700-900	-1 à -3	Raman
Barnard 2010	Ni-20Cr-4Fe	800	-1,4 à -1,8	DRX
Barnard 2010	Ni-23Cr-14W	800	-1,2 à -1,7	DRX

Tableau I.6 : Contraintes résiduelles dans la chromine déterminées par différents auteurs

Les valeurs sont de l'ordre du GPa, et dépendent de la température, de la nature du substrat, mais aussi d'autres paramètres tels que l'avancement de la réaction, la vitesse de refroidissement, ou la rugosité initiale de la surface. Cependant, peu de travaux font référence à l'influence de ces trois derniers paramètres. On peut néanmoins citer ceux de Mougín [82], et une première étude de la vitesse de refroidissement et de l'avancement de la réaction dans la thèse de Kemdehoundja [38].

Les contraintes déterminées sont de plus systématiquement inférieures en valeur absolue aux contraintes thermiques calculées ; nous y reviendrons plus loin.

A la lecture de ce tableau, on peut également constater que la spectroscopie Raman a en quelque sorte remplacé la DRX pour la détermination des contraintes dans les films de chromine, bien que des résultats récents montrent que cette dernière est encore utilisée [76]. Cependant, on peut noter qu'à notre connaissance, aucune comparaison rigoureuse entre les niveaux de contraintes obtenus par ces deux méthodes sur un même film d'oxyde n'a été effectuée à ce jour.

Une telle confrontation permettrait d'une part de s'assurer de la validité des différentes hypothèses sur lesquelles reposent chacune de ces deux méthodes, et d'autre part de confirmer les valeurs absolues des niveaux de contraintes obtenus dans les couches de chromine formées. Une bonne connaissance de ces valeurs absolues est notamment importante dans l'optique d'une confrontation avec des modèles de l'endommagement de ces couches d'oxydes.

Les niveaux de contraintes de croissance dans l'oxyde de chrome ont également été déterminés grâce à ces deux méthodes, soit directement en température, soit par soustraction de la contrainte thermique calculée à la contrainte résiduelle déterminée expérimentalement. Ces niveaux de contraintes de croissance obtenus par différents auteurs [18, 30, 38, 72, 74, 75, 77, 83, 84] sont listés dans le tableau I.7.

Auteur	Substrat	Température (°C)	$\sigma_{cr}$ (GPa)	Méthode
Bennett 1992	Cr	875	0,2	DRX
Birnie 1992	20-Cr-25Ni-Nb-steel	800	-1,68	Raman
Goedjen 1994	Cr	940	-0,35	DRX
Zhu 1997	Ni-30Cr	900-1000	-0,3 à -1	DRX
Huntz 1998	Ni-30Cr	900	-0,1	DRX
Mougín 2001	Cr	750	-1,6 à -2,2	Raman
Kemdehoundja 2008	Ni-30Cr	700	-0,65	Raman
Kemdehoundja 2008	Ni-30Cr	750	-0,8	Raman
Kemdehoundja 2008	Ni-30Cr	800	-0,75 à -1,5	Raman
Kemdehoundja 2008	Ni-30Cr	900	-0,96 à -2,3	Raman
Hou 2011	Cr	750	-0.8 à -0.65	Raman

Tableau I.7 : Contraintes de croissance dans la chromine déterminées par différents auteurs

Ce tableau montre d'abord que les valeurs des contraintes de croissances ne sont pas toujours négligeables [18, 38, 77, 83, 84]. De plus, on remarque que les valeurs de contraintes résiduelles déterminées par pratiquement chaque auteur dans le tableau I.6 sont bien inférieures aux valeurs de contraintes thermiques calculées dans le tableau I.5.

Ainsi, la somme des contraintes thermiques (Tableau I.5) et des contraintes de croissance (Tableau I.7) donne une valeur estimée des contraintes résiduelles, qui est bien supérieure à ce qui a été déterminé dans la pratique par de nombreux auteurs (Tableau I.6). Ces écarts s'expliquent par la relaxation des contraintes, pouvant avoir lieu aussi bien pendant l'oxydation que pendant le refroidissement. C'est pourquoi, il est extrêmement important de toujours associer la détermination d'un état de contrainte au degré d'avancement de la réaction d'oxydation d'une part, et à l'état de refroidissement du système d'autre part.

Les mécanismes de relaxation des contraintes sont multiples et peuvent être très imbriqués ; on peut notamment citer [2] :

- Les changements de phase : dans le cas des alumines en particulier lorsqu'elles se forment sur  $\beta$  NiAl, les transformations  $\gamma \rightarrow \alpha$  ou  $\theta \rightarrow \alpha$  alumine induisent une diminution de volume conduisant à une diminution des contraintes.

- La modification des mécanismes de croissance : En fonction du temps, de la température ou de la teneur en impuretés, la croissance peut-être plus ou moins cationique, et la quantité de lacunes, donc de cavités à l'interface métal-oxyde varie. L'injection de ces lacunes dans le substrat, va permettre un adoucissement de ce dernier favorisant ainsi la relaxation [63].

- Les déformations plastiques ou visco-plastiques du substrat et/ou de l'oxyde lorsque les propriétés mécaniques du système le permettent [7, 85].

- Les déformations mécaniques : Le cloquage, qui peut être suivi de l'écaillage, est un mode destructeur de relaxation des contraintes qui s'exerce localement.

- La fissuration : ce phénomène constitue aussi un mode de relaxation des contraintes, et peut mener à l'écaillage.

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

### III. Relaxation des contraintes et endommagement

#### A. Phénomènes de relaxation non destructif

La déformation plastique ou visco-plastique (fluage) du métal ou de la couche d'oxyde constitue un mode de relaxation des contraintes. Les températures auxquelles sont soumises les couches d'oxydes thermiques les plus utilisées sont modérées comparativement à leurs points de fusion, et du fait du nombre limité de systèmes de glissements indépendants dans ce type de matériaux céramiques [7, 8, 61], la déformation plastique est peu réaliste.

La déformation visco-plastique, est ainsi la plus susceptible de rentrer en jeu pour des domaines de températures tels que :  $T > 0,3 \times T_f$  où  $T_f$  est la température de fusion de l'oxyde [86]. Il en est ainsi dans la chromine et l'alumine par exemple pour lesquels les températures de fonctionnement (700-1000°C et 1000-1500°C), sont suffisamment basses par rapport au point de fusion de la couche de  $Cr_2O_3$  (1900°C) et de  $Al_2O_3$  (2050 °C).

Le fluage traduit la déformation à caractère visqueux d'un matériau soumis à un effort à une température donnée  $T$  ; le temps et la température sont donc deux facteurs importants. De par son caractère non destructif, c'est le mode de relaxation le plus « recherché » au cours du fonctionnement du système [2].

Les courbes issues d'essais de fluage présentent généralement trois stades [87] (Figure I.6) :

- Un stade primaire où la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  diminue
- Un stade secondaire pour lequel cette vitesse est considérée comme constante
- Un stade tertiaire où la vitesse de déformation augmente jusqu'à la rupture

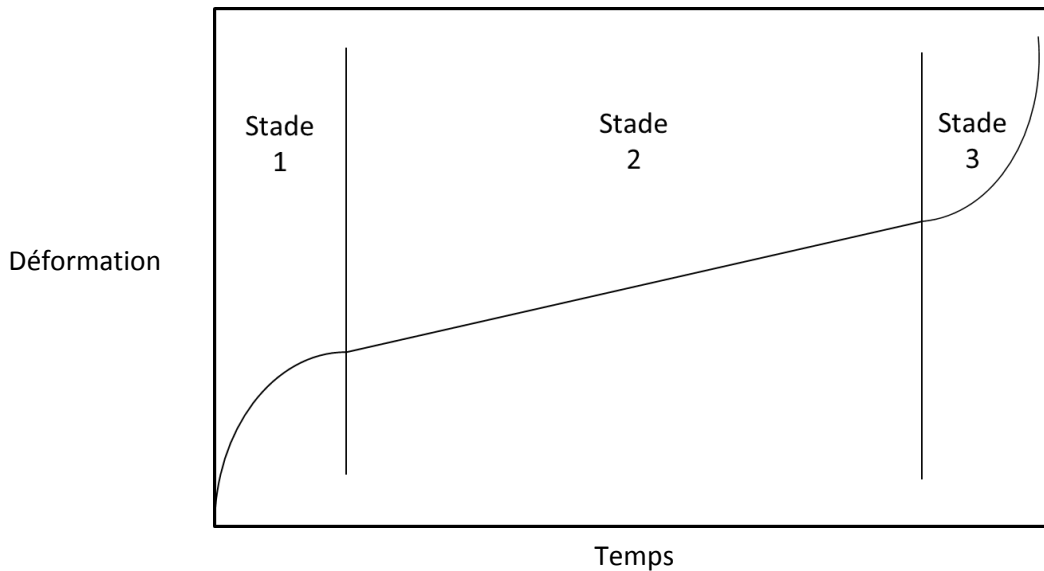


Fig. I.6 : Les différents stades d'un essai de fluage

Durant le stade secondaire, la vitesse de déformation est une constante liée à la contrainte  $\sigma$  par la loi de Norton [8, 61,88] :

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)^n \quad \text{Eq. I.23}$$

Dans cette équation,  $n$  est un exposant dont la valeur dépend du mécanisme limitant la vitesse de fluage et  $\lambda$  dépend des conditions de sollicitations (contraintes et températures), des caractéristiques mécanique, structurale et microstructurale du matériau.

Suivant la nature du matériau (métaux, céramiques), sa microstructure (taille de grains, densité de joints de grains), le domaine de température et le niveau de contraintes, deux types principaux de fluage peuvent se produire : le fluage-dislocations et le fluage diffusionnel [7], [87]. Les expériences et les modélisations effectuées par différents auteurs [7, 8, 28, 61, 89, 90, 91, 92] montrent l'influence de certains paramètres :

- Une diminution de la taille de grain favorise le fluage diffusionnel. La carte établie par Heuer [92] montre que dans l'alumine à 1500°C, la taille de grain doit être supérieure au  $\mu\text{m}$  pour que les mécanismes de fluage-dislocations se mettent en place.
- Une augmentation du niveau de contraintes favorise le fluage-dislocations
- Une augmentation de la température favorise le fluage diffusionnel de type Herring-Nabarro

### 1. Fluage-dislocations

Ce mécanisme combine le glissement et la montée des dislocations et se rencontre principalement dans les oxydes polycristallins [7, 8, 61,89].

Les différents modèles de fluage-dislocations conduisent tous à une loi du type [87], [88] :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A\mu D b \sigma^n}{k_B T \mu^n} \quad \text{Eq. I.24}$$

Avec :

A= constante

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$$

D<sub>0</sub>= coefficient pré-exponentiel

Q= énergie d'activation

b= vecteur de Burgers

n= nombre entier

k<sub>B</sub>= constante statistique de Boltzmann

μ= coefficient de Lamé

La vitesse de déformation peut dépendre de plusieurs paramètres tels que la densité de dislocations, le vecteur de Burgers, la vitesse moyenne de déplacement des dislocations (montée + glissement), la température ou encore le module de cisaillement. Les exposants peuvent devenir élevés pour des températures faibles conduisant à des viscosités faibles [93].

Lors des essais de fluage-dislocations, n prend le plus souvent une valeur comprise entre 4 et 5 [87].

## 2. Fluage diffusionnel

Le fluage diffusionnel est la conséquence d'un transfert de matière par diffusion dans le volume et le long des joints de grains. Il rend compte de l'influence de la microstructure sur la vitesse de déformation en faisant intervenir la taille des grains d. Les vitesses de déformation peuvent être calculées à partir des lois de fluage de Coble et Herring-Nabarro. Ce type de fluage est caractérisé par des exposants faibles, en principe n=1 [87].

-le fluage Coble est contrôlé par la diffusion aux joints de grains de l'espèce la plus lente et à lieu aux températures intermédiaires ( $T < 0,8 T_f$ ) :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A D_j \delta \Omega}{k_B T d^3} \sigma \quad \text{Eq. I.25}$$

Dans cette équation, A est une constante, D<sub>j</sub> est le coefficient de diffusion intergranulaire de l'espèce la plus lente, δ la largeur des joints, Ω le volume molaire de l'oxyde, σ la contrainte, k la constante de Boltzmann et d la taille des grains de l'oxyde.

-le fluage Herring-Nabarro, a lieu à plus haute température, lorsque  $T > 0,8 T_f$  [86] ou pour des tailles de grains plus élevées et est contrôlé par la diffusion en volume :

$$\dot{\epsilon} = \frac{BD_v\Omega}{k_B T d^2} \sigma \quad \text{Eq. I.26}$$

Dans ce cas, B est une constante, et  $D_v$  est le coefficient d'autodiffusion dans le réseau de l'espèce diffusante la plus lente.

Il est possible que ces deux types de fluage se superposent pour conduire à un modèle mixte [7, 28].

-Le glissement aux joints de grain mieux connu sous le nom anglais de « grain boundary sliding » est un mécanisme de relaxation des contraintes par fluage diffusionnel qui combine les deux mécanismes décrits précédemment [94].

Il correspond au déplacement d'un grain par rapport à un autre sans rotation suivant une direction contenue dans le plan du joint de grains. Un tel glissement demande une déformation géométrique du joint où du réseau de joints avec un transport de matière localisé. En ce sens, le glissement des joints de grains est considéré comme un mécanisme de fluage diffusionnel.

En effet, on a vu que les modèles de fluage diffusionnel précédents (fluage Coble et Nabarro) font intervenir un transport de matière dans le grain où le long du joint. De ce transport, résulte une élongation des grains (Figure I.7).

Or, dans un polycristal, les grains doivent rester en contact sans décohésion du matériau le long des joints. Le déplacement du centre de chaque grain couplé à cet allongement ne permet pas aux grains de rester en contact. Ainsi, un glissement d'un grain par rapport à un autre doit accompagner ces phénomènes de diffusion. Quand les grains deviennent de plus en plus allongés perpendiculairement à l'axe de compression, le réseau des grains devient métastable et un glissement intergranulaire intervient alors pour maintenir la cohésion des grains [94].

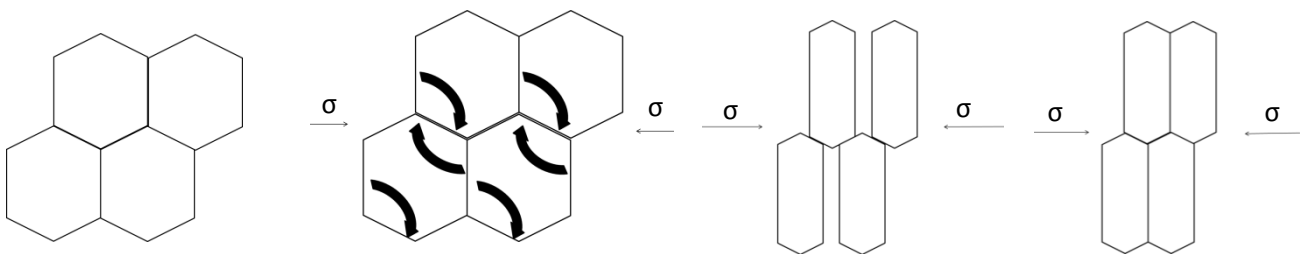


Fig. I.7 : Fluage diffusionnel accompagné de glissement aux joints de grains

Le fluage diffusionnel, qu'il soit de type Coble, Nabarro ou une combinaison des deux est donc composé de deux phénomènes :

- Un phénomène de diffusion intragranulaire ou aux joints des grains
- Un phénomène de glissement aux joints de grains.

La part respective de ces deux phénomènes (glissement et diffusion) a été discutée par Stevens [95]. Il montre que le glissement aux joints représente 60 % de la déformation totale par fluage diffusionnel (Fluage Coble + Fluage Nabarro).

Il est possible de quantifier ce phénomène. En effet, ce dernier entraînant un réarrangement des grains, la hauteur moyenne entre deux grains va varier (Figure I.8).

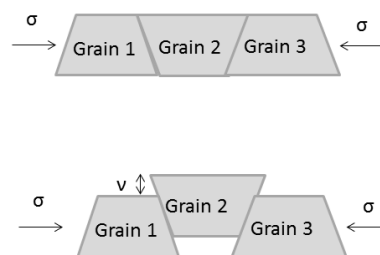


Fig. I.8 : Schéma de glissement aux joints de grains

Si l'on considère  $\nu_0$ , la différence de hauteur moyenne entre les grains avant glissement ( $\nu_0 = 0$  sur la figure I.8), et  $\nu$  la différence de hauteur entre les grains après glissement, alors on peut accéder à la déformation due au glissement aux joints de grains grâce à une équation établie par Langdon [96] :

$$\varepsilon_{gbs} = \Phi \left( \frac{\nu_{eff}}{L} \right) \quad \text{Eq. I.27}$$

Avec  $\nu_{eff} = \nu - \nu_0$ ,  $L$  la taille de grains et  $\Phi$  une constante [96].

### 3. Cas de la chromine et de l'alumine

Pour un matériau donné, selon les gammes de température, les contraintes et les tailles de grains considérées, le fluage est le mécanisme dominant. Ashby a proposé des cartes de mécanismes de fluage dans lesquelles les limites de domaines correspondent à des lignes pour lesquelles les vitesses de déformation résultants des mécanismes des domaines limitrophes sont égales [97]. Une telle carte a été construite par Frost et al. [98] dans le cas de l'oxyde de chrome (Figure I.9).



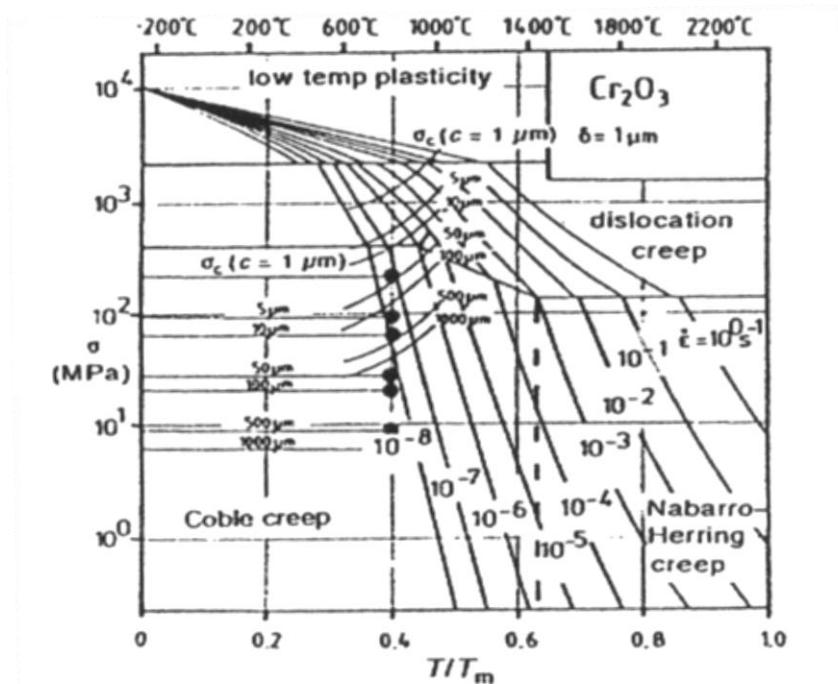


Fig. 1.9. : Carte des déformations dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour des tailles de grain de  $1 \mu\text{m}$  [7], [98].

Cette figure montre que pour une taille de grain de  $1 \mu\text{m}$ , la relaxation de niveaux de contraintes de l'ordre du GPa peut se faire a priori par combinaison des modes de fluage diffusionnel et dislocations pour des températures comprises entre  $700$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Néanmoins, cette carte rend compte du comportement de la chromine massive, alors que nous nous plaçons dans un système couche d'oxyde sur métal.

Il est donc peu aisé de prévoir à priori les mécanismes de fluage mis en jeu dans la présente étude. D'autant qu'il s'agit d'un système couche d'oxyde sur métal. De surcroit, peu de résultats expérimentaux sont recensés dans la littérature.

A ce jour deux études ont été conduites sur le système  $\text{Ni-Cr/Cr}_2\text{O}_3$  :

-Dans sa thèse [28], Daghigh étudie le fluage du système  $\text{Ni-30Cr/Cr}_2\text{O}_3$  à partir de sauts de température. Entre  $700$  et  $850^\circ\text{C}$ , les niveaux de contraintes sont de l'ordre de plusieurs centaines de MPa, et les tailles de grains sont comprises entre  $3$  et  $4 \mu\text{m}$ . Les coefficients de Norton  $n$  déduits de ces expériences sont compris entre  $5,6$  et  $8,8$ , indiquant à priori un mode de fluage-dislocations.

-Les travaux de Panicaud et al. [99] sur le même système, réalisés à l'aide d'une détermination des contraintes de croissance in-situ en fonction du temps indiquent un exposant de Norton  $n = 1$  pour des températures comprises entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  et des niveaux de contraintes proches de  $2 \text{ GPa}$ , illustrant ainsi l'influence du fluage diffusionnel. Dans ce cas, les tailles de grains sont inférieures au  $\mu\text{m}$ .

Il n'existe pas à notre connaissance de travaux sur le glissement aux joints de grains pour la chromine. En revanche, des travaux dans l'alumine massive montrent que ce mode de déformation peut contribuer de manière importante à la déformation totale (tableau I.8) [100, 101,102].

Auteurs	Taille des grains ( $\mu\text{m}$ )	$\epsilon_{\text{gbs}}/\epsilon_{\text{T}}$	Référence
Clarisse	$\sim 1$	71 %	[100]
Canon	14-30	58 %	[101]
Canon	65	44 %	[101]
Chokshi	9.5	70 %	[102]

Tableau I. 8 : Déformation par glissement aux joints de grains dans l'alumine massive

Le tableau I.8 montre que la déformation par glissement aux joints de grains paraît plus efficace pour les petites tailles de grain. Deux éléments permettent d'envisager ce mode de relaxation des contraintes dans le cas de films de chromine sur substrat :

-Les faibles tailles de grain des couches de chromine, qui devraient ainsi favoriser les mécanismes de glissement inter-granulaires

-La possibilité pour la chromine de se déformer préférentiellement dans sa direction de croissance étant donné que dans la géométrie film sur substrat, c'est la seule direction laissée libre de déformation par le métal sous-jacent.

#### 4. Autres mécanismes

D'autres mécanismes de relaxation non destructifs pour la couche d'oxyde sont également possibles. Citons par exemple :

-Le maillage mécanique [61] et les instabilités de surface [90].

-La déformation plastique du métal, surtout pendant l'oxydation [8,61]. Certains substrats peuvent subir une déformation plastique, pouvant aller jusqu'à entraîner des changements de dimension des échantillons [8, 103]. C'est le cas par exemple de l'alliage FeCrAlY [103] et d'autres systèmes métal/oxyde [103].

-Le fluage du métal, provenant des contraintes de croissance générées dans la couche d'oxyde ou des lacunes injectées dans le substrat [98]. Il est régi par les mêmes mécanismes de déformation opérants dans l'oxyde, notamment le fluage dislocations et le fluage diffusif [104]. Ainsi, pour un système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des exposants de Norton compris entre 4,1 et 4,9 ont été obtenus dans le métal pour des températures d'oxydation comprises entre 800 et 900°C [99] et des contraintes dans l'oxyde de l'ordre de 2 GPa.

## 5. Influence de différents facteurs sur la relaxation des contraintes

La relaxation de contraintes pour les systèmes oxyde/métal dépend de différents paramètres qui peuvent être interdépendants, et que nous classerons ici en deux catégories :

### a) Les conditions d'expériences

-La température, comme indiquée dans les équations de fluage : les températures élevées favorisent la relaxation par déformation de l'oxyde et/ou du métal [30, 104, 105].

-Les conditions d'oxydation, notamment la pression partielle d'oxygène et la composition de l'atmosphère qui influencent fortement la vitesse d'oxydation. Par exemple :

- Lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, la chromine se déforme considérablement [7, 45, 90].
- La plasticité des oxydes formés sur les alliages FeCrAl est plus grande en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche et pour des pressions partielles de vapeur d'eau importantes [106, 107].
- On note également un effet de la vapeur d'eau sur le comportement mécanique et les cinétiques [19] de certains systèmes oxyde/métal.

-La vitesse de refroidissement : la relaxation des contraintes est en général élevée pour un refroidissement lent [30, 42, 75]. Cet effet devient plus marqué lorsque la température d'oxydation augmente [61, 108, 109].

### b) La nature du système

-La vitesse d'oxydation : plus elle est faible, plus les contraintes ont le temps de se relaxer [85, 107]

-L'épaisseur du métal et de la couche : Il y a fluage dans une couche mince d'oxyde sur un substrat épais, mais si le substrat est mince, c'est lui qui va se déformer majoritairement pour relaxer les contraintes du système [30, 84, 85, 103, 108, 109, 110].

-La taille des grains d'oxyde : en raison d'une vitesse de fluage proportionnelle à  $1/d^2$  (fluage Herring-Nabarro) ou à  $1/d^3$ , celui-ci est plus rapide pour les petits grains d'oxyde [7, 30, 104].

-Le taux de porosité : le fluage diffusionnel augmente avec la présence de pores dans l'oxyde [7].

-L'injection de lacunes dans le substrat à l'interface métal/oxyde lors d'une croissance par diffusion cationique [104] entraîne la création de cavités qui favorisent le fluage du substrat [111].

-Les contraintes : plus elles sont élevées, plus le système va chercher à les relaxer [30, 85, 90, 104]. Les équations décrivant le fluage montrent bien que la vitesse de déformation de l'oxyde augmente avec le niveau de contraintes. Une valeur critique de contrainte à atteindre pour que les processus de fluages puissent devenir dominants, a déjà été reportée [84].

-La composition de l'alliage, typiquement la présence et la répartition d'impuretés ou d'éléments réactifs. Différents modes d'actions ont été proposés : modification des caractéristiques de l'oxyde, de la taille des grains ou de la nature des joints de grains, ou modification des propriétés de l'interface principalement de son adhérence (modification des énergies d'adhésion et de cohésion de l'oxyde).

## B. Phénomènes de relaxation destructifs

Lorsque le fluage ne se produit pas, ou peu, ou que les contraintes dans la couche sont trop élevées pour que celle-ci puisse les relaxer, le décollement des couches est un mode de dégradation permettant la relaxation des contraintes.

Ces dégradations peuvent alors prendre des formes variées : cloques, rides, cordons de téléphones, écailles. Des géométries particulières ont notamment été étudiées dans le cas de dépôts de films minces sur substrats [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118].

Dans le cadre d'endommagements par délamination spontanée de couches d'oxydes thermiques, on peut citer différents travaux réalisés sur l'alumine [119, 120, 121, 122], mais aussi sur la chromine [38, 77, 123, 124]. Selon ces travaux, l'endommagement de ces couches se fait essentiellement de deux manières : par cloquage ou par écaillage [42], ce dernier pouvant avoir lieu directement par fissuration transcouche, ou à la suite d'un cloquage.

### 1. Cloquage

#### a) Décollement entre le substrat et la couche d'oxyde

La mécanique du cloquage suppose, avant le flambement de la couche, l'existence d'une décohésion initiale entre le film et le substrat (Figure I.10). Les causes potentielles de cette perte d'adhérence locale sont multiples. On peut citer principalement [10] :

-La création de lacunes sous la couche oxydée par un mécanisme de croissance cationique au cours de l'oxydation. La coalescence de ces lacunes va entraîner la formation de cavités dans l'alliage ou à l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat. Ce phénomène a été mis en évidence sur des fils de fer et de nickel [125, 126] pour lesquels la croissance cationique conduit à la formation de pores à l'intérieur du substrat et/ou au décollement de la couche d'oxyde à l'interface métal/oxyde. On peut citer les travaux de Salmon [127, 32] dans le cas de l'oxyde de chrome qui ont montré que la déchromisation du substrat entraîne la formation de cavités dont la taille augmente avec la température et la durée d'oxydation.

-Des concentrations de contraintes locales liées à la présence d'aspérités ou d'ondulations au niveau de l'interface métal/oxyde [59].

-La présence d'impuretés : le soufre est particulièrement néfaste pour l'adhérence des couches d'oxydes protectrices puisqu'il conduit souvent à leur écaillage prématuré. Pour des systèmes chromino-formeurs, il est à noter qu'un enrichissement plus important en soufre à l'interface est observé en présence de chrome dans le substrat du fait de la co-ségrégation de ces deux éléments [128, 129]. On peut penser que de fortes concentrations locales de soufre peuvent amener la couche d'oxyde à se détacher du substrat.

#### b) Flambement de la couche d'oxyde

Dans les systèmes couches d'oxydes sur substrats métalliques, le cloquage est favorisé lorsque le film est relativement mince, et l'adhérence sur le métal faible [42].

Les principaux modèles décrivant le cloquage sont basés sur la variation de l'énergie élastique du film sous contraintes [130, 131, 132, 133]. Les principales hypothèses du calcul sont les suivantes [112] :

-L'oxyde sous contraintes de compression  $\sigma$  est supposé se détacher sur une largeur  $2b$ , c'est-à-dire qu'il existe une zone initiale non-adhérente entre la couche d'oxyde et le substrat.

-Le substrat ne joue a priori aucun rôle dans ce processus et n'intervient que dans la propagation de la fissure interracciale, par l'intermédiaire de l'énergie d'adhérence entre les deux matériaux.

Lorsqu'une zone est déjà décollée du substrat (décollement initial), la cloque se forme donc par flambement, à condition d'avoir une contrainte suffisante pour une épaisseur donnée de couche (Figure I.10).

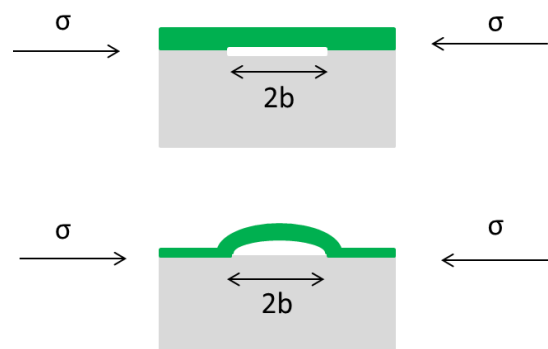


Fig. I.10 : Décollement initial conduisant au cloquage

L'équation suivante [134] lie la contrainte résiduelle critique dans la couche d'oxyde et le rayon b de la cloque :

$$\sigma_c = \frac{1,22 \cdot E_{ox}}{(1-\nu_{ox}^2)} \cdot \left(\frac{e_{ox}}{b}\right)^2 \quad \text{Eq. I.28}$$

$E_{ox}, \nu_{ox}$  et  $e_{ox}$  sont respectivement le module d'Young, le coefficient de Poisson et l'épaisseur de l'oxyde, b est le rayon du décollement initial menant au cloquage et in-fine la largeur de la cloque, et  $\sigma$  est la contrainte dans le plan de la couche d'oxyde. Dans cette équation,  $\sigma_c$  est la contrainte critique à atteindre pour qu'un décollement initial de rayon b donne lieu à une cloque.

Wang et Evans [119, 120] ont défini une notation sous forme d'indice qui conduit à des relations sans unité. Dans le cas du cloquage :

$$\Pi = \frac{\sigma_{ox}(1-\nu_{ox}^2)}{E_{ox}} \left(\frac{b}{e_{ox}}\right)^2 \quad \text{Eq. I.29}$$

Lorsque  $\Pi > \Pi_c$ , le cloquage apparaît. La valeur de  $\Pi_c$  est 1,22 dans le cas présent.

Dans l'hypothèse où les niveaux de contraintes résiduelles dans l'oxyde seraient purement d'origine thermique, la chute de température nécessaire pour obtenir une telle valeur de contrainte peut se calculer à l'aide des coefficients de dilatation :

$$\Delta T = \frac{\sigma}{E \Delta \alpha} \quad \text{Eq. I.30}$$

Donc :

$$\Delta T = \frac{1,22}{(1-\nu_{ox}^2) \Delta \alpha} \cdot \left(\frac{e_{ox}}{b}\right)^2 \quad \text{Eq. I.31}$$

$\Delta \alpha$  est la différence des coefficients de dilatation entre le métal et l'oxyde.

Lorsque une cloque est formée, deux cas peuvent se présenter en fonction du rapport entre l'énergie de rupture de l'interface (ou adhérence)  $\Gamma_i^0$  quand l'angle de chargement est nul, et l'énergie de rupture intrinsèque de l'oxyde  $\Gamma_{ox}$  [119,1135, 136] :

-La cloque est stable, son diamètre reste constant jusqu'à l'éventuel écaillage. C'est le cas pour :

$$\frac{\Gamma_i^0}{\Gamma_{ox}} > 0,6 \quad \text{Eq. I.32}$$

-La cloque est instable, son diamètre va augmenter sous l'effet des contraintes dans la couche : il y a propagation de la cloque. Cette situation peut apparaître notamment lorsque l'adhérence interfaciale est particulièrement faible :

$$\frac{\Gamma_i^0}{\Gamma_{ox}} < 0,6 \quad \text{Eq. I.33}$$

Ces deux situations sont représentées sur la figure I.11 :

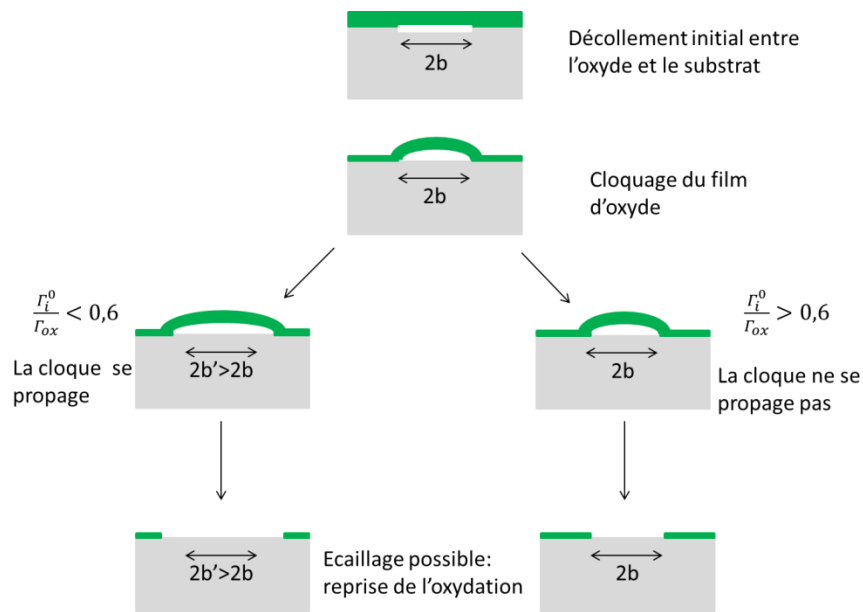


Fig. I.11 : Cloquage et initiation de l'écaillage dans une couche d'oxyde en compression

Des rapports  $\Gamma_i^0 / \Gamma_{ox}$  inférieurs à 0,6, ont déjà été observés dans l'alumine (0,43) [122], et dans la chromine (0,27) [38, 123].

### c) Propagation de la cloque

Dans le cas d'une énergie d'interface oxyde/métal faible, la cloque formée peut se propager si la contrainte dans le film dépasse la valeur critique  $\sigma_p$  définie par [119, 135] :

$$\sigma_p = \left( \frac{1,052e_{ox}^4}{b^4} + \frac{1,04\Gamma_i^0}{e_{ox} E_{ox}} \right)^{1/2} E_{ox} \quad \text{Eq. I.34}$$

Le premier terme correspond à l'énergie requise pour amorcer le cloquage et le second, à la condition de la propagation.

A nouveau, dans l'hypothèse où les niveaux de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde sont purement d'origine thermique, la chute de température permettant à la cloque de se propager est donnée par :

$$\Delta T = \frac{\sigma}{E\Delta\alpha} \quad \text{Eq. I.35}$$

soit :

$$\Delta T = \left( \frac{1,052e_{ox}^4}{b^4} + \frac{1,04\Gamma_i^0}{e_{ox} E_{ox}} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\alpha} \quad \text{Eq. I.36}$$

De la même façon que pour le cloquage, un indice d'adhésion a également été exprimé par Wang et Evans [119, 120] :

$$\Sigma = \sigma_{ox} \left( \frac{\epsilon_{ox}(1-\nu_{ox})}{\Gamma_i^0 E_{ox}} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. I.37}$$

Si  $\Sigma > \Sigma_0$  alors la cloque se propage. La valeur de  $\Sigma_0$  est de 1,85.

Le développement des cloques peut engendrer la rupture de la couche d'oxyde par fissuration et/ou écaillage. Ainsi, une cloque, qu'elle soit stable ou instable, peut conduire au stade ultime de la dégradation qui est l'écaillage.

## 2. Ecaillage des couches d'oxydes

### a) Fissuration des couches d'oxydes

En fonction du niveau de contraintes, des fissures peuvent apparaître dans la couche d'oxyde dès que la limite d'élasticité de celle-ci est atteinte. La contrainte critique de propagation transfilm peut être estimée par l'expression suivante [7, 42, 137]

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c}} \quad \text{Eq. I.38}$$

Avec  $c$  la taille initiale de la fissure et  $K_{IC}$ , le facteur critique d'intensité de contraintes qui peut se calculer par [7] :

$$K_{IC} = (2 \Gamma_{ox} E_{ox})^{1/2} \quad \text{Eq. I.39}$$

Dans le cas des systèmes oxyde/métal, les défauts tels que les porosités ou les microfissures qui sont systématiquement présents dans la couche d'oxyde font office de lieu d'initiation de l'endommagement. C'est donc l'étape de propagation qui est essentielle : elle correspond à la croissance des défauts existants (Figure I.12). Ces fissures peuvent se propager perpendiculairement ou parallèlement à l'interface métal/oxyde. On s'intéresse généralement au premier type de fissuration puisque celui-ci peut conduire à l'ouverture de fissures qui s'étendent de l'interface métal-oxyde jusqu'à la surface externe de la couche d'oxyde [10].

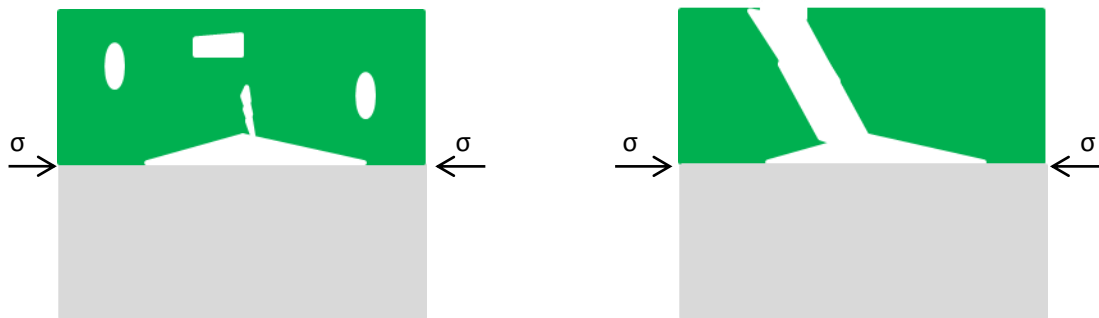


Fig. I.12 : Propagation de fissures dans une couche d'oxyde



La variation de température entraînant un écaillage par fissuration (sans décohésion préalable) est donnée dans les références [2,42] pour le cas d'un niveau de contraintes d'origine purement thermique :

$$\Delta T = \left( \frac{\Gamma_i^0}{E_{ox} e_{ox} (1-\nu_{ox}) \Delta \alpha^2} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. I.40}$$

Ce mode est favorisé pour des couches d'oxydes épaisses et/ou fortement adhérentes au substrat [138], [139]. On observe alors des écailles isolées [135].

#### b) Ecaillage après cloquage

Dans certains cas, l'écaillage peut être considéré comme le stade ultime du cloquage. Il conduit à la remise du métal à nu et à la reprise de l'oxydation du matériau (Figure I.13).

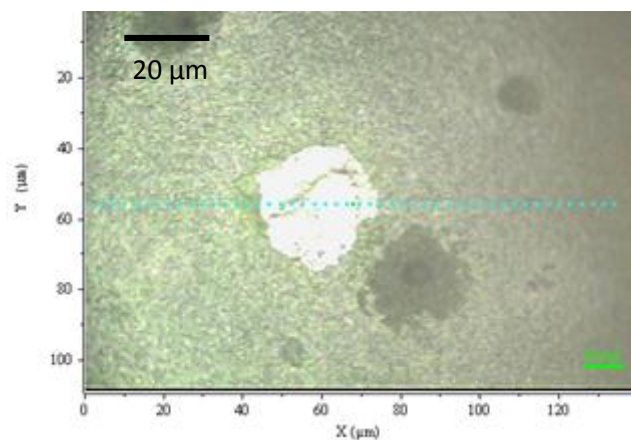


Fig. I.13 : Visualisation d'un écaillage d'une couche de chromine par microscopie optique [123]

Selon les analyses mécaniques faites par Hutchinson et Suo [121,133], le diamètre d'une zone écaillée  $D_e$  dépend du rapport  $\Gamma_i^0 / \Gamma_{ox}$  et de la contrainte dans la couche d'oxyde selon l'expression :

$$D_e = 2,2 e_{ox} \exp \left[ 0,7 \left( \frac{\Gamma_{ox}}{\Gamma_i^0} \right)^{-1,25} \right] \sqrt{\frac{E_{ox}}{\sigma_{ox}}} \quad \text{Eq. I.41}$$

## IV. Adhérence des oxydes thermiques

Dans le cas de l'écaillage succédant au cloquage, l'adhérence entre le film et le substrat est un paramètre clé décrivant la résistance de l'oxyde à l'endommagement. Il est donc important d'avoir accès à cette grandeur pour caractériser le système métal-oxyde considéré.

Pour caractériser l'adhérence, on parle de rupture interfaciale. La décohésion peut avoir lieu quand l'énergie de déformation fournie au système métal-oxyde dépasse une valeur  $\Gamma_i^0$  qui est l'énergie d'adhérence entre la couche d'oxyde et le substrat.

### A. Adhésion et adhérence des films sur substrats

L'adhésion d'une couche sur un substrat est liée à la chimie des liaisons à l'interface [140] qui tient compte des interactions électrostatiques, des forces de Van der Waals, et des interactions mécaniques lorsque la surface n'est pas plane. Elle est définie par le travail d'adhésion thermodynamique  $W_{ad}$  [140, 141, 142] :

$$W_{ad} = \gamma_{ox} + \gamma_m - \gamma_i \quad \text{Eq. I.42}$$

Dans cette équation :

$\gamma_i$  est l'énergie interfaciale

$\gamma_m$  est l'énergie de surface du métal

$\gamma_{ox}$  est l'énergie de surface de l'oxyde

Cette énergie d'adhésion est purement thermodynamique.

Pour qualifier la résistance de l'interface à la décohésion, on parle plutôt d'adhérence ou de ténacité [141]. Les grandeurs énergétiques qui quantifient l'adhérence sont souvent beaucoup plus élevées que l'énergie d'adhésion  $W_{ad}$  et incluent les effets de différents facteurs dont la morphologie de l'interface, la microstructure, l'épaisseur de la couche d'oxyde et le degré de déformation plastique dans l'oxyde et le métal.

En pratique on considère l'adhérence  $\Gamma_i^0$  comme étant définie par :

$$\Gamma_i^0 = C(W_{ad} - W_e + W_p - W_{seg}) \quad \text{Eq. I.43}$$

Dans cette équation :

$W_{ad}$  est l'énergie d'adhésion qui tient compte de la chimie des liaisons à l'interface

$W_e$  est l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans l'oxyde

$W_p$  est l'énergie de dissipation plastique pendant la propagation de la fissure

$W_{seg}$  est un terme lié à d'éventuelles ségrégations à l'interface pouvant influencer sur la décohésion

La grandeur C est comprise entre 1 et 10. Ce facteur tient compte du fait que la surface créée par la rupture n'est pas à l'équilibre thermodynamique.

De manière générale, l'adhésion et l'adhérence sont des paramètres différents dont les valeurs présentent plusieurs ordres de grandeur d'écart. En effet, l'ordre de grandeur de  $W_{ad}$  est de  $10^{-2}$  à  $5 \text{ J/m}^2$  alors que la valeur de  $\Gamma_i^0$  se situe couramment entre 1 et  $10^3 \text{ J/m}^2$  [140,142].

Dans le cas idéal (fracture de Griffith) [144] :  $W_{ad} = \Gamma_i^0$ . [124, 145], on dit alors que la rupture est entièrement élastique et réversible.

### B. Influence de différents facteurs sur l'adhérence

L'adhérence entre une couche d'oxyde et son substrat dépend de plusieurs facteurs. Elle n'est pas toujours déterminée quantitativement et l'évolution des taux d'écaillage est parfois utilisée de manière qualitative par certains auteurs pour évaluer l'effet d'un paramètre donné sur l'adhérence du système.

Le taux d'écaillage a notamment été mesuré pour discuter de l'influence des paramètres suivants :

-Le milieu oxydant :

- L'effet de la vapeur d'eau est souvent cité comme facilitant l'écaillage, par exemple sur des oxydes d'aluminium formés sur FeCrAl [139]. Néanmoins, son influence prête toujours à débat [20], ces effets pouvant aussi être bénéfiques dans le cas des couches d'oxydes formées sur nickel qui sont plus adhérentes en atmosphère humide [111]. Dans le cas de la chromine, des couches formées en vapeur d'eau sur des nuances Fe-18Cr avec des éléments d'additions ne s'écaillent pas, contrairement à celles en atmosphère d'origine sèche [16].
- La pression partielle d'oxygène peut également influencer sur le taux d'écaillage. Selon la référence [16], l'écaillage de couches de chromine augmente lorsque la pression en oxygène diminue.

-La température : Généralement, plus la température est élevée, plus la quantité d'oxyde écaillé augmente. Des résultats allant dans ce sens ont été observés pour l'écaillage spontané de couches de chromine, aussi bien sur des substrats à base de fer (contenant 18% de chrome) [17] que pour des systèmes NiCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [146]. Des décohésions interfaciales plus nombreuses ont été invoquées comme pouvant justifier ces résultats. Ces tendances sont confirmées dans le cas plus général de taux de dégradations (cloquage + écaillage), pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 700 et 900°C [38, 147].

-La durée d'oxydation : Des travaux réalisés dans des couches mixtes composées de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont montré un écaillage plus marqué pour des durées d'oxydation importante [148], en revanche, des travaux sur le système NiCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont montré que l'écaillage diminuait pour des temps d'oxydation longs [38,147], quelle que soit la température d'oxydation.

- Les éléments réactifs qui peuvent induire différents effets sur les couches d'oxydes sur substrat [10] :

- formation favorisée de la couche protectrice
- cinétique de croissance plus faible
- modification du mécanisme de transport dans la couche d'oxyde
- meilleure résistance à l'écaillage de la couche d'oxyde

Leurs effets bénéfiques sur l'adhérence des couches d'alumine et de chromine ont été largement étudiés [149, 150, 151]. Une quantité d'éléments réactifs comprise entre 0.1 et 0.2 at.% est nécessaire pour obtenir une bonne adhérence de la couche d'oxyde [152]. Dans le cas d'un système Ni-20Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'implantation de cérium permet par exemple d'augmenter l'adhérence du système en présence de ségrégation de soufre à l'interface [153].

Dans d'autres cas, l'adhérence peut-être directement déterminée et l'influence des paramètres suivants a été mise en évidence :

-Les éléments d'addition et la nature du substrat : L'influence d'éléments tels que Ti et Nb sur l'adhérence de la chromine pour des nuances ferritiques à 18% de Chrome a été étudiée par Mougin [16] qui montre le caractère néfaste de Nb et bénéfique de Ti. Néanmoins, plus la quantité de Nb en solution solide est élevée moins l'écaillage est marqué, l'ajout de Nb permettant de favoriser la croissance de la chromine au détriment de celle de l'oxyde de fer [154].

-La rugosité initiale de la surface du substrat : Selon les auteurs, la rugosité de la surface peut favoriser [140, 155] ou défavoriser [82, 156] l'adhérence. Un modèle proposé par Aubry [157] dans le cas du système Ni/NiO a été repris dans le cas des couches d'oxydes de chrome [16]. Dans ce modèle, la présence d'une forte rugosité induit un gradient de contraintes dans la couche d'oxyde et la présence de contraintes de tension normales à l'interface, menant à une perte d'adhérence sur les sommets des ondulations et à une fissuration de l'oxyde. Des résultats récents [158] obtenus sur des couches de chromine (Fe-18Cr oxydé 100 heures à 800°C), montrent qu'un polissage mécanique induit une diminution de l'adhérence par rapport à un polissage électrochimique (de 4 à 17 J/m<sup>2</sup>). Dans ce cas, le matériau poli mécaniquement possède des défauts en surface qui vont se regrouper pendant l'oxydation formant des cavités favorisant des zones de décohésion en surface. Le polissage électrochimique va éliminer ces défauts et entraîner ainsi une augmentation de l'adhérence interfaciale.

-L'épaisseur de l'oxyde : Dans le cas de la chromine, l'adhérence diminue avec l'épaisseur de la couche d'oxyde [16]. L'augmentation de la coalescence de lacune à l'interface métal/oxyde est évoquée en raison du mécanisme de croissance cationique de l'oxyde.

Tous ces facteurs peuvent modifier l'adhérence entre l'oxyde et le substrat et « in-fine » le niveau d'écaillage, donc la durée de vie du système. Néanmoins, la relation entre l'adhérence et l'écaillage n'est pas triviale.

Certains paramètres, comme la vitesse de refroidissement, peuvent influencer sur le niveau de contraintes provoquant ainsi plus ou moins d'écaillage sans pour autant que l'adhérence ne varie. Ainsi, il sera intéressant de chercher à déterminer à la fois les taux d'écaillages et les niveaux d'adhérence pour un système donné.

### C. Quantification de l'adhérence des couches d'oxydes thermiques sur substrats

Si l'évolution de l'énergie d'adhérence est souvent suivie qualitativement à partir de l'évolution des taux d'écaillage, elle peut également être quantifiée dans certains cas.

Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer l'adhérence, [159, 160] :

-On peut citer les méthodes sous chargement couramment utilisées dans le cas de systèmes couches sur substrats tel que les essais de gonflement-décollement inversé [16, 17, 161], les essais de flexion 3 points [17, 162], de traction sous MEB [17, 163, 164], ou encore d'indentation [141, 146, 160, 165, 166].

-Il existe également des méthodes faisant appel à la décohésion spontanée ayant lieu par exemple lors d'une chute brutale de température [119], [122], [124], [167].

#### 1. Alumine et oxyde de Nickel

Dans le cas de couches d'oxydes thermiques formées sur des matériaux modèles, c'est-à-dire sans éléments d'additions, différents résultats existent dans la littérature :

Dans l'alumine, Wang et Evans [119] ont déterminé une adhérence de  $5,3 \text{ J/m}^2$  pour des alliages de Ni-Al oxydés à  $1100^\circ\text{C}$  et Tolpygo et Clarke [122] ont déterminé une adhérence de  $8,6 \text{ J/m}^2$  pour des alliages Fe-Cr-Al oxydés à  $1200^\circ\text{C}$  par des méthodes de décohésion spontanée. Ces valeurs sont proches de celle calculée par Robertson et Manning [155] qui est de  $7,7 \text{ J/m}^2$ .

Des adhérences comprises entre  $2$  et  $4 \text{ J/m}^2$  ont été déterminées dans des systèmes NiO/Ni à  $1100^\circ\text{C}$  [168].

## 2. Chromine

### a) Méthodes sous chargement

Les différents résultats présentés ici ont été obtenus par des méthodes sous chargement : essais de flexion 3 points, de traction sous MEB ou de gonflement-décollement inversé.

Les adhérences de la chromine pour des aciers inoxydables peuvent être élevées. On peut citer les travaux de Mougin [16, 161], où l'adhérence peut aller jusqu'à plus de 100 J/m<sup>2</sup> pour des alliages Fe-18Cr dopés Ti, Nb, ou Ti-Nb oxydés à 900°C. On remarque néanmoins que dans le cas de couches de chromine pour l'alliage modèle Fe-18Cr, l'adhérence est inférieure à 10 J/m<sup>2</sup> pour des épaisseurs supérieures à 0,8 µm, qui correspondent à des temps d'oxydation de quelques heures. Les travaux de Toscan [17] réalisés sur ces mêmes types d'alliages après des cycles à 850°C montrent également des valeurs qui vont de quelques J/m<sup>2</sup> pour un alliage modèle Fe-18Cr, jusqu'à des valeurs de plusieurs centaines de J/m<sup>2</sup> pour les alliages dopés. Les travaux de Madi et al. [158] ont montré que l'adhérence était comprise entre 4 et 17 J/m<sup>2</sup> pour des alliages Fe-18Cr oxydés à 800°C sous air synthétique pendant 100 heures.

Ainsi, dans le cas d'alliages modèles de fer-chrome (exemple de Fe-18Cr), on peut donc s'attendre à des énergies d'adhérence de quelques J/m<sup>2</sup>.

### b) Méthode à partir d'une décohésion spontanée

Dans la chromine, la méthode de l'écaillage spontanée a été utilisée par Evans [124, 167], pour des alliages de 20Cr-25Ni-Nb stabilisés, oxydés à 850°C. Des valeurs de 5 J/m<sup>2</sup> [124] et de 6 J/m<sup>2</sup> ont ainsi été obtenues [167]. Dans ces travaux, une chute de température  $\Delta T$  induit un certain niveau de contraintes dans le film. Lorsque cette chute de température est suffisamment élevée, le niveau de contraintes atteint une valeur critique liée à l'adhérence du film. Cette valeur critique correspond à la valeur pour laquelle des délaminations apparaissent. Les équations I.36 et I.40 qui permettent de lier la grandeur  $\Delta T$  à l'adhérence  $\Gamma_i^0$  sont utilisées et la présence de délaminations dans le film est confirmée par des décrochements sur les courbes d'analyses thermo-gravimétriques.

Néanmoins, deux hypothèses fortes ont dû être faites dans cette analyse :

-La température d'oxydation n'est pas ici un paramètre fixe. Or, une variation de la température peut entraîner une modification de la microstructure du film, et donc de l'adhérence. Cette dernière n'est donc pas forcément constante en fonction de la température.

-Comme vu au paragraphe II.D, la contrainte thermique calculée n'est pas forcément directement assimilable à la contrainte effective dans l'oxyde.

Deux pistes peuvent néanmoins être proposées pour améliorer cette méthode :

-Chercher à faire évoluer le niveau de contraintes dans le film pour accéder à la contrainte critique induisant la délamination, sans modifier la microstructure (et donc  $\Gamma_i^0$ ).

-Déterminer expérimentalement le niveau de contraintes dans la couche d'oxyde au niveau même des délaminations formées, c'est-à-dire localement. Ceci permettrait de connaître précisément le niveau de contraintes à atteindre pour que la couche puisse délaminer.

## Synthèse

Cette synthèse bibliographique nous a permis de définir les caractéristiques de l'oxydation de systèmes Ni-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute température. Elle montre également que les contraintes résiduelles déterminées par différents auteurs dans les couches d'oxyde de chrome sont de l'ordre du GPa. Celles-ci sont toujours inférieures aux contraintes calculées, indiquant par-là l'action de phénomènes de relaxation. On peut rencontrer plusieurs mécanismes de relaxation dans les couches d'oxyde thermique :

- La délamination de la couche d'oxyde
- Les mécanismes de fluage
- Les phénomènes de fissuration
- ...

Les deux questions que permet de dégager cette synthèse sont les suivantes :

**Comment la compétition entre les principaux phénomènes de relaxation de contrainte dans les couches de chromine est-elle corrélée à leur endommagement ?**

**Comment les conditions d'oxydation, de refroidissement, ainsi que la nature du substrat influencent-ils ces phénomènes ?**

L'objectif de ces travaux est donc d'une part de déterminer les niveaux de contraintes dans les couches d'oxydes, et d'autre part de quantifier les phénomènes de relaxation de contrainte. Etant donné le caractère parfois local de l'endommagement, une approche multi-échelle sera nécessaire.

En outre, au cours de cette synthèse, nous avons identifiés certains autres points qui méritent d'être étudiés :

- Peu de données cinétiques et microstructurales sont disponibles pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- La comparaison systématique entre la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman comme méthodes de détermination de contraintes sur un même système oxyde thermique sur métal ne semble pas avoir été effectuée à ce jour
- Il n'existe pas à notre connaissance de détermination des contraintes à une échelle locale par une autre technique que la microspectroscopie Raman pour les films de chromine
- Le glissement au joint de grains n'a pas été étudié pour essayer de quantifier les phénomènes de fluage dans les couches d'oxydes thermiques
- Le passage du cloquage à l'écaillage dans les couches de chromine reste à établir
- La quantification de l'adhérence des couches de chromine à partir d'une méthode de décohésion spontanée peut être affinée





## **Chapitre II : Matériaux d'étude et outils expérimentaux**



# I. Oxydation des alliages à base de chrome :

## A. Matériaux d'études

La caractérisation initiale (composition, éléments de microstructure, impuretés ou éléments d'addition) des alliages chromino-formeurs utilisés est un préalable obligatoire. En effet, il a été rappelé au chapitre 1 que les cinétiques d'oxydation, les tailles des grains d'oxyde, ainsi que la nature des phases d'oxydes de chrome formés à haute température sont des caractéristiques qui dépendent entre autres de la nature des substrats et de leurs conditions de préparation.

### 1. Composition

Les matériaux d'étude sont des alliages chromino-formeurs de deux types :

-Des alliages de Nickel-Chrome contenant 70 % de nickel et 30 % de chrome. Ils seront désignés ici par Ni-30Cr. Les compositions pondérales précises des deux types d'alliages Ni-30Cr utilisés sont regroupées dans le tableau II.1. L'alliage de type 1 a été fabriqué par l'usine Creusot-Loire d'IMPHY (Nièvre) et l'alliage de type 2 a été gracieusement fourni par le CEA Saclay.

Eléments	Ni	Cr	Si	Mn	C	P	S	Fe	N
Ni-30Cr Type 1	69,65	30,22	<0,01	<0,01	230 ppm	30 ppm	40 ppm	-	-
Ni-30Cr Type 2	69,35	30,35	0,1	0,02	200 ppm	-	90 ppm	0,25	0,01

Tableau II.1 Compositions massique des deux alliages Ni-30Cr utilisés.

-Un alliage de fer-chrome provenant des aciéries d'IMPHY (Nièvre) a également été utilisé dans une moindre mesure, dans le cadre d'une comparaison avec l'alliage Ni-30Cr. Sa composition est de 53 % en fer et 47 % en chrome et les taux d'impuretés sont du même ordre que ceux des alliages Ni-30Cr. Il sera désigné par Fe-47Cr.

Les travaux sur des systèmes Ni-Cr contenant plus de 25 % de chrome [13, 28, 38, 101] et Fe-Cr contenant plus de 16 % de chrome [1, 16, 17] ont montré que la chromine ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) est le seul produit d'oxydation détecté pour des temps d'oxydation de plusieurs heures. Par conséquent, étant données les durées d'oxydation considérées dans ces travaux, les systèmes d'études seront ici :

Fe-47Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et Ni-30Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Les échantillons ont été préparés selon le protocole suivant : Des pastilles de 12 mm de diamètre sont découpées dans des barreaux cylindriques pour les alliages Ni-30Cr type 1 et Fe-47Cr. Des parallélépipèdes de 20 mm de longueur et 10 mm de largeur sont utilisés pour l'alliage Ni-30Cr type

2. En fonction des différentes études conduites dans ce travail, les épaisseurs de ces échantillons varient entre 0,5 et 5 mm.

## 2. Traitements initiaux

Les trois alliages ont été recuits à 1000°C pendant 1 heure avant la découpe des échantillons. Le recuit permet d'homogénéiser et de détendre l'alliage en éliminant en particulier les contraintes internes en surface.

Les échantillons découpés ont tous été polis au papier SiC. Le polissage démarre avec un papier à gros grain (granulométrie 800), puis des papiers à grains de plus en plus fins sont successivement utilisés jusqu'à la granulométrie 4000. Certains échantillons sont ensuite polis à la pâte diamantée (3 µm) afin d'obtenir un polissage miroir. Tous les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol dans un bain à ultrason.

Une rugosité rms de 10 nm a été mesurée par AFM pour les échantillons dont le polissage final a été conduit avec du papier SiC 4000. C'est ce dernier type de préparation qui constituera l'état standard pour la surface initiale, hormis lors de l'étude qui sera justement consacrée à l'influence de la rugosité de surface.

Les morphologies et les tailles des grains des alliages Ni-30Cr et Fe-47Cr sont révélées après une attaque chimique. Les figures II.1 et II.2 montrent respectivement les surfaces des alliages Ni-30Cr et Fe-47Cr après une attaque à l'eau glycinée (2ml de HNO<sub>3</sub> 65 % + 4 ml de HCl 37 % + 4 ml de glycérine).

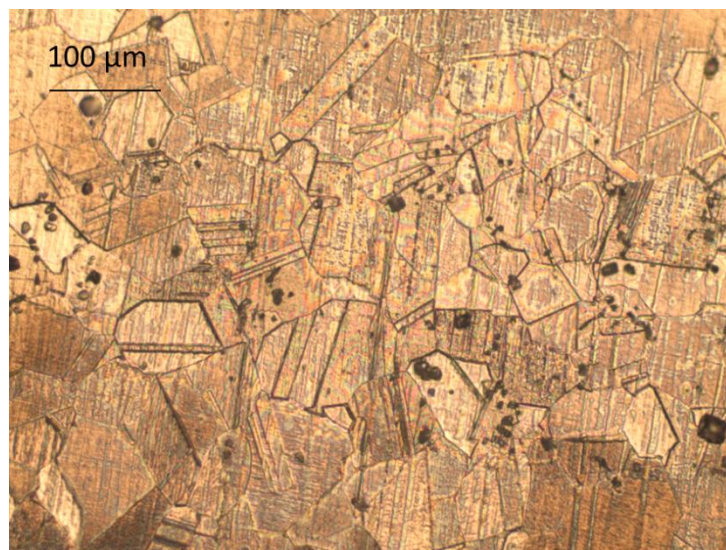


Fig. II.1. Micrographie optique (x 200) typique des alliages Ni-30Cr recuits à 1000°C pendant 1 heure

Pour Ni-30Cr les observations ont été réalisées sur une dizaine de clichés ; on y voit des grains souvent maclés dont la taille moyenne a été estimée entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ . En outre, aucune différence significative n'apparaît entre les deux nuances d'alliages Ni-30Cr.

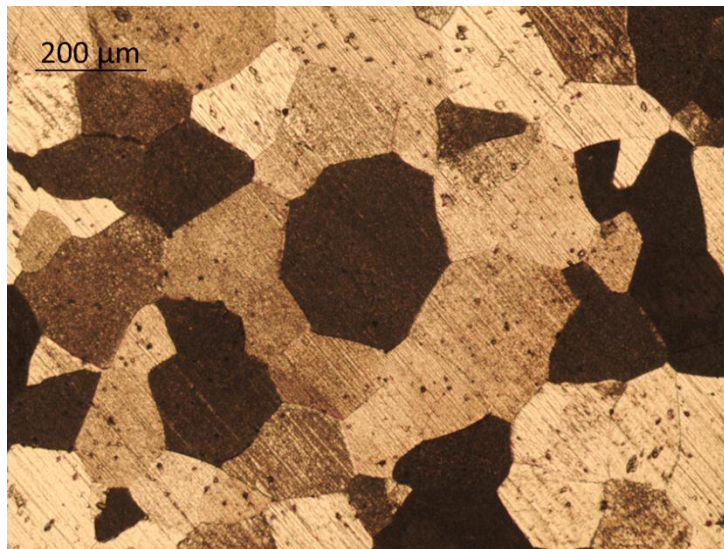


Fig. II.2. Micrographie optique (x 100) de l'alliage Fe-47Cr recuit à 1000°C pendant 1 heure

Pour l'alliage Fe-47Cr, les grains ont des dimensions comprises entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ , plus importantes que pour les alliages Ni-30Cr. En revanche, peu de maclés sont observés. Les analyses ont à nouveau été effectuées à partir d'une dizaine de clichés.

Des mesures par diffraction des rayons X en mode symétrique dit  $\theta$ - $2\theta$  ont été menées sur les trois types de substrats. Un diagramme de diffraction typique des alliages Ni-30Cr est donné figure II.3, les diffractogrammes étant identiques pour les deux nuances de Ni-30Cr.

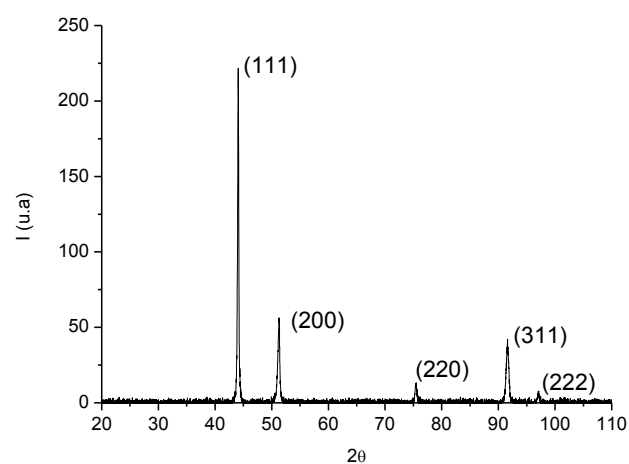


Fig. II.3 : Diffractogramme de l'alliage de Ni-30Cr ( $\theta$ - $2\theta$ )

Un diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-47Cr est présenté figure II.4 :

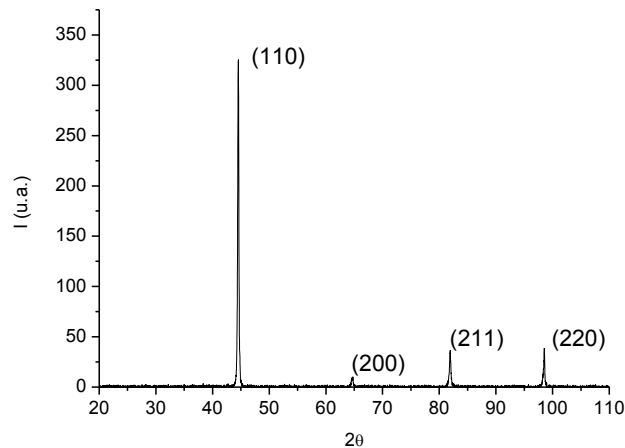


Fig. II.4 : Diffractogramme de l'alliage Fe-47Cr ( $\theta - 2\theta$ )

L'alliage Ni-30Cr possède une structure cubique face centrée dont le paramètre de maille est proche de celui du nickel (Fiche PDF-ICDD n°4-850) :  $a=0,352380$  nm

Le diagramme de diffraction de l'alliage Fe-47Cr a été simulé par Waël Al-Khoury dans sa thèse. L'alliage est de type cubique centré avec des paramètres cristallins tels que :  $a=0,28590$  nm et  $\alpha=90^\circ$  [169].

Une comparaison entre les intensités relatives des pics de diffraction des figures II.3 et II.4 et les données de la littérature montre l'absence d'une texture marquée à la fois pour les alliages Ni-30Cr et Fe-47Cr. On notera toutefois que dans ce dernier cas, les intensités théoriques ne sont pas complètement respectées vraisemblablement en raison de la taille trop importante des grains de l'alliage Fer-Chrome au regard du volume de matière diffractant.

## B. Dispositifs et conditions d'oxydation

Les oxydations ont été menées soit dans une cellule d'analyse thermogravimétrique pour déterminer les cinétiques, soit dans un four à mouffles pour la majorité d'entre elles. Des travaux antérieurs [48] ont montré que les constantes cinétiques d'oxydation définies au chapitre 1 sont comparables quelque soit le mode d'oxydation choisi, c'est-à-dire une analyse thermogravimétrique ou une oxydation discontinue.

### 1. Thermogravimétrie

Les analyses thermogravimétriques ont été conduites à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B (figure II.5). Ce dispositif est constitué d'une microbalance et d'un four à résistance de graphite permettant d'atteindre des températures élevées (autour de  $1600^\circ\text{C}$ ) à  $1^\circ\text{C}$  près. La régulation de la température est assurée par un thermocouple de type Pt/Pt-Rh. Les

échantillons massifs sont suspendus par une nacelle en platine. Ils ont été oxydés à 800, 900 et 1000°C sous air reconstitué (80 vol. % N<sub>2</sub> - 20 vol. % O<sub>2</sub>) pour des durées pouvant aller jusqu'à 24 heures.

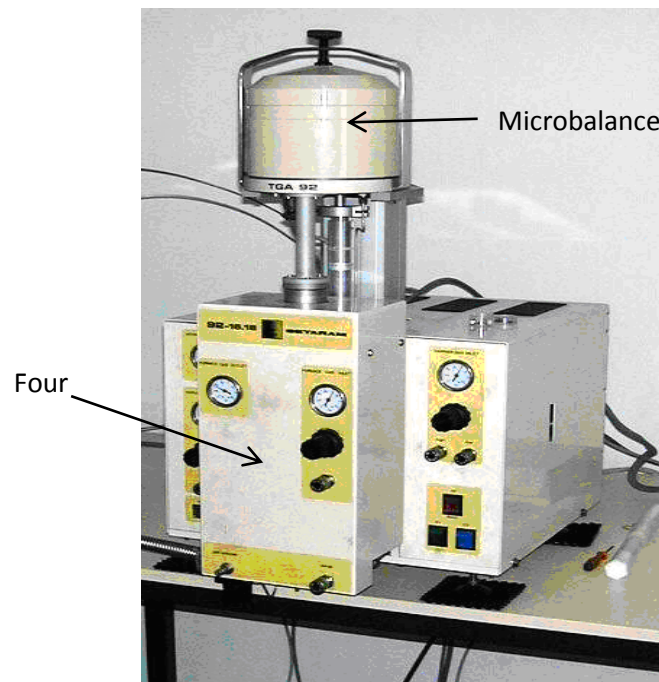


Fig. II.5. Thermobalance SETARAM TGDTA 92B du laboratoire LASIE.

La microbalance est composée d'un fléau porté par un ruban de torsion. Le système est asservi par les bobines magnétiques qui permettent la compensation de la prise de masse en maintenant le fléau dans la même position. Le courant qui circule dans les bobines est tout d'abord analysé par le contrôleur puis transmis au micro-ordinateur qui le transforme en prise de masse.

Cette microbalance permet de suivre les variations de masse pouvant atteindre 20 grammes avec une précision de  $\pm 1 \mu\text{g}$ .

Les échantillons ont été chauffés jusqu'à la température maximum (800, 900 ou 1000°C) à la vitesse de 20°C par minute sous atmosphère d'argon de type U (Ar 99,995%, N<sub>2</sub> < 20 ppm, H<sub>2</sub> < 10 ppm, CH<sub>4</sub> < 5 ppm, CO<sub>2</sub> < 5 ppm, H<sub>2</sub>O < 5 ppm). Le four est ensuite stabilisé à la température de consigne.

L'arrivée d'argon est ensuite coupée au profit d'air reconstitué composé de 20% d'oxygène et 80% d'azote (H<sub>2</sub>O < 3 ppm, C<sub>n</sub>H<sub>n</sub> < 0,5 ppm). Une tare est réalisée à l'entrée du gaz réactif pour signifier le début de l'expérience. Lors de l'oxydation isotherme, le flux est de l'ordre de 1 litre/heure sous pression atmosphérique. A la fin de l'oxydation isotherme à la température de consigne, le four est



coupé et l'échantillon revient à température ambiante. Les données recueillies sur ordinateur sont ensuite converties au format ASCII pour être traitées.

## 2. Four a moufle

Les échantillons ont été oxydés dans un four à moufle (figure II.6) à 800, 900 et 1000°C pour des durées d'oxydation allant de 3 heures à 18 heures. Le four à moufle utilisé peut fonctionner jusqu'à 1100°C avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les échantillons ont été introduits dans le four stabilisé à la température de consigne sur des nacelles en céramique. Ils ont ensuite été refroidis de plusieurs façons : dans le four, sur différents supports (céramique, métal,...) ou dans l'eau. La vitesse de refroidissement est ainsi comprise entre 20°C/min (refroidissements dans le four) et plus de 10000°C/min (refroidissements dans l'eau).



Fig. II.6. Four à moufle CWF 1100.

Les échantillons ainsi oxydés forment principalement une couche de chromine  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  en surface. Les taux d'endommagements, les niveaux de contraintes et les informations microstructurales sur ces couches seront obtenues à l'aide des différents moyens d'analyse qui vont être explicités maintenant.

## II. Techniques d'analyses microstructurales

### A. Microscopie Optique

Le microscope optique utilisé au laboratoire est un microscope LEICA CTR 6000 (figure II.7).



Fig. II.7. Microscope optique du laboratoire

Le microscope est piloté par un ordinateur et utilise des objectifs de différents grossissements (allant de 20X à 500X). Les images sont affichées sur un écran d'ordinateur et peuvent être enregistrées après avoir été figées. Une platine XY permet de se déplacer sur les échantillons avec une précision de 0,3  $\mu\text{m}$ . Cette platine peut également se déplacer en hauteur avec une précision de 0,015  $\mu\text{m}$ . Le microscope nous a permis d'observer les couches d'oxydes formées et d'accéder ainsi à plusieurs types d'informations :

- visualisation et dénombrement des délaminations (cloques, écailles) formées sur les couches d'oxydes
- caractérisation de la géométrie des cloques et/ou écailles dont la hauteur grâce à un dispositif autofocus

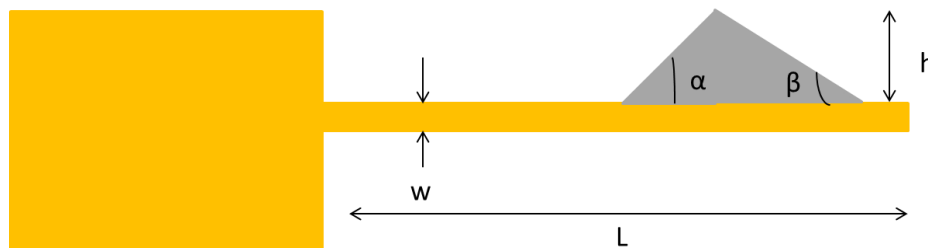
En particulier, ces mesures ont permis le calcul du taux normalisé de dégradation par délamination des couches d'oxydes à l'aide de la relation II.1.

$$T_d = \frac{\sum_0^N s_i^e + \sum_0^{N'} s_j^c}{s} \quad \text{Eq. II.1}$$

Avec  $S_i^e$  la surface de l'écaille numéro  $i$ ,  $S_j^c$  la surface de la cloque numéro  $j$ ,  $S$  la surface totale caractéristique,  $N$  et  $N'$  respectivement le nombre total de cloques et le nombre total d'écailles sur cette surface caractéristique.

### B. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet d'accéder à la morphologie de surface des matériaux en balayant cette dernière à l'aide d'une pointe. L'appareil utilisé au laboratoire est un Autoprobe CP-Research-VECCO en mode contact. Le principe de cette technique est basé sur les interactions de Van der Waals entre l'échantillon et la pointe. L'échantillon est balayé suivant les directions X et Y. La pointe est placée sur un levier, la déflexion du levier mesurée par laser permet alors de caractériser les différences de hauteurs présentes en surface du matériau et d'obtenir la topographie de la surface en 3D. Les pointes utilisées sont des pointes en silicium de types CONTV-A, et possèdent un rayon de courbure de l'apex de 10 nm. Un schéma de principe de ces pointes, avec leurs caractéristiques associées est représenté Figure II.8.



w (μm)	L (μm)	h (μm)	α (°)	β (°)
50	450	12,5	25	15

Fig. II.8 : Schéma de principe et caractéristiques de la pointe AFM utilisée.

Il est à noter que la rugosité de l'échantillon ne doit pas dépasser 3 μm afin que la pointe reste en contact avec la surface. Dans notre cas, cela peut s'avérer limitant pour obtenir la taille de certains objets à la surface de l'échantillon.

Des images AFM du type de celle présentée sur la Figure II.9 sont obtenues sur les couches de chromine et leur analyse à l'aide du logiciel BIN permet d'accéder à différentes caractéristiques importantes :

- Les dimensions géométriques d'objets présents en surface de la couche d'oxyde, dans le cas où leur hauteur ne dépasse pas 3 μm.
- la taille apparente des grains de chromine
- La différence de hauteur entre deux grains

-la rugosité qui peut être définie de deux manières :

- La rugosité moyenne  $R_a$

Cette rugosité moyenne est donnée comme étant la déviation moyenne des hauteurs sur une surface contenant  $N$  points, et est définie en utilisant la relation suivante :

$$R_a = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N} \quad \text{Eq. II.2}$$

Avec  $z_n$  : hauteur en un point,  $N$  : le nombre de points et  $\bar{z}$  : hauteur moyenne

- La rugosité  $R_{rms}$

Cette rugosité moyenne est donnée comme étant la déviation standard des hauteurs et est définie par l'équation :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad \text{Eq. II.3}$$

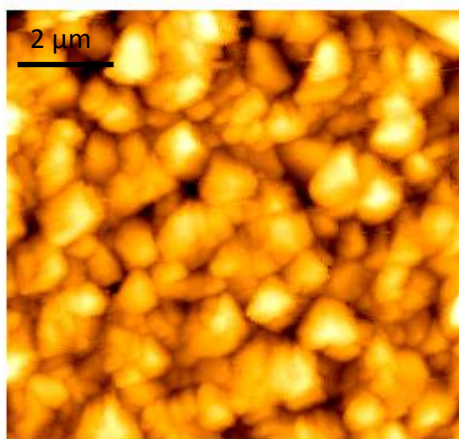


Fig. II.9 : Image AFM d'une couche de chromine  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  obtenue après 3 heures d'oxydation à  $900^\circ\text{C}$  sur un substrat Ni-30Cr.

### C. Diffraction des rayons X conventionnelle :

La diffraction des rayons X peut apporter des informations sur la nature des phases, la structure cristalline, le niveau de contraintes résiduelles, les orientations cristallines préférentielles (texture) ou bien la taille des domaines cohérents de diffraction et les microdéformations d'un matériau considéré. L'accès à certains de ces paramètres peut nécessiter des montages expérimentaux spécifiques (utilisation d'un Berceau d'Euler par exemple).

## 1. Diffractomètre Bruker

Dans le cas présent, ce montage a pour objectif principal d'obtenir des informations sur la nature et la microstructure de l'oxyde obtenu. L'appareil de laboratoire utilisé est de type Bruker Advance AXS  $\theta$ - $\theta$  (diffraction de poudre) dont le faisceau de rayons X provenant des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre possède une longueur d'onde moyenne  $\lambda_{K\alpha Cu} = 0,154056$  nm. Des fentes avant de largeurs 0,6 et 0,1 mm ont également été utilisées.

Les analyses sont effectuées principalement en mode de diffraction symétrique et on recueille dans cette configuration uniquement les intensités diffractées par les plans cristallographiques parallèles à la surface de l'échantillon.

Lors de l'étude des couches de chromine, le domaine d'angles balayés en  $2\theta$  est de  $20^\circ$  à  $60^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 20 secondes. Ce domaine angulaire englobe les pics les plus intenses de la chromine. Le bruit de fond et la raie  $K\alpha_2$  du cuivre sont systématiquement supprimés a posteriori sur le logiciel EVA de traitement des données. La fonction instrumentale du diffractomètre a été déterminée grâce à une poudre standard de  $LaB_6$ . Les largeurs à mi-hauteur des raies de  $LaB_6$  sont de l'ordre de  $0,08^\circ$  dans le domaine angulaire balayé, c'est-à-dire  $20$ - $60^\circ$ .

Un diffractogramme typique du système Ni-30Cr/  $Cr_2O_3$  est présenté figure II.10

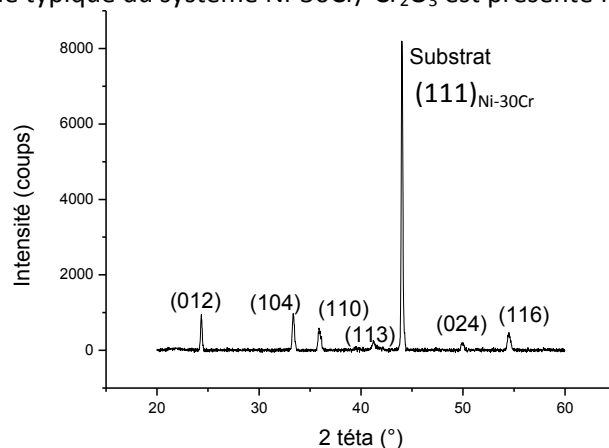


Fig. II.10 : Diffractogramme du système Ni-30Cr/  $Cr_2O_3$

Les raies obtenues sont identifiées par comparaison en position et intensité relative avec celles données dans les bases de données de diffraction de poudre (fiche PDF-ICDD n°38-1479 pour l'oxyde de chrome). Les pics de diffraction du substrat se différencient très nettement de ceux de l'oxyde de chrome (beaucoup plus intense). Les profils des différentes raies de diffraction sont ensuite ajustés sous Origin 8.0 par une fonction Lorentzienne et/ou Gaussienne ce qui permet d'accéder à leur position  $2\theta$ , leur largeur à mi-hauteur, leur aire intégrée et leur maximum d'intensité.

## 2. Diffractomètre Seifert

Pour déterminer les contraintes résiduelles, le diffractomètre 4 cercles (SEIFERT XRD 3000) de l'Institut PPrime de l'Université de Poitiers a été mis en œuvre. La figure II.11 montre une photographie du diffractomètre dans laquelle le tube de rayons X, l'échantillon et le détecteur sont clairement identifiables.

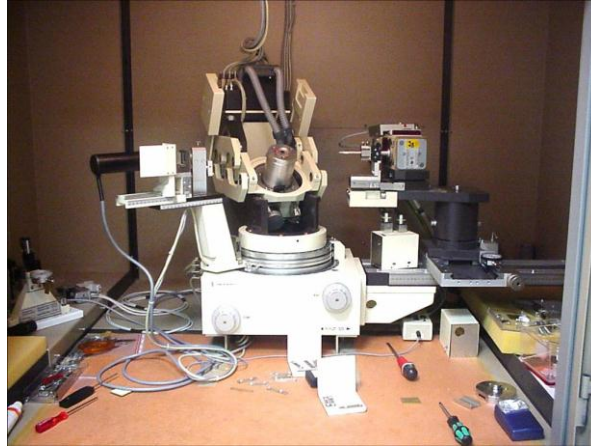


Fig. II.11 : Diffractomètre SEIFERT XRD 3000 de l'institut PPrime

Un monochromateur arrière graphite placé devant le détecteur est utilisé pour s'affranchir des effets de la fluorescence du fer et du chrome. La taille du faisceau sur l'échantillon est de quelques  $\text{mm}^2$  (collimateur de diamètre 2 mm) et sa profondeur de pénétration (quelques microns) est toujours supérieure à l'épaisseur des couches de chromine formées.

La méthode des  $\sin^2\psi$  est appliquée pour déterminer les contraintes résiduelles. Elle repose sur la mesure de la variation de la distance inter réticulaire des plans (hkl) en fonction de l'orientation de ces plans par rapport à la surface (angle  $\psi$ ). Ainsi, en mesurant la différence entre la distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  pour un matériau contraint et cette même distance  $d_{hkl}^0$  pour un matériau non contraint, la contrainte résiduelle peut être déterminée. La méthode est d'autant plus sensible que le pic de diffraction considéré est aux grands angles.

On définit les angles suivants (Figure II.12) :

- $\alpha$  est l'angle d'incidence entre le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon
- $\psi$  est l'angle entre la normale à l'échantillon et la normale aux plans diffractants
- $\phi$  est l'angle de rotation autour de la normale à la surface (azimut)

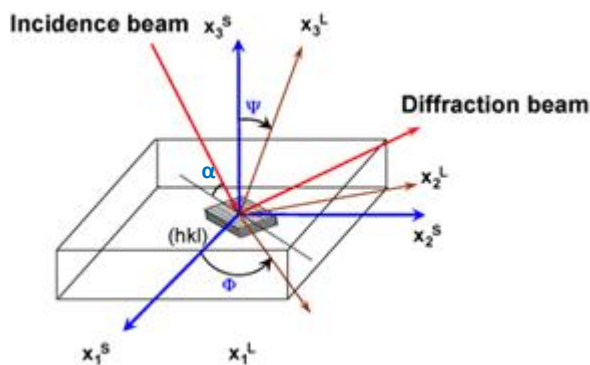


Fig. II.12 : Définition des angles

Dans le cas présent, c'est la raie (116) (figure II.10) qui est considérée pour déterminer des contraintes dans la chromine. En effet, étant données d'une part les conditions d'oxydation qui conduisent à des couches d'une épaisseur maximum de quelques  $\mu\text{m}$ , et d'autre part le comportement de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  vis-à-vis de l'absorption des rayons X (cf annexe A), aucun autre pic d'intensité raisonnable (en terme de temps d'acquisition) n'est observé aux plus grands angles de diffraction.

Le diffractomètre quatre cercles permet de faire varier à la fois l'angle  $\alpha$  et les angles  $\psi$  et  $\phi$ . Ainsi, la position  $2\theta$  du pic (116) sera déterminée pour 13 angles  $\psi$  différents. Pour chaque valeur de  $\psi$ , un balayage  $2\theta$  entre de  $53$  et  $57^\circ$  est effectué avec des temps compris entre 20 et 35 secondes selon la température et la durée d'oxydation et des pas de  $0,03$  ou  $0,04^\circ$ . La liste des valeurs de  $\psi$  est la suivante :

$\psi = -60 ; -52,239 ; -45 ; -37,761 ; -30 ; -20,705 ; 0 ; 20,705 ; 30 ; 37,761 ; 45 ; 52,239 ; 60$ . Ces valeurs ont été déterminées de telle façon à avoir des intervalles constants en  $\sin^2\psi$  (7 points de mesure). Les deux branches en  $\psi^-$  et  $\psi^+$  permettent d'apprécier l'existence d'éventuels cisaillements et augmentent la précision sur la détermination de la contrainte résiduelle.

Les fichiers de mesures en format texte générés par le diffractomètre SEIFERT peuvent être convertis en fichiers raw utilisables sous le logiciel EVA qui permet alors un traitement des données cohérent avec ceux pratiqués précédemment sur le montage Bruker. Une soustraction du bruit de fond est faite, ainsi que la prise en compte de la contribution du rayonnement  $K\alpha_2$  du cuivre (séparation  $K\alpha_2/K\alpha_1$ ). Le centre de gravité du pic est ensuite déterminé. Des ajustements basés sur l'utilisation de profils Gaussiens et/ou Lorentzien ont également été effectués sur ces raies de diffraction sous ORIGIN 8.0.

L'évolution de la position  $2\theta$  du centre de gravité du pic (116) en fonction de l'angle  $\psi$  permet d'obtenir une valeur du niveau de contraintes résiduelles dans le film d'oxyde à l'aide d'une relation

qui sera exposée en détail au chapitre 3. Une poudre silicium NBS (National Bureau of Standard) permet de corriger des erreurs instrumentales.

#### D. Microdiffraction Synchrotron

La microdiffraction a connu un développement en faisceau blanc très marqué grâce à l'essor des synchrotrons de troisième génération. Elle permet d'apporter des données quantitatives à une échelle microscopique (0,1-10  $\mu\text{m}$ ) comme les orientations de grains, les valeurs de contrainte résiduelles ou appliquées, de déformations locales, et des informations sur la déformation plastique. Combinée avec une platine de déplacement X-Y de très grande précision (submicronique avec une excellente reproductibilité des déplacements), des cartographies peuvent alors être obtenues en déplaçant l'échantillon sous le faisceau X. Dans le cas présent, des expériences de détermination de contraintes ont été effectuées sur Synchrotron à l'ALS de Berkeley et à l'ESRF de Grenoble. L'analyse des résultats a ensuite été conduite à l'aide du logiciel XMAS développé à l'ALS Berkeley par le Dr Nobumichi Tamura.

### 1. Les Synchrotrons

Les synchrotrons permettent d'obtenir des faisceaux de rayons X très intenses et très peu divergents. Le Rayonnement Synchrotron est en fait le rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée accélérée [170]. La puissance rayonnée par une particule suivant une trajectoire circulaire de rayon R est donnée par la relation II.4 [171] :

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c \beta^4 \gamma^4}{R^2} \quad \text{Eq. II.4}$$

Avec :

-c vitesse de la lumière

-  $\beta = v/c$  et v étant la vitesse de la particule

-e =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  la charge d'un électron

-  $\gamma = \frac{E}{mc^2}$  avec E l'énergie de la particule

Cette relation montre l'importance d'avoir des particules légères se déplaçant à vitesse relativiste.

La possibilité d'obtenir de hautes puissances pour des faisceaux peu divergents de taille micrométrique a permis à la microdiffraction de voir le jour et d'obtenir des informations à des échelles locales.



## 2. La microdiffraction

Les expériences de microdiffraction ont été effectuées sur deux sources Synchrotrons :

-à l'ALS (Advanced Light Source) Berkeley sur la ligne 12.3.2. (Figure II.13).



Fig. II.13 : Cabane expérimentale de la ligne 12.3.2 à l'ALS Berkeley

-à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) Grenoble sur la ligne BM 32 (Figure II.14).

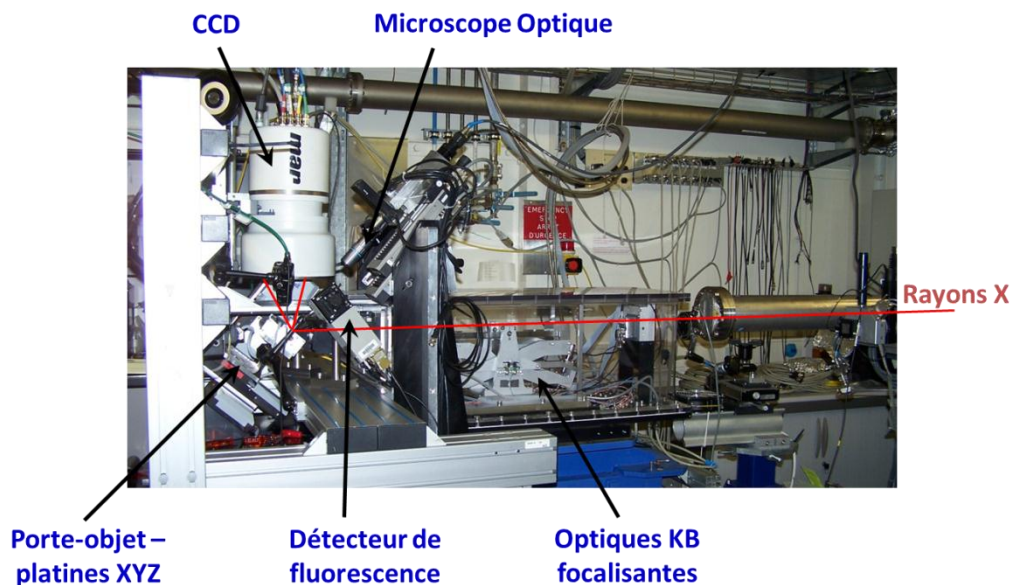


Fig. II.14 : Cabane expérimentale de la ligne BM 32 à l'ESRF Grenoble

Sur ces deux lignes, les rayons X en sortie de l'anneau sont focalisés par des miroirs sur une fente dite source secondaire puis focalisés grâce à des miroirs Kirkpatrick-Baez sur l'échantillon posé sur un porte échantillon, à 45° du faisceau incident. La différence entre les deux montages réside dans le choix du monochromateur et de l'emplacement. A l'ALS celui-ci est constitué de 4 cristaux et se

trouve placé entre la source secondaire et les KB (Figure II.15). Dans le cas de l'ESRF, il s'agit d'un deux cristaux placé juste avant la source secondaire. Les faisceaux de rayons X incidents possèdent des dimensions latérales qui peuvent varier de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  en faisceau blanc à  $4 \times 7 \mu\text{m}^2$  en faisceau monochromatique. La taille et la qualité du faisceau dépendent en partie du réglage des miroirs KB.

Une caméra permet de visualiser la surface de l'échantillon (très précisément à l'ESRF) et un détecteur de fluorescence permet d'enregistrer des spectres de fluorescence. Des détecteurs bi dimensionnels de type Pilatus à l'ALS et MARCCD à l'ESRF permettent d'obtenir des clichés de diffraction 2D.

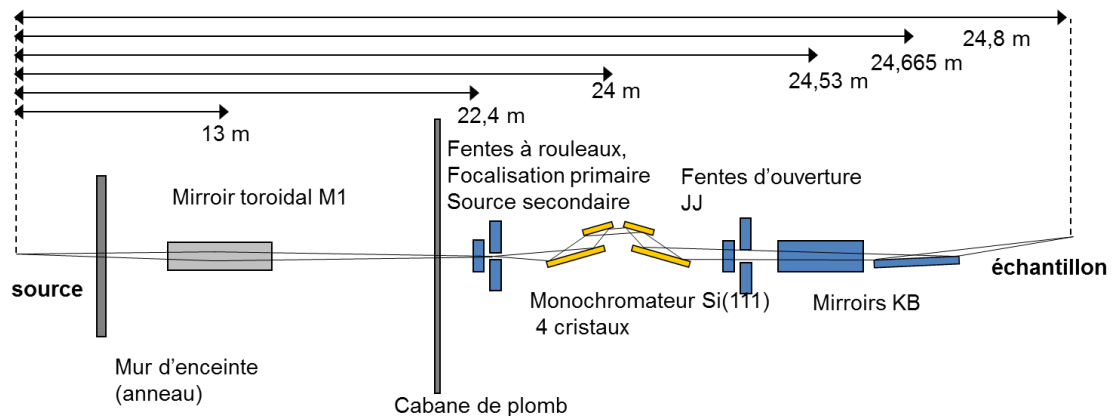


Fig. II.15 Schéma de la ligne 12.3.2 de L'ALS vue de dessus et de côté

Les 4 cristaux du monochromateur permettent de passer d'un faisceau blanc à un faisceau monochromatique d'énergie comprise entre 5 et 25 KeV et inversement (Figure II.16).

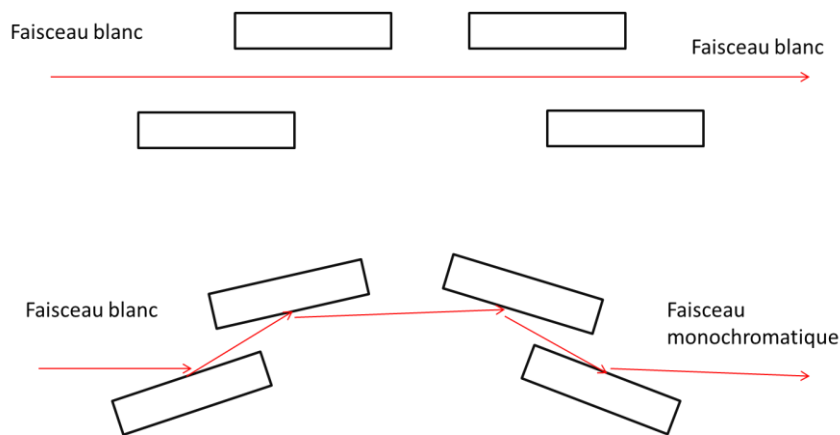


Fig. II.16 Passage d'un faisceau blanc à un faisceau monochromatique avec quatre cristaux (ALS)

Une table XY avec un pas de  $0,1 \mu\text{m}$  permet de réaliser des mesures en mode ligne ou en mode cartographie.

### 3. Avantages et inconvénients de la microdiffraction

-La diffraction des Rayons X est une technique non destructive dans le cas des échantillons étudiés que ce soit en laboratoire ou sur le synchrotron (faisceau focalisé).

-Les faibles tailles de faisceaux auxquelles on a accès en microdiffraction représentent un avantage puisqu'il est possible d'obtenir alors des informations à une échelle locale. Mais c'est aussi un inconvénient en raison de l'intensité du faisceau de rayons X qui est justement limitée par cette faible taille. En microdiffraction monochromatique, pour des matériaux dont les tailles de grains restent importantes par rapport à la taille du faisceau, il est très difficile d'obtenir des clichés de poudre de bonne qualité (anneaux continus).

-Il est possible d'utiliser cette technique dans le cadre d'études in-situ. Des expériences de traction couplées à la microdiffraction ont été effectuées par Berveiller et al. [172] sur des alliages à mémoires de formes à l'ESRF Grenoble, tandis que Budiman et al. [173] et Chen et al. [174, 175] ont conduit des expériences en température à l'ALS Berkeley.

-Il est possible sur certaines lignes de lumière (ALS en particulier) de travailler à la fois en faisceau blanc et en faisceau monochromatique en un même point de l'échantillon. On est alors en mesure d'obtenir le tenseur complet des contraintes dans un matériau. Ceci sera détaillé au chapitre 3.

-La nécessaire utilisation d'un Synchrotron fait cependant de la microdiffraction une technique compliquée à mettre en œuvre et qui reste difficile d'accès (temps attribué sur comité de programme tous les 6 mois).

### 4. Le traitement des données

Les diagrammes de diffraction bidimensionnels obtenus grâce au détecteur CCD sont de deux types :

-Des diagrammes Laue en faisceau blanc (ensemble de taches)

-Des diagrammes d'anneaux de Debye-Scherrer en faisceau monochromatique (Figure II.17)

Le logiciel XMAS développé à l'ALS Berkeley par le Dr Nobumichi Tamura [176, 177] permet entre autre la calibration de l'expérience et la détermination des contraintes à partir de ces deux types de diagramme de diffraction.

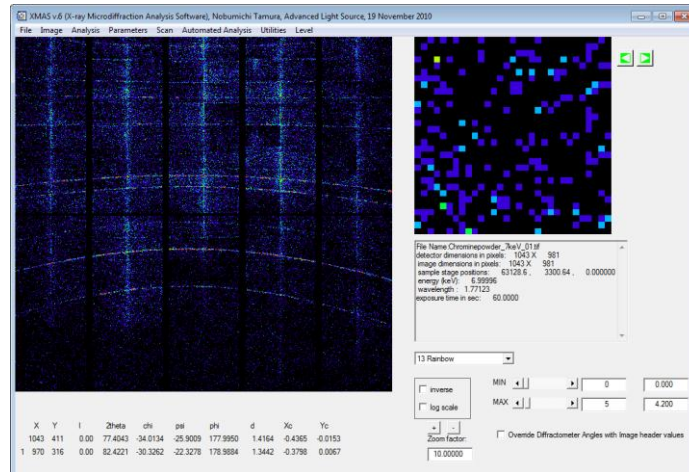


Fig. II.17 Anneaux de diffraction d'une poudre commerciale de chromine  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  visualisés avec le logiciel XMAS

Différentes fonctions de ce logiciel permettent de remonter aux valeurs de contraintes en comparant les clichés obtenus sur des poudres de référence à ceux provenant des matériaux contraints. Ce logiciel possède également plusieurs autres fonctions d'un intérêt particulier pour la microdiffraction :

- Possibilité de soustraire le bruit de fond
- Possibilité de moyenner différents clichés
- Possibilité de soustraire ou d'ajouter un cliché
- Possibilité d'analyses automatiques
- Possibilité d'indexation des clichés

A partir de l'analyse de ces diagrammes de diffraction, il est donc possible d'avoir accès au niveau de contraintes dans le matériau à une échelle locale. A ce sujet, différents auteurs ont déjà déterminé des contraintes ou des déformations locales à l'aide du Rayonnement Synchrotron [176, 178, 179, 180]. En particulier, les travaux de Goudeau et al [179] et Tamura et al. [177] font notamment état de détermination de contraintes résiduelles dans des films minces métalliques polycristallins. En revanche, à notre connaissance il n'existe pas à ce jour de travaux mettant en œuvre la microdiffraction dans des films d'oxydes thermiques. De telles expériences permettraient de comparer les niveaux de contraintes obtenus à ces échelles par microdiffraction, à ceux issus de mesures par microspectroscopie Raman (dans  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ou bien dans  $\text{ZrO}_2$ ), ou par microfluorescence (dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

L'analyse des données en faisceau blanc a été réalisée dans le cadre d'une collaboration de longue date par le Dr Guillaume Geandier, chargé de Recherches à l'Institut Jean Lamour de Nancy.

## E. Microspectroscopie Raman

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

### 1. Effet Raman et principe de la microspectroscopie Raman

Les molécules d'un matériau possèdent un état de vibration fondamental. Ces molécules peuvent interagir avec un rayonnement monochromatique et passer à un niveau de vibration d'énergie plus élevée. Leur désexcitation peut alors se faire de différentes manières [181] :

-Par diffusion élastique : La majorité des molécules reviennent à leur niveau de vibration fondamental en émettant des photons de même énergie que celle de la lumière incidente. C'est la diffusion Rayleigh

-Par diffusion inélastique : Une fraction des molécules excitées ne revient pas au niveau de départ. Elles émettent un photon d'énergie différente de l'énergie du rayonnement incident :

- si le niveau d'énergie atteint est plus faible, on parle de diffusion Stokes
- s'il est plus élevé, on parle de diffusion Anti-Stokes, ces derniers photons étant moins nombreux.

Cet effet est appelé effet Raman et est représenté schématiquement sur la figure II.18.

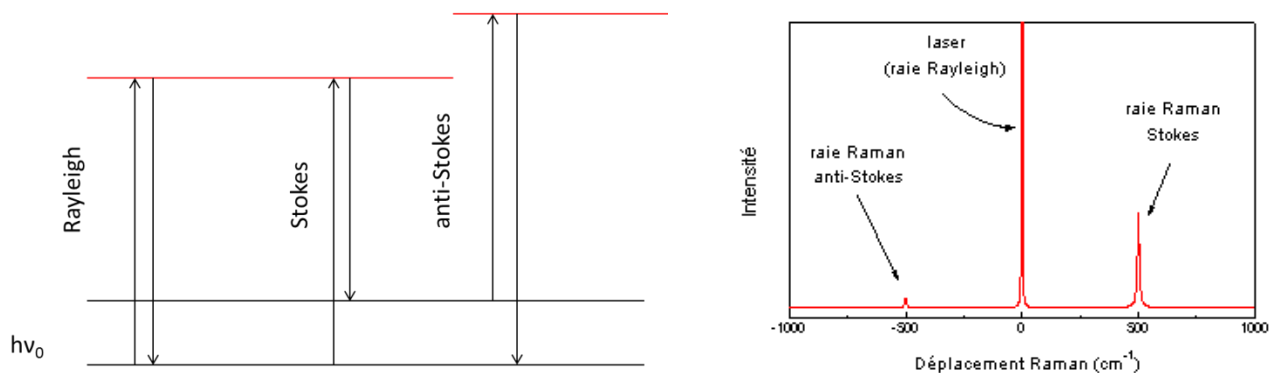


Fig. II.18 : Représentation de l'Effet Raman et spectre Raman représentant les trois différents types de raies

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

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation de la matière condensée, très utilisée par exemple pour l'étude des transitions de phases. Elle permet aussi de déterminer les valeurs des contraintes dans un matériau solide, puisque les fréquences de vibration des molécules varient avec le niveau de chargement de ce matériau [77, 182]. Cette propriété permet de remonter au niveau de contraintes à condition de disposer d'un étalonnage adéquat fonction également de l'état de chargement du solide, et des fréquences de vibration lorsque les molécules sont libres de contraintes. La méthodologie de quantification de ces niveaux de contraintes sera explicitée au chapitre 3.

## 2. Avantages et inconvénients de la microspectroscopie Raman

La spectroscopie Raman présente un certain nombre d'avantages :

- Elle est utilisable pour des matériaux solides mais aussi liquides ou gazeux
- Elle est facile à mettre en œuvre : pas de mise en forme particulière de l'échantillon dans la plupart des cas.
- Elle est non destructive pour peu que la puissance laser choisie soit adaptée au matériau étudié.
- Elle est sensible aux objets de taille micrométrique en raison de sa faible taille de sonde.
- Elle nécessite peu de quantité de matière, ce qui est utile pour l'étude de films minces d'épaisseur inférieure au  $\mu\text{m}$  par exemple.
- Elle possède une large gamme d'observation des fréquences spatiales : de 0 à  $4000\text{ cm}^{-1}$
- Elle peut s'utiliser dans le cadre de mesures in situ (étude en température, sous haute pressions...)
- Elle peut permettre d'étudier l'orientation de certaines structures dans le cadre de mesures en mode polarisé

Plusieurs inconvénients peuvent néanmoins être cités :

- Dans certains cas, l'intensité du signal Raman est trop faible, l'augmentation de ce signal passe par l'augmentation de la puissance laser mais alors le matériau est susceptible de se dégrader.
- La spectroscopie Raman n'est pas utilisable avec les matériaux métalliques.
- En fonction de la nature du système étudié et de la température, un signal de fluorescence plus intense que l'effet Raman peut être observé, et donc occulter totalement l'effet Raman.
- La faible taille de sonde citée a priori comme un avantage, peut parfois à contrario être considérée comme un inconvénient. En effet, en raison de cette taille de sonde, un spectre Raman ne sera caractéristique que d'une petite zone non représentative de la totalité de l'échantillon. Il est cependant possible d'utiliser un objectif de grossissement plus faible afin d'élargir le faisceau.

Toutefois, dans ce cas l'intensité résultante des spectres chute et des temps de comptage plus importants sont alors nécessaires. Une alternative peut consister à travailler avec des faibles tailles de sonde, et à mener une étude statistique à partir de l'analyse de différentes zones de la surface de l'échantillon.

### 3. Appareillage utilisé

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre haute-résolution XY Dilor-Jobin Yvon (groupe Horiba) présenté schématiquement sur la figure II.19. La source excitatrice est un laser hélium-néon de longueur d'onde  $\lambda=632,817$  nm et de puissance maximale 10 mW.

Des objectifs de grossissement x10, x50 et x100 servent à focaliser la lumière du Laser sur les échantillons et à collecter ensuite la lumière diffusée par ces échantillons ; il s'agit d'un montage « rétroraman ».

Une fois cette lumière collectée, un premier niveau de pré-filtrage (pre-filter stage) permet d'éliminer certains rayonnements parasites grâce à un filtre Notch.

La lumière passe ensuite dans un second niveau (spectograph stage) où elle est « diffractée » par un réseau appelé réseau de transmission (transmission grating) de 1200 traits/mm avant d'être transmise au détecteur CCD. C'est ce réseau qui permet la décomposition du signal et l'indexation des fréquences de vibration en fonction de leurs intensités collectées. La précision sur les fréquences déterminées par le spectromètre est de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ .

Le détecteur CCD (charge coupled device) est maintenu à  $-70^\circ\text{C}$  par effet Peltier. C'est un détecteur multicanal permettant de séparer le signal du bruit, et de réaliser des acquisitions en des temps courts (quelques dizaines de secondes au maximum)

Le microscope dispose d'un montage confocal. La résolution axiale (en z) dépend de la taille du trou confocal. Elle est ainsi améliorée grâce à l'élimination par ce trou des faisceaux hors du plan focal.

L'échantillon est placée sur une platine XY dont le pas de déplacement minimum est de  $0,1 \mu\text{m}$ . Une caméra permet de visualiser et d'imager la surface en particulier si certaines zones présentent un intérêt spécifique. Le logiciel pilotant cette platine permet de programmer des analyses en mode cartographie ou bien en ligne sur une zone choisie de l'échantillon. Ces modes sont particulièrement intéressants pour la détermination des niveaux de contraintes au voisinage ou bien sur des objets déterminés. La sonde Raman possède des dimensions de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  permettant ainsi l'étude d'objet dont la taille est de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ .

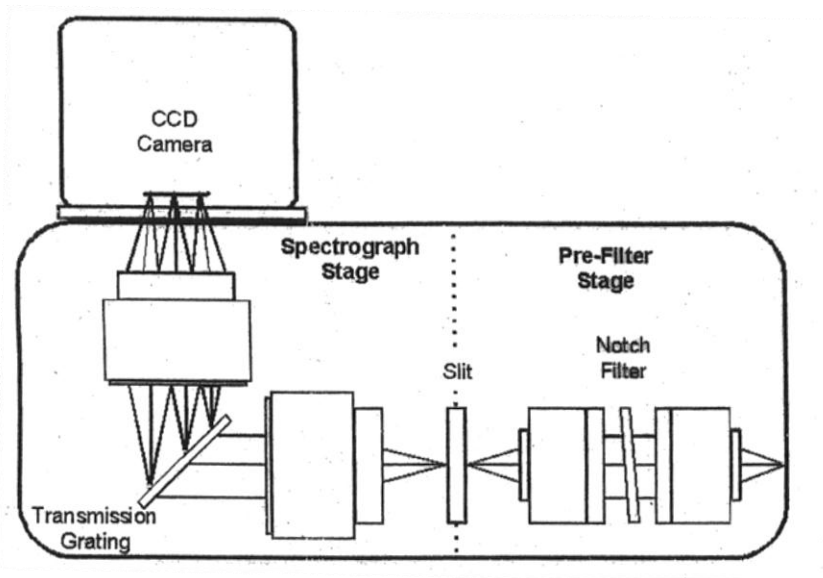


Fig. II.19 : Schéma du spectromètre Raman utilisé au LASIE

Le pilotage du spectromètre est assuré via le logiciel LABSPEC. Celui-ci permet notamment :

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

Ce microspectromètre Raman sera utilisé pour accéder aux niveaux de contraintes à une échelle micrométrique. Puis, à partir d'un traitement statistique des données une valeur moyenne de contrainte résiduelle dans le film d'oxyde adhérent sera donnée. Le principe de la détermination des contraintes à partir de la spectroscopie Raman sera traité en détail au chapitre 3.



## Synthèse

*Les matériaux d'étude sont des substrats de Ni-30Cr et de Fe-47Cr dont la taille de grain est respectivement comprise entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ , et entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .*

*Les couches d'oxydes de chrome sont formées par oxydation dans un four à moufle. Leurs cinétiques d'oxydation seront analysées par Analyse ThermoGravimétrique.*

*Les contraintes dans les couches formées seront déterminées par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X conventionnelle à l'échelle macroscopique, ainsi que par microspectroscopie Raman et microdiffraction synchrotron à l'échelle locale.*

*Les analyses microstructurales seront effectuées par microscopie à force atomique, tandis que des microscopes optiques permettront d'étudier aussi bien le nombre que les paramètres morphologiques des délaminations formées.*

# **Chapitre III : Niveaux de contraintes résiduelles dans l'oxyde de chrome : approche multi-échelle**



Dans l'objectif de comprendre et d'étudier quantitativement les différents mécanismes de relaxation de contrainte associés au chargement thermomécanique d'un système oxyde sur métal, il est nécessaire de prendre en considération les points suivants :

- Il convient de déterminer les niveaux de contraintes résiduelles à l'échelle de la couche d'oxyde adhérente mais également à une échelle locale dans les régions de délamination pouvant apparaître sur la couche d'oxyde. En particulier, différents travaux montrent qu'une relaxation du niveau de contraintes se produit en général sur ces délaminations. Ceci a été étudié notamment dans l'alumine par Tolpygo et Clarke [121, 122]. Ces analyses nécessitent une faible taille de sonde, étant données les dimensions des délaminations (inférieures à 100  $\mu\text{m}$ ). Une approche multi-échelle a ainsi été mise en œuvre dans le présent travail; elle est divisée en deux parties distinctes :

- Une détermination du niveau de contraintes résiduelles moyen dans l'oxyde adhérent au substrat.
- Une approche locale, qui consiste en une détermination de contrainte sur quelques  $\mu\text{m}^2$ , le plus souvent autour et au travers d'endommagements locaux.

- Afin d'estimer avec fiabilité ces niveaux de contraintes, une comparaison entre deux méthodes a été effectuée aux deux échelles considérées. Nous confrontons ainsi les deux techniques de mesure les plus utilisées pour la détermination des contraintes dans la chromine (Tableau I.6) : la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Il est à noter qu'à notre connaissance, aucune comparaison systématique des résultats obtenus par ces deux méthodes n'a à ce jour été faite pour un même système oxyde de chrome sur métal. Ce chapitre sera donc divisé en deux parties : En premier lieu une confrontation entre la détermination des contraintes résiduelles par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X conventionnelle dans l'oxyde de chrome adhérent est réalisée pour différents systèmes d'oxyde de chrome sur substrat. En second lieu, une confrontation du même type entre la microspectroscopie Raman et la microdiffraction synchrotron sera effectuée à une échelle locale dans des zones endommagées. La corrélation entre ces deux méthodes sera discutée à ces deux échelles.

# I. Détermination des contraintes dans les films adhérents d'oxyde de chrome

## A. Analyse par diffraction des rayons X

A notre connaissance, les premières analyses de contraintes résiduelles dans des couches de chromine ont été effectuées par Zhao et al en 1986 grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X.

Par la suite, différents auteurs, [28, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 76, 109] mentionnés dans le tableau I.6 ont obtenu des valeurs de contraintes résiduelles variant entre -0,4 et -3,3 GPa à l'aide cette même technique. Dans tous les cas, c'est la méthode des  $\sin^2\psi$  qui est utilisée. Nous allons la décrire brièvement maintenant.

### 1. Méthode des $\sin^2\psi$

Les premiers essais de diffraction des rayons X pour déterminer des contraintes résiduelles dans des matériaux massifs ont été menés dès les années 1930 [183]. La méthode des  $\sin^2\psi$  utilisée pour ces déterminations est décrite entre autres dans les références [184], [185]. Cette méthode repose sur la variation des distances inter-réticulaires (figure III.1) induite lors de la mise sous contrainte d'un matériau, et sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_B = n\lambda \quad \text{Eq. III.1}$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire de la famille de plans (hkl) caractérisée par les indices de Miller h,k et l,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident, et  $\theta_B$  l'angle de Bragg de la famille de plans diffractant.

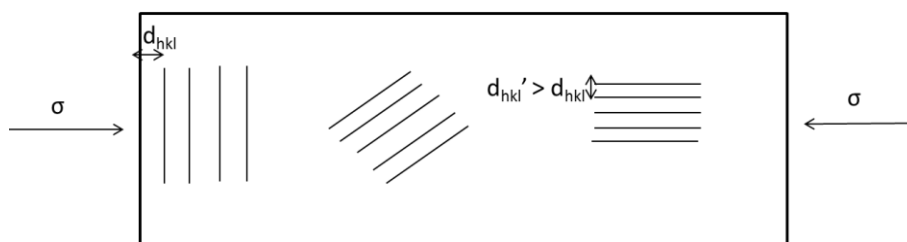


Fig. III.1 : Représentation schématique de l'influence d'une contrainte  $\sigma$  sur l'évolution de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  selon l'orientation des plans (hkl)

Sous l'influence d'une contrainte, la distance inter-réticulaire peut évoluer. Ainsi l'angle de Bragg  $\theta_B$  entre le faisceau incident et les plans diffractant (hkl) varie également.

La déformation du matériau considéré peut s'écrire  $\varepsilon$  et est décrite par un tenseur de rang 2 :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III.2}$$

Le tenseur  $\bar{\varepsilon}$  est lié au repère  $(O, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$  du laboratoire avec  $\vec{e}_3$  un vecteur normal à la surface (Figure III.2). On définit le vecteur  $\vec{e}_{\varphi\psi}$  colinéaire à l'axe de mesure.

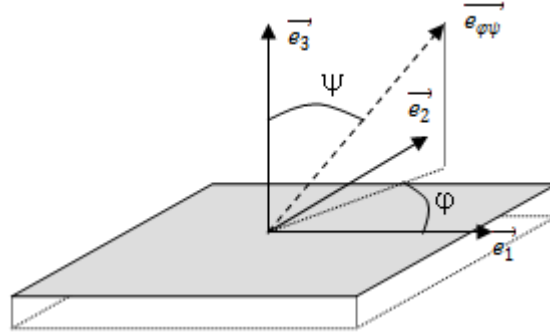


Fig. III.2 : Repère associé au laboratoire et axe de mesure

Ce vecteur s'exprime ainsi dans le repère du laboratoire :

$$\vec{e}_{\varphi\psi} = \begin{pmatrix} \cos\varphi\sin\psi \\ \sin\varphi\sin\psi \\ \cos\psi \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III.3}$$

La déformation  $\varepsilon$  du matériau par rapport à ce vecteur est la projection du tenseur des déformations dans le repère du laboratoire sur celui-ci :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \vec{e}_{\varphi\psi} \cdot (\bar{\varepsilon} \cdot \vec{e}_{\varphi\psi}) \quad \text{Eq. III.4}$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi} = & (\varepsilon_{11} \cos^2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi + \varepsilon_{12} \sin 2\varphi - \varepsilon_{33})\sin^2\psi \\ & + (\varepsilon_{13} \cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad \text{Eq. III.5}$$

Il est nécessaire de relier la déformation élastique à la grandeur mesurée  $2\theta$ . On utilise la déformation rationnelle [186] pour tenir compte du fait que la déformation du matériau est nécessairement finie et qu'il faut donc intégrer sur toutes les déformations infinitésimales (c'est aussi la définition exacte des déformations). Ceci amène alors à l'équation III.6 :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) \quad \text{Eq. III.6}$$

En combinant les équations III.5 et III.6 on obtient donc :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = & (\varepsilon_{11} \cos^2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi + \varepsilon_{12} \sin 2\varphi - \varepsilon_{33})\sin^2\psi \\ & + (\varepsilon_{13} \cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad \text{Eq. III.7}$$

C'est la loi des  $\sin^2\psi$  en déformation rationnelle.

Cette équation permet ainsi de lier l'angle de diffraction  $\theta$  déterminé sur un diffractogramme à la contrainte en passant par la loi de Hooke généralisée pour un milieu isotrope :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad \text{Eq. III.8}$$

Avec  $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker, E et  $\nu$ , le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau.

On obtient ainsi une équation liant  $\psi$ ,  $\theta$  et les termes du tenseur des contraintes :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) &= \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{11} \cos^2\varphi + \sigma_{22} \sin^2\varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi - \sigma_{33}) \sin^2\psi \\ &+ \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{13} \cos\varphi + \sigma_{23} \sin\varphi) \sin 2\psi + \frac{1}{E} (\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})) \end{aligned} \quad \text{Eq. III.9}$$

On définit les constantes élastiques radiocristallographiques CER (Annexe A) :

$$\frac{1}{2} S_2(\text{hkl}) = \frac{1+\nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \text{ et } S_1(\text{hkl}) = -\frac{\nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}}$$

L'équation III.9 devient donc :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) &= \frac{1}{2} S_2(\text{hkl}) (\sigma_{11} \cos^2\varphi + \sigma_{22} \sin^2\varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi - \sigma_{33}) \sin^2\psi \\ &+ \frac{1}{2} S_2(\text{hkl}) (\sigma_{13} \cos\varphi + \sigma_{23} \sin\varphi) \sin 2\psi + S_1(\text{hkl}) (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \\ &+ \left(\frac{1}{2} S_2(\text{hkl}) + S_1(\text{hkl})\right) \sigma_{33} \end{aligned} \quad \text{Eq. III.10}$$

On applique alors la méthode de Dolle [187] pour séparer les termes en  $\sin^2\psi$  et  $\sin 2\psi$ . On pose :

$$a^+ = \frac{1}{2} \left( \ln\left(\frac{1}{\theta_{\varphi\psi}^+}\right) + \ln\left(\frac{1}{\theta_{\varphi\psi}^-}\right) \right) \quad \text{Eq. III.11}$$

$$a^- = \frac{1}{2} \left( \ln\left(\frac{1}{\theta_{\varphi\psi}^+}\right) - \ln\left(\frac{1}{\theta_{\varphi\psi}^-}\right) \right) \quad \text{Eq. III.12}$$

Où  $\theta_{\varphi\psi}^+$  et  $\theta_{\varphi\psi}^-$  sont respectivement les angles de Bragg pour  $\psi > 0$  et  $\psi < 0$ .

On obtient alors :

$$\begin{aligned} a^+ &= \frac{1}{2} S_2(\text{hkl}) (\sigma_{11} \cos^2\varphi + \sigma_{22} \sin^2\varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi - \sigma_{33}) \sin^2\psi + S_1(\text{hkl}) (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \\ &\left(\frac{1}{2} S_2(\text{hkl}) + S_1(\text{hkl})\right) \sigma_{33} - \ln(\sin\theta_0) \end{aligned} \quad \text{Eq. III.13}$$

$$a^- = \frac{1}{2} S_2(\text{hkl}) (\sigma_{13} \cos\varphi + \sigma_{23} \sin\varphi) \sin 2|\psi| \quad \text{Eq. III.14}$$

Plusieurs approximations liées aux revêtements peuvent alors être faites pour simplifier le tenseur des contraintes et ainsi ces deux équations :

-A la surface du matériau, on considère qu'il existe un état de contraintes planes  $\sigma_1, \sigma_2 \neq 0$  , et  $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0$  (équilibre mécanique de la surface). Cette justification est généralement liée au fait que l'on étudie des couches minces et que la mesure par diffraction X est superficielle.

-Dans le cas de contraintes isotropes dans le plan parallèle à la surface, les termes de cisaillement sont nuls et les termes diagonaux sont égaux :  $\sigma_{12} = \sigma_{21} = 0$  et  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$

Le tenseur des contraintes est donc équi-biaxial et peut s'écrire comme suit :

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

Les équations III.13 et III.14 deviennent alors :

$$a^+ = \left\{ \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \sigma \right\} \sin^2 \psi + 2S_1(\text{hkl})\sigma - \ln(\sin \theta_0) \quad \text{Eq. III.15}$$

$$a^- = 0 \quad \text{Eq. III.16}$$

La première relation permet de déterminer les niveaux de contraintes à partir des mesures de  $2\theta$  pour plusieurs angles  $\psi$ . Dans notre cas, la position  $2\theta$  de la famille de plan (116) de la chromine est relevée pour 13 angles  $\psi$  différents ( $\psi=0$  ;  $6\psi+$  et  $6\psi-$  équidistants en  $\sin^2\psi$ ). Le terme de gauche de l'équation III.15 est alors tracé en fonction de  $\sin^2\psi$ , (nous choisissons de faire apparaître sur nos graphes la distance inter-réticulaire  $d_{116}$ ), une droite est alors obtenue et son coefficient directeur permet d'accéder au niveau de contraintes dans l'oxyde (Figure III.3), le terme  $\frac{1}{2}S_2(\text{hkl})$  étant connu. Un bon alignement des points, que l'on peut vérifier grâce au coefficient de corrélation permet de valider l'hypothèse d'un terme  $\sigma_{12}$  négligeable ou nul.



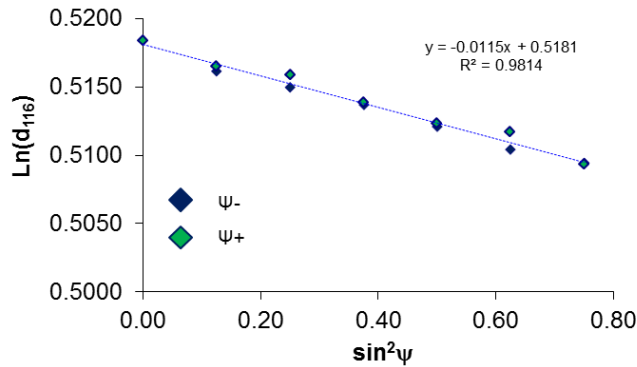


Fig. III.3 : Exemple de droite des  $\sin^2 \psi$  obtenue pour la détermination de contraintes dans une couche de chromine. Les différents points ont été corrigés de l'erreur instrumentale grâce à une poudre Si NBS (National Bureau of Standard)

La deuxième relation permet de vérifier a posteriori l'hypothèse  $\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$ , en traçant les droites des  $\sin^2 \psi$  pour les 7 angles considérés. Si le coefficient directeur est nul, l'hypothèse  $a^- = 0$  est bien vérifiée.

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

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la valeur du niveau de contraintes déterminée par cette méthode :

-Deux hypothèses majeures ont été faites pour passer de l'équation III.10 à l'équation III.15 : l'absence de gradient de contrainte et l'absence de cisaillement. Cela permet de simplifier l'équation considérée, mais, il convient néanmoins de bien s'assurer de l'alignement des points sur une droite et de la nullité du terme  $a^-$  de l'équation III.14. Dans le cas contraire, ces hypothèses sont non valides et la détermination de contrainte effectuée l'est également. Par exemple, en cas de gradient de contraintes dans la couche, le tenseur ne peut plus être ramené à une matrice 2x2 et il n'est pas possible d'utiliser l'équation III.15.

Or, dans le cas d'un revêtement (0,1 à 100  $\mu\text{m}$ ) les longueurs suivants  $\vec{e}_1$  et  $\vec{e}_2$  sont en pratique très grandes devant l'épaisseur de la couche et donc considérées infinies. Néanmoins, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la possibilité d'observer un gradient de contrainte augmente également. Les travaux de Zhu et al. [74] ont suggéré l'existence d'un gradient de contrainte dans les couches de chromine, avec une valeur de contrainte pouvant varier de -200 MPa en surface à -1,7 GPa à l'interface métal/oxyde. Ce sont les seules analyses quantitatives suggérant un gradient de contrainte dans une couche de chromine. Elles contredisent, des études effectuées sur des couches

de chromine pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des températures comprises entre 700 et 900°C qui concluent à l'absence de gradients de contraintes [30], [38].

-La position  $2\theta$  du pic de diffraction est la grandeur mesurée pour accéder à la contrainte dans le film. La détermination de cette position se fait par une simulation du pic observé, ou un calcul de son centre de gravité. Le pic doit être de bonne qualité pour que la mesure soit suffisamment précise; dans le cas contraire, une forte incertitude peut en résulter. A priori, il est nécessaire de travailler à de grands angles pour accroître le déplacement des raies de diffraction et donc la précision de la mesure. Dans sa thèse, Daghigh [28] réussit à repousser le pic (1010) de la chromine aux alentours de 148° en utilisant la raie  $K\alpha$  du vanadium et deux filtres de Ti. Dans notre cas, nous n'avons pas mis en œuvre ce montage très particulier et nous travaillons donc sur le dernier pic présentant une intensité suffisante, situé aux alentours de 54°. L'erreur sur la mesure sera estimée par la suite.

-En raison de la profondeur de pénétration du faisceau, on peut également observer une réponse du substrat qui peut venir perturber la mesure, notamment si des pics du substrat et du film sont proches.

## B. Analyses par spectroscopie Raman

La détermination de contraintes par spectroscopie Raman repose sur le déplacement sous l'effet d'une contrainte de certaines bandes de vibration Raman du matériau considéré. Une calibration entre les déplacements de ces bandes et le niveau de contraintes dans le matériau est alors nécessaire. Dans le cas de la chromine  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une calibration a été effectuée par Birnie et al. [77] et confirmée par Mougin et al. [78]. La spectroscopie Raman a alors pu être développée comme technique d'analyse des contraintes résiduelles ou des contraintes de croissance dans les films d'oxyde. Elle a ainsi été utilisée par plusieurs auteurs [16, 17, 29, 38, 77, 82, 84] mentionnés dans le tableau I.6., dont les travaux ont mis en évidence des niveaux de contraintes résiduelles pouvant varier entre -0,8 et -3,5 GPa.

### 1. Principe de l'effet piezospectroscopique

#### a) Spectre Raman de la chromine

La chromine  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appartient au groupe d'espace R-3c ( $D_{3d}^6$ ); elle a une structure de type Corindon et la représentation de ses modes de vibration est donnée par :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 5E_g + 5E_u \quad \text{Eq. III.17}$$

Les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  sont actifs en Raman, mais dans la plupart des études [16, 17, 38], seuls 5 modes sont observés : 4 modes  $E_g$  aux alentours de 296, 350, 528 et 615  $\text{cm}^{-1}$  et 1 mode  $A_{1g}$  aux alentours de 553  $\text{cm}^{-1}$ . Ce mode  $A_{1g}$  isotrope est utilisé pour les différents étalonnages et pour la détermination de contrainte.

Dans cette étude le spectromètre Raman précédemment décrit fonctionne à la longueur d'onde :  $\lambda=632,817 \text{ nm}$ . Un spectre typique de chromine obtenu sur le système Ni-30Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est présenté sur la figure III.4.

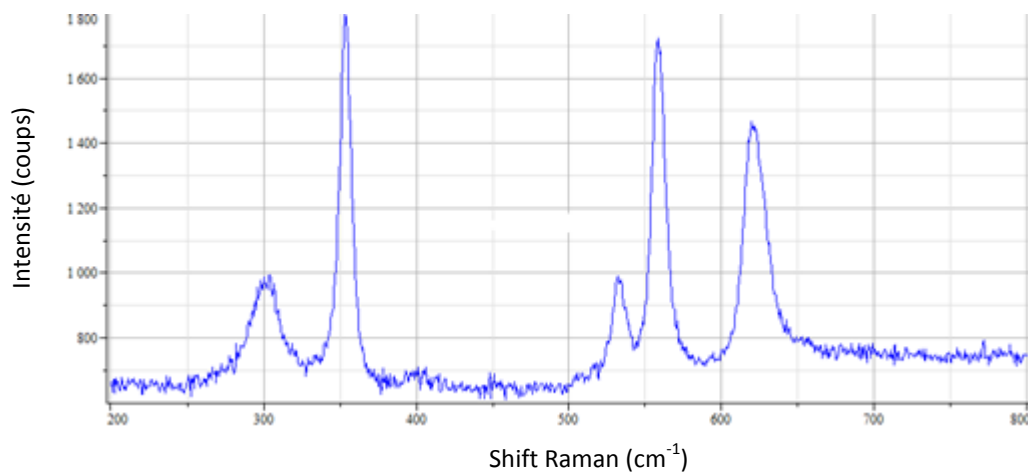


Fig. III.4 : Spectre Raman caractéristique de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Le logiciel Labspec 5.0 permet de soustraire le bruit de fond et de simuler la position des bandes Raman (Figure III.5). Lorsque la couche de chromine est sous contrainte, les bandes Raman sont décalées par rapport à leurs valeurs de référence :

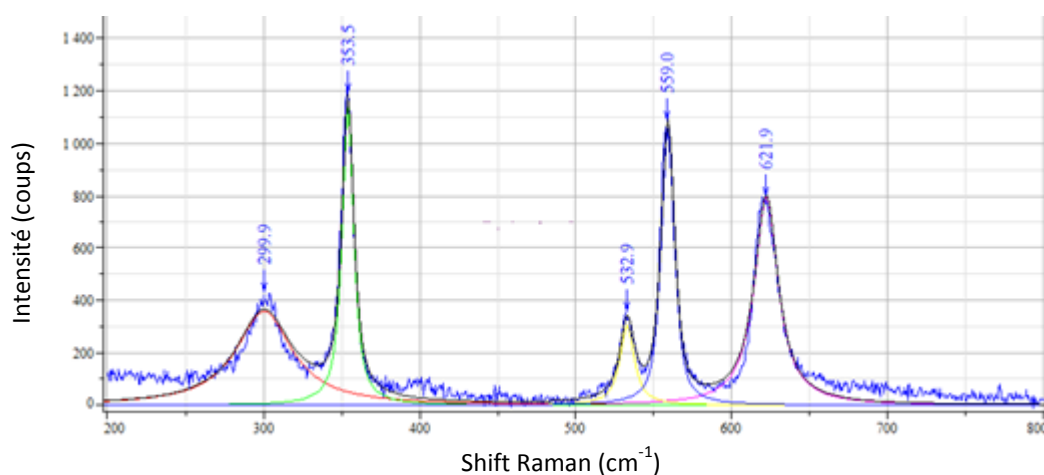


Fig. III.5 : Spectre Raman caractéristique de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  sous contrainte après simulation. Les positions des principales bandes sont indiquées.

La simulation des pics est réalisée au moyen d'une fonction lorentzienne ou gaussienne. Par ailleurs, la position des bandes Raman n'évoluant pas avec la puissance du faisceau laser, cette dernière a toujours été fixée à 100 % soit 10 mW. Une telle puissance permet de pénétrer le plus profondément possible dans la couche d'oxyde, tout en conservant des temps de comptage raisonnables.

#### b) Etat de référence

La détermination des niveaux de contraintes dans l'oxyde de chrome est basée sur l'évolution de la position de la raie  $A_{1g}$  de la chromine entre un matériau sous contrainte et un matériau libre de contrainte. Il est donc nécessaire de connaître la position de ce mode  $A_{1g}$  lorsque la chromine est libre de contrainte. Une revue de ces valeurs de référence a été effectuée par Hou et al. [18]. Le tableau III.1 est tiré de cette publication.

Référence	Source de $Cr_2O_3$	Fréquence ( $cm^{-1}$ )
Birnie et al. [77]	Monocristal $\alpha$ - $Cr_2O_3$	551-554
Mougin et al. [78]	Ecaille	551.45
Kemdehoundja et al. [84]	Poudre grattée	551.55
Calvarin et al. [29]	Poudre pressée et recuite	553.7
McCarty and Boehme [188]	Poudre pressée	553
Hou et al. [18]	Poudre recuite	$554.2 \pm 0.5$
	Ecaille	$554.7 \pm 0.1$
Kitamura et al. [189]	Poudre recuite	555.4

Tableau III.1 : Fréquence Raman du pic  $A_{1g}$  pour la chromine libre de contrainte d'après [18]

#### c) Etalonnage

Lorsqu'un cristal est sujet à un état de contraintes homogènes  $\sigma_{ij}^*$  dans le repère cristallographique du matériau, une variation  $\Delta\nu$  des fréquences caractéristiques des bandes spectrales Raman, Infrarouges, ou de fluorescences est observée. Cet effet appelé effet piezospectroscopique a été étudié en premier lieu par Grabner [190], Ma et Clarke [191] dans l'Alumine.

L'équation mathématique représentant ces déplacements est donnée par :

$$\Delta\nu = \Pi_{ij}\sigma_{ij}^* \quad \text{Eq. III.18}$$

Dans cette équation  $\Pi_{ij}$  est le tenseur des coefficients piezospectroscopiques liant la variation de fréquence au niveau de contraintes, et  $\Delta\nu$  est un tenseur.

Dans le cas de matériaux polycristallins, la formulation tensorielle ne s'applique plus si des grains de tailles micrométriques ou submicrométriques possédant chacun des orientations individuelles différentes sont présents dans le volume sondé. Dans ce cas, chaque grain fournit une contribution statistique ayant un rôle moyen dans le déplacement de la bande de vibration noté  $\overline{\Delta\nu}$ .

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

$$\overline{\Delta\nu} = \Pi\sigma \quad \text{Eq. III.19}$$

Dans ce cas,  $\Pi$  représente la trace du tenseur des coefficients piezospectroscopiques et  $\sigma$  le tiers de la trace du tenseur des contraintes :  $\sigma = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$ . La variation du nombre d'onde  $\overline{\Delta\nu}$  est telle que :  $\overline{\Delta\nu} = \nu - \nu_0$  avec  $\nu_0$  la position de la bande Raman pour un matériau libre de contrainte défini au (b), et  $\nu$  la position de la bande Raman pour un matériau sous contrainte.

Ce type de calibration a été effectué dans la chromine par Birnie [77] et conduit à la relation III.12 :

$$\sigma = -0,28 \overline{\Delta\nu} \pm 0,08 \quad \text{Eq. III.20}$$

Avec  $\sigma$  en GPa et  $\overline{\Delta\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette relation a été confirmée et les coefficients ont été affinés par Mougin [16,78] :

$$\sigma = -0,307 \overline{\Delta\nu} \pm 0,005 \quad \text{Eq. III.21}$$

Pour obtenir ces lois d'étalonnage, les variations du nombre d'onde  $\nu(A_{1g})$  ont été suivies en fonction de la pression hydrostatique appliquée grâce à une enclume de diamant. Les caractéristiques de ces étalonnages sont synthétisées dans le tableau III.2.

Auteurs	Gamme de pression (GPa)	Source de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Structure de la chromine
Birnie et al [77]	0-4	Monocristal Poudre cristalline	Type Corindon
Mougin et al [78]	0-30	Ecaille développée à 900°C	Type Corindon pour $\sigma < 13$ Gpa

Tableau III.2 : Caractéristiques des étalonnages réalisés par Birnie et Mougin.

Ainsi, lorsque le déplacement des pics Raman est dû à la seule présence des contraintes dans la couche d'oxyde, deux types d'informations sont accessibles :

-La nature des contraintes : dans le cas où  $\overline{\Delta\nu}$  est positif, les contraintes sont de compression, dans le cas contraire, elles sont de traction.

-La valeur « absolue » de ces contraintes dans l'oxyde.

La relation déterminée par Mougin et al. semble plus précise dans la mesure où elle a été établie pour une plus large gamme de pression explorée et à partir d'une écaille d'un film de chromine (matériau réel). Elle sera utilisée dans notre cas.

Néanmoins, un point concernant ces calibrations et donc la validité des mesures se doit d'être discuté :

Lorsqu'un chargement hydrostatique est appliqué, la variation de contrainte est exprimée par :

$$\Delta P = \Delta \sigma = A \times \overline{\Delta v}, \text{ avec } \Delta P \text{ la pression hydrostatique telle que : } \Delta P = \begin{pmatrix} \sigma_p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_p \end{pmatrix}.$$

Le terme A étant une constante.

Mais si l'on considère un état de contrainte bi-axial dans la couche, représenté par la matrice ci-dessous :

$$\sigma_{\text{couche}} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ alors : } \frac{\text{Tr}(\Delta P)}{3} = \frac{\text{Tr}(\sigma_{\text{couche}})}{3} = A \overline{\Delta v} \quad \text{Eq. III.22}$$

$$\text{Et donc : } \sigma_p = \frac{2}{3} \sigma_{\text{couche}} = A \overline{\Delta v} \quad \text{Eq. III.23}$$

Ainsi, lorsqu'une calibration est effectuée grâce à un chargement hydrostatique, le coefficient A obtenu expérimentalement et permettant de lier  $\sigma$  et  $\overline{\Delta v}$  doit ensuite être multiplié par 1,5 pour être appliqué à un système possédant un état de contrainte bi-axial.

Or, Lamri et al. [113, 192] ont suggéré récemment que ce facteur 1,5 n'a pas été pris en compte lorsque les calibrations de Birnie et Mougin ont été réalisées, bien que la différence qui existe entre le champ de pression hydrostatique appliqué lors de ces calibrations et la présence d'un champ de contrainte bi-axiale dans le cas de films minces ait été discutée. Aussi, il est possible que dans leurs travaux, la correction bi-axiale ait été effectuée sans être mentionnée. Dans un premier temps, nous ne prendrons pas en compte ce facteur pour la détermination des niveaux de contraintes dans la chromine par spectroscopie Raman. Nous discuterons ensuite de la pertinence de ce choix lors de la comparaison des résultats avec la diffraction des rayons X.

## 2. Limitations de la spectroscopie Raman

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

- Erreur sur le choix de la référence de la chromine libre de contrainte
- Erreur sur la détermination de la position des raies Raman mesurées
- Erreur sur la validité de la calibration utilisée

a) Erreur sur le choix de la référence de la chromine libre de contrainte

La valeur de référence du pic Raman pour la chromine libre de contrainte varie selon les auteurs entre 551 et 555,4  $\text{cm}^{-1}$  [18]. En considérant les relations de Birnie ou Mougín, cela entraîne une différence de 1,2 GPa, donc de l'ordre de grandeur de certaines valeurs mesurées. La connaissance précise de cette valeur est donc extrêmement importante et peut grandement influencer sur les résultats obtenus.

On peut remarquer que dans leurs travaux, Mougín [78] et Kemdehoundja [84] s'accordent sur une valeur de  $551,50 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ces deux cas, une écaille détachée du substrat chromino-formeur est prise en compte. Ainsi le matériau sur lequel est effectué la mesure est le même que le matériau pris comme référence. Il s'agit donc bien de la même phase de chromine possédant le même état structural. Dans notre cas, les substrats de Nickel-chrome sont identiques à ceux utilisés par Kemdehoundja [38, 48]; une valeur de  $551,55 \text{ cm}^{-1}$  sera donc considérée. Toutefois, il faudra s'assurer que cette référence n'évolue pas dans le cas du substrat de Fe-47Cr.

b) Erreur sur détermination de la position des raies Raman

La détermination de la valeur de la contrainte repose également sur la position du pic Raman, or celle-ci peut a priori être affectée par plusieurs paramètres que l'on peut citer :

- des temps d'acquisition longs : un décalage temporel peut-être observé dans notre cas, en particulier lorsque la température de la pièce est élevée ( $>25^\circ\text{C}$ ). Il s'avère que pour des acquisitions de plus de quatre heures, le décalage de la position du pic de référence du spectre peut aller jusqu'à  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Il est donc nécessaire, dans le cas de mesures en mode ligne ou cartographie de ne pas excéder un certain temps d'acquisition. Par mesure de précaution, une calibration du spectromètre est réalisée avant et après chaque expérience grâce à un échantillon de silicium, ce qui permet de tenir compte d'une éventuelle correction.

-La dimension latérale du faisceau laser : cette dernière étant de quelques  $\mu\text{m}^2$ , elle n'est pas représentative de la réponse de toute la couche d'oxyde. Une mesure systématique doit être entreprise en plusieurs points de l'échantillon afin d'en déduire la contrainte moyenne dans la couche de chromine adhérente. Une alternative consiste à utiliser un objectif de microscope plus petit (X 10). La taille de sonde est alors bien plus grande (plus de  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ ), et on peut vérifier que la position des raies Raman n'est pas affectée. Toutefois, cette manipulation demande des temps d'acquisitions plus importants. Bien évidemment, les zones d'hétérogénéités en termes de réponse en contrainte seront exclues de cette analyse et feront l'objet d'études particulières.

-La profondeur de pénétration du faisceau laser : Dans les conditions d'analyse de cette étude, il pénètre jusqu'à 0,6  $\mu\text{m}$  dans la couche d'oxyde [38, 48]. Or, pour des durées d'oxydation longues ou pour des températures élevées (1000°C), la couche peut être plus épaisse. En présence d'un éventuel gradient de contrainte, seule la valeur de la face externe de la couche sera extraite.

-La présence d'impuretés ou le non-respect de la stochiométrie peuvent également affecter la position du pic : McCarty et Boehme [188] ont montré que les bandes Raman se déplacent lorsque la couche d'oxyde n'est plus uniquement constituée de chromine mais contient également une phase  $\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Plus le pourcentage de cette phase est élevé, plus les bandes se déplacent vers les basses fréquences. L'utilisation de la diffraction des rayons X permet de vérifier ces effets de stœchiométrie.

-La présence d'autres phases comme NiO ou  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  pour les substrats à base de nickel ou bien des spinelles  $(\text{Fe,Cr})_x\text{O}_y$  pour les substrats à base de fer, peut également influencer la réponse de la couche. Là encore, la diffraction des rayons X peut permettre de vérifier la présence de phases additionnelles.

-La puissance du laser : Les travaux de Hou et al. [18] ont montré que la position du pic pouvait varier, de manière non linéaire lorsque la puissance du laser augmente, cet effet étant important au-dessus de 15 mW. Dans notre cas, une étude préliminaire [38] a montré que cet effet est négligeable. La puissance maximum utilisée étant de 10 mW, ce résultat est bien en accord avec les travaux de Hou.

### c) Erreur sur la validité de la calibration effectuée

La détermination des contraintes repose aussi en grande partie sur la calibration qui donne la relation entre le niveau de contraintes et le déplacement des pics Raman.

Outre, la prise en compte d'un facteur correctif, lorsque l'on passe d'un état de chargement hydrostatique à un état de chargement bi-axial, la validité des relations III.12 et III.13 dans le cas de couches minces dans un état de contrainte plane bi-axial a été discutée par différents auteurs [16, 48, 77, 78]. Pour utiliser ces relations, trois conditions doivent être satisfaites :

- Les cristaux de l'oxyde sont petits par rapport à la taille du spot Laser : La taille du faisceau reste supérieure à la taille des grains d'oxyde développés. On verra ultérieurement que les tailles de grains apparentes et surtout les volumes des domaines cohérents de diffraction vérifient bien cette condition dans la présente étude.
- Les grains d'oxyde sont orientés de manière aléatoire : Des observations morphologiques effectuées par AFM ne montrent pas d'orientation particulière des grains de l'oxyde en



surface des films. De plus, l'examen d'un diffractogramme de rayons X typique de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (Figure II.10) montre une distribution des intensités diffractées en accord avec un matériau non texturé. D'autres auteurs ont également fait ces observations pour des systèmes Ni-Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [38] et Fe-Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [16].

- Il n'y a pas de gradient de contrainte dans l'épaisseur de l'oxyde sondée par le Laser : Cette hypothèse déjà rapportée dans le cas de l'analyse par diffraction des rayons X au I.A.2 devra être discutée. Il est à noter que la diffraction des rayons X conventionnelle et la spectroscopie Raman ne sondent pas les mêmes profondeurs de couches d'oxydes, la confrontation entre les deux pourra justement apporter des informations sur la présence d'un éventuel gradient de contrainte.

### C. Comparaison entre spectroscopie Raman et diffraction des rayons X

La confrontation des résultats à l'échelle macroscopique est un préalable à cette même confrontation à l'échelle microscopique. Dans cet objectif, l'influence de plusieurs paramètres métallurgiques est analysée. En particulier, on fait varier les durées et températures d'oxydation, de même que la vitesse de refroidissement post-oxydation. Enfin, ces investigations sont menées sur deux types de substrats : Ni-30Cr et Fe-47Cr. Il est à noter que l'évolution des résultats en fonction de ces différents paramètres métallurgiques sera discutée en détail au chapitre IV. En revanche, on présente maintenant la confrontation entre les résultats issus des 2 méthodes de détermination de contrainte, pour les films d'oxydes adhérents dans un premier temps.

#### 1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

##### a) Procédure utilisée

Le pic  $2\theta$  utilisé correspond à la famille de plan (116) de la chromine. La position du centre de gravité du pic est calculée par le logiciel EVA pour chaque valeur de  $\psi$  considérée. La grandeur  $\ln(d_c) = \ln(\lambda/2\sin\theta_c)$  est tracée en fonction de  $\sin^2\psi$ ,  $\theta_c$  et  $d_c$  étant respectivement l'angle de Bragg et la distance interréticulaire (Figure III.6). Les différents points ont été corrigés de l'erreur instrumentale grâce à une poudre Si NBS (National Bureau of Standard).

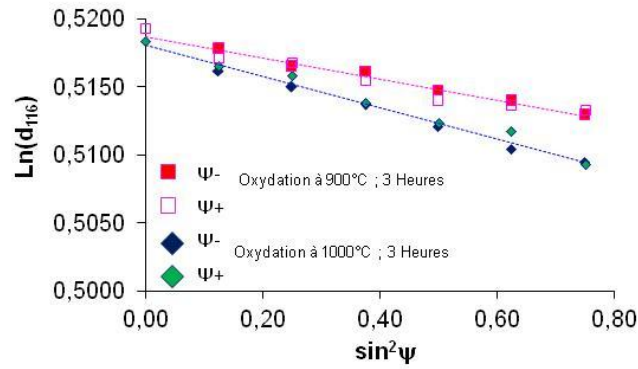


Fig. III.6 : Droites des  $\sin^2\psi$  obtenues pour une couche de chromine développée à 1000°C et à 900°C sur Ni-30Cr

Le coefficient directeur A des droites tracées est tel que :

$$A = \frac{S_2(hkl)}{2} \sigma \quad \text{Eq. III.24}$$

La constante élastique radiocristallographique  $\frac{S_2}{2}(hkl)$  dépend de la famille de plans considérée, soit (116) dans notre étude (Annexe A). Les modèles de Reuss et Voigt permettent d'obtenir cette CER en effectuant le couplage entre l'échelle macroscopique à laquelle sont généralement définis le module d'Young et le coefficient de Poisson d'un matériau, et l'échelle microscopique :

- Le modèle de Voigt [193] suppose que la déformation est la même à toutes les échelles
- Le modèle de Reuss [194] suppose que la contrainte est la même à toutes les échelles

La moyenne de Reuss-Voigt (approche de Neerfeld-Hill) pour la raie (116) de la chromine permet la connaissance de la CER  $\frac{S_2}{2}(116)$  et donc des paramètres suivants :  $\nu_{116} = 0,264$  et  $E_{116} = 334,51$  GPa. La contrainte peut alors être extraite de l'équation III.24. La figure III.6 montre deux droites des  $\sin^2\psi$  pour deux états de contrainte différents. La différence de coefficients directeurs entre les branches + et - de chaque droite renseigne sur le niveau des contraintes de cisaillement. Dans l'hypothèse de l'équation III.16, ces contraintes doivent être faibles, ce qui est le cas ici (droites confondues).

#### b) Calcul de l'incertitude

L'incertitude associée à la détermination de la contrainte prend en compte l'incertitude sur la pente de la droite des  $\sin^2\psi$  et l'incertitude sur la position  $2\theta$  des pics. Une approche classique du calcul d'incertitude permet à partir de la différenciation de l'équation des  $\sin^2\psi$  d'obtenir l'expression :

$$(\Delta\sigma)^{\max} \leq \frac{4}{S_2} \left| \frac{(\text{Sup } \cotan \theta \Delta\theta)}{(\sin^2\psi)_M - (\sin^2\psi)_m} \right| \quad [195]$$

avec M et m respectivement les valeurs maximum et minimum des  $\sin^2\psi$ .

L'incertitude sur la position des pics de diffraction provient principalement de trois sources :

-L'incertitude sur la position du pic lors de la simulation effectuée. Les simulations ont lieu au moyen d'une Gaussienne ou d'une Lorentzienne ou à l'aide d'un calcul du centre de gravité du pic.

L'incertitude est calculée ainsi :  $\Delta 2\theta_{\text{sim}} = \frac{|(2\theta^G) - (2\theta^L)|}{2}$  avec  $2\theta^G$  représentant la valeur obtenue pour une simulation Gaussienne et  $2\theta^L$  la valeur obtenue pour une simulation Lorentzienne. Cette erreur est évaluée à 0,001°. Dans le cas du calcul du centre de gravité du pic, on obtient les mêmes valeurs qu'avec une simulation gaussienne ou lorentzienne; la même incertitude sera alors considérée.

-La position des raies est systématiquement corrigée à l'aide d'une poudre de silicium non contrainte. Il faut néanmoins tenir compte de l'erreur induite lors de la simulation des positions de cette poudre. Elle s'exprime de la même manière que l'incertitude sur la position du pic de la chromine, et est évaluée à 0,001°.

-L'incertitude due au décentrement de l'échantillon est :  $\Delta(2\theta) = -\frac{180}{\pi} \frac{h}{R} \frac{\sin 2\theta}{\sin \Omega}$ , [195] avec h un déplacement vertical par rapport au centre de l'échantillon,  $\Omega$  l'angle d'incidence et R la distance entre l'échantillon et le détecteur. Le positionnement de la surface du film dans l'axe du goniomètre est assuré à l'aide d'un comparateur gradué au centième de millimètre. Cette erreur est évaluée à 0.003°.

La somme de ces différentes incertitudes permet de calculer l'incertitude  $\Delta\sigma$  associée aux mesures effectuées par diffraction des rayons X. On obtient :  $\Delta\sigma = 0,15$  GPa.

### c) Niveaux des contraintes résiduelles

Les résultats pour des durées d'oxydation de 3 heures et de 18 heures à des températures de 900 et 1000°C sont donnés dans le tableau III.3 pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et dans le tableau III.4 pour le système Fe-47Cr/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans tous les cas, les contraintes sont de compression. La valeur absolue minimum obtenue correspond au niveau de contraintes déterminé pour des systèmes refroidis à 80°C par minute, et la valeur maximum correspond aux vitesses de refroidissements les plus élevés (500°C par minutes). Dans le cas particulier du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé pendant 3 heures à 900°C, les niveaux de contraintes de 2,05 et 2,2 GPa correspondent à des vitesses de refroidissement de 150 et 250°C par minute, respectivement.

Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Heures	18 Heures
900°C	1,90 - 2,05 - 2,20 - 2,25	2, 10 - 2,50
1000°C	2,35 - 3,05	2,65 - 3,30

Tableau III.3 : Niveaux de contraintes en GPa obtenus par diffraction des rayons X pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Heures	18 Heures
900°C	1,40 - 1,75	1,10 - 1,40
1000°C	1,80 - 2,00	1,15 - 1,55

Tableau III.4 : Niveaux de contraintes en GPa obtenus par diffraction des rayons X pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

d) Distance inter-réticulaire pour un matériau libre de contraintes

Le niveau de contraintes est accessible grâce à la pente de la droite des  $\sin^2\psi$ , tandis que l'ordonnée à l'origine des graphes renseigne sur le paramètre  $d_0$  du matériau libre de contrainte. Etant donnée la forme de l'équation utilisée, l'ordonnée à l'origine est telle que :  $y = 2 S_1 \sigma + Lnd_0$  où  $d_0$  est la distance inter-réticulaire de la famille de plan (116) libre de contrainte. Pour chaque condition expérimentale, l'ordonnée à l'origine a été déterminée. On en déduit ensuite la valeur de  $d_0$  par la relation  $d_0 = e^{(y-2S_1\sigma)}$ . La moyenne de chaque  $d_0$  est obtenue pour les substrats de Ni-30Cr et de Fe-47Cr. Ces données sont regroupées dans le tableau III.5. Chaque système est ainsi caractérisé : Température d'oxydation\_durée d'oxydation\_vitesse de refroidissement.

Paramètres métallurgiques (°C_Heures_°C/min)	Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900_3H_80	0,16743	0,16726
900_3H_500	0,16705	0,16732
900_18H_80	0,16729	0,16724
900_18H_500	0,16727	0,16719
1000_3H_80	0,16733	0,16718
1000_3H_500	0,16718	0,16709
1000_18H_80	0,16740	0,16727
1000_18H_500	0,16722	0,16709
Moyenne	0,16727	0,16720

Tableau III.5 : Distance inter-réticulaire pour la phase  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libre de contrainte en nm

On obtient ainsi la distance inter-réticulaire libre de contrainte pour les couches de chromine provenant de substrats Ni-30Cr et Fe-47Cr :  $d_0^{\text{Ni-Cr}} = 0,16727$  nm et  $d_0^{\text{Fe-Cr}} = 0,16720$  nm ( $d_0 = 0,16724$  pour une poudre commerciale : fiche ICDD 38-1479). La corrélation entre les deux valeurs est très satisfaisante, puisque lors de la détermination des contraintes, en fonction de l'angle  $\psi$ , on est sensible à l'évolution du troisième voir du deuxième chiffre après la virgule sur la mesure du paramètre déformé  $d_{hkl}$ . Ce résultat montre en outre que la chromine  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue sur les

substrats de Ni-30Cr et Fe-47Cr présente des caractéristiques microstructurales identiques. Cette observation est extrêmement importante et va dans le sens d'une référence identique également en spectroscopie Raman pour le matériau libre de contrainte sur les deux substrats métalliques.

## 2. Résultats obtenus par spectroscopie Raman

### a) Procédure utilisée

Dans le cas de la spectroscopie Raman, un spectre acquis ne peut renseigner que sur le niveau de contraintes d'une zone correspondant à la taille du faisceau laser sur l'échantillon. Une étude statistique a donc été entreprise : pour chaque échantillon, 15 spectres au minimum ont été acquis et traités, la moyenne de la valeur des contraintes obtenues étant considérée comme le niveau de contraintes moyen dans les zones adhérentes de la couche d'oxyde. Des acquisitions de 15 secondes suffisent à obtenir des spectres de qualité permettant des simulations Gaussiennes et Lorentziennes correctes. Les études effectuées pour comparaison avec un objectif de microscope plus gros (X 10) se rapprochent de l'observation par Diffraction des rayons X et conduisent à des niveaux de contraintes identiques, la taille de sonde possédant un diamètre supérieur à 150  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, les temps d'acquisition plus longs, la moins bonne qualité des spectres obtenus, ainsi que l'influence de lumières parasites dépendant de l'éloignement entre l'objectif et la couche ne nous permettent pas de privilégier cet objectif de grossissement.

### b) Calcul de l'incertitude

L'incertitude sur la valeur obtenue dépend de plusieurs paramètres :

-l'incertitude sur la calibration évaluée à 0,005 GPa/cm<sup>-1</sup> par Mougín [78], entraîne une incertitude sur la valeur de la contrainte de moins de 20 MPa pour des niveaux de contraintes de l'ordre de 1 GPa et de 60 MPa pour des niveaux de contraintes de 3,5 GPa.

- L'incertitude sur la position du pic lors des ajustements effectués. Les ajustements se font au moyen d'une Gaussienne ou d'une Lorentzienne. Ainsi :  $\Delta v_{\text{sim}} = \frac{|(v^G)-(v^L)|}{2}$  avec  $v^G$  représentant la valeur obtenue pour un ajustement Gaussien et  $v^L$  la valeur obtenue pour un ajustement Lorentzien. L'incertitude est évaluée à 0,1 cm<sup>-1</sup>.

-L'incertitude sur la valeur de la référence de l'oxyde libre de contrainte correspond en fait à nouveau à l'incertitude précédente sur l'ajustement de ce pic : 0,1 cm<sup>-1</sup>

-L'incertitude sur le pas du réseau est également de 0,1 cm<sup>-1</sup>

La somme de ces différentes incertitudes permet de calculer l'incertitude  $\Delta\sigma$  associée aux mesures effectuées par Spectroscopie Raman. On obtient :  $\Delta\sigma = \pm 120$  MPa ou 140 MPa en fonction des niveaux de contraintes déterminés

### c) Niveaux des contraintes résiduelles

Les niveaux de contraintes obtenus pour différentes conditions d'oxydations sont synthétisés dans le tableau III.6 pour le système Ni30-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et dans le tableau III.7 pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

Système Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Heures	18 Heures
900°C	1,85 - 2,15 - 2,25 - 2,30	2,05 - 2,40
1000°C	2,35 - 3,00	2,85 - 3,25

Tableau III.6 : Niveau de contraintes en GPa pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus par spectroscopie Raman

Système Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Heures	18 Heures
900°C	1,35 - 1,75	1,10 - 1,40
1000°C	1,80 - 1,95	1,35 - 1,60

Tableau III.7 : Niveau de contraintes en GPa pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus par spectroscopie Raman

Les seuls résultats présentés ici sont ceux qui pourront être directement comparés avec la diffraction des rayons X. D'autres analyses menées par spectroscopie Raman dans des conditions expérimentales différentes seront présentés au chapitre 4.

### 3. Confrontation, discussion et validité des résultats

L'ensemble des analyses obtenues à la fois par Diffraction des Rayons X et spectroscopie Raman en fonction de la durée, de la température d'oxydation et de la vitesse de refroidissement sont rassemblées sur la figure III.7 pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et sur la figure III.8 pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les paramètres expérimentaux sont exprimés ainsi : le premier paramètre fait référence à la température d'oxydation, le deuxième à la durée d'oxydation, et le troisième à la vitesse de refroidissement. Par exemple : 900\_3H\_80 représente des couches d'oxydes formées à 900°C après 3 heures d'oxydation puis refroidies à 80°C par minutes.

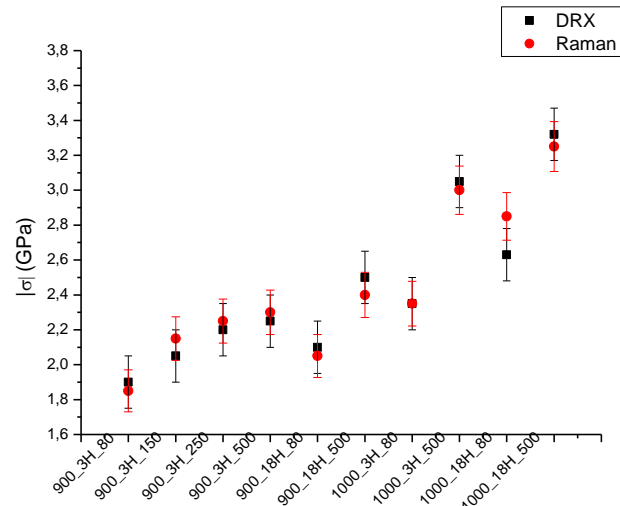


Fig. III.7 : Comparaison des niveaux de contraintes obtenus par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X en fonction des conditions d'oxydation pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

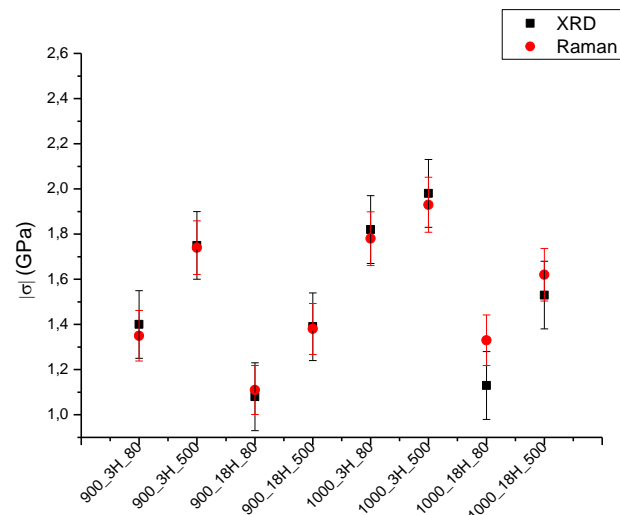


Fig. III.8 : Comparaison des niveaux de contraintes obtenus par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X en fonction des conditions d'oxydation pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: La figure III.7 montre que pour pratiquement chaque condition expérimentale, les valeurs obtenues en spectroscopie Raman et Diffraction des Rayons X sont concordantes à 100 MPa près. Cette confrontation valide les déterminations de contraintes effectuées à partir de chacune des 2 méthodes, et donc les différentes hypothèses sur lesquelles reposaient ces 2 principes de mesure. On peut noter que lorsque la couche d'oxyde est formée à 1000°C après 18 heures d'oxydation et qu'elle subit un refroidissement lent de 80°C par minute, la différence entre les niveaux de contraintes obtenus par Raman et par Diffraction des rayons X est proche de 200 MPa. Néanmoins, à l'incertitude près, ces deux valeurs concordent également.

- système Fe-47/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: les niveaux de contraintes sont à nouveau comparables à 100 MPa près pour pratiquement l'ensemble des conditions expérimentales. En revanche, après 18 heures d'oxydations à 1000°C, et de même que pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les niveaux de contraintes obtenus par Raman sont 200 MPa plus élevés que ceux obtenus par DRX pour la vitesse de refroidissement la plus lente. Néanmoins, encore une fois, à l'incertitude près, ces valeurs concordent.

Deux hypothèses peuvent alors être envisagées. Elles dépendent de la prise en compte ou non du facteur 1,5 mentionné à la partie I.B.1.c :

-Dans le cas où ce facteur aurait été effectivement pris en compte par Birnie et Mouglin lorsque les calibrations ont été effectuées, les résultats entre les deux méthodes concordent en tout point.

-Dans l'hypothèse où ce facteur n'a pas été pris en compte, les résultats obtenus par Spectroscopie Raman devraient être multipliés par 1,5 et seraient ainsi systématiquement supérieurs à ceux obtenus par diffraction des rayons X. Les résultats fournis par les travaux d'autres auteurs (tableau I.6 du Chapitre I), doivent également être multipliés par 1,5 et les niveaux de contraintes obtenus par spectroscopie Raman atteignent alors à nouveau des niveaux majoritairement plus élevés que les niveaux de contraintes déterminées par diffraction des rayons X. De plus, il est à noter que les valeurs déterminées sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seraient alors parfois supérieures aux contraintes thermiques calculées (-3,45 GPa à 900°C et -3,84 GPa à 1000°C dans le tableau I.5). Cette observation peut également être faite pour les résultats obtenus par Kemdehoundja [38] et Calvarin [37]. Elle concorde avec des contraintes de croissance importants (proches de 1 GPa en valeur absolue), mais peu avec les mécanismes de relaxation dans la chromine mis en évidence par plusieurs auteurs [28, 38, 84, 99, 147].

Il est possible que les niveaux de contraintes obtenus par Spectroscopie Raman soient systématiquement surestimés. Par exemple, dans le cas de la calibration effectuée par Birnie [77], le coefficient liant la variation de fréquence  $\overline{\Delta\nu}$  à la contrainte est  $A = 0,28 \pm 0,08$ . Avec la marge d'erreur, ce coefficient peut quasiment passer du simple au double. Dans le cas de la calibration effectuée par Mouglin [78], il est possible que l'incertitude sur ce coefficient ait été sous-estimée, et ainsi, le facteur 1,5 serait compris dans les incertitudes associées à la calibration.

Une comparaison avec les résultats obtenus dans l'alumine peut présenter un certain intérêt. En effet, les travaux réalisés par Grabner [190] et Ma et Clarke [191] montrent sans ambiguïté que ce facteur 1,5 a été pris en compte dans l'étalonnage. Malheureusement, il n'existe pas à notre connaissance de confrontation systématique entre la spectroscopie de Fluorescence utilisant l'effet



piézo-spectroscopique, et la diffraction des Rayons X pour un même système alumino-formeur. Les travaux réalisés par différents auteurs [121, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205] ne permettent pas de conclure quand à une comparaison entre ces deux méthodes (Voir Tableau Annexe B), car il existe de nombreuses différences entre les substrats, les températures, les temps d'oxydation ou bien les vitesses de refroidissement utilisées.

Dans le cas de la chromine, il est donc possible que le coefficient A ait été surestimé par Birnie et Mougín. Finalement, pour lever l'ambiguïté sur ce point, une nouvelle calibration à l'aide d'une machine bi-axiale pourrait être envisagée. Dans ce cas, on suivrait la variation du nombre d'onde en fonction de la contrainte bi-axiale appliquée, aucune correction n'étant ensuite nécessaire. Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus dans le cas présent par spectroscopie Raman sans correction bi-axiale d'une part, et par Diffraction des Rayons X d'autre part s'accordent sur une même valeur de contrainte pour chaque condition expérimentale étudiée. Nous prendrons donc ces valeurs en compte dans la suite de ce travail.

Un autre point peut-être discuté. Il s'agit du fait que les résultats obtenus ne mettent pas en évidence l'existence d'un gradient de contrainte dans les couches d'oxydes. En effet, la spectroscopie Raman ne sonde dans certains cas que la surface des couches d'oxyde les plus épaisses (oxydation à 1000°C durant 18 heures), tandis que la diffraction des rayons X sonde systématiquement la totalité de la couche. Dans le cas où un tel gradient existe, les valeurs des niveaux de contraintes obtenus par Raman devraient être différentes de celles obtenues par diffraction des rayons X. Or, ce n'est pas le cas ici, aussi bien lors de l'étude portant sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que pour celle portant sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Au final, les résultats précédents montrent que la confrontation entre la diffraction des rayons X conventionnelle et la spectroscopie Raman sans correction bi-axiale est satisfaisante. Ils permettent également d'écarter l'idée de l'existence d'un gradient de contrainte dans la couche d'oxyde. La confrontation entre ces deux outils de mesure peut donc être mise en œuvre maintenant à l'échelle locale.

## II. Détermination des contraintes au travers d'endommagements

### locaux

Dans la partie précédente, nous avons eu accès au niveau de contraintes résiduelles moyen dans les couches de chromine adhérentes, ceci pour différentes conditions d'oxydation. Toutefois, si on souhaite maintenant avoir accès aux champs de déformation/contrainte au niveau des figures de délamination qui peuvent apparaître en surface des films d'oxydes thermiques, il est nécessaire de pouvoir faire les mesures à une échelle adaptée. De par leur faible taille de sonde, les microspectroscopies sont les outils indiqués pour ces déterminations. Par exemple, la microspectroscopie Raman a déjà été utilisée par différents auteurs [38, 77,123] sur des couches de chromine, et la microspectroscopie de fluorescence sur des couches d'alumine [122]. Dans les deux cas, ces techniques avaient pour but d'obtenir les évolutions des niveaux de contraintes à l'échelle micrométrique. En revanche, l'utilisation de la diffraction des rayons X à cette même échelle nécessite une taille de sonde adaptée, couplée à un rayonnement suffisamment intense pour obtenir des pics de diffraction provenant d'un faible volume de matière. L'utilisation du Rayonnement Synchrotron est alors nécessaire. Les faisceaux disponibles sur certaines lignes de lumière dédiées à des analyses micrométriques ont une taille de plusieurs  $\mu\text{m}^2$ , la technique utilisée étant alors la microdiffraction Synchrotron.

#### A. Microdiffraction Synchrotron

La microdiffraction Synchrotron a déjà été mise en œuvre par plusieurs auteurs [114, 177, 179, 206], pour analyser les contraintes résiduelles dans des films minces supportés. Dans le cas de la chromine, à notre connaissance deux résultats seulement utilisant le rayonnement Synchrotron sont mentionnés dans la littérature. Ces deux résultats concernent des contraintes de croissance obtenues à haute température :

-Paulikas et al. [207] ont obtenu de faibles niveaux de contraintes de croissance (-0,24 - -0,11 GPa) pour l'oxydation à 800°C d'un alliage 22-Cr-20Ni-Fe.

-Hou et al. ont reporté leurs propres travaux non publié dans la référence [18], où l'oxydation à 900°C d'un substrat de chrome donne là aussi des valeurs de contrainte de croissance relativement faibles (-0.28 - -0,11 GPa).

Toutefois, ces différents résultats concernent des mesures effectuées par diffraction des rayons X conventionnelle, donc des contraintes macroscopiques. Aucune analyse locale n'est mentionnée. Il n'existe pas, à notre connaissance d'analyses de contrainte par microdiffraction Synchrotron dans

des films d'oxyde thermiques. Cette méthode est susceptible de se confronter aux microspectroscopies pour accéder aux distributions de contraintes à l'échelle micrométrique.

Deux types d'expériences peuvent être menés en microdiffraction Synchrotron selon la taille des grains diffractants considérés :

-La microdiffraction en faisceau blanc ou microdiffraction Laue, qui permet d'accéder au tenseur déviatorique des contraintes lorsque la taille du grain est supérieure ou égale à la taille du faisceau monochromatique.

-La microdiffraction en faisceau monochromatique qui permet d'accéder au tenseur sphérique des contraintes dans le cas de nanograins. Le niveau de contraintes obtenu peut alors être comparé à celui obtenu en diffraction conventionnelle ou à l'aide de la microspectroscopie Raman.

La ligne Synchrotron sur laquelle sont conduites les expériences doit donc disposer d'un faisceau de taille micrométrique mais également de la possibilité de passer d'un faisceau blanc à un faisceau monochromatique de manière relativement simple. Les lignes 12.3.2 à l'ALS Berkeley et BM 32 à l'ESRF Grenoble font partie des quelques lignes Synchrotron à offrir cette possibilité.

## 1. Expériences en faisceau blanc

### a) Principe de la diffraction Laue :

La diffraction Laue est basée sur l'utilisation d'un faisceau polychromatique ou faisceau blanc, dont la gamme d'énergie est comprise entre 5 et 25 KeV à l'ESRF et à l'ALS. La gamme de longueur d'onde correspondante est alors comprise entre 0,05 et 0,25 nm. Les diamètres de ces faisceaux sont en généralement compris entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}^2$ .

La direction du faisceau polychromatique incident est définie par le vecteur  $\vec{k}_i$ . Après interaction avec le matériau, lorsque la diffraction s'opère, un faisceau diffracté est renvoyé dans une direction définie par le vecteur  $\vec{k}_f$ .

La diffraction a lieu lorsque :

$$\vec{G}_{hkl} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad \text{Eq. III.25}$$

Avec  $\vec{G}_{hkl}$  un vecteur du réseau réciproque et  $|\vec{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$ .

Etant donnée la distribution de longueur d'onde dans le faisceau incident, il existe une distribution de vecteurs  $\vec{k}_i$  pouvant diffracter avec les plans (hkl) du matériau lorsque l'équation III.25 est vérifiée (Figure III.9). Il existe donc un grand nombre de vecteurs  $\vec{k}_f$  diffractés par le matériau.

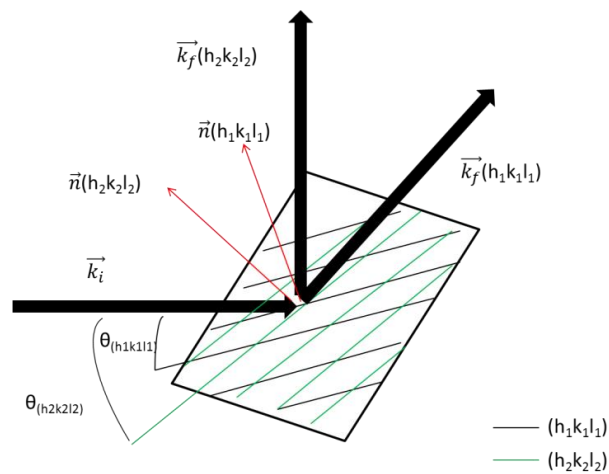


Fig. III.9 : Schéma de principe de la diffraction Laue

Les différents pics de diffraction définis par les vecteurs  $\vec{k}_f$  peuvent être collectés avec une caméra CCD. Le diagramme à deux dimensions obtenu est alors appelé diagramme Laue (Figure III.10).

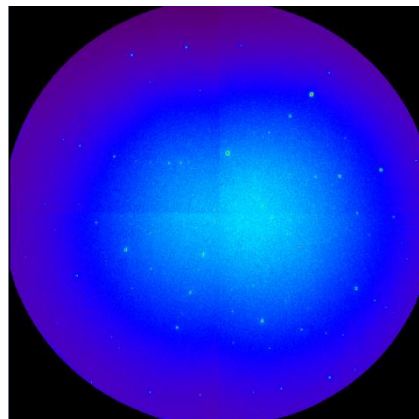


Fig. III.10 : Diagramme Laue obtenu à partir d'un cristal de germanium

Ces diagrammes permettent d'accéder à plusieurs types d'information comme l'orientation complète d'un grain si la taille du faisceau est adaptée, la distribution d'orientations d'un matériau, la taille des domaines cohérents de diffraction, le tenseur déviatorique des déformations/contraintes,...

En microdiffraction Laue, le diagramme produit donne des informations sur une petite surface du matériau (quelques  $\mu\text{m}^2$ ). L'acquisition successive de diagrammes micro-Laue pour différentes

positions (X,Y) de l'échantillon permet de produire par exemple des cartes de déformation du matériau.

#### b) Analyse des diagrammes Laue

Afin d'analyser les clichés Laue obtenus, le logiciel XMAS pour X-ray Microdiffraction Analysis a été développé à l'ALS Berkeley par Nobumishi Tamura. Ce programme a été écrit en langage IDL et Fortran à partir d'un algorithme développé par Cheung et Ice [178]. A partir de ce logiciel, il est possible de traiter les données obtenues par faisceau monochromatique et par faisceau blanc. Pour un faisceau blanc, l'obtention du tenseur des déformations à partir d'un cliché Laue passe par deux étapes : la calibration et l'indexation.

##### -Calibration :

La calibration consiste à déterminer les 5 paramètres indépendants qui permettent la description du montage expérimental. Ces cinq paramètres sont [208], [209] :

- les coordonnées X et Y du centre de la caméra CCD par rapport au faisceau direct
- La distance d entre la caméra CCD et le point d'impact du rayon incident sur l'échantillon
- Les 2 angles  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  décrivant l'inclinaison du détecteur relative au faisceau incident (Figure III.11).

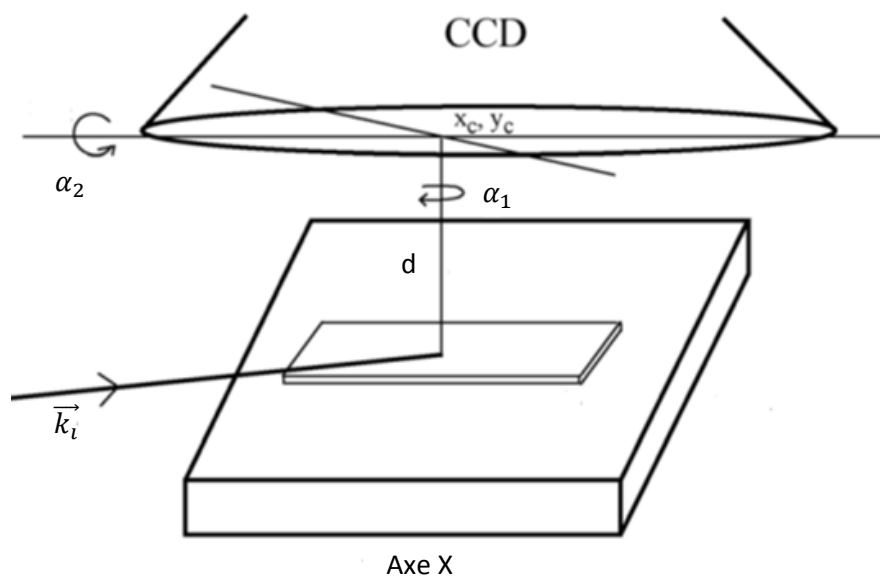


Fig. III.11 : Schéma indiquant les cinq paramètres utilisés pour décrire le montage expérimental.

Un cliché Laue obtenu avec un monocristal de germanium orienté (100) libre de contrainte positionné de la même façon que les échantillons (c'est-à-dire même d) est analysé. L'orientation du cristal de calibration étant connu, une première estimation des paramètres expérimentaux permet

d'identifier à quelle famille de plan appartiennent les taches Laue. La position de chaque pic est définie comme l'intersection du plan de la camera et de la direction du faisceau diffracté  $\vec{n}_f$  tel que :

$$\vec{n}_f = \vec{n}_i - \overrightarrow{n_{hkl}} \cdot \vec{n}_i \quad \text{Eq. III.26}$$

Avec  $\vec{n}_i$  la normale au faisceau incident et  $\overrightarrow{n_{hkl}}$  la normale à la famille de plans hkl.

A partir du cliché Laue, le logiciel XMAS soustrait le bruit de fond continu et recense tous les pics existants sur le cliché. Chaque pixel de la caméra CCD enregistre une certaine intensité, les pics correspondent à un ensemble de pixels où l'intensité est plus importante que le bruit de fond.

Le rapport des distances entre les pics Laue est utilisé pour déterminer l'angle  $\alpha_1$ . La distance d entre l'échantillon et la caméra est déduite à partir de la distance entre les pics. Les coordonnées X et Y et l'angle  $\alpha_2$  sont finalement ajustés afin que chaque pic Laue tabulé corresponde aux coordonnées données par le détecteur. Le logiciel fonctionne par itération, une fois qu'une valeur approchée des 5 paramètres est obtenues, l'indexation recommence en partant de ces paramètres, pour relier chaque pic Laue à une famille de plan, si besoin en corrigeant légèrement ces paramètres expérimentaux. Lorsque la majorité des pics figurant sur le cliché correspond bien à une famille de plan, la calibration est considérée comme effectuée, cette dernière dépend donc de l'expérimentateur, et une source d'incertitude existe sur les paramètres géométriques déterminés. Dans notre cas, plus de 70 pics du germanium sont indexés, ce qui assure une calibration de très bonne qualité.

Une faible incertitude (0,2 pixels en moyenne) est obtenue entre les positions théoriques et mesurées des pics. Toutes ces informations sont collectées pour servir ensuite à indexer les déformations d'un cristal dont l'état de déformation est inconnu.

#### -Indexation :

L'indexation consiste à savoir à quelle famille de plan diffractant (hkl) correspond chaque tache Laue mesurée (Figure III.12).

Pour chaque pic Laue d'un cristal, les directions  $\overrightarrow{n_{hkl}}$  normales aux plans (hkl) sont calculées par :

$$\overrightarrow{n_{hkl}} = \frac{\vec{n}_f - \vec{n}_i}{\|\vec{n}_f - \vec{n}_i\|} \quad \text{Eq. III.27}$$

Avec  $n_f$  et  $n_i$  les vecteurs d'orientation du faisceau incident et du faisceau diffracté.

Afin d'identifier les indices hkl du pic Laue, ces angles sont comparés à ceux dont les valeurs sont tabulées. Les valeurs tabulées sont celles d'un matériau libre de contrainte (Figure III.12).

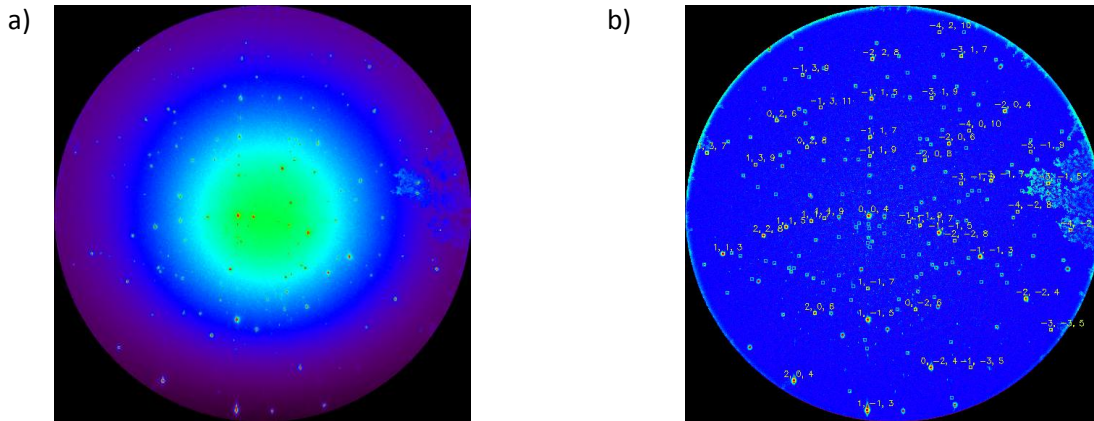


Fig. III.12 : Indexation d'un cliché de Ni-30Cr : a) Cliché brut, b) Cliché corrigé du bruit de fond et indexé

Le logiciel XMAS travaille à partir du fichier de calibration et des fiches des angles des pics du matériau étudié. Les angles dont les valeurs sont tabulées étant libres de contrainte, une certaine tolérance est donc définie pour que le logiciel puisse ajuster à chaque tache Laue la famille de plan lui correspondant.

c) Détermination des contraintes

-Déformation d'une maille cristalline :

Lorsqu'une maille cristalline est soumise à une déformation, cette dernière peut être décomposée en une déformation déviatorique et une déformation hydrostatique (ou sphérique). La déformation déviatorique inclue les déformations de cisaillement et les déformations relatives de tension/compression (Figure III.13).

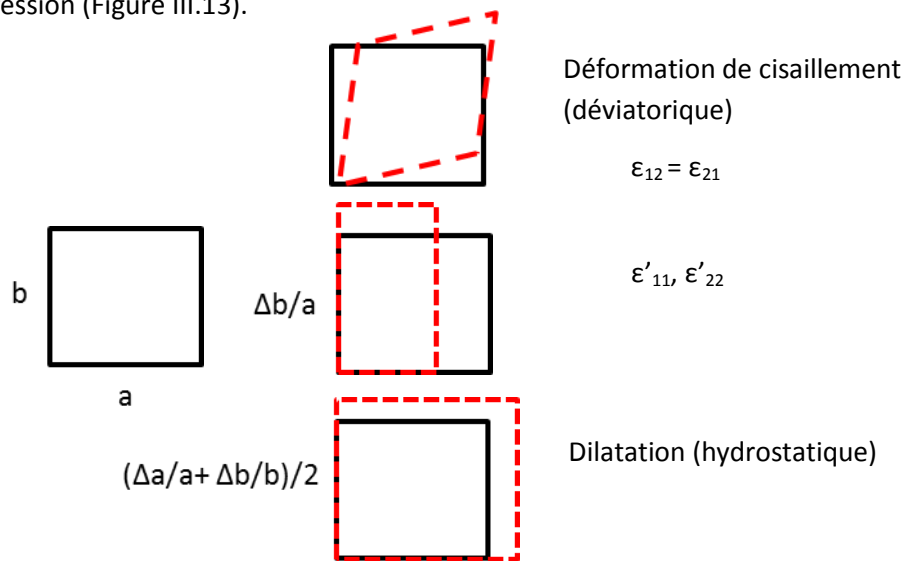


Fig. III.13 : Déformation d'une maille cristalline

Etant donné que la déformation déviatorique entraîne un changement dans les angles entre les plans cristallographiques, elle peut être calculée grâce au déplacement angulaire entre les taches Laue du cliché obtenu sur le matériau, et celles d'une fiche de référence pour un matériau non contraint. La microdiffraction Laue, ne donne pas en revanche accès au tenseur hydrostatique des contraintes.

### -Détermination du tenseur des déformations

Pour déterminer l'état de déformation, on doit comparer les paramètres de maille obtenus sur un cliché Laue d'un matériau contraint à ces mêmes paramètres pour un matériau libre de contrainte.

La normale à un plan (hkl) donné est écrite grâce aux vecteurs du réseau réciproque :

$$\vec{n}_{hkl} = \frac{h\vec{A}^* + k\vec{B}^* + l\vec{C}^*}{\sqrt{(h\vec{A}^* + k\vec{B}^* + l\vec{C}^*) \cdot (h\vec{A}^* + k\vec{B}^* + l\vec{C}^*)}} \quad \text{Eq. III.28}$$

$A^*$ ,  $B^*$  et  $C^*$  sont les inconnues, les autres paramètres étant déterminés par l'indexation. On peut noter que si  $A^*$ ,  $B^*$  et  $C^*$  sont solutions alors  $\gamma A^*$ ,  $\gamma B^*$  et  $\gamma C^*$  sont aussi solutions, avec  $\gamma$  une constante. Etant donné que  $\gamma$  est inconnue, le problème ne peut être complètement résolu. La constante  $\gamma$  correspond à la déformation hydrostatique, c'est pourquoi cette dernière reste indéterminée avec des mesures en faisceau blanc uniquement.

D'après Chung et Ice [178], le tenseur déviatorique peut-être trouvé analytiquement en utilisant quatre pics indépendants. Le logiciel XMAS utilise une méthode des moindres carrés afin de prendre en compte le plus de pic possibles.

Les paramètres de maille obtenus dans l'espace réciproque peuvent être transposés dans l'espace réel par :

$$\vec{a} = 2\pi \frac{\vec{B}^* \wedge \vec{C}^*}{A^* \cdot (\vec{B}^* \wedge \vec{C}^*)} \quad \text{Eq. III.29}$$

$$\vec{b} = 2\pi \frac{\vec{C}^* \wedge \vec{A}^*}{A^* \cdot (\vec{B}^* \wedge \vec{C}^*)} \quad \text{Eq. III.30}$$

$$\vec{c} = 2\pi \frac{\vec{A}^* \wedge \vec{B}^*}{A^* \cdot (\vec{B}^* \wedge \vec{C}^*)} \quad \text{Eq. III.31}$$

A partir de ces paramètres de maille et des paramètres de maille pour un matériau libre de contrainte, on peut remonter au tenseur des déformations par :

$$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = (I + \bar{\varepsilon} + \bar{\omega}) \cdot (\vec{a}_{ref}, \vec{b}_{ref}, \vec{c}_{ref}) \quad \text{Eq. III.32}$$



Avec  $\bar{\epsilon}$  le tenseur des déformations déviatoriques,  $\bar{\omega}$  le tenseur de rotation et I la matrice identité. On peut noter que  $\bar{\omega}$  donne l'orientation du cristal en utilisant les orientations des mailles non contrainte comme référence.

-Détermination du tenseur des contraintes :

Le tenseur des contraintes  $\bar{\sigma}_{hkl}$  est alors déduit du tenseur des déformations  $\bar{\epsilon}_{hkl}$  en utilisant les coefficients de rigidité de la chromine  $C_{ijkl}$  (Cf Annexe A), ces derniers sont introduits dans le logiciel qui peut alors afficher le tenseur des contraintes :

$$\sigma_{lj} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad \text{Eq. III.33}$$

Dans le cas de matériaux polycristallins, avec des tailles de grains inférieures au micron, le faisceau illumine plusieurs grains en même temps, chacun d'eux produisant un cliché Laue. Plusieurs clichés Laue sont alors superposés. L'indexation devient impossible quand près de 10 grains sont simultanément éclairés.

## 2. Expériences en faisceau monochromatique

Des expériences de microdiffraction en faisceau monochromatique ont également été réalisées à l'ALS Berkeley sur la ligne 12.3.2 et à l'ESRF de Grenoble sur la ligne BM 32. La méthode de détermination des contraintes revient alors à une utilisation de la méthode des  $\sin^2\psi$  donnant accès à la composante  $\sigma$  du tenseur hydrostatique, définie à la partie I de ce chapitre. Il existe cependant deux différences importantes par rapport à un montage de diffraction conventionnelle : l'utilisation d'une caméra CCD à deux dimensions plutôt qu'un détecteur ponctuel, et la taille micrométrique du faisceau.

### a) Acquisition des données

La surface des échantillons est inclinée à 45° du faisceau de rayons X incident. La taille du faisceau monochromatique est d'environ 4x4  $\mu\text{m}^2$  à l'ESRF et de 4x7  $\mu\text{m}^2$  à l'ALS. Une caméra CCD à 2 dimensions permet de collecter la lumière dans une gamme de directions  $\theta$  de l'espace dépendant de l'énergie du faisceau incident (Figure III.14). Pour exemple, celui-ci s'étend de  $2\theta=45^\circ$  à  $2\theta=102^\circ$  à l'ALS pour un faisceau de 7 KeV.

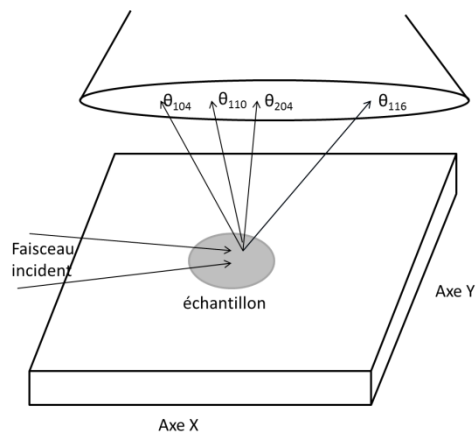


Fig. III.14 : Schéma du principe de la microdiffraction en faisceau monochromatique

Ainsi, des diagrammes composés d'anneaux de Debye-Scherrer, sont enregistrés par la caméra CCD, chaque anneau correspondant à une famille de plans diffractant (Figure III.15).

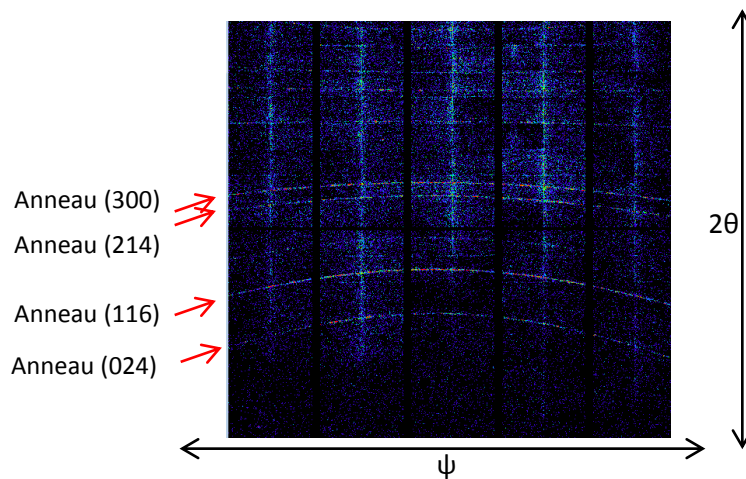


Fig. III.15 : Diagramme de diffraction de poudre obtenu avec une poudre de chromine commerciale

#### b) Traitement des données

Les données sont traitées avec le logiciel Xmas. A partir des anneaux d'un diagramme de diffraction, les positions des pics de références ainsi que les distances interréticulaires correspondantes (Figure III.16) pour un domaine en  $\psi$  donné peuvent-être obtenus, grâce à la fonction « twotheta integration ».

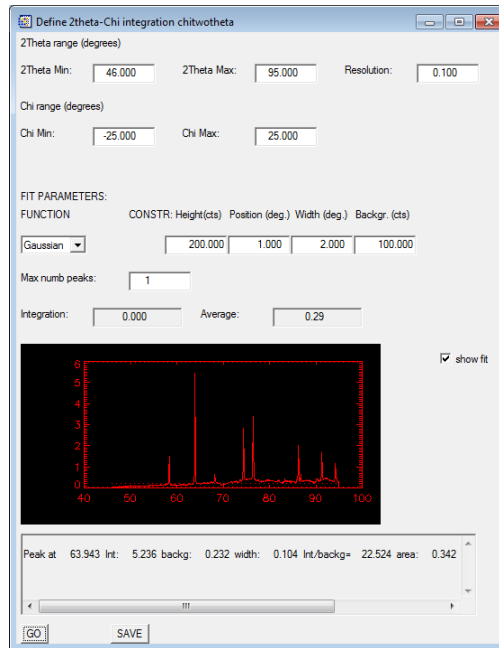


Fig III.16 : Exemple d'un diagramme de diffraction d'une poudre de chromine analysé à partir de la fonction « twotheta integration » (copie d'écran)

Une poudre de chromine commerciale est analysée en premier lieu, et permet d'évaluer les distances interréticulaires  $d_0$  des différents plans diffractants pour l'oxyde de chrome libre de contrainte. La distance inter-réticulaire entre les plans (116) obtenue est telle que :  $d_0=0.167215$  nm. On peut remarquer que cette valeur se compare favorablement avec les valeurs  $d_0$  obtenues pour cette même famille de plan en diffraction conventionnelle. Nous avons également travaillé sur la famille de plan (416), dans ce cas :  $d_0=0.086641$  nm.

La fonction « define two theta psi » permet quant à elle d'accéder à la contrainte via la méthode des  $\sin^2\psi$  (Figure III.17) :

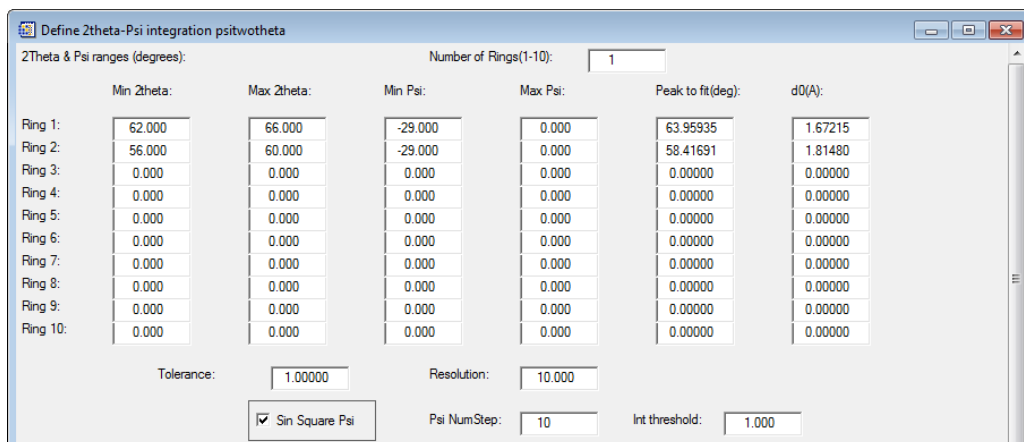


Fig. III.17 : Fenêtre de calcul des niveaux de contraintes (copie d'écran)

Dans cette fenêtre, les termes « rings » indiquent les anneaux sur lesquels on choisit de travailler. Dans notre cas, les anneaux (116) et (416) ont été choisis. Les fonctions « Peak to fit (deg) » et « d0(A) » représentent la valeur de référence de la chromine libre de contrainte déterminée grâce à la poudre de référence.

Il existe d'autres fonctions :

- « Tolerance » représente en degré un intervalle par rapport à la position de référence. Les points intervenant dans le calcul doivent en faire partie. Réduire cet intervalle permet d'éliminer les points aberrants.
- « Int Threshold » représente le seuil d'intensité au-delà duquel un point n'est pas censé faire partie du bruit de fond et est donc compté dans l'analyse.
- les valeurs de l'énergie du faisceau, du module d'Young et du coefficient de Poisson doivent être introduites par l'expérimentateur. Nous choisissons d'utiliser les coefficients de la chromine  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  massive pour cette étude.

A partir de cette fonction, le logiciel Xmas trace les différentes positions du pic  $\theta$  en fonction des différentes valeur de  $\psi$ . La contrainte  $\sigma$  est alors déduite de la relation des  $\sin^2\psi$ . L'analyse étant effectuée sur les familles de plan (116) ou (416), les constantes radio-cristallographiques menant aux coefficients de Poisson et modules d'Young correspondants à ces familles de plan ont été calculés par la moyenne de Reuss-Voigt [193, 194].

### 3. Limitations de la micro-diffraction

La microdiffraction synchrotron comporte plusieurs limites listées ci-dessous :

-Les limites exprimées dans le cas de la diffraction conventionnelle restent valables. On peut néanmoins remarquer que lorsque les analyses sont menées en microfaisceau, la taille des grains du substrat Ni-30Cr ou Fe-47Cr en dessous de la couche d'oxyde est très supérieure à la taille du faisceau. Le substrat peut donc être considéré comme monocristallin et n'intervient pas dans les figures de diffraction en mode monochromatique.

-L'analyse dépend des angles  $\theta$  et  $\psi$ . Ces angles sont déterminés par une calibration effectuée sur un cliché de Germanium. Comme on l'a vu au paragraphe II.1, toute incertitude dans cette calibration entrainera une incertitude sur la valeur des angles  $\theta$  et  $\psi$  et donc sur la contrainte déterminée.

-L'analyse dépend de la qualité du cliché enregistré. Si celui-ci est mauvais, en particulier si les anneaux sont mal définis en faisceau monochromatique, il devient très difficile de déterminer les positions des pics  $\theta$  en fonction de  $\psi$ . En faisceau blanc, la taille des grains du matériau étudié doit

être suffisamment importante pour obtenir des taches Laue suffisamment intenses et en nombre suffisants pour réussir l'indexation.

## B. Comparaison entre microspectroscopie Raman et microdiffraction synchrotron

### 1. Microdiffraction synchrotron sur des systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'étude d'un matériau donné en microdiffraction Synchrotron dépend principalement des caractéristiques microstructurales de ce dernier au regard des conditions de l'analyse. En faisceau blanc, une taille de grain supérieure à celle du faisceau incident est en principe nécessaire afin d'obtenir de bonnes conditions de diffraction, avec d'une part un signal suffisamment intense et d'autre part, peu de grains dans le volume sondé pour que les clichés Laue soient indexables. En faisceau monochromatique, en revanche une taille de grain faible par rapport à la taille du faisceau est nécessaire, afin que le nombre de grains situés dans le volume de matière diffractant soit suffisamment important pour obtenir des anneaux de Debye-Scherrer de bonne qualité (c'est-à-dire continus). Il s'avère donc que la taille des domaines cohérents de diffraction est un paramètre clé qui conduira ou non à de bonnes conditions d'analyse que ce soit en faisceau blanc ou monochromatique.

Les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été étudiés à la fois en faisceau blanc et en faisceau monochromatique. Les substrats de Ni-30Cr et Fe-47Cr ont été oxydés à 900°C et 1000°C pendant 3 heures et 18 heures. La liste des systèmes analysés par microdiffraction est donnée dans le tableau III.8, ainsi que l'épaisseur des couches d'oxyde formées pour chacun. Les cinétiques d'oxydation et la détermination des épaisseurs des couches seront présentées de façon détaillée, et pour l'ensemble des systèmes étudiés au chapitre 4.

Système	Condition d'oxydation	Epaisseur (µm)
Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C, 3h	e =0,5
Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C, 18h	e =1,2
Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000°C, 3h	e =1,5
Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000°C, 18h	e =3,7
Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C, 3h	e =0,6
Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C, 18h	e =1,5
Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000°C, 3h	e =3,5
Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000°C, 18h	e =8,6

Tableau III.8 : Conditions d'oxydation des matériaux d'étude, et épaisseur des couches de chromine formées

a) Expériences en faisceau blanc

Des analyses en faisceau blanc ont d'abord été conduites. Pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les clichés obtenus montrent systématiquement la diffraction du substrat de Ni-30Cr (figure III.18). Ce dernier, de par sa forte taille de grain (30 µm) se comporte comme un monocristal pour un faisceau blanc dont la taille est comprise entre 1x1 et 3x3 µm<sup>2</sup>.

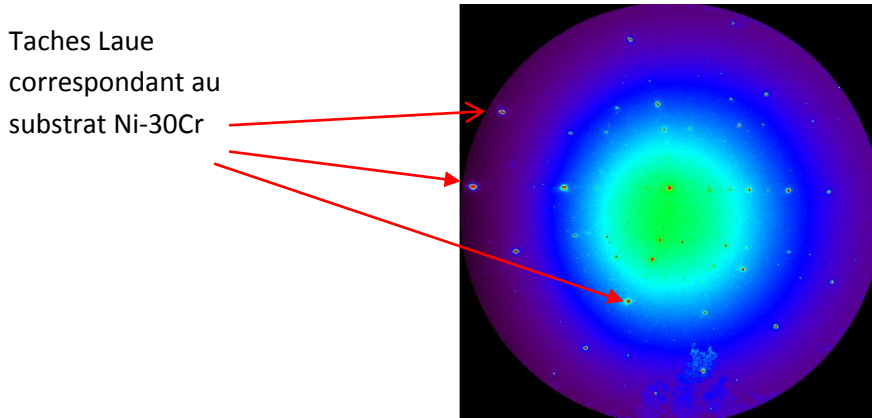


Fig. III.18 : Diagramme Laue du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé pendant 3 heures à 900°C, (ESRF Grenoble, ligne BM 32)

En ce qui concerne les couches de chromine, c'est après 18 heures d'oxydation à 1000°C que la meilleure qualité de diagramme est obtenue (Figure III.19).

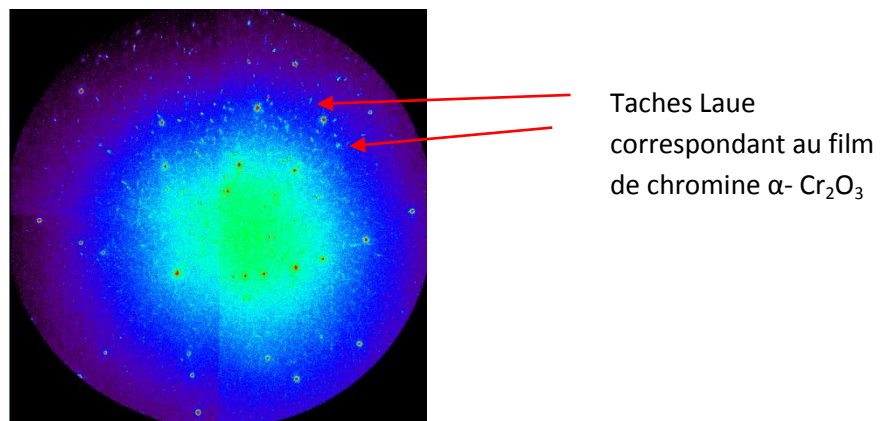


Fig. III.19 : Diagramme Laue du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé pendant 18 heures à 1000°C, (ESRF Grenoble, ligne BM 32)

Ces différents diagrammes permettent d'indexer le substrat Ni-30Cr. En revanche, la chromine ne peut pas être indexée en raison du trop faible nombre de tâches correspondantes et du grand nombre de grains (signal perturbé). Les diagrammes de diffraction obtenus sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduisent aux mêmes observations et conclusions (Figure III.20).

Taches Laue  
correspondant au film de  
chromine  $\alpha$ -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

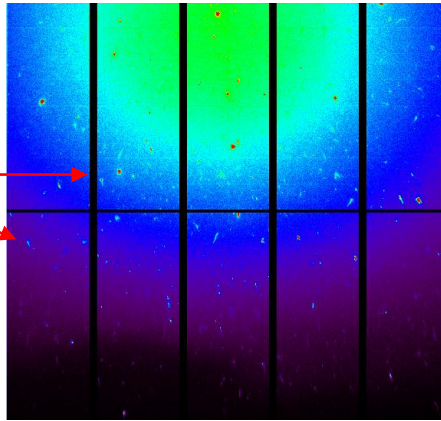


Fig. III.20 : Diagramme Laue du système Fe-47Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxydé pendant 18 Heures à 1000°C, (ALS Berkeley, ligne 12.3.2)

Les informations accessibles par microdiffraction en faisceau blanc, ne concernent donc que les substrats chromino-formeurs. L'intérêt de cette approche réside dans le fait que ces analyses peuvent être conduites aussi bien à l'aplomb de parties adhérentes que de zones endommagées. Ainsi, la distribution des angles d'Euler fournie par Xmas donne accès à la désorientation des grains par rapport aux axes de l'échantillon. Une cartographie de ces angles revient à une cartographie d'orientation des grains du substrat sous la couche. C'est une information équivalente à celle fournie par l'EBSD dans un MEB qui n'est pas applicable dans cette situation (couche absorbante de chromine pour les électrons).

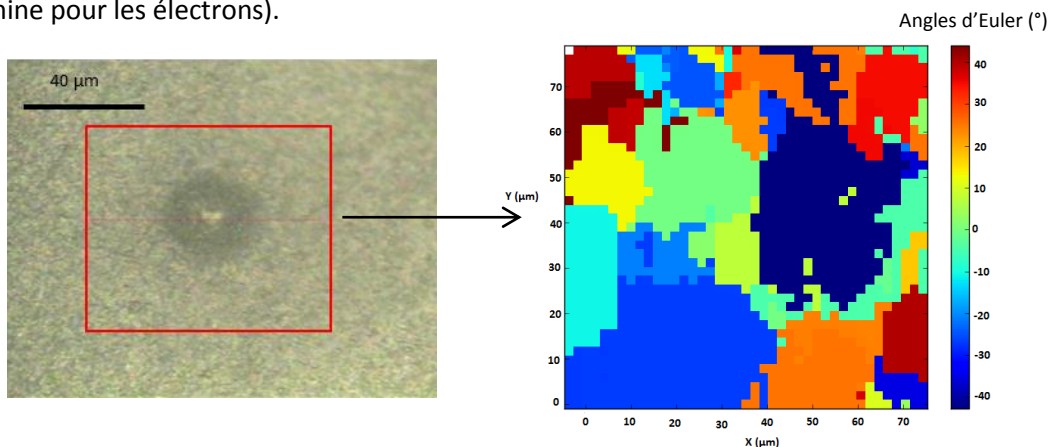


Fig. III.21 : Cartographie d'orientations des grains du substrat Ni-30Cr à l'aplomb d'un endommagement par délamination

Ceci permet d'accéder à la distribution des tailles de grains sous certaines régions délaminées et montre que les figures de délamination par cloquage peuvent se former et atteindre des dimensions qui recouvrent plusieurs grains du substrat sous-jacent. C'est le cas par exemple sur la figure III.21 pour le système Ni-30Cr après 3 heures d'oxydation à 900°C (le cadre rouge représente la zone cartographiée). Les délaminations peuvent également être localisées à l'aplomb d'un unique grain du substrat. C'est le cas par exemple sur la figure III.22 pour le système Fe-47Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  après 18 heures

d'oxydation à 1000°C (la zone cartographiée étant plus importante que les dimensions de la photo). Comme montré au chapitre 2, les grains de l'alliage de Fe-47Cr, de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$  sont de tailles supérieures à celles des grains de l'alliage Ni-30Cr dont la taille est de l'ordre de 20 à 50  $\mu\text{m}$ .

Au chapitre V seront discutés de façon détaillée les différents types d'endommagements observés (dimension et morphologie des cloques,...) en fonction des conditions d'oxydation et de paramètres métallurgiques. Toutefois ces premiers résultats montrent qu'une situation de délamination peut apparaître aussi bien à l'aplomb de plusieurs grains du substrat, que sur un seul grain. La taille des grains du substrat ou leurs orientations cristallines ne sont donc pas des paramètres moteurs dans la localisation des processus de délamination.

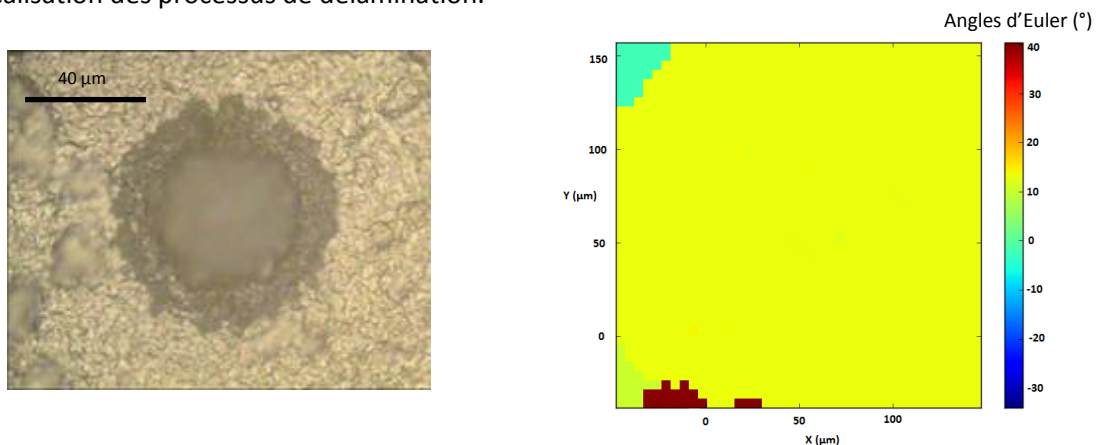


Fig. III.22 : Cartographie d'orientations des grains du substrat Fe-47Cr à l'aplomb d'un endommagement par délamination

Par ailleurs, on accède également à des cartographies du niveau de contraintes résiduelles dans les substrats métalliques, (Figure III.23). On remarque que ceux-ci sont proches de 0 étant donné que la profondeur de pénétration des rayons X est importante. Ce résultat correspond à une mesure en « volume » d'un substrat rigide non déformé, l'épaisseur du substrat (supérieure à 1 mm) étant dans le cas présent très supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde (inférieure à 10  $\mu\text{m}$ ).

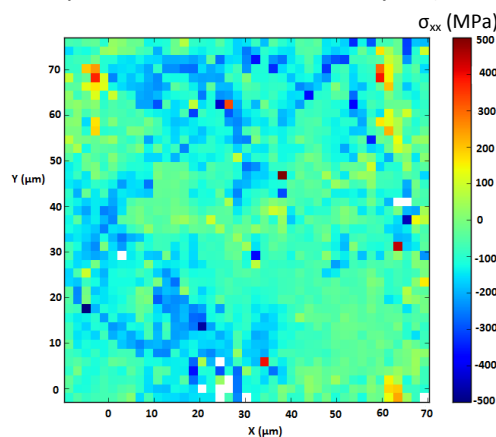


Fig. III.23 : Cartographie du terme  $\sigma_{xx}$  du tenseur des contraintes dans le substrat Ni-30Cr, dans le repère de l'échantillon



Finalement, la taille des grains de chromine, même dans les cas les plus favorables à priori (substrats oxydés à 1000°C), semble trop faible pour mener des expériences de microdiffraction en faisceau blanc dans des conditions satisfaisantes. Il n'est donc pas possible dans la situation présente d'accéder au tenseur déviatorique des contraintes pour la couche de chromine.

Pour ces différentes raisons, des expériences de microdiffraction en faisceau monochromatique ont été entreprises également dans le but d'appréhender justement le tenseur sphérique des contraintes à cette échelle. De même, afin d'être en mesure de discuter des résultats obtenus, une mesure de la taille des domaines cohérents de diffraction sera effectuée.

#### b) Expériences en faisceau monochromatique

Les tailles de faisceau utilisées sont de  $4 \times 7 \mu\text{m}^2$  à l'ALS Berkeley et  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  à l'ESRF Grenoble. Etant données ces dimensions comparées à la taille des grains des alliages Ni-30Cr et Fe-47Cr, ces derniers ne perturbent pas à priori la réponse des films de chromine. Tout d'abord, il apparaît que les diagrammes obtenus sur les deux substrats métalliques après une oxydation à 900°C ne sont pas exploitables et ceci quelle que soit la durée d'oxydation. Pour illustration, la figure III.24 montre le diagramme observé pour l'alliage Fe-47Cr dans ces conditions. Le nombre de grains diffractants dans le volume illuminé est trop faible pour être détectable. Il faut noter que l'intensité du faisceau monochromatique est plus faible que celle du faisceau blanc en sélectionnant la même énergie.

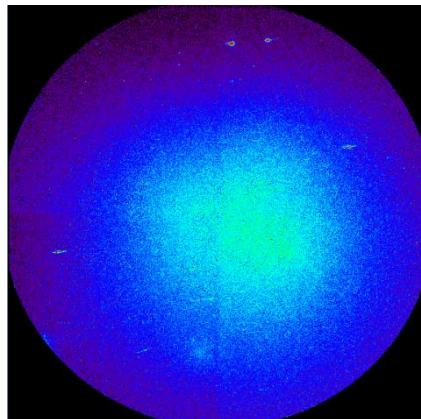


Fig. III.24 : Diagramme de Debye-Scherrer pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C

Il s'avère que seuls les systèmes Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 1000°C pendant 3 heures et 18 heures, et Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 1000°C pendant 18 heures présentent des diagrammes où des anneaux de Debye-Scherrer sont exploitables.

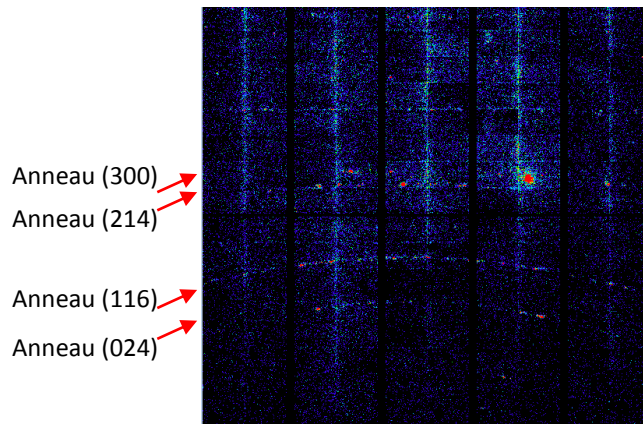


Fig. III.25 : Diagramme de Debye-Scherrer pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 18 heures à 1000°C

Si ces clichés permettent de visualiser certains anneaux (Figure III.25), leur qualité reste cependant assez médiocre pour effectuer directement une analyse en  $\sin^2\psi$ . En effet, les discontinuités des anneaux sont trop importantes pour permettre de mesurer un pic à différents angles  $\psi$ . Ceci semble indiquer que la taille des grains de chromine est cette fois trop importante au regard des volumes de matière sondés. Au final, il se trouve que l'oxydation de nos matériaux aboutit pour la plupart des conditions présentées (températures, durées d'oxydation) à des films de chromine dont les tailles de grains sont trop petites pour travailler en faisceau blanc et trop grandes pour la diffraction en faisceau monochromatique. Toutefois, dans ce dernier cas, il s'avère que pour des couches d'oxyde d'épaisseur suffisante, des diagrammes de qualité moyenne peuvent néanmoins être obtenus en élargissant le faisceau X irradiant. Ceci confirme le fait que la taille des domaines cohérents de diffraction est un paramètre clé pour la réussite de ces analyses par microdiffraction.

### c) Détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction

Des expériences menées au Synchrotron Soleil par Dominique Thiaudière, responsable de la ligne DIFFABS ont permis de déterminer ces tailles pour les systèmes Fe-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 900°C et 1000°C pendant 3 heures. En effet, une analyse de profils de raies a été effectuée à partir des spectres de diffraction des rayons X de ces différents systèmes. L'équation III.34 [171] permet de déterminer la taille L des domaines cohérents de diffraction.

$$\left(\frac{\beta \cos\theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{L}\right)^2 + \left(2\sqrt{2\pi} \sqrt{\varepsilon^2} \frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \quad \text{Eq. III.34}$$

Cette équation est associée à un ajustement des raies de diffraction effectué à l'aide d'une fonction gaussienne. Le terme  $\beta$  est tel que :  $\beta^2 = \beta'^2 - \beta_{\text{ins}}^2$ . La grandeur  $\beta'$  caractérise la largeur intégrale des raies tel que :  $\beta' = A/I_{\text{max}}$  avec A l'aire d'un pic et  $I_{\text{max}}$  son intensité maximum.  $\beta'^2$  est compris entre 0,02 et 0,09° selon le système et la famille de plan considérée.  $\beta_{\text{ins}}$  est la fonction instrumentale de la ligne telle que :  $\beta_{\text{ins}} = 0.054^\circ$ . C'est pour accéder à une telle résolution que ces expériences ont été menées sur synchrotron.

Le terme  $\varepsilon$  représente les microdéformations du film de chromine, et  $\lambda$  est la longueur d'onde utilisée. Le faisceau possède une énergie de 8 KeV ( $\lambda=0,154$  nm).

Les familles de plans (012), (104), (110) et (116), (Figure II.10) de la chromine permettent de tracer le terme de gauche de l'équation III.34 en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)^2$ . L'ordonnée à l'origine de la droite permet d'obtenir la taille des domaines cohérents de diffraction (Figure III.26) alors que la pente donne les microdéformations  $\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$ .

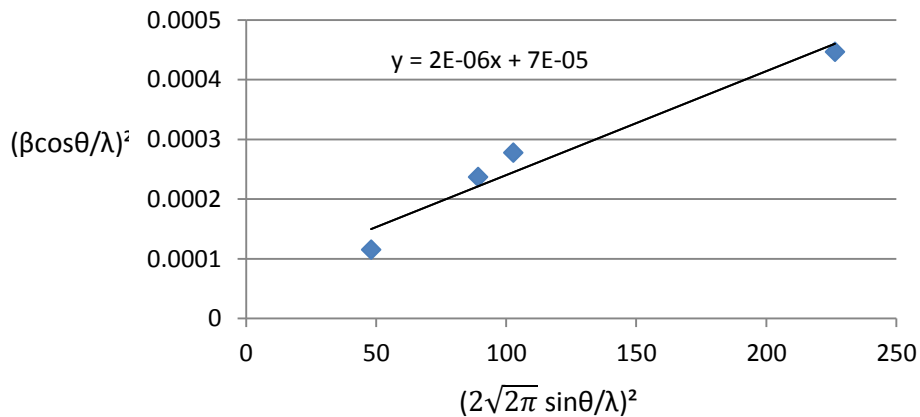


Fig. III.26 : Droite permettant d'obtenir les tailles de domaines cohérents pour le système Fe-Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C.

Ces tailles sont rassemblées dans le tableau III.9. A la lecture de ce tableau, il s'avère que les systèmes conduisant aux diagrammes de diffraction Debye-Scherrer les plus satisfaisants présentent également les tailles de grain les plus fortes.

Ce résultat n'est pas contradictoire. En effet, c'est principalement le nombre de grains situés dans le volume de matière diffractant qui influence la qualité des anneaux de Debye-Scherrer. Or, ce paramètre dépend de la taille des grains mais également de ce volume diffractant donc de l'épaisseur de la couche d'oxyde. A l'aide de ces épaisseurs mentionnées dans le tableau III.8, le rapport : (épaisseur de couche)/ (taille de domaines cohérents) a été déterminé pour chaque système (Tableau III.9). On considère que la taille des grains de chromine ne varie pas ou peu avec le temps d'oxydation comme mentionné dans la référence [38].

Système	Taille des domaines cohérents ( $\mu\text{m}$ )	(épaisseur de couche)/(taille de domaines cohérents)	(épaisseur de couche)/(taille de domaines cohérents)
		3H	18H
Fe-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000°C	0,122	28	70
Fe-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	0,066	9	22
Ni-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000°C	0,093	16	39
Ni-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	0,064	8	18

Tableau III. 9 : Taille des domaines cohérents de diffraction et rapport entre l'épaisseur de la couche d'oxyde et la taille de ces domaines pour les différents systèmes oxydes thermiques/métal

Il apparait clairement que plus ce rapport est élevé, plus le nombre de domaines diffractant situés dans le volume de matière éclairée augmente. On vérifie que les trois systèmes pour lesquels ce rapport est le plus élevé (>28) correspondent aux trois situations permettant d'obtenir des anneaux de Debye-Scherrer a priori exploitables.

## 2. Détermination des contraintes par microdiffraction Synchrotron

C'est finalement sur ces trois derniers systèmes qu'il convient d'orienter les analyses de contrainte par microdiffraction en faisceau monochromatique. Seule l'étude des systèmes Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pu être effectuée. En effet, les analyses ont été entreprises en mode cartographie au travers d'endommagements locaux. Or, le pas des cartographies effectuées est de 10  $\mu\text{m}$ , et les temps de comptage pour obtenir un cliché sont compris entre 60 et 120 secondes. Les durées d'acquisition d'une seule cartographie sont alors comprises entre 3 heures et une nuit. Le manque de temps obtenu par comité de programme n'a pas permis de pousser les investigations sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prêtant à des expériences de microdiffraction.

Ces cartographies se décomposent en N lignes et M colonnes (avec le plus souvent N=M). Nous avons choisi de sommer tous les clichés issus d'une même ligne horizontale (Figure III.27). Le diagramme ainsi obtenu est de meilleure qualité que celui présenté Figure III.25, et son intensité résultante est augmentée. Il peut alors être traité avec la méthode des  $\sin^2\psi$  (Fig III.28).

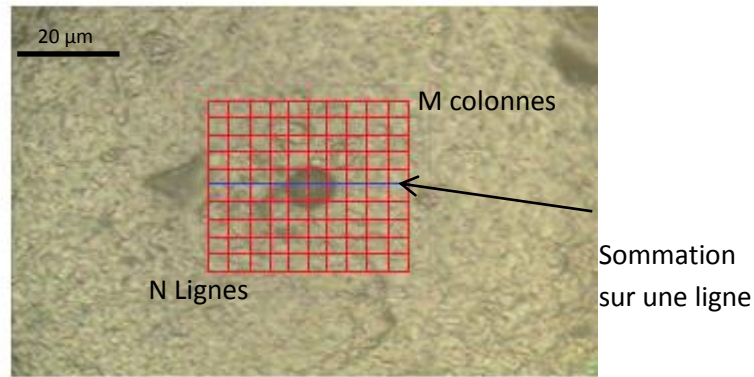


Fig. III.27 : Schéma du procédé de réalisation des profils en contraintes

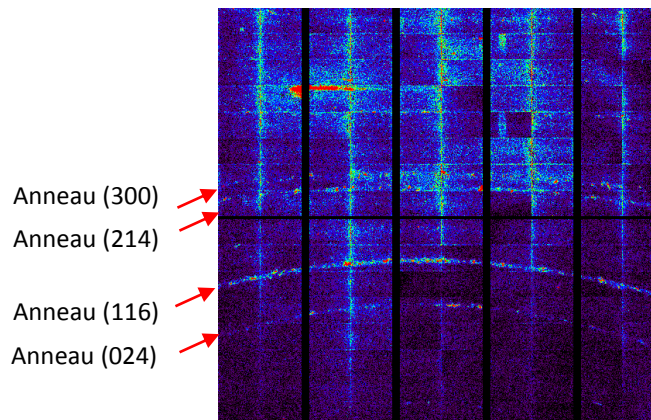


Fig. III.28 : Diagramme de Debye-Scherrer après sommation de 15 images (ALS Berkeley)

#### a) Expériences réalisées à l'ALS Berkeley

Les expériences ont été menées avec un faisceau incident de 7 KeV d'énergie (optimisation du signal en intensité et en angle). Les analyses de contraintes ont été effectuées sur l'anneau (116) de la chromine dont la position en  $2\theta$  est située aux alentours de  $63,9^\circ$ . Le domaine angulaire des clichés de diffraction est tel que :  $45 < 2\theta < 100^\circ$  et  $-28 < \psi < 25^\circ$ . A l'ESRF, l'énergie du faisceau incident est de 12,1 KeV, et les analyses s'effectuent alors sur l'anneau (416) aux alentours de  $72,4^\circ$ . Le domaine angulaire des clichés de diffraction est alors tel que :  $45 < 2\theta < 135^\circ$  et  $-35 < \psi < 32^\circ$ .

Une poudre de chromine commerciale est utilisée comme référence du matériau libre de contrainte. Le domaine analysé en  $2\theta$  est choisi à  $\pm 0,5^\circ$  autour de la valeur de référence de la poudre. Ce domaine a été défini à partir des analyses en diffraction conventionnelle. Au-delà, les pixels fortement illuminés ne sont pas considérés comme appartenant à l'anneau.

Le logiciel XMAS extrait le niveau de contraintes  $\sigma$  à partir de la méthode des  $\sin^2\psi$  pour chaque sommation de cliché. On obtient alors une évolution de la contrainte au travers de

l'endommagement, selon une ligne verticale. Chaque point représente une valeur moyenne du niveau de contraintes sur chaque ligne horizontale. Pour illustration, un profil en contrainte d'une cloque observée sur un système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé pendant 3 heures à 1000°C est présenté figure III.29.

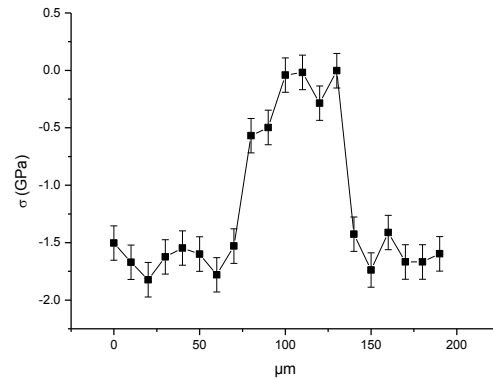
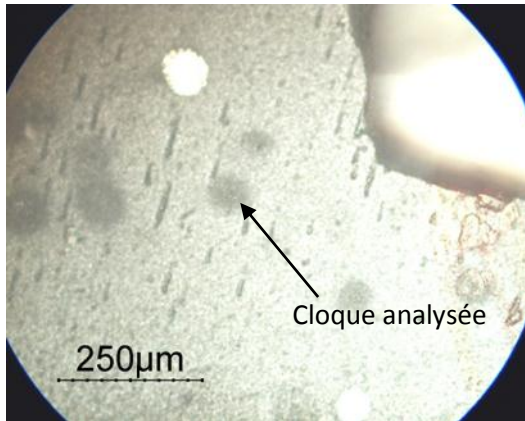


Fig. III.29 : Profil en contrainte d'une cloque pour un système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C.

Les contraintes résiduelles varient entre -1,5 et -2 GPa au pied de la cloque et -0,5 et 0 GPa au sommet de la cloque. La portée de relaxation des contraintes est supérieure à 50 μm.

Ce type de résultat obtenu en premier lieu à l'ALS Berkeley a montré la faisabilité de ces analyses de distributions de contrainte au travers d'endommagements locaux. Dans un deuxième temps, de telles expériences ont également été menées à l'ESRF Grenoble.

#### b) Expériences réalisées à l'ESRF Grenoble

La ligne BM 32 de l'ESRF dispose d'un meilleur système de prévisualisation optique, ce qui est très important dans l'objectif de comparaison avec des profils en contrainte obtenus par microspectroscopie Raman au travers d'une même délamination. Les expériences ont donc été conduites sur cette ligne et des cloques ont ainsi pu être étudiées sur les deux systèmes Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettant d'obtenir des résultats exploitables en microdiffraction :

- Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C : Les contraintes résiduelles au pied d'une cloque formée sur ce système varient entre -1,5 et -2 GPa. Au sommet de cette cloque, les valeurs de contraintes varient entre -0,4 et -0,7 GPa et la portée de relaxation est de 10 μm. Une cloque et son profil sont présentés figure III.30.

- Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 18 heures à 1000°C : Les cloques observées sur ce système présentent des contraintes résiduelles généralement comprises entre -1,5 et -2 GPa à leur pied. Ces valeurs sont relaxées jusqu'à des valeurs comprises entre -0,6 et -0,2 GPa au sommet. La portée de relaxation de contrainte est de 70 μm. Une cloque et son profil sont présentés figure III.31.

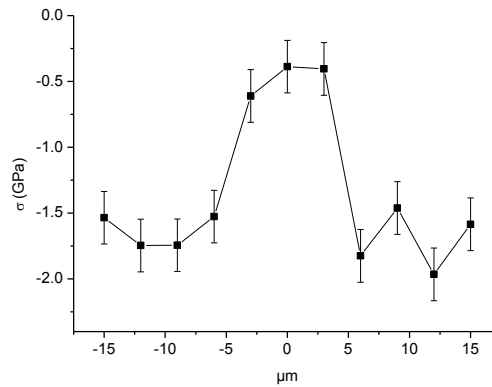
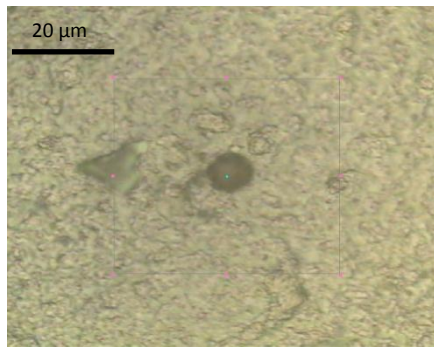


Fig. III.30 : Profil en contrainte et micrographie associée d'une cloque observée sur un système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C

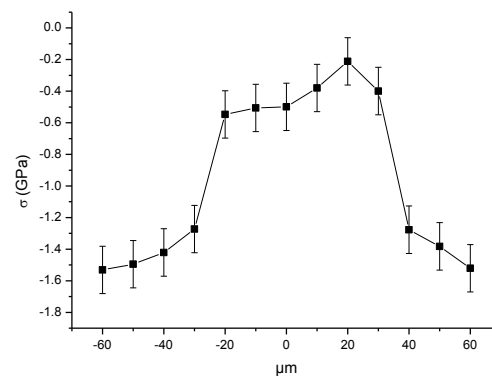
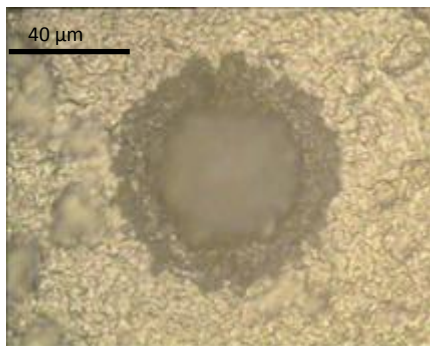


Fig. III.31 : Profil en contrainte et micrographie associée d'une cloque observée sur un système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 18 heures à 1000°C

Il apparaît finalement qu'il est possible d'accéder par microdiffraction en faisceau monochromatique à des profils en ligne décrivant l'évolution des contraintes résiduelles au travers et au voisinage de délaminations de films de chromine α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3. Résultats obtenus par microspectroscopie Raman

Les spectres Raman issus des films de chromine sont de suffisamment bonne qualité (Figure III.5 partie I), pour des temps d'acquisition de 15 secondes. Ces faibles temps d'acquisition permettent d'entreprendre des cartographies à deux dimensions de zones endommagées, la durée de ces cartographies n'excédant pas quelques heures. Le pas d'analyse peut être réduit à 2 μm, la taille de sonde du faisceau Raman étant de 2x2 μm<sup>2</sup>. Afin de cartographier précisément les mêmes objets en microdiffraction et en microspectroscopie Raman, un repérage de certaines cloques a été préalablement effectué. Des indentations sont réalisées à suffisamment grande distance autour d'une cloque afin de la repérer. On a pris la précaution de s'assurer que les champs de déformation induits par l'indentation elle-même n'interagissent pas avec l'objet étudié.



### a) Cartographies sur les cloques étudiées à l'ALS Berkeley

Le repérage optique n'étant pas possible à l'ALS Berkeley, un type de cloque identique à celle analysée par microdiffraction et présenté en Figure III.29 a été étudié par microspectroscopie Raman (Figure III.32). Les portées de relaxation (30  $\mu\text{m}$  sur la figure III.32) ne peuvent donc être comparées étant donné que les deux cloques ne sont pas forcément de taille identique. Les codes couleurs sont choisis de façon à rendre compte au mieux des variations de contraintes mesurées.

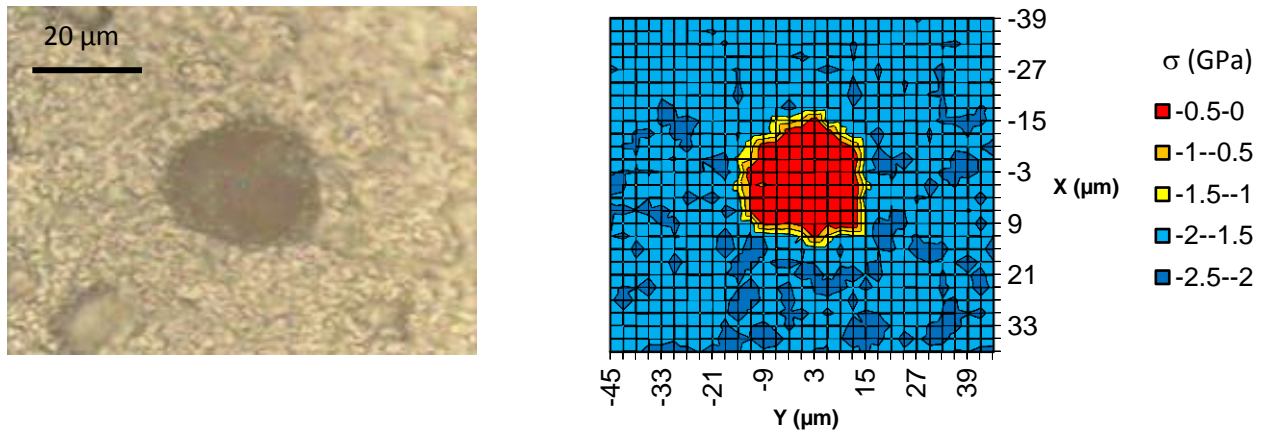


Fig. 32 : Micrographie optique et cartographie par micro-spectroscopie Raman d'une cloque formée sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C

On retrouve la relaxation des contraintes résiduelles à la traversée des cloques. Les valeurs des contraintes au pied (entre -2 et -1,5 GPa) et au sommet (entre -0,5 et 0 GPa) peuvent se confronter aux analyses effectuées en microdiffraction.

### b) Cartographies sur les cloques étudiées à l'ESRF Grenoble

Les cloques préalablement repérées et analysées à l'ESRF Grenoble ont également été étudiées grâce à la microspectroscopie Raman :

- Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C : Les contraintes au pied des cloques étudiées sur ce système (figure III.30) varient entre -1,5 et -2,5 GPa. Elles sont ensuite relaxées jusqu'à des valeurs comprises entre -0,5 et 0,5 GPa au sommet de la cloque. Une cartographie d'une cloque de petite taille est présentée figure III.33. La portée de relaxation des contraintes est supérieure à 10  $\mu\text{m}$ .

- Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 18 heures à 1000°C : Les cloques étudiées sur ce système (figure III.31) présentent des contraintes comprises entre -1,5 et -2 GPa à leur pied. Au sommet de la cloque, ces contraintes sont comprises entre -0,5 et 0 GPa. Une cartographie de l'une de ces cloques est présentée figure III.34.



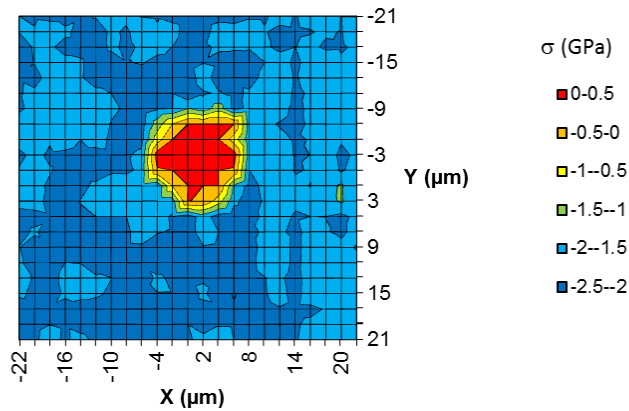


Fig. III.33 : Cartographie d'une cloque observée sur un système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C

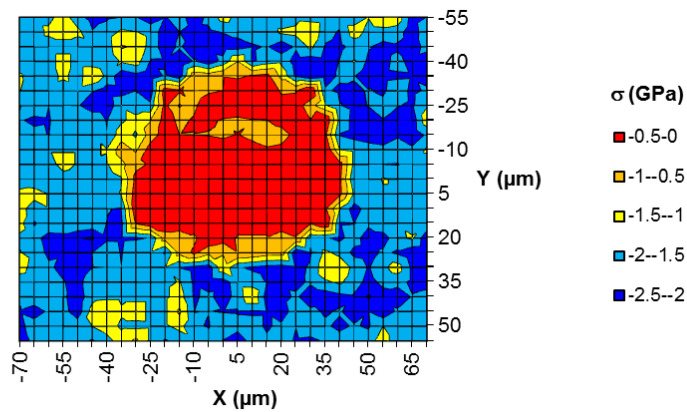


Fig. III.34 : Cartographie d'une cloque observée sur un système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 18 heures à 1000°C

Les portées de relaxation des contraintes déterminées par microspectroscopie Raman sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par microdiffraction.

#### 4. Confrontation, discussion et validité des résultats

Certains endommagements sous forme de cloques ont ainsi pu être étudiés à la fois par microdiffraction et par microspectroscopie Raman sur plusieurs systèmes.

Les niveaux de contrainte obtenus au travers d'endommagements locaux peuvent se diviser en deux catégories : les valeurs au pied de la cloque et celles obtenues au sommet de la cloque. Ces données sont rassemblées dans le tableau III.10 pour les différentes cloques étudiées sur les systèmes oxydés à 1000°C pendant 3 heures et 18 heures.

Objet et système	$\sigma$ au pied de la cloque (GPa)		$\sigma$ au sommet de la cloque (GPa)	
	$\mu$ -DRX	$\mu$ -Raman	$\mu$ -DRX	$\mu$ -Raman
Fe-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000°C ; 3H Cloque A (Fig. III.29 et III.32)	-1,5 ; -2	-1,5 ; -2	-0,5 ; 0	-0,5 ; 0,5
Fe-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000°C ; 3H Cloque B (Fig. III.30 et III.33)	-1,5 ; -2	-1,5 ; -2,5	-0,7 ; -0,4	-0,5 ; 0,5
Fe-Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000°C ; 18H Cloque C (Fig. III.31 et III.34)	-1,5 ; -2	-1,5 ; -2	-0,6 ; -0,2	-0,5 ; 0

Tableau III.10 : Niveaux de contraintes déterminés au centre et au sommet des cloques par micro-diffraction et microspectroscopie Raman

L'analyse des résultats peut être effectuée sur les deux systèmes, elle se décompose en :

- Une comparaison entre les valeurs de contraintes obtenues par les deux méthodes à l'échelle locale.
- Une comparaison entre les valeurs obtenues à l'échelle locale et les valeurs obtenues à l'échelle macroscopique (Partie 1.C de ce chapitre).

a) Comparaison à l'échelle locale (Tableau III.10)

- Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C

Dans tous les cas, la confrontation entre la microdiffraction et la microspectroscopie Raman est très satisfaisante au pied des cloques. Néanmoins, dans le cas de la cloque B, les contraintes déterminées par microspectroscopie Raman varient entre -1,5 et -2,5 GPa tandis qu'elles n'évoluent qu'entre -1,5 et -2 GPa par microdiffraction. Cet écart résulte de la différence du nombre de points de mesure considérés dans chacune des deux méthodes (due aux différences de pas de mesure), ainsi que des différentes tailles de sonde utilisées (2  $\mu\text{m}^2$  pour la microspectroscopie Raman, et plus de 4  $\mu\text{m}^2$  pour la microdiffraction). Au sommet des cloques, la microspectroscopie Raman indique que les contraintes résiduelles sont comprises entre -0,5 et 0,5 GPa pour les deux cloques tandis que la microdiffraction indique des valeurs comprises entre -0,5 et 0 GPa pour la cloque A et -0,7 et -0,4 GPa pour la cloque B. Dans les deux cas, une relaxation de la contrainte est bien mise en évidence, mais la nécessaire sommation de clichés effectués lors des mesures par microdiffraction conduit à la prise en compte à la fois de zones adhérentes et relaxées. La valeur moyenne en absolue du niveau de contraintes se trouve alors supérieure à celle obtenue par microspectroscopie Raman qui elle correspond à une mesure précise au sommet de la cloque.

- Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 18 heures à 1000°C

La confrontation entre la microdiffraction et la microspectroscopie Raman est également satisfaisante pour la détermination des niveaux de contraintes au pied des cloques. Au sommet des

cloques, la spectroscopie Raman indique des contraintes comprises entre -0,5 et 0 GPa tandis que la microdiffraction indique de contraintes comprises entre -0,6 et -0,2 GPa. Les valeurs des contraintes obtenues par microdiffraction sont donc proches de celles obtenues par microspectroscopie Raman. Les dimensions des cloques étudiées étant plus grandes (proches de 70  $\mu\text{m}$ ), l'effet de la sommation de clichés est moins pénalisant pour la précision de la mesure.

Globalement, la confrontation entre les deux méthodes est donc satisfaisante, et il apparaît que la microspectroscopie Raman présente certains avantages. En effet, les cartographies Raman sont construites à partir d'un nombre de points de mesures plus important, avec à la fois une taille de zone analysée et un pas de mesure plus petit. Par conséquent, la résolution est meilleure. En outre, il n'est pas nécessaire de sommer les différents spectres obtenus, cela joue également favorablement sur la précision de la mesure.

#### b) Comparaison entre les échelles locales et macroscopiques

Il est également possible de comparer les valeurs obtenues au pied des cloques dans les zones adhérentes, aux niveaux de contraintes résiduelles déterminés à l'échelle macroscopique dans la partie 1.C de ce chapitre :

-système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C :

La contrainte résiduelle macroscopique est de -1,8 GPa. Elle se compare favorablement à celle observée au pied de la cloque A. En revanche, les niveaux obtenus sur la cloque B par microspectroscopie Raman indiquent que les niveaux de contraintes peuvent être dans certains cas plus élevés dans les zones adhérentes au voisinage des cloques qu'en moyenne dans la couche d'oxyde.

- système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 18 Heures à 1000°C

La contrainte macroscopique est proche de -1,55 GPa. Au voisinage des délaminations, elle est comprise entre -1,5 et -2 GPa. Là encore, la comparaison entre les deux valeurs montre qu'elles peuvent parfois être plus élevées au pied des délaminations qu'en moyenne dans la couche d'oxyde. Nous reviendrons sur ce point au chapitre V.

Finalement, la confrontation entre les niveaux de contraintes résiduelles déterminés à l'échelle macroscopique d'une part, et mésoscopique d'autre part, apporte une information nouvelle : Il apparaît que les valeurs de contraintes proches des délaminations peuvent être plus élevées que le niveau de contraintes macroscopique moyen dans la couche d'oxyde.

## Synthèse

Tout d'abord, la confrontation entre les valeurs des contraintes résiduelles dans les parties adhérentes de la couche de chromine déterminées par spectroscopie Raman ou par diffraction des rayons X est très satisfaisante. Ceci a été mis en évidence pour deux substrats chromino-formeurs ainsi que pour des conditions d'oxydation ou de refroidissement différentes. Ce premier résultat important a conduit à entreprendre la même confrontation à l'échelle locale.

La microdiffraction sur les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudiés dans le présent travail montre qu'en faisceau blanc il est uniquement possible d'obtenir des informations sur l'orientation cristalline et le niveau de contraintes du substrat. En particulier, il est établi que la localisation des endommagements par délamination est indépendante de l'orientation cristalline des grains du substrat et qu'elle peut se produire soit à l'aplomb de plusieurs grains du substrat, soit d'un seul. En outre, on vérifie que la valeur des contraintes résiduelles est négligeable dans les alliages métalliques.

En revanche, en raison de la trop faible taille des grains de la chromine, celle-ci ne peut pas être analysée en faisceau blanc. A l'inverse, en faisceau monochromatique, il a été clairement établi que c'est le rapport (volume de matière diffractant)/ (tailles des domaines cohérents de diffraction) qui conditionne les conditions d'observation. Ce rapport se doit d'être optimisé en jouant notamment sur les conditions d'oxydation. Une valeur minimum de ce rapport doit être atteinte ( $R > 28$ ) pour permettre l'observation. C'est le cas des deux systèmes :

-Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 1000°C.

-Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 18 heures d'oxydation à 1000°C.

Les résultats obtenus ensuite par microdiffraction et microspectroscopie Raman, notamment au pied des délaminations montrent que la confrontation est satisfaisante également à cette échelle. Ils indiquent que la microspectroscopie Raman apporte plus de précisions dans la description systématique des figures de délaminations. En outre, la comparaison entre les contraintes résiduelles macroscopiques obtenues par spectroscopie Raman ou par diffraction conventionnelle dans la couche d'oxyde adhérente, et ces mêmes contraintes à des échelles locales autour des cloques également dans les zones adhérentes, est cohérente. Elle montre de plus que la valeur autour des délaminations est supérieure au niveau observé en moyenne dans la couche d'oxyde adhérente.

Il s'avère que les deux techniques mises en œuvre permettent d'apprécier l'évolution du niveau des contraintes résiduelles localement au travers d'un endommagement. La microdiffraction est la seule technique dont les résultats pour la chromine peuvent se comparer à ceux obtenus par microspectroscopie Raman. Néanmoins, seuls certains systèmes présentant des caractéristiques microstructurales particulières peuvent être analysés par microdiffraction. La microspectroscopie Raman est l'outil le plus simple à mettre en œuvre, même si la méthodologie de l'étalonnage associé se doit encore d'être améliorée. Elle permet de conduire des analyses pour un grand nombre de systèmes oxyde sur métal sans être dépendante du rapport entre l'épaisseur et la taille des domaines cohérents de diffraction du film céramique. En raison également de sa meilleure résolution spatiale latérale, la description des champs de déformation/contraintes est sans doute plus proche de la réalité. Ces considérations nous amènent à privilégier la microspectroscopie Raman dans la suite de ce travail pour les études à l'échelle locale.



## **Chapitre IV : Mécanismes de relaxation des contraintes dans les couches d'oxyde de chrome**



Les niveaux de contraintes résiduelles dans les couches de chromine formées à haute température dépendent fortement des paramètres d'oxydation choisis tel que la pression partielle d'oxygène, le milieu oxydant (air, vapeur d'eau), la température ou la durée. Ces deux derniers paramètres sont particulièrement importants et seront étudiés ici :

-La température d'oxydation influe sur le niveau de contraintes thermiques associé à l'étape de refroidissement.

-La durée d'oxydation influe sur les phénomènes de relaxation de contraintes [38, 84].

Les températures d'oxydation dans la plupart des études consacrées aux oxydes de chrome sont comprises entre 700 et 900°C [16, 17, 18, 28, 38]. Dans nos travaux, les substrats chromino-formeurs seront oxydés à 800, 900 et 1000°C. En effet, pour des températures inférieures à 800°C, il est plus difficile d'une part d'obtenir des spectres Raman de suffisamment bonne qualité avec de faibles temps de comptage, et d'autre part la couche de chromine n'est pas suffisamment épaisse pour visualiser correctement les situations de délamination. De plus, au-dessus de 1000°C, la chromine présente un risque de sublimation, comme mentionné au chapitre I.

Les durées d'oxydation ont été fixées à 3 heures et 18 heures. Après 3 heures, la couche d'oxyde est suffisamment épaisse pour obtenir un signal Raman exploitable. Selon la référence [84], à ce stade d'avancement, les niveaux de contraintes de croissance sont maximum et les mécanismes de relaxation par fluage ne sont pas, ou peu prépondérants. Après 18 Heures d'oxydation, en revanche, les contraintes de croissance sont pour partie relaxées par ces phénomènes [84].

Pour chaque condition d'oxydation, deux vitesses de refroidissement différentes seront systématiquement étudiées : 80°C/min et 500°C/min. Par la suite, l'influence de cette vitesse de refroidissement sera également analysée. En effet, les travaux de Tolpygo et Clarke dans l'alumine [121, 122] montrent que cette dernière agit non seulement sur le niveau de contraintes dans la couche d'oxyde mais également sur les situations de délamination. De plus, ce paramètre est susceptible de modifier les mécanismes de relaxation mis en œuvre au refroidissement. Les vitesses de refroidissement de 20, 80, 150, 250 et 500°C/min sont étudiées ici. Enfin, les caractéristiques du substrat considéré sont prises en compte. Des substrats de différentes épaisseurs et rugosités sont oxydés, et nous déterminons les niveaux de contraintes et les taux de délamination dans les couches d'oxydes formées sur ces différents substrats.



# I. Oxydation des alliages chromino-formeurs

Avant oxydation, les échantillons de Ni-30Cr et de Fe-47Cr sont polis mécaniquement à l'aide d'un papier Si-C, un papier de grade 4000 étant utilisé pour obtenir l'état de polissage final. La rugosité rms alors obtenue est de 10 nm.

## A. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les cinétiques de croissance des couches d'oxydes ont été obtenues par analyse thermogravimétrique, après oxydation à 800, 900 ou 1000°C. Les prises de masse des échantillons en fonction de la durée d'oxydation sont reportées figure IV.1 pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

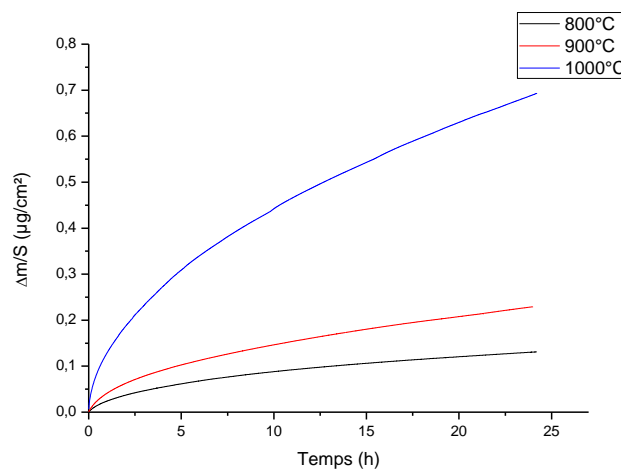


Fig. IV.1 : Cinétiques d'oxydation du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des températures d'oxydation de 800, 900 et 1000°C.

Le tracé  $f(t) = \left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2$  est ensuite réalisé pour chaque courbe et ajusté au moyen d'une régression linéaire. Ceci indique que l'oxydation du système est de type parabolique, et on en déduit les constantes  $k_p$  d'après l'équation I.15, sans utiliser ici de loi complète.

La valeur de la constante cinétique d'oxydation  $k_c$  est aussi calculée à partir de la relation :

$$k_c = \left[ \frac{M_{ox}}{bM_o\rho_{ox}} \right]^2 k_p \quad \text{Eq. IV.1}$$

Avec :

$b$  = nombre d'atomes d'oxygène = 3

$M_{ox}$  = Masse molaire de l'oxyde

$M_o$  = Masse atomique de l'oxygène

$\rho_{ox}$  = Masse volumique de l'oxyde = 5,21 g/cm<sup>3</sup>

La valeur  $k_c$  ainsi déterminée permet d'estimer les épaisseurs  $e_{ox}$  des couches de chromine grâce à l'équation IV.2, si l'on considère que la chromine est le seul oxyde à se former sur le système Ni-30Cr :

$$e_{ox} = \sqrt{k_c t} \quad \text{Eq. IV.2}$$

Les valeurs de constantes cinétiques et les épaisseurs après 3 heures et 18 heures d'oxydation ont été calculées pour chaque température et sont reportées dans le tableau IV.1 :

Températures (°C)	$k_p$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	$k_c$ ( $cm^2.s^{-1}$ )	Epaisseur après 3 heures d'oxydation ( $\mu m$ )	Epaisseur après 18 heures d'oxydation ( $\mu m$ )
800	$2,18 \times 10^{-13}$	$0,82 \times 10^{-13}$	0,1	0,2
900	$6,08 \times 10^{-13}$	$2,28 \times 10^{-13}$	0,5	1,2
1000	$5,56 \times 10^{-12}$	$2,09 \times 10^{-12}$	1,5	3,7

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et épaisseurs des couches d'oxydes

Les résultats pour une température d'oxydation de 900°C sont comparables à ceux obtenus par Kemdehoundja à 900°C [38], et Daghigh à 950°C [28] pour un alliage Ni-30Cr.

Des images par microscopie à force atomique rendent compte de la morphologie de ces couches en surface. Elles montrent un ensemble de grains dont la distribution est aléatoire. La morphologie des grains peut être considérée comme polygonale. Comme dans la référence [38], les tailles de grains apparentes augmentent avec la température (Figures IV.2 et IV.3), et restent sensiblement constante lorsque la durée d'oxydation augmente. On peut remarquer que ces tailles de grains apparentes sont supérieures aux tailles des domaines cohérents de diffraction déterminées au Chapitre III, paragraphe II.B.1, d'un ordre de grandeur compris entre 8 et 10. Pour chaque température, une gamme de taille de grains apparente est donnée dans le tableau IV.2. Indiquons qu'il serait intéressant de confronter ces résultats à des observations par microscope électronique à transmission.

Températures (°C)	Taille de grain apparente (nm)	Domaines cohérents de diffraction (nm)
800	$400 \pm 150$	-
900	$600 \pm 200$	64
1000	$700 \pm 200$	93

Tableau IV.2 : Taille de grains apparente et taille des domaines cohérents de diffraction pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Une approche reposant sur l'analyse d'un grand nombre de zones a été utilisée pour obtenir ces tailles de grains apparentes. Elle sera décrite au paragraphe concernant le glissement aux joints de grains.

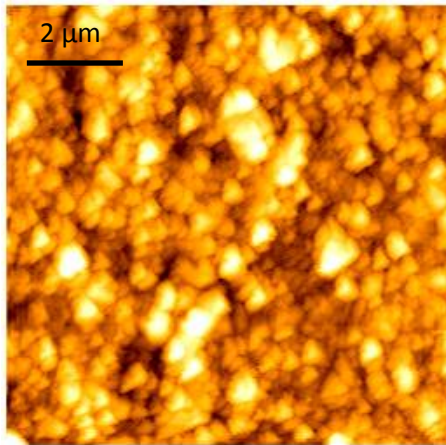


Fig. IV.2 : Observation par AFM d'une couche de chromine après 3 heures d'oxydation à 800°C sur un substrat de Ni-30Cr

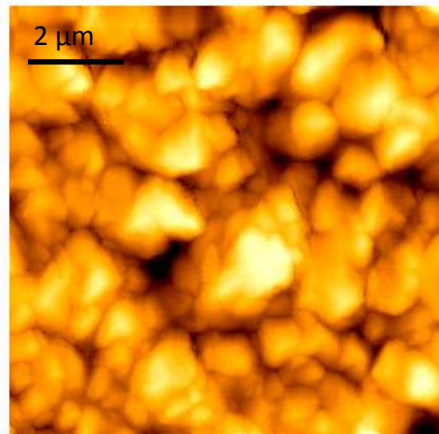


Fig. IV.3 : Observation par AFM d'une couche de chromine après 3 heures d'oxydation à 1000°C sur un substrat de Ni-30Cr

Par ailleurs, les différents spectres Raman obtenus pour ces couches d'oxyde (Figure III.4) montrent bien la présence unique de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

#### B. Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les cinétiques d'oxydation du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont représentées figure IV.4. Les tracés  $f(t) = \left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2$  montrent que les cinétiques d'oxydation à 800°C et à 900°C avant 18 heures sont paraboliques. Néanmoins, des accidents cinétiques sont observés lors des oxydations réalisées à 900 et à 1000°C. A 900°C, il se produit un saut après plus de 21 heures d'oxydation. A 1000°C, en revanche, on peut voir des sauts importants très tôt dans la cinétique. Ces sauts sont caractéristiques d'une reprise d'oxydation favorisée par une fissuration de l'oxyde.

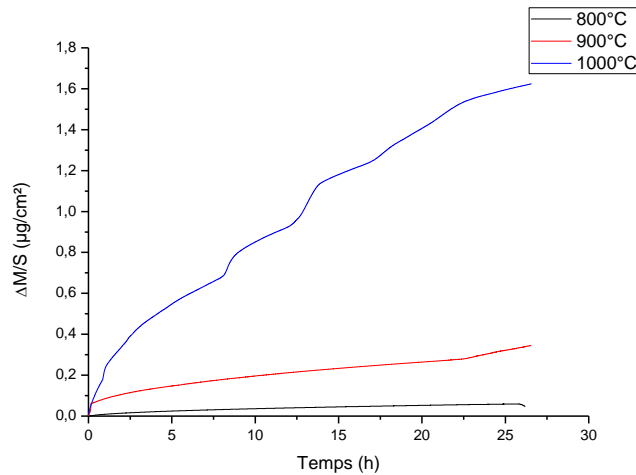


Fig. IV.4 : Cinétique d'oxydation du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des températures d'oxydation de 800, 900 et 1000°C.

Pour estimer les épaisseurs des couches, nous avons utilisé la même procédure que dans le cas du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci ne pose pas de problème particulier lors des oxydations à 800 et 900°C, étant donné que nous ne nous intéressons pas aux temps supérieurs à 18 heures. En revanche, il faudra garder à l'esprit qu'à 1000°C, et notamment pour des temps d'oxydation plus longs, les épaisseurs obtenues ne seront que des valeurs approchées. Les valeurs des constantes cinétiques et des épaisseurs des couches formées après 3 heures et 18 heures d'oxydation sont rassemblées dans le tableau IV.3 :

Températures (°C)	$k_p$ (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_c$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Epaisseur après 3 heures d'oxydation (μm)	Epaisseur après 18 heures d'oxydation (μm)
800	$4,35 \times 10^{-14}$	$1,63 \times 10^{-14}$	0,04	0,1
900	$9,06 \times 10^{-13}$	$3,41 \times 10^{-13}$	0,6	1,5
1000	$3,05 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-11}$	3,5	8,6

Tableau IV.3 : Constantes cinétiques du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et épaisseurs des couches d'oxydes

Les valeurs de  $k_p$  peuvent être comparées à celles du tableau I.2 du chapitre 1. Cabouro [24] a obtenu une valeur de  $k_p$  comparable à la nôtre, comprise entre  $2$  et  $3 \times 10^{-11}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup> pour un alliage de Fe-30Cr oxydé à 1000°C. Felten [53] et Przybylski [54] obtiennent des valeurs comprises entre  $8 \times 10^{-13}$  et  $2 \times 10^{-12}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup> sur un alliage de Fe-25Cr oxydé à 900°C, comparables à celle trouvée ici. En ce qui concerne la température de 800°C, les résultats de différents auteurs [24, 53, 54] montrent que  $k_p$  est compris entre  $1 \times 10^{-13}$  et  $1 \times 10^{-12}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>, soit des valeurs supérieures à celle que nous obtenons ici. Il n'existe néanmoins pas à notre connaissance de résultats pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la littérature. A 800°C, la cinétique d'oxydation du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serait donc plus lente que celle du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et mènerait à une épaisseur de couche d'oxyde

plus faible. En revanche, lorsque la température augmente, les constantes cinétiques du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmentent fortement, et sont plus élevées comparées au système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En résumé, les valeurs obtenues pour les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des oxydations à 900 et 1000°C sont conformes à la littérature. La valeur à 800°C sur ce dernier système est en revanche inférieure à celle de la littérature et demande à être confirmée. On peut remarquer qu'à 900 et 1000°C, les accidents cinétiques apparaissent lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est comprise entre 1,6 et 1,7 µm. Pour les mêmes épaisseurs, de tels accidents ne se produisent pas sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La taille de grains apparente de l'oxyde formé sur le substrat Fe-47Cr (Tableau IV.4) augmente avec la température, alors qu'elle reste stable avec le temps d'oxydation comme dans le cas du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette taille est 8 à 10 fois supérieure à celle des domaines cohérents de diffraction déterminés au Chapitre III, paragraphe II.B.1, comme dans le cas des couches formées sur Ni-30Cr.

Températures (°C)	Taille de grain apparente (nm)	Domaines cohérents de diffraction (nm)
800	400 ± 150	-
900	600 ± 200	66
1000	750 ± 200	122

Tableau IV.4 : Taille de grains apparente et taille des domaines cohérents de diffraction pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans l'étude des spectres Raman du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des pics moins bien définis ont parfois été observés aux alentours de 645 et 688 cm<sup>-1</sup> (Figure IV.5) en plus de ceux de la chromine. Ils sont dus à une phase spinelle mixte (Fe,Cr)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et ont déjà été mis en évidence par Hou et al. [18] sur des échantillons de Fe-22Cr après 2 heures d'oxydation à 800°C.

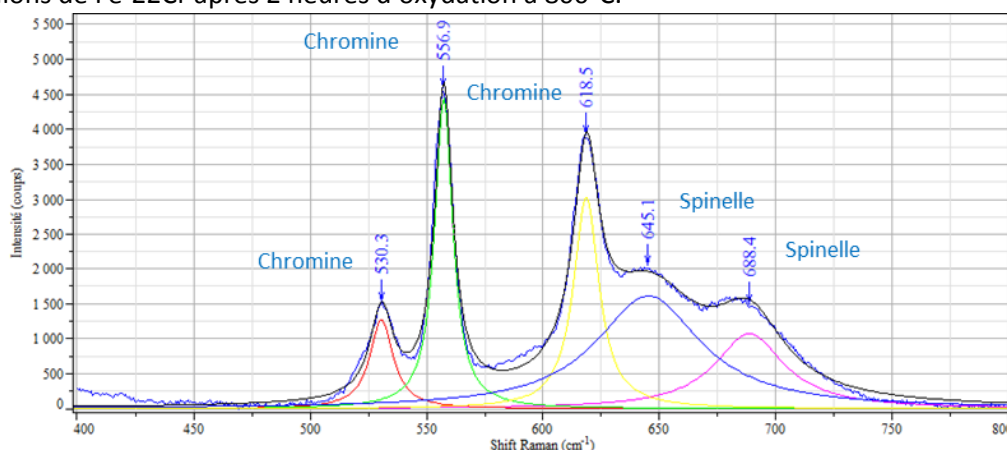


Fig. IV.5 : Spectre Raman montrant la présence de chromine et d'une phase spinelle aux plus grandes fréquences sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Toutefois, il a été montré au chapitre 3 que les niveaux de contraintes déterminés par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concordent. De même, les paramètres  $d_0$  des oxydes libres de contraintes formés sur Fe-47Cr et Ni-30Cr s'accordent. Ceci montre que cette phase est trop peu présente dans l'oxyde pour influencer de manière notable la position du pic A<sub>1G</sub> de la chromine.

## **II. Evolution des niveaux de contraintes résiduelles dans la couche de chromine**

### **A. Influence des conditions d'oxydation**

#### **1. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Les niveaux de contraintes résiduelles ont été déterminés par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X pour les couches de chromine formées après oxydation à 900 et 1000°C et par spectroscopie Raman uniquement pour celles formées à 800°C. En raison de la bonne corrélation entre les deux méthodes, nous considérons les niveaux de contraintes obtenus par Raman à 800°C, et la moyenne des valeurs déterminées par Raman et DRX à 900 et 1000°C.

Les niveaux de contraintes dans les couches de chromine formées pour ces conditions d'oxydation sont rassemblés figure IV.6. Leur évolution en fonction de la température est analysée pour deux vitesses de refroidissement (80 et 500°C/min) et pour 3 heures et 18 heures d'oxydation. Il est clair que le niveau de contraintes résiduelles, quelles que soient les conditions expérimentales, augmente avec la température, ce qui est à rapprocher de l'augmentation de la contrainte thermique. Cette dernière, mentionnée dans le Tableau I.5 et calculée grâce à la relation I.21 pour chaque température d'oxydation est également portée sur la figure IV.6. Toutefois, on constate que les valeurs de contraintes résiduelles sont systématiquement inférieures à ces contraintes thermiques, ce qui traduit l'action de mécanismes de relaxation.

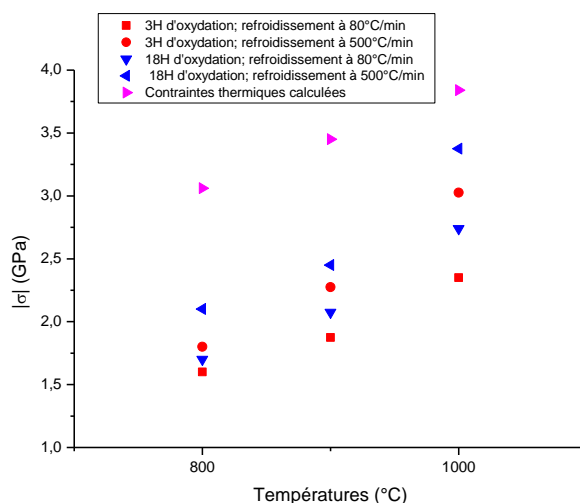


Fig. IV.6 : Evolution des contraintes résiduelles de compression en fonction de la température, pour différentes durées d'oxydation et vitesses de refroidissement pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Par ailleurs, quelle que soit la température d'oxydation, le niveau de contraintes varie de manière identique avec les deux autres paramètres :

-σ augmente lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

Pour les températures d'oxydation de 800 et 900°C, on note des écarts significatifs de respectivement 200 et 400 MPa pour des couches d'oxyde refroidies à 80°C/min et à 500°C/min. Des écarts plus importants de 600 à 700 MPa sont observés lorsque l'oxydation a lieu à 1000°C.

-σ augmente lorsque la durée d'oxydation augmente

Les niveaux de contraintes dans les couches d'oxyde formées après 18 heures d'oxydation sont de 100 à 300 MPa plus élevés comparés aux couches formées après 3 heures d'oxydation, pour une température de fonctionnement de 800 ou 900°C. Cet écart augmente pour se situer entre 350 et 400 MPa lorsque cette température est fixée à 1000°C. Cette augmentation du niveau de contraintes avec la durée d'oxydation pour chaque température est en accord avec les résultats de la référence [48].

## 2. Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les niveaux de contraintes ont été déterminés sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par spectroscopie Raman et Diffraction des rayons X sur des couches d'oxydes formées à 900 ou 1000°C. Ces résultats sont également complétés de résultats obtenus par spectroscopie Raman uniquement sur des couches formées à 800°C. L'ensemble est présenté figure IV.7.

Nous ne disposons pas du coefficient de dilatation de l'alliage Fe-47Cr pour calculer les contraintes thermiques. Aussi, nous avons utilisé les coefficients de dilatation du Fer pur et du Chrome pur [2].

Une moyenne des valeurs des contraintes thermiques pour chaque température est calculée en prenant en compte ces deux coefficients. Ceux de l'alliage Fe-18Cr-TiNb sont également disponibles dans la référence [16]. Les contraintes thermiques résultantes sont donc à prendre avec précaution [Tableau IV.5].

Matériau/Température	800°C	900°C	1000°C
Fe-Cr (moyenne)	-2,2	-2,5	-2,8
Fe-18Cr-TiNb	-2,4	-2,7	-3

Tableau IV.5 : Contraintes thermiques dans des couches de chromine formées sur les systèmes Fe-Cr

Dans tous les cas, les contraintes thermiques sont supérieures aux niveaux de contraintes déterminés expérimentalement, ce qui montre à nouveau l'action de phénomènes de relaxation, mais inférieures aux contraintes thermiques calculées sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

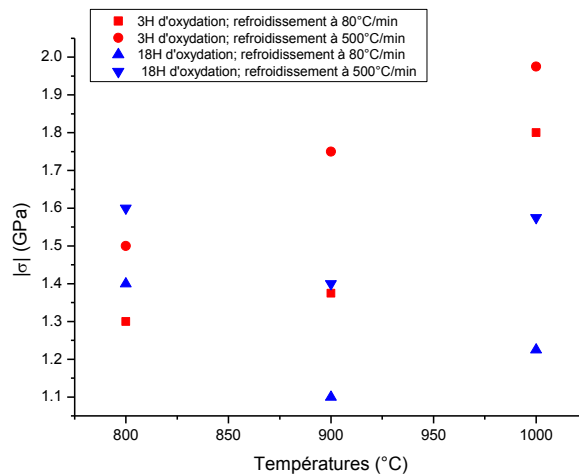


Fig. IV.7 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la température pour différentes durées d'oxydation, et vitesses de refroidissement pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour une condition d'oxydation donnée, il apparaît également que les contraintes résiduelles déterminées dans une couche de chromine formée sur Fe-47Cr sont inférieures en valeur absolue à celles déterminées dans une couche de chromine formée sur Ni-30Cr. Ceci peut s'analyser soit par des phénomènes de relaxation plus importants, soit par une contrainte thermique moins grande, en accord avec les résultats du tableau IV.5.

L'évolution de ces dernières est de plus différente pour partie de celle concernant le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

-Le niveau de contraintes augmente avec la vitesse de refroidissement, quelles que soient les conditions d'oxydation considérées. Le rôle spécifique de la vitesse de refroidissement sera étudié en détail dans la partie 2. L'écart observé entre les couches d'oxyde refroidies à 80°C/min et les couches



d'oxyde refroidies à 500°C/min est compris entre 200 et 400 MPa. Ce comportement est proche de celui obtenu pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

-Le niveau de contraintes augmente avec la température pour des durées d'oxydation de trois heures, comme pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, l'évolution des niveaux de contraintes dans les couches formées après 18 heures d'oxydation à 900°C et à 1000°C est différente. Pour ces deux températures, la contrainte diminue en valeur absolue lorsque la durée d'oxydation augmente. Pour les couches formées à 900°C, après 18 heures d'oxydation, le niveau de contraintes résiduelles est de 250 à 350 MPa plus faible qu'après 3 heures d'oxydation. Cet écart est compris entre 400 et 600 MPa pour une température de fonctionnement de 1000°C. En conséquence, pour 18 Heures d'oxydation, les niveaux de contraintes obtenus à 800°C sont supérieurs à ceux obtenus à 900 et 1000°C.

Il est peu probable que ces comportements différents soient associés aux étapes de refroidissement, étant donnée que l'évolution du niveau de contraintes avec la vitesse de refroidissement est comparable à celle observée dans le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, lors de l'oxydation isotherme, les cinétiques ont montré des accidents associés vraisemblablement à des phénomènes de fissurations transfilms. Ces phénomènes destructifs permettent de relaxer localement les contraintes. Aussi, comme ils ne se produisent pas à 800°C, ni pour des durées courtes d'oxydation, les évolutions des niveaux de contraintes dans ces conditions sont cohérentes à celles observées dans le cas du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour confirmation, nous avons déterminé par spectroscopie Raman la valeur de la contrainte obtenue pour 24 heures d'oxydation à 1000°C après un refroidissement à 500°C/min pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le niveau est de 1,49 GPa soit encore plus faible que celui déterminé après seulement 18 heures d'oxydation. Ce supplément de relaxation peut-être corrélé à l'accident cinétique observé entre 20 et 24 heures d'oxydation sur la courbe de la Figure IV.4. On peut remarquer que la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman conduisent aux mêmes résultats sur ces systèmes alors qu'elles ne sondent pas la même épaisseur de couche d'oxyde. Ceci semble indiquer que les phénomènes de relaxation induits par la fissuration transfilm sont également visibles dans la partie supérieure de la couche d'oxyde.

#### B. Influence des conditions de refroidissement

L'étape du refroidissement est également d'une grande importance dans les processus de relaxation des contraintes. C'est en effet au refroidissement que des délaminations sont provoquées dans la couche d'oxyde. Les résultats précédents ont déjà montré que le niveau de contraintes résiduelles

est plus élevé lorsque le système est refroidi à 500°C/min plutôt que lorsque le retour à température ambiante se fait à 80°C/min.

Nous avons choisi d'étudier plus précisément l'influence de cette vitesse en fixant tous les autres paramètres. Le substrat choisi est l'alliage de Ni-30Cr en raison de sa cinétique parabolique et parce qu'il ne montre pas d'accident cinétique en cours d'oxydation. La température d'oxydation est fixée à 900°C. L'évolution du niveau des contraintes de croissance dans la couche d'oxyde à cette température est connue grâce à la référence [84]. La durée d'oxydation est de 3 heures. D'après la référence [147], les taux de cloquage seront alors suffisamment grands pour que leur évolution puisse être suivie facilement.

Les niveaux de contraintes résiduelles dans l'oxyde adhérent au métal ont donc été déterminés sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant trois heures à 900°C. Les échantillons ont été refroidis majoritairement par trempe à l'air pour des vitesses fixées à : 80, 150, 250 ou 500°C/min. Certains échantillons ont également été refroidis dans le four à une vitesse de 20°C/min. La vitesse de refroidissement est estimée en prenant en compte le temps pendant lequel l'échantillon est sorti du four et le temps nécessaire pour un retour de l'échantillon à température ambiante.

Les expériences de diffraction des rayons X conventionnelles et de spectroscopie Raman décrites précédemment ont permis de déterminer les niveaux de contraintes résiduelles pour les échantillons refroidis par trempe à l'air. Les échantillons refroidis dans le four ont été analysés uniquement par spectroscopie Raman. Les résultats sont présentés figure IV.8 :

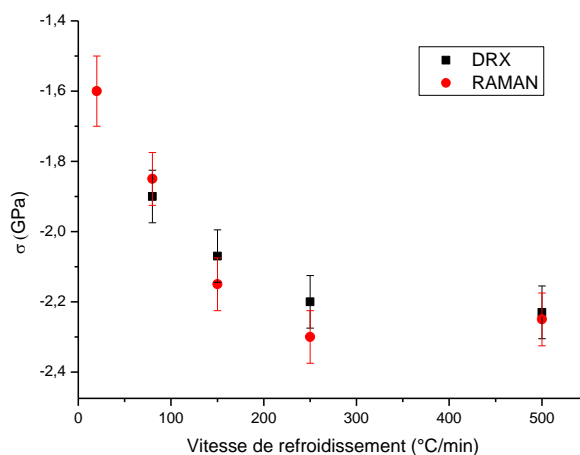


Fig. IV.8 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la vitesse de refroidissement pour un système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

Les présents résultats indiquent clairement que des mécanismes de relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde adhérente sont d'autant plus actifs lorsque la vitesse de refroidissement est faible.

En effet, le niveau de contraintes dans la couche d'oxyde augmente en valeur absolue de 1,5 à 2,3 GPa quand la vitesse de refroidissement augmente de 20 à 250°C/min, et reste constant ensuite. D'après les résultats de la référence [84], après 3 heures d'oxydation à 900°C, le film de chromine développe une microstructure spécifique, associée à un niveau de contraintes de croissance proche de -2,3 GPa. Dans ces conditions, aucun processus de relaxation isotherme (fluage par exemple) ne s'est encore produit. Les résultats de la figure IV.8 suggèrent que des mécanismes de relaxation de contraintes peuvent agir durant le refroidissement, et sont d'autant plus efficaces que la vitesse de refroidissement est faible.

Ces évolutions des niveaux de contraintes sont en accord avec des premiers travaux qualitatifs obtenus par Kemdehoundja [38]. Dans ces travaux, une variation du niveau de contraintes résiduelles en fonction du milieu de trempe a été observée. Nos résultats sont également comparables dans une certaine mesure à ceux obtenus par Tolpygo et Clarke [121] dans l'alumine : le niveau de contraintes augmente avec la vitesse de refroidissement lorsque celle-ci est comprise entre 20 et 500°C/min, et un palier est ensuite atteint pour les vitesses de refroidissement supérieures ou égales à 500°C/min.

### C. Influence du substrat

On s'intéresse maintenant aux caractéristiques du matériau avant oxydation. Nous utilisons ici l'alliage Ni-30Cr et nous étudions l'influence de son état de surface final avant oxydation, ainsi que l'influence de son épaisseur sur les niveaux de contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes formées.

#### 1. Rugosité initiale

L'évolution des niveaux de contraintes a été étudiée en fonction de l'état final de polissage du substrat. Des papiers Si-C de grade 1000, 1200, 2400 et 4000 possédant des rugosités de 18, 15, 10, 5  $\mu\text{m}$  sont utilisés. Une pate diamantée de 3  $\mu\text{m}$  a également été utilisée pour l'état de polissage le plus fin. Les échantillons sont oxydés à 900°C pendant 3 heures et les niveaux de contraintes ont été déterminés par spectroscopie Raman. Leur évolution est présentée Figure IV.9.

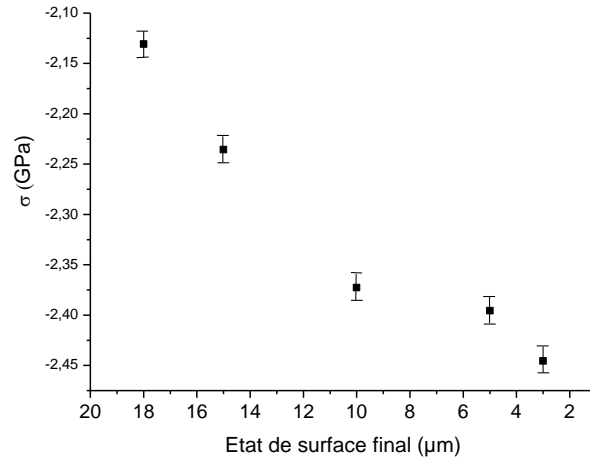


Fig. IV.9 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'état de surface pour un système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

Le niveau de contraintes varie de -2,15 à -2,45 GPa lorsque la rugosité de la surface du substrat diminue. Ces résultats sont en accord avec ceux de Madi [158] et Mougins [82] pour de la chromine développée sur du chrome pur, mais avec des niveaux de contrainte inférieurs (environ -1 GPa).

## 2. Epaisseur

Nous choisissons ici d'étudier l'influence de l'épaisseur du substrat (auparavant fixée à 1,5 mm). Des échantillons de Ni-30Cr sont à nouveau oxydés à 900°C durant 3 heures et la rugosité finale de la surface a été obtenue à l'aide de papier Si-C 4000.

Les niveaux de contraintes ont été déterminés par spectroscopie Raman pour des systèmes oxydés sur métal formés sur des substrats de 0,6; 1,5; 2,6; et 4,8 mm d'épaisseur. La vitesse de refroidissement a été fixée à 150°C/min.

L'évolution du niveau de contraintes en fonction de l'épaisseur du substrat est représentée figure IV.10 :

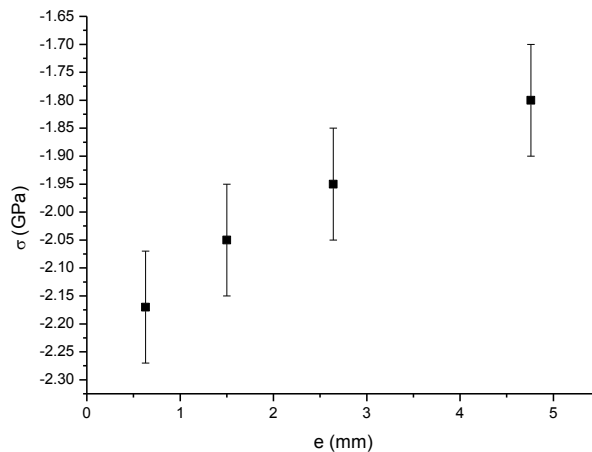


Fig. IV.10 : Evolution du niveau de contraintes dans la couche d'oxyde en fonction de l'épaisseur du substrat pour un système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

La contrainte dans la couche d'oxyde varie de -2,2 à -1,8 GPa lorsque l'épaisseur du substrat augmente, ce qui montre l'importance de fixer cette valeur lorsque l'on s'intéresse à l'influence d'autres paramètres.

En conclusion de cette partie, il apparaît que pour un substrat donné (rugosité et épaisseur fixées), les niveaux de contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes dépendent en premier lieu des termes sources de contrainte (croissance, thermique), mais aussi des phénomènes de relaxation opérant lors de l'oxydation et du refroidissement du système.

### III. Relaxation des contraintes par délamination

L'endommagement par délamination est un phénomène destructif permettant de relaxer les contraintes dans la couche d'oxyde à une échelle locale. Dans ce travail, on ne s'intéressera pas aux phénomènes qui sont à l'origine des décollements initiaux à l'interface métal/oxyde et qui permettent aux situations de délamination de se produire. En revanche, on cherchera à quantifier ces délaminations, que l'on mettra en relation avec les niveaux de contraintes résiduelles. Les taux d'endommagement par délamination ont été déterminés selon la méthode présentée au Chapitre II, paragraphe II.A. Les cloques et les écailles sont dénombrées en surface des couches d'oxyde. Les cloques sont circulaires et se caractérisent par une couleur plus sombre ou plus claire que la couche de chromine (Figure IV.11), alors que les écailles laissent apparaître le métal sous cette couche.

#### A. Influence des conditions d'oxydation

##### 1. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les taux de délamination correspondent aux taux de cloquage auxquels il convient d'ajouter les taux d'écaillage. L'écaillage des cloques n'est pas systématique. Les taux d'écaillages ont d'abord été déterminés; Ils sont rassemblés dans le tableau V.6. Pour chaque condition expérimentale, le plus faible taux est obtenu lors d'un refroidissement à 80°C/min et le plus fort taux est obtenu lors d'un refroidissement à 500°C/min.

Taux d'écaillages	800°C	900°C	1000°C
3 heures	inexistant	inexistant	0,12-0,23
18 heures	inexistant	inexistant	0,035-0,06

Tableau V.6 : Evolution des taux d'écaillages pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'écaillage des cloques ne se produit pas lorsque la température d'oxydation est de 900°C. A 1000°C, il est plus élevé après 3 heures d'oxydation qu'après 18 heures.

La plupart des travaux portant sur l'endommagement des couches de chromine [16, 77, 124] ou d'alumine [119, 120, 121, 122], considèrent que les taux de délamination sont donnés par les taux d'écaillage. Dans le cadre de cette étude, on prendra également en compte le nombre de cloques présentes sur chaque échantillon, en plus du nombre d'écailles, comme cela a déjà été fait dans les références [38] et [147]. En effet, le cloquage, qui nécessite un décollement initial à l'interface métal/oxyde (équation I.28), peut aussi mener à l'écaillage. Ce phénomène est également considéré comme un mode de relaxation destructif.

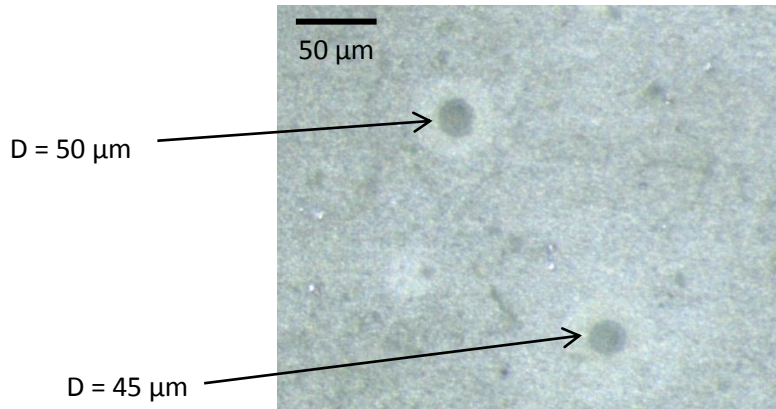


Fig. IV.11 : Observation par microscopie Optique d'endommagements par cloquage pour un système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 1000°C

Les taux de délamination ont été dénombrés sur chaque système. Les résultats pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont synthétisés sur la figure IV.12.

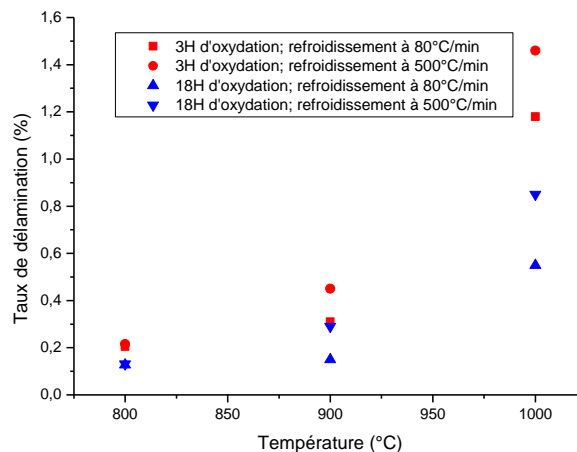


Fig. IV.12 : Evolution du taux de délamination en fonction de la température après 3 heures et 18 heures d'oxydation pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le taux de délamination augmente avec la température quelle que soit la durée d'oxydation. On remarque également que ce taux est plus élevé pour les temps courts de recuits. Or, on peut

rappeler que le niveau de contraintes augmente lorsque le temps d'oxydation augmente (Figure IV.6). Les évolutions des niveaux de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde et des taux de délamination avec la durée d'oxydation ne semblent donc pas directement corrélées. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Siab et al. [147] pour des températures comprises entre 700 et 900°C. Dans ces travaux, les taux d'endommagement ont été liés aux évolutions de la contrainte de croissance. On montre bien ici que cette tendance se poursuit à 1000°C. Ce résultat est important, étant donné qu'il n'est pas possible de déterminer la contrainte de croissance par spectroscopie Raman à cette température.

Enfin, quelles que soient les conditions d'oxydation, le taux de délamination augmente lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Ce résultat est également en accord avec des premiers résultats qualitatifs observés dans la référence [38].

A partir de ces données, la part de l'écaillage dans le taux de délamination a été prise en compte. Cette part est négligeable à 800 et 900°C. En revanche, elle représente entre 10 et 15 % de la délamination après 3 heures d'oxydation à 1000°C et entre 6 et 7 % après 18 heures d'oxydation. Ce résultat montre que si la formation de cloques dépend des conditions d'oxydation, il en est de même pour leur écaillage. Nous reviendrons sur ce point en détail au chapitre V.

## 2. Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les écailles sont présentes dans les couches formées sur le substrat Fe-47Cr aussi bien après une oxydation à 900°C qu'à 1000°C. Elles ne sont pas observées après une oxydation à 800°C. L'évolution des taux d'écaillage est rapportée dans le Tableau V.7.

Taux d'écaillage	800°C	900°C	1000°C
3 heures	inexistant	0,035-0,056	0,138-0,268
18 heures	inexistant	0,018-0,032	0,263-0,369

Tableau V.7 : Evolution des taux d'écaillage pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'évolution des taux d'écaillage est différente de celle observée pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tout d'abord, le taux d'écaillage n'est pas négligeable lorsque l'oxydation est effectuée à 900°C, ce qui indique que les cloques formées dans le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'écaillent plus facilement que celles formées dans le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De plus, alors que les écailles possèdent une forme circulaire, caractéristique d'une étape antérieure de cloquage dans le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après la référence [123], la forme de certaines écailles n'est pas caractéristique de ce phénomène dans le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces écailles pourraient donc provenir plutôt de phénomènes de fissuration transfilm (Figure IV.13).

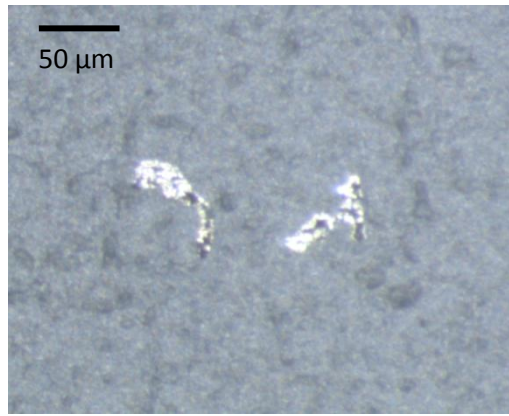


Fig. IV.13 : Observation par microscopie optique de l'écaillage du film d'oxyde caractéristique de phénomènes de fissuration, sur un système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 18 heures à 1000°C.

En revanche, l'observation des écailles lorsque la couche est oxydée à 900°C, montre qu'une partie importante d'entre elles proviennent bien d'un cloquage (Figure IV.14).

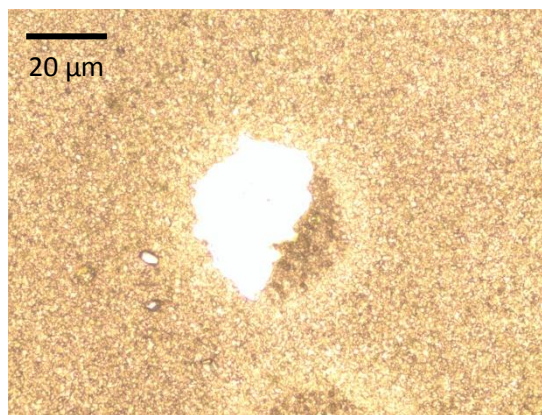


Fig. IV.14 : Observation par microscopie optique d'une écaille formée sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 18 heures d'oxydation à 900°C

Les taux de délamination ont également été déterminés sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats sont présentés figure IV.15 :

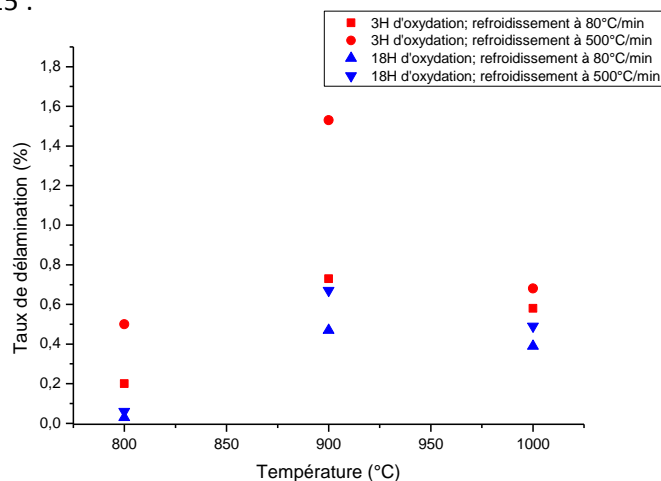


Fig. IV.15 : Evolution du taux de délamination en fonction de la température après 3 heures et 18 heures d'oxydation pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Les résultats obtenus lorsque les oxydations sont effectuées à 800 et 900°C sont en accord avec ceux déterminés sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les taux de délamination augmentent avec la température et sont plus élevés après 3 heures d'oxydation qu'après 18 heures. Cet effet de la durée d'oxydation se retrouve également à 1000°C. Néanmoins, pour cette dernière température, on remarque que les taux de délamination sont inférieurs ou égaux à ceux obtenus à 900°C.

On peut de plus noter que les taux obtenus dans le cas de substrats de Fe-47Cr sont supérieurs à ceux observés pour des substrats Ni-30Cr pour des couches d'oxydes formées à 900°C, et inférieurs pour les couches formées à 1000°C. Dans tous les cas, et de même que pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le taux d'endommagement augmente lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

Finalement, l'évolution des taux de délamination dans les couches de chromine formées sur l'alliage Fe-47Cr est globalement la même que dans le cas de couches formées sur l'alliage Ni-30Cr après oxydation à 800 et 900°C. Ceci n'est plus vrai pour une température d'oxydation de 1000°C.

A partir de ces données, le rapport taux d'écaillages/taux de délamination peut également être calculé. Il s'avère que l'écaillage représente une grande partie de la délamination totale à 1000°C. En effet, si les couches formées à 900°C présentent un rapport compris entre 3 et 5 %, ce dernier augmente pour atteindre 23 à 41 % pour les couches formées à 1000°C après 3 heures d'oxydation, et 63 à 78 % après 18 heures d'oxydation.

La présence de nombreuses écailles pour certaines conditions d'oxydation peut s'expliquer par les phénomènes de fissurations mis en évidence sur les cinétiques, et qui ont été discutés précédemment. Ce sont en effet les systèmes oxydés à 1000°C, ayant fortement subi ces phénomènes de fissurations, qui présentent les taux d'écaillages les plus élevés.

## B. Influence des conditions de refroidissement

### 1. Types d'endommagement

Les différents types de cloques qui se forment ont été observés pour les vitesses de refroidissement considérées précédemment, soit : 20, 80, 150, 250 et 500°C/min après 3 heures d'oxydation à 900°C. L'évolution des tailles et des morphologies des objets formés pourra ainsi être corrélée aux taux de délamination.

Les délaminations observés dans ces conditions expérimentales sont toutes des cloques quasi-circulaires. La taille et la morphologie de ces cloques n'est pas uniforme, et leur présence ou leur nombre dépend de la vitesse de refroidissement. Elles peuvent être classées en trois catégories :

-Cloques de type 1 (Fig. IV.16) : Une géométrie circulaire est clairement visible et correspond à une petite zone sombre. Elle indique qu'une partie de la lumière est réfléchiée en dehors de l'objectif du microscope et traduit le fait que localement la surface ne soit pas plane, ce qui correspond à une zone cloquée. Les cloques de type 1 sont majoritairement observées, et en grande quantité, pour les systèmes refroidies à 20 et 80°C/min. Leur diamètre est toujours inférieur à 12 µm. On peut remarquer que bien que la quantité de cloques soit importante, elles conduisent néanmoins à un taux de délamination relativement faible du fait de leur faible dimension.

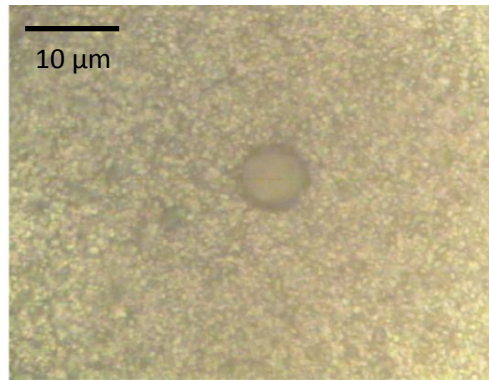


Fig. IV.16 : Observation par microscopie optique d'une cloque de type 1 obtenue principalement pour des vitesses de refroidissement de 20 et 80°C/min sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

- Cloques de type 2 (Fig IV.17) : Ces cloques de taille en moyenne supérieure à 50 µm se forment en majorité lorsque la vitesse de refroidissement du système est de 150°C/min ou de 250°C/min. Plus généralement, leur diamètre peut-être compris entre 15 et 120 µm et elles se forment également, mais en quantité beaucoup plus faible pour les autres vitesses de refroidissement considérées. Leur contraste optique peut-être plus ou moins prononcé et leur forme est également quasi-circulaire.

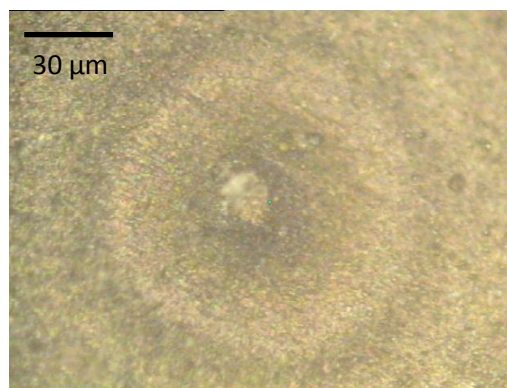


Fig. IV.17 : Observation par microscopie optique d'une cloque de type 2 obtenue principalement pour des vitesses de refroidissement de 150 et 250°C/min sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

-Cloques de type 3 (Figure IV.18) : Certaines cloques montrent un contraste optique prononcé et des dimensions latérales comprises dans une plus faible gamme (15-50  $\mu\text{m}$ ) que les cloques de type 2. Les cloques de type 3 sont observées uniquement sur les systèmes refroidis à une vitesse de 500°C/min.

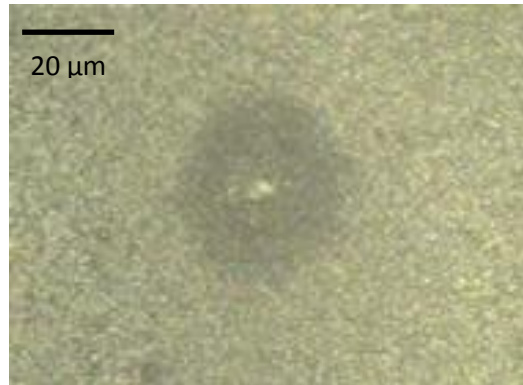


Fig. IV.18 : Observation par microscopie optique d'une cloques de type 3 obtenue uniquement pour des vitesses de refroidissement de 500°C/min sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

La figure IV.19 synthétise la corrélation entre le type de cloques formées (diamètre moyen) et la vitesse de refroidissement. La taille des cloques augmente entre 20 et 250°C/min avec un saut entre 80 et 150°C/min, qui correspond au passage d'une catégorie privilégiée de cloques à une autre. A 500°C/min, la taille moyenne des cloques décroît jusqu'à 30  $\mu\text{m}$ , indiquant à nouveau un changement de catégorie. Chaque type de cloques sera étudié en détail au chapitre V.

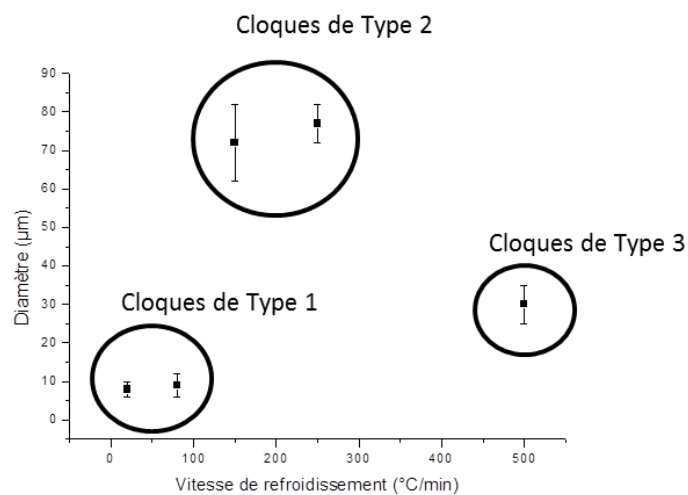


Fig. IV.19 : Evolution du diamètre des cloques majoritairement formées dans la couche de chromine, en fonction de la vitesse de refroidissement sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

## 2. Taux d'endommagement

Pour 3 heures d'oxydation à 900°C sur un substrat Ni-30Cr, les taux de délamination correspondent principalement à des taux de cloquage. Le taux de délamination résulte d'une combinaison entre le type de cloques et leur nombre. Il est ainsi corrélé à l'évolution des diamètres des cloques majoritairement formées, comme on peut le voir sur la figure IV.20 représentant l'évolution de ce taux en fonction de la vitesse de refroidissement.

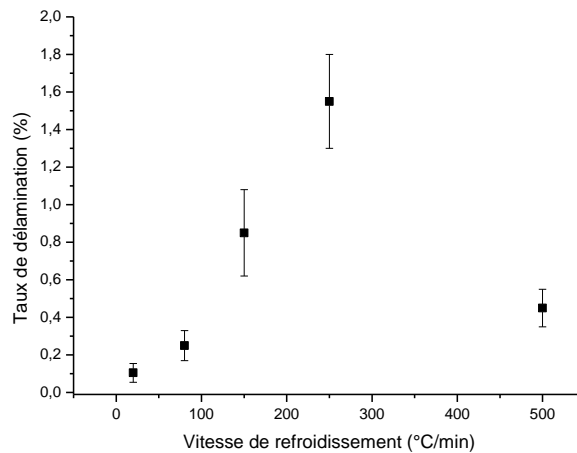


Fig. IV.20 : Evolution des taux de délamination sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

Le taux de délamination augmente avec la vitesse de refroidissement jusqu' à 250°C/min, et suit ainsi l'évolution du niveau de contraintes résiduelles (Figure IV.6). Il décroît ensuite pour les vitesses de refroidissement plus élevées, contrairement au niveau de contraintes qui se stabilise. L'évolution de ces deux grandeurs est donc partiellement corrélée. Ce résultat n'est qu'en partie comparable à celui obtenu par Tolpygo et Clarke [121] dans l'alumine. Dans leurs travaux, le taux de délamination passe bien par un maximum; néanmoins, il redevient nul pour des vitesses de refroidissement plus élevées. Précisons qu'il existe certaines différences entre les deux systèmes : dans l'alumine, l'endommagement se fait principalement par écaillage, et ces écailles se forment à température ambiante après refroidissement. Pour la chromine, les délaminations sont principalement des cloques et se forment pendant le refroidissement. La formation de délaminations après retour à la température ambiante n'a pas été observée dans le cas présent.

### C. Influence du substrat

#### 1. Rugosité initiale

Les taux d'endommagement dans les couches de chromine ont été déterminés pour chacun des systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formés à partir d'un état de surface différent. Ils sont présentés figure IV.21 pour deux vitesses de refroidissement.

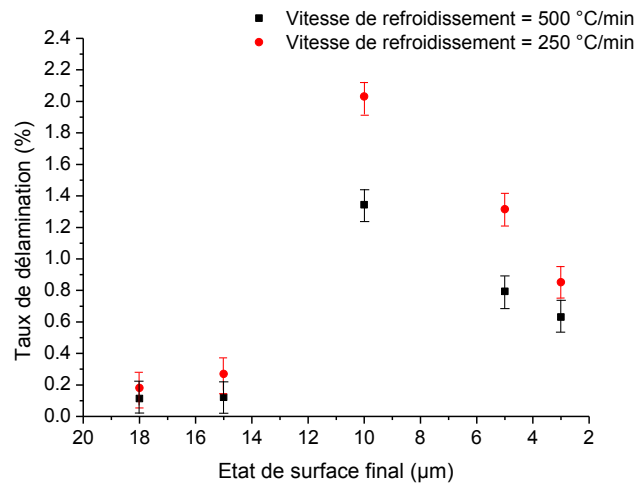


Fig. IV.21 : Evolution du taux de délamination en fonction de l'état final de polissage pour deux vitesses de refroidissement différentes sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

Ces résultats confirment l'influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de délamination, les deux courbes suivant les mêmes tendances. En ce qui concerne l'évolution des taux de cloquage, un maximum est observé. Après une augmentation initiale jusqu'à un état de surface final de 10 μm, on observe une diminution de la fraction de surface délaminée, et une valeur intermédiaire est obtenue pour l'état de surface poli miroir (3 μm).

## 2. Epaisseur

Les taux de délamination dans la couche de chromine ont été déterminés pour chaque épaisseur de substrat considérée. Pour ces conditions d'expérimentation, le taux de délamination est plus précisément un taux de cloquage. L'évolution de ce taux de délamination en fonction de l'épaisseur du substrat est présentée figure IV.22.

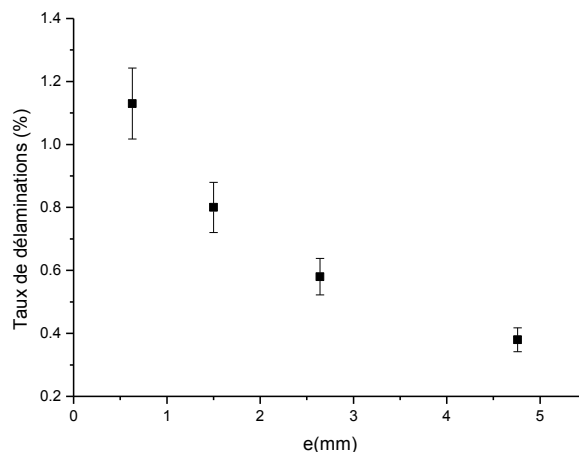


Fig. IV.22 : Evolution du taux de délamination dans la couche d'oxyde en fonction de l'épaisseur du substrat sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

Le taux de délamination diminue lorsque l'épaisseur du substrat augmente, il est parfaitement corrélé à l'évolution du niveau de contraintes (Paragraphe 2.C) : plus le niveau de contraintes est élevé dans la couche d'oxyde et plus le taux d'endommagement augmente. Ceci semble indiquer que l'épaisseur du substrat joue un rôle relativement faible dans la mise en œuvre des phénomènes de relaxation des contraintes par fluage.

Ainsi, les caractéristiques du substrat utilisé, que ce soit son épaisseur ou son état de surface final ont un effet sur le niveau de contraintes obtenu mais également sur la relaxation de ces contraintes, comme le montre l'évolution des taux d'endommagements. Il convient donc de fixer ces deux conditions lors de l'étude d'autres paramètres expérimentaux ; c'est ce qui a été fait ici.

#### IV. Relaxation des contraintes par glissement aux joints de grains

Lorsque les contraintes sont relaxées par fluage diffusionnel, un glissement aux joints de grains décrit au chapitre I opère dans le film céramique [87]. Le fluage diffusionnel a déjà été mis en évidence de façon indirecte dans ce type de systèmes chromino-formeurs oxyde/métal [38,123]. A partir de la modélisation des courbes donnant l'évolution des contraintes de croissance (Figure IV.23) [99], une méthode d'optimisation a permis d'extraire certaines grandeurs thermomécaniques caractéristiques des systèmes en fonctionnement isotherme. En particulier, il a été établi que les exposants de Norton pour ces films d'oxydes thermiques de chromine sont proches de l'unité ce qui est compatible avec du fluage diffusionnel inter ou intra-granulaire type Coble ou Herring-Nabarro.

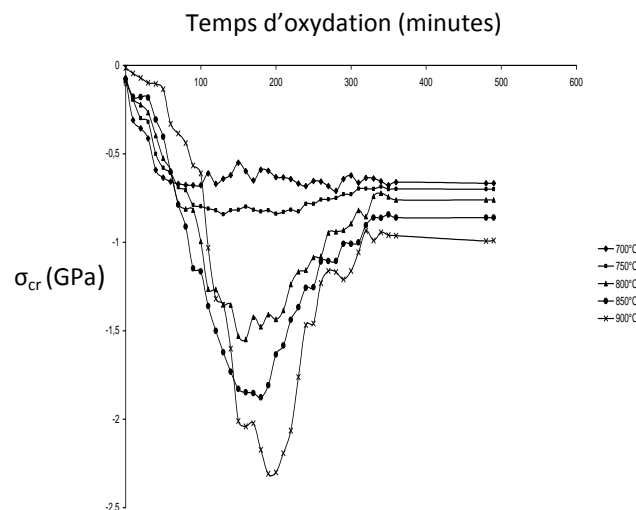


Fig. IV.23 : Evolution des contraintes de croissance sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après la référence [84]

Pour comparaison, dans des films d'alumine, Veal et al. [210, 211, 212] ont pu suivre la relaxation d'une contrainte imposée par une brusque diminution de la température. Des exposants de Norton

compris entre 1 et 2, caractérisant un mécanisme de fluage diffusif ont également été mis en évidence.

Cependant, les mécanismes associés de glissement aux joints de grains dans ces films céramiques n'ont pas été quantifiés à une échelle microscopique. C'est ce que l'on propose de faire ici, même si il n'est pas possible d'avoir accès à l'état initial de la rugosité de la couche d'oxyde avant que n'entre en action la relaxation par fluage diffusif. Toutefois, en faisant certaines hypothèses et grâce à une adaptation de la méthodologie mise en œuvre pour des céramiques massives, on pourra comparer différents systèmes entre eux.

#### A. Cas des films d'oxydes thermiques sur substrat

Le glissement aux joints de grains correspond au déplacement d'un grain par rapport à un autre sans rotation suivant une direction contenue dans le plan moyen du joint de grain. Un tel glissement demande une déformation géométrique du joint ou du réseau de joints avec un transport de matière localisé [87].

La déformation microscopique associée à ce glissement peut se calculer d'après la référence [96] par :

$$\varepsilon_{\text{gbs}} = \phi \langle v \rangle / L \quad \text{Eq. IV.3}$$

Nous prenons  $\phi=1,4$ , conformément aux travaux effectués dans l'alumine [96].  $L$  est la taille des grains. Dans ces calculs, nous considérons la taille de grains apparente par analogie aux travaux consacrés au fluage de l'alumine massive [100, 101, 102], où ces tailles sont déterminées par AFM.

Le terme  $\langle v \rangle$  s'exprime de la manière suivante :  $\langle v \rangle = v_{\text{eff}} - v_0$ .  $v_{\text{eff}}$  représente la différence de hauteur moyenne entre deux grains voisins après les essais de fluage, et  $v_0$  la différence de hauteur initiale avant essai, c'est-à-dire ici, avant la mise en œuvre des mécanismes de fluage.

Dans le cas présent, on souhaite décrire les mécanismes de fluage activant la relaxation des contraintes dans le film céramique. La grandeur  $v_0$  correspond en fait à la valeur en isotherme après un temps d'oxydation pour lequel le fluage diffusif n'est pas encore effectif. Il n'est pas possible d'avoir accès à la morphologie de la surface avant la mise en place de ces phénomènes se produisant avant ou pendant le refroidissement. Cette dernière grandeur n'est donc pas accessible; on propose d'adapter la relation précédente de la manière suivante :

On notera  $\varepsilon_T^t$  la déformation pour une température et un temps donné avec  $T$  la température et  $t$  la durée d'oxydation.

D'après l'équation IV.3, on a :

$$\varepsilon_T^t = 1,4 \frac{v_T^t - v_0}{L_T^t} \quad \text{Eq. IV.4}$$

Dans le cas où la taille des grains ne varie pas ou peu avec la durée d'oxydation, cette équation devient :

$$\varepsilon_T^t = 1,4 \frac{v_T^t - v_0}{L_T} \quad \text{Eq. IV.5}$$

La différence entre les déformations obtenues pour deux durées d'oxydation différentes est donc :

$$\Delta\varepsilon_T^{t-t'} = \varepsilon_T^t - \varepsilon_T^{t'} = 1,4 \left( \frac{v_T^t - v_0}{L_T} - \frac{v_T^{t'} - v_0}{L_T} \right) = 1,4 \frac{v_T^t - v_T^{t'}}{L_T} \quad \text{Eq. IV.6}$$

$\Delta\varepsilon_T^{t-t'}$  représente en fait un supplément de déformation du au fluage ayant eu lieu à partir de la durée d'oxydation  $t'$  (par exemple 3 heures) jusqu'à la durée d'oxydation  $t$  (par exemple 18 heures).

Pour  $t > t'$  deux cas sont alors envisageables :

$\Delta\varepsilon_T^{t-t'}$  est positif : La déformation par glissement aux joints de grains augmente lorsque la durée d'oxydation augmente, traduisant l'effet des mécanismes de fluage diffusif.

$\Delta\varepsilon_T^{t-t'}$  est quasi nul : Les mécanismes de fluage diffusif ne rentrent pas en jeu.

La comparaison entre plusieurs  $\Delta\varepsilon_T^{t-t'}$  pour différentes températures d'oxydation permet ainsi de comparer entre elles les aptitudes au fluage par glissement aux joints de grains de différents systèmes oxyde/métal.

## B. Influence des conditions d'oxydation

Le système étudié ici est le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En raison des accidents cinétiques associés à la fissuration transfilm se produisant dans la couche d'oxyde, le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a pas été considéré.

Des clichés de la morphologie des couches de chromine ont été obtenus par microscopie à force atomique (Figure IV.24). Pour chaque condition d'oxydation, nous étudions les couches d'oxydes ayant subi un refroidissement de 500°C/min afin de minimiser la part de glissement du aux joints de grains pendant le refroidissement. Sur chaque système, 3 clichés en 3 endroits différents de la couche ont été réalisés. Une dizaine de lignes a ensuite été tracée à l'aide du Logiciel BIN sur chaque cliché. Pour chaque ligne, toutes les différences de hauteurs  $v$  entre grains consécutifs sont comptabilisées, soit une dizaine environ. Au total, à peu près 300 valeurs sont ainsi obtenues pour chaque condition d'oxydation. Une moyenne de ces hauteurs est ensuite effectuée, pour déduire une différence de hauteur moyenne associée à chaque cliché.



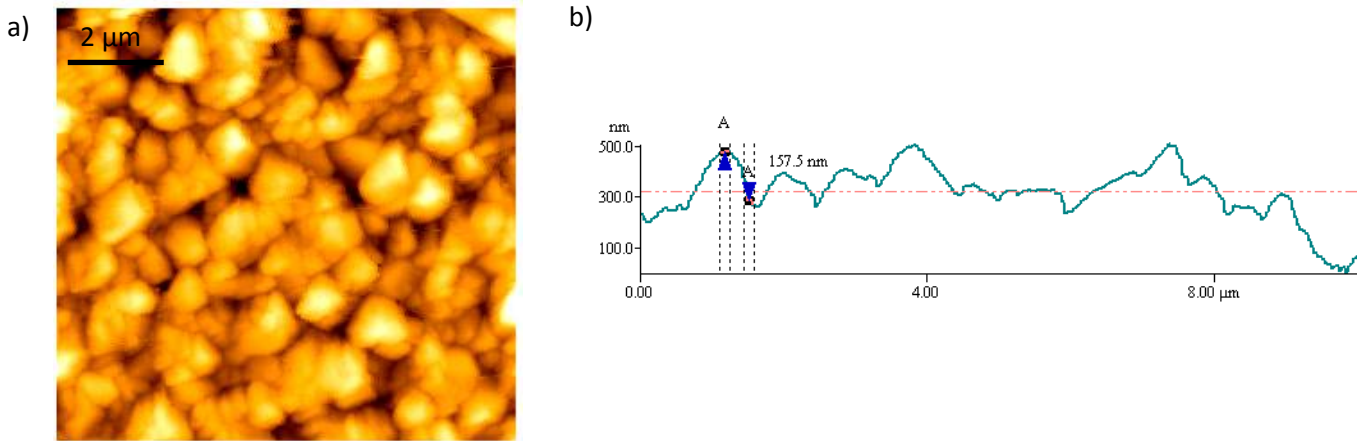


Fig. IV.24 : a) Cliché AFM d’une couche de chromine formée sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C, b) Profil en hauteur d’une ligne horizontale associée au cliché

Une moyenne de la taille de grains apparente est également déterminée à partir de ces clichés, grâce au logiciel BIN. La même statistique que celle appliquée dans le cas des différences de hauteurs a été utilisée pour obtenir cette taille de grains. Les analyses réalisées sur les clichés montrent que cette dernière varie peu avec la durée d’oxydation. Elles montrent également que la forme des grains ne varie pas en fonction des conditions d’oxydation du système. La rugosité moyenne Ra, pour chaque matériau d’étude (ou système considéré) a également été déterminée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.8.

Température	Ra <sub>3H</sub> (nm)	Ra <sub>18H</sub> (nm)	v <sub>3H</sub> (nm)	v <sub>18H</sub> (nm)	Δv (nm)	L (nm)	Δε <sub>gbs</sub>
800°C	38	83	58	131	73	360	0,28
900°C	88	153	124	196	72	610	0,16
1000°C	127	158	165	186	21	720	0,04

Tableau IV.8 : Evolution des paramètres liés aux glissements aux joints de grains en fonction de la température pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

-Le paramètre  $v_i$  augmente avec la température, ce qui traduit notamment l’augmentation de la taille de grains. La normalisation effectuée ici permet de s’en affranchir.

-Δε est positif dans tous les cas, ce qui montre l’activation du fluage diffusionnel accompagné de glissements aux joints de grains entre 3 heures et 18 heures d’oxydation.

- Δε diminue quand la température augmente, ainsi, le glissement aux joints de grains (et en principe la relaxation des contraintes associée) est donc favorisé pour les températures les plus basses. Ce phénomène est une conséquence directe de l’influence de la taille de grains que l’on retrouve dans les équations de fluage de Coble (équation I.25) et Herring-Nabarro (équation I.26). Ce

comportement est conforme à ce qu'a obtenu Cannon [101] pour des essais de fluage conventionnels dans l'alumine massive.

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux issus des courbes donnant l'évolution du niveau de contraintes de croissance dans ces systèmes [84]. Le supplément de déformation observé entre 3 heures et 18 heures d'oxydation est conforme avec le fait que la relaxation des contraintes par fluage intervient principalement à partir de 3 heures d'oxydation. Au-delà, les contraintes de croissance sont relaxées par ces mécanismes. De plus, les résultats obtenus ici à 1000°C suggèrent qu'une telle relaxation par glissements aux joints de grains opère dans une moindre mesure à cette température. Rappelons qu'en raison d'un rayonnement thermique trop important à 1000°C, il n'est pas possible d'obtenir les courbes de contraintes de croissance par spectroscopie Raman.

Dans cette étude, la vitesse de refroidissement était fixée à 500°C/min. On va s'attacher maintenant à étudier l'influence de ce paramètre sur les mécanismes de glissements aux joints de grains.

### C. Influence des conditions de refroidissement

L'évolution des contraintes résiduelles, ainsi que la comparaison entre ces niveaux et les taux de délamination mettent en évidence le fait que les phénomènes de relaxation dans la couche d'oxyde adhérente au substrat sont d'autant plus importants que la vitesse de refroidissement est faible (paragraphe II.B et III.B). La quantification du glissement aux joints de grains a donc également été menée pour différentes vitesses de refroidissement, afin de mettre en évidence l'influence des phénomènes de fluage. Les moyennes des valeurs des différences de hauteurs entre deux grains consécutifs ont été déterminées pour les deux vitesses de refroidissement à l'air extrêmes (80 et 500°C/min), ainsi que les rugosités moyennes. La même procédure que celle mentionnée dans la partie B a été utilisée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.9 :

Vitesse de refroidissement	Ra (nm)	v (nm)	L (nm)	$\Delta\varepsilon$
80 °C/mn	145	177	616	0,12
500 °C/mn	88	124	616	

Tableau IV.9 : Rugosité moyenne et moyenne des différences de hauteurs entre grains voisins dans la chromine formée sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

Ici, hormis la vitesse de refroidissement, tous les autres paramètres sont fixés; on peut donc écrire :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon^{v'} - \varepsilon^v = 1,4 \left( \frac{v^{v'} - v_0}{L_{900}^{3H}} - \frac{v^v - v_0}{L_{900}^{3H}} \right) = 1,4 \frac{v^{v'} - v^v}{L_{900}^{3H}} \quad \text{Eq. IV.7}$$

Dans cette équation :  $v'$  représente la vitesse de refroidissement de  $80^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  et  $v$  représente la vitesse de refroidissement de  $500^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ . La taille de grains ne varie pas avec la vitesse de refroidissement.

En utilisant l'équation IV.7 et les résultats du tableau IV.5, on obtient donc :  $\Delta\varepsilon = 0,12$ , qui représente un supplément de déformation par glissements aux joints de grains lorsque le système est refroidi à  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , par rapport à un système refroidi à  $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Cette valeur positive de  $\Delta\varepsilon$  montre que la relaxation par fluage diffusionnel accompagné de glissements aux joints de grains est d'autant plus importante que la vitesse de refroidissement est lente. On peut remarquer que cette valeur est relativement proche de la valeur obtenue pour caractériser la relaxation entre 3 heures et 18 heures d'oxydation à  $900^{\circ}\text{C}$ . Ceci met bien en évidence le fait que la vitesse de refroidissement est un paramètre moteur de la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde, que ce soit par des mécanismes de délamination ou de fluage.

De plus, il existe une corrélation entre la rugosité moyenne et la différence de hauteur moyenne entre deux grains consécutifs. Ceci est vrai pour toutes les conditions observées (Figure IV.25). Ce fait a déjà été mis en avant dans la référence [100] pour l'alumine massive. Ce résultat accrédite l'idée que les mesures de rugosité, directement effectuée à l'aide du logiciel BIN du microscope à force atomique, peuvent aussi apporter des informations relatives aux glissements aux joints de grains. Néanmoins, cette grandeur prend en compte différents paramètres, tel que la forme des grains, la profondeur des joints, les éventuelles cavités, etc....qui dépendent des caractéristiques de la surface observée, et qu'un principe automatisé de mesure ne peut prendre en compte de façon optimale.

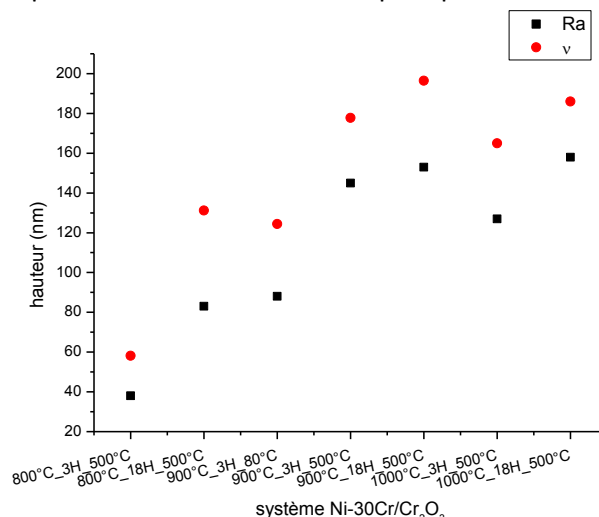


Fig. IV.25 : Evolution de la rugosité moyenne  $R_a$  et des différences de hauteurs entre deux grains consécutifs, pour différents systèmes Ni-30Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

## V. Analyse des résultats

En raison des travaux déjà effectués sur ce système [28, 29, 38, 48, 74, 84, 123, 147, 213] et de sa cinétique d'oxydation ne présentant pas d'accident cinétique, la majorité des études ont été conduites sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'influence des paramètres d'oxydation (durée, température) a également été étudiée sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui diffère notamment du précédent de par sa cinétique d'oxydation particulière. Les niveaux de contraintes résiduelles dans ces deux systèmes ont été estimés, ainsi que les taux de délamination et de déformations générés par glissements aux joints de grains dans l'oxyde, traduisant un mécanisme de fluage diffusif. Dans cette partie, nous discutons de la relaxation des contraintes par ces différents mécanismes en relation avec l'évolution des taux d'endommagements.

### A. Approche mécanique de l'évolution des taux de délamination

A partir des lois de la mécanique du cloquage, on peut chercher à analyser l'évolution du taux d'endommagements par délamination. On tient compte du fait que l'endommagement se produit essentiellement par cloquage, et on s'appuie sur la relation donnant les conditions critiques de formation d'une cloque (équation IV.8). On fait l'hypothèse d'une distribution de taille de décollements initiaux entre l'oxyde et le substrat (de rayon  $b$ ). Pour qu'un décollement conduise à une cloque, on doit avoir  $\Pi \geq 1,22$  [119, 120]. Un niveau de contraintes élevé favorise alors la formation de délaminations. En effet, plus le niveau de contraintes est élevé et plus de petits décollements initiaux peuvent conduire par flambement à des cloques, augmentant ainsi leur nombre. Ce raisonnement simple peut expliquer l'évolution des taux de délamination avec l'épaisseur du substrat : dans ce cas, les niveaux de contraintes et les taux de délamination augmentent tous les deux lorsque l'épaisseur du substrat diminue.

En revanche, l'épaisseur du film d'oxyde intervient également dans cette équation. Et si on considère l'effet de la température d'oxydation, on doit tenir compte à la fois du niveau de contraintes et de l'épaisseur de la couche à travers l'indice de cloquage. On s'aperçoit alors que le cloquage est à priori plus évident lorsque l'oxydation est réalisée à 900°C, comparée à 1000°C par exemple.

$$\Pi = \frac{\sigma_{ox}(1-\nu_{ox}^2)}{E_{ox}} \left(\frac{b}{e_{ox}}\right)^2 \quad \text{Eq. IV.8}$$

En effet, pour ces conditions d'expériences, on peut associer un indice de cloquage à chaque décollement initial  $b$  à partir de l'équation IV.8, en prenant en compte l'épaisseur de la couche considérée (Tableau IV.1), et le niveau de contraintes dans cette couche (Figure IV.6). Ainsi, pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on a reporté sur la figure IV.26 les valeurs des indices de cloquages obtenus pour différents rayons de décollements initiaux après 3 heures d'oxydation à 900 et 1000°C. On a

choisi un  $b$  minimum de  $5 \mu\text{m}$ , la majorité des cloques observées possédant une taille supérieure à cette dimension. On remarque alors que les valeurs sont le plus souvent supérieures à la valeur critique  $\pi=1,22$  après une oxydation à  $900^\circ\text{C}$  comparativement à une oxydation à  $1000^\circ\text{C}$ . D'après cette stricte application des lois de la mécanique du cloquage, ce dernier devrait être favorisé à une température de  $900^\circ\text{C}$ , ce que l'on ne retrouve pas expérimentalement, comme on l'a vu sur la Figure IV.12.

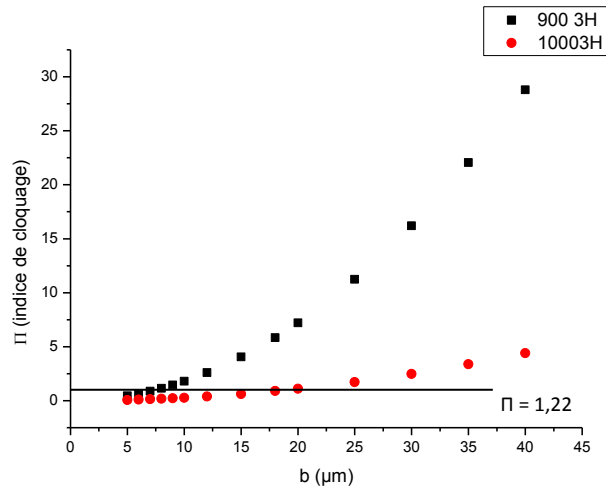


Fig. IV.26 : Indice de cloquage en fonction du rayon  $b$  du décollement initial pour le système Ni-Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La valeur critique de cloquage  $\pi=1,22$  est indiquée par une ligne horizontale

Donc, l'application directe des lois de la mécanique du cloquage ne peut expliquer à elle seule l'évolution des taux de délamination. Ceci montre bien qu'il est nécessaire de prendre en compte d'autres mécanismes de relaxation des contraintes, notamment lorsque la température d'oxydation varie.

### B. Relaxation des contraintes dans le système Ni-30Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

On s'attache maintenant à étudier si la relaxation plus ou moins active par fluage diffusionnel est à même d'expliquer les taux de délamination obtenus.

L'évolution du niveau de contraintes résiduelles et les phénomènes de relaxation associés dans le système Ni-30Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été analysés principalement en fonction de la durée d'oxydation, la température d'oxydation et la vitesse de refroidissement. Nous discuterons également de l'influence de l'épaisseur et de la rugosité initiale du substrat.

#### 1. Influence des conditions d'oxydation

L'évolution des taux de délamination en fonction du temps est présentée figure IV.27, accompagnée de l'évolution des différences de hauteur entre grains consécutifs pour chaque température.

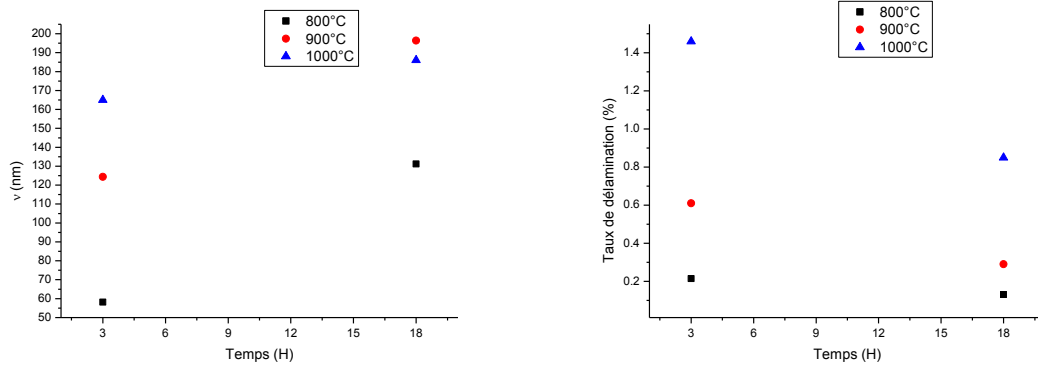


Fig. IV.27 : Evolution de la moyenne des différences de hauteur entre grains voisins et des taux de délamination pour les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 800, 900 et 1000°C, refroidis à une vitesse de 500°C/min.

Ces différences de hauteur sont plus élevées après 18 heures d'oxydation qu'après 3 heures. Cela traduit le fait que les phénomènes de glissements aux joints de grains accompagnant le fluage diffusif sont d'autant plus importants que la durée d'oxydation est grande, et ceci quelle que soit la température. L'observation inverse est faite concernant l'évolution des taux de délamination. Ainsi, l'étude de ces graphes montre clairement que le fluage diffusif est un mode de relaxation des contraintes favorisé lorsque la durée d'oxydation augmente, entraînant alors la diminution de la relaxation par délamination. L'évolution de ces grandeurs en fonction de la température est portée figure IV.28. En raison de la normalisation nécessaire due à la variation de la taille des grains, c'est l'évolution du supplément de déformation entre 3 heures et 18 heures d'oxydation qui doit être analysée, et qui a été portée sur la figure.

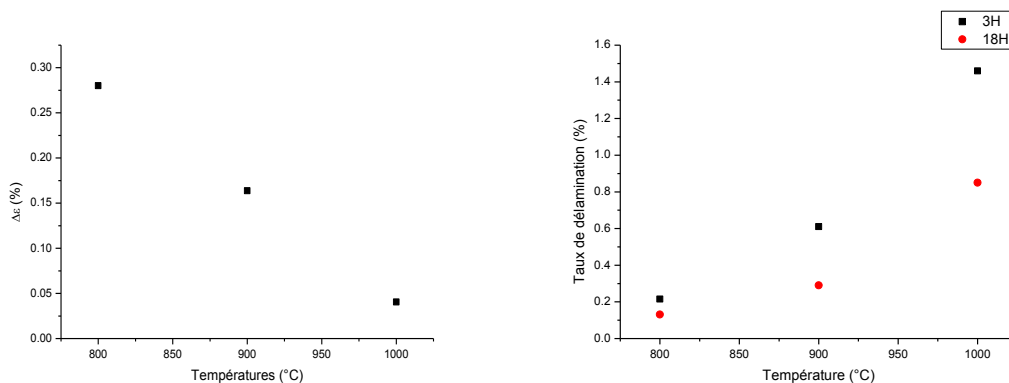


Fig. IV.28 : Evolution des taux de délamination et de déformations due aux glissements aux joints de grains pour les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 800, 900 et 1000°C, refroidis à une vitesse de 500°C/min

La déformation par glissements aux joints de grains et le taux de délamination varient en sens inverse l'un de l'autre avec la température. Ainsi, lorsque la température augmente, la relaxation des contraintes par fluage diffusionnel entre 3 heures et 18 heures d'oxydation diminue. Ceci montre que la relaxation des contraintes par fluage est moins active dans les couches d'oxyde lorsque la température d'oxydation du matériau augmente, ce qui pourrait résulter de l'augmentation de la taille des grains de chromine. La relaxation par fluage diminuant, la proportion de la relaxation par délamination augmente. Ainsi, le taux d'endommagements augmente avec la température malgré des épaisseurs de couches plus élevées. Ceci montre bien que le raisonnement simplement basé sur les lois de la mécanique du cloquage proposé au paragraphe IV.A ne peut être suffisant lorsque des éléments de la microstructure du système évoluent.

A partir de ces données, on cherche à déterminer les coefficients de fluage  $J_{ox}$  du film d'oxyde pour chaque température étudiée, pour rendre compte de l'effet de la microstructure sur les phénomènes de fluage. N'ayant pas directement accès à l'évolution en temps réel des niveaux de contraintes résiduelles pendant la période de fluage, on estime  $J_{ox}$  à partir de [8, 61, 88] :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = J_{ox}(T) \sigma^n \quad \text{Eq. IV.9}$$

avec  $n=1$  dans le cas de fluage diffusionnel.

Par simple intégration :  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = J_{ox}(T) \int_{t_1}^{t_2} \sigma(t) dt$  avec  $t_1$  le temps caractéristique du début des phénomènes de fluage, et  $t_2$  le temps caractéristique de la fin de ces phénomènes.

$$\text{On obtient alors : } J_{ox}(T) = \frac{\Delta\varepsilon}{\int_{t_1}^{t_2} \sigma(t) dt} \quad \text{Eq. IV.10}$$

Cette relation permet de déterminer les coefficients de fluage correspondants à une température, donc à un état microstructural donné. Ce calcul simple repose sur un certain nombre d'hypothèses :

-On considère que les grandeurs sont les mêmes aux échelles macroscopiques et microscopiques, ce qui n'est pas exact car chaque grain est différent de son voisin, sinon il n'y aurait pas de rugosité.

-On ne tient pas compte de la forme tensorielle des relations

-L'estimation de l'évolution temporelle de la contrainte au bout d'un temps  $t$  est faite en considérant les valeurs de contraintes résiduelles après respectivement 3 heures et 18 heures d'oxydation. Autrement dit, on ne tient pas compte de l'étape de refroidissement en considérant que pour une vitesse de 500°C/min, le fluage opère peu pendant l'étape de refroidissement, comme cela a été montré expérimentalement.

Les coefficients de fluage  $J_{ox}$  obtenus pour chaque température sont rassemblés dans le tableau IV.10.

Température °C	$\sigma_{18H}$ (GPa)	$\sigma_{3H}$ (GPa)	$\Delta t$ (s)	$\Delta\sigma.\Delta t$ (Pa.s)	$\Delta\epsilon$	$J_{ox}$ ( $\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
800	2.2	2	54000	$1.13 \times 10^{14}$	0.28	$2.5 \times 10^{-15}$
900	2.5	2.25	54000	$1.30 \times 10^{14}$	0.16	$1.2 \times 10^{-15}$
1000	3.3	3	54000	$1.70 \times 10^{14}$	0.04	$2.4 \times 10^{-16}$

Tableau IV.10 : Détermination des coefficients  $J_{ox}$  en fonction de la température pour le système Ni-30Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Les ordres de grandeur des coefficients de fluage calculés ici sont pour partie différents de ceux déterminés par Panicaud [99] sur le même système, en situation d'oxydation isotherme. Il obtenait des coefficients de l'ordre de grandeur de  $10^{-17} \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$  entre 800 et 900°C à partir d'une méthode d'optimisation complète, et de l'ordre de  $10^{-16}$ - $10^{-15} \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ , à partir d'une méthode utilisant des formes asymptotiques décrivant les temps courts et les temps longs de l'oxydation. Outre les hypothèses simplificatrices indiquées ci-dessus pour le présent calcul, on peut également noter que dans le cas du suivi isotherme des contraintes de croissance, d'une part la durée d'oxydation considérée était plus courte, et d'autre part, ce sont les simulations au moyen des formes asymptotiques qui décrivaient le mieux les points expérimentaux et qui conduisaient aux valeurs de  $J_{ox}$  les plus proches de celles du tableau IV.10.

Dans le cas présent, les coefficients de fluage, diminuent lorsque la température augmente, ce qui confirme que le fluage diffusionnel est plus actif à basse température. L'effet de la microstructure est donc prépondérant, comparé à l'activation thermique du fluage.

## 2. Influence des conditions de refroidissement

On a vu également que le refroidissement du système métal/oxyde est une étape importante, qui fait varier le niveau de contraintes résiduelles et l'endommagement dans la couche d'oxyde. L'évolution de la moyenne des hauteurs entre les grains voisins et des taux de délamination en fonction de la vitesse de refroidissement est présentée figure IV.29.



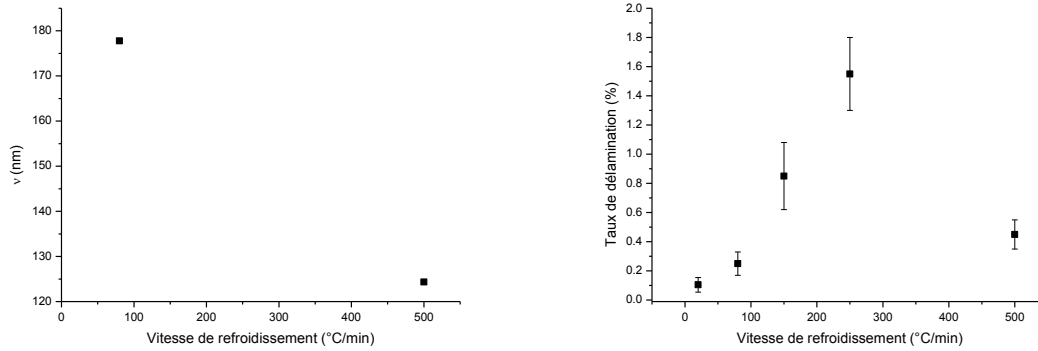


Fig. IV.29 : Evolution de la moyenne des différences de hauteur entre grains voisins et des taux d'endommagement en fonction de la vitesse de refroidissement sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 3 heures à 900°C

Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la différence de hauteur entre grains consécutifs et le taux d'endommagement par délamination évoluent en sens inverse pour des vitesses de refroidissement strictement inférieures à 500°C/min.

Lorsque la vitesse de refroidissement est faible, (20, 80°C/min), les mécanismes de relaxation par glissements aux joints de grains sont favorisés, et le taux de délamination est faible. Le niveau de contraintes résiduelles dans la couche augmente ensuite avec la vitesse de refroidissement (Figure IV.8). Les mécanismes de relaxation par fluage sont moins influents, et le niveau de contraintes résiduelles augmente, ce qui favorise la relaxation par délamination. Le taux de délamination diminue ensuite pour les vitesses de refroidissement les plus élevées (500°C/min), bien que le niveau de contraintes résiduelles soit maximum et que la relaxation par glissements aux joints de grains soit minimum.

Une comparaison aux travaux de Tolpygo et Clarke [121] dans les films d'alumine montre que les présents travaux confirment le fait que le taux de délamination n'est pas directement proportionnel au niveau de contraintes résiduelles dans la couche, lorsque celui-ci dépend de la vitesse de refroidissement. En fait, le taux de délamination dépend du niveau de contraintes dans la couche d'oxyde jusqu'à une vitesse de refroidissement de 250°C/min pour laquelle un maximum est observé. Puis, pour les vitesses de refroidissement supérieures, le niveau de contraintes est toujours maximum mais les cloques de type 2 ne se forment plus, laissant la place à des cloques de type 3 de diamètre plus faible (paragraphe III.B). La limitation du diamètre de ces cloques à environ 30 µm diminue ainsi la fraction de surface délaminée. Les cartographies effectuées au chapitre 5 permettront de mieux comprendre pourquoi ce diamètre est limité.

Etant donné que la température du système évolue pendant l'étape de refroidissement, on ne cherche pas à déterminer les coefficients de fluage de l'oxyde au cours de cette étape.

### 3. Influence du substrat

Des caractéristiques propres au substrat ont également été étudiées. Lorsque l'épaisseur du substrat évolue, le taux d'endommagements par délamination est corrélé au niveau de contraintes et s'analyse à partir de l'approche mécanique. Dans ces conditions, les durées, températures d'oxydation et vitesses de refroidissement étant fixées, a priori, les mécanismes de glissement aux joints de grains n'évoluent pas avec l'épaisseur du substrat.

Par ailleurs, le fait que le cloquage soit plus prononcé pour une gamme intermédiaire d'état de la rugosité de surface implique a priori une combinaison d'au moins deux effets opposés. L'augmentation du niveau de contraintes avec la diminution de la rugosité de surface (Figure V.9) affecte les taux de délamination. Néanmoins, les phénomènes de cloquages ne sont pas directement corrélés à la valeur absolue de la contrainte dans la couche, puisque le taux de délamination n'est pas maximum pour une surface ayant subi un polissage miroir.

Une hypothèse peut être faite pour rendre compte de l'évolution du niveau de contraintes mais aussi du taux de délamination avec la rugosité de la surface :

-Tout d'abord, la contrainte résiduelle augmente en valeur absolue avec la qualité de l'état de surface du substrat. Différents modèles et résultats expérimentaux [214, 215, 216] indiquent qu'une surface rugueuse permet une meilleure relaxation ou adaptation de la contrainte, ce qui est cohérent avec les résultats présentés ici. En particulier, quand l'état de surface du substrat montre une rugosité marquée, l'état de contraintes dans l'oxyde n'est souvent plus planaire et bi-axial. Cette composante diminue, et une composante hors plan normale à l'interface apparaît. De plus, la possible influence de la rugosité de surface sur la microstructure elle-même peut se poser. En effet, la capacité de l'oxyde à se déformer, par exemple, par glissements aux joints de grain pourrait être favorisée dans le cas de surfaces rugueuses, et une relaxation des contraintes en serait la conséquence. Cette hypothèse est confortée par les relaxations déjà observées dans la chromine, et mises en évidence à l'aplomb des joints de grains du substrat [213]. Dans le cas présent, les ondulations à la surface et à l'interface oxyde/métal dues à une augmentation de la rugosité initiale du substrat, peuvent être comparées aux discontinuités morphologiques causées par les joints de grains du substrat, et dont résulte un mécanisme de relaxation des contraintes.

-L'autre facteur principal agissant sur les taux de délamination semble être l'adhérence du film d'oxyde : Mougin et al [82] ont montré que pour des couches de chromine formées sur du chrome pur, une importante amélioration en terme d'adhérence des couches formées est observée pour les surfaces de plus faible rugosité. Un écaillage important a été observé pour des oxydes formés sur des substrats polis grossièrement (60,26,15  $\mu\text{m}$ ), mais pas dans le cas de substrats polis plus finement (1  $\mu\text{m}$ ). La rugosité initiale de la surface influence donc également l'adhérence film/substrat. Madi et al [158] ont également montré que l'énergie d'adhérence d'un système Fe-18Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmentait lorsque l'on passe d'un polissage mécanique à un polissage électrochimique qui favorise la restauration. En revanche, contrairement aux résultats obtenus par Mougin, il s'avère que l'adhérence du système diminue lorsqu'on compare un polissage mécanique grossier (papier Si-C 400), à un polissage mécanique plus fin.

Dans notre cas, l'adhérence peut augmenter avec l'état de surface pour expliquer le taux de cloquage maximum observé pour un état de préparation de la surface intermédiaire. Ce comportement pourrait également être relié à la morphologie des ondulations présentes à l'interface métal/oxyde. A partir de cette morphologie, des régions sous contraintes de tension apparaissent le long des ondulations. Ainsi, un décollement entre l'oxyde et le substrat peut se former pour relaxer ces contraintes de tensions normales à l'interface métal/oxyde comme suggéré par différents auteurs [121, 217]. Ce mécanisme peut être à l'origine des zones décollées nécessaires au cloquage. En revanche, une surface métallique de faible rugosité permet de réduire ces ondulations à l'interface, ce qui limite l'apparition de contraintes hors plan et donc l'apparition de zone de décohésion à l'interface. En conséquence, le taux de délamination diminue.

Finalement, une évolution opposée entre le niveau de contraintes d'une part, et l'adhérence d'autre part est observée quand la rugosité de surface initiale du substrat varie. Un taux de délamination maximum apparaît alors pour une valeur intermédiaire de la rugosité de surface.

### C. Relaxation des contraintes dans le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour ce système, l'influence des caractéristiques du substrat et de la vitesse de refroidissement sur la relaxation des contraintes n'ont pas été étudiés.

On fait l'hypothèse que le fluage diffusionnel a lieu dans des conditions comparables au système précédent. Ainsi, lorsque la durée d'oxydation augmente, la part du fluage diffusionnel dans la relaxation des contraintes est privilégiée, et dans le même temps la relaxation par délaminations diminue, entraînant ainsi une diminution des taux de cloquage. Cette hypothèse semble validée par les résultats expérimentaux obtenus (Figure IV.15).

L'évolution avec la température d'oxydation montre en revanche que les taux d'endommagements diminuent pour une température d'oxydation de 1000°C. Ceci s'explique vraisemblablement par la fissuration se produisant dès les temps courts lorsque l'oxydation a lieu à 1000°C. La fissuration dans l'oxyde permet alors de relaxer fortement les contraintes, comme le montre leur évolution (Figure IV.7). Cette relaxation par fissuration a pour conséquence de diminuer le taux de délamination. Ainsi, si à nouveau la compétition entre la relaxation par fluage et par délamination explique l'évolution des taux de délamination entre 800 et 900°C, qui est la même que pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la relaxation des contraintes par fissuration à 1000°C fait office de troisième mode de relaxation et entraîne une chute des taux de délamination à cette température.

## Synthèse

*Les niveaux de contraintes déterminés sur des systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent, par comparaison avec les niveaux de contraintes thermiques calculées, l'action de différents mécanismes de relaxation.*

*Dans le cas du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ces mécanismes sont de deux types : Le fluage diffusionnel et les phénomènes de délamination. La compétition entre ces deux processus est le paramètre clé permettant d'expliquer l'évolution des taux de délamination; Il dépend des conditions d'oxydation et de refroidissement du système.*

*La contribution des mécanismes de glissements aux joints de grains permettant de relaxer les contraintes par fluage diffusionnel est plus élevée après 18 heures qu'après 3 heures d'oxydation, induisant une chute du taux de délamination aux temps longs. Ces mécanismes sont également favorisés lorsque la température d'oxydation est plus faible, ce qui correspond là encore à une chute du taux de délamination. Cet effet est en rapport avec la taille des grains de chromine qui augmente avec la température. Lorsque la vitesse de refroidissement du système augmente, le glissement aux joints de grains est favorisé, et le taux de délamination est réduit. De manière a priori surprenante, il diminue aussi lorsque la vitesse de refroidissement atteint 500°C/min. Ce point sera discuté au chapitre V.*

*Dans le cas du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les accidents cinétiques sont en rapport avec l'action d'un troisième mode de relaxation des contraintes par fissuration transfilm. Aussi, à 1000°C, lorsque ces accidents sont favorisés, les taux de délamination dans la couche d'oxyde sont faibles.*

*Enfin, les paramètres propres au substrat comme sa rugosité et son épaisseur sont également à prendre en considération. Le niveau de contraintes dans la couche est plus élevé lorsque l'épaisseur du substrat diminue entraînant l'augmentation des taux de délamination. De plus, les niveaux de contraintes dans la couche d'oxyde et l'adhérence de cette dernière varient en sens inverse l'un de l'autre avec la rugosité du substrat, entraînant un taux de délamination maximum pour une valeur intermédiaire de rugosité.*

## **Chapitre V : Relaxation des contraintes par délamination : étude à l'échelle locale**



Il a été mis en évidence au Chapitre IV que le fluage diffusif et la délamination sont les principaux modes de relaxation des contraintes. Nous allons étudier en détail dans ce chapitre la relaxation associée aux délaminations formées dans la couche d'oxyde. Les résultats obtenus au chapitre III basés sur la comparaison entre la microdiffraction Synchrotron et la microspectroscopie Raman ont montré que ce dernier outil permet d'obtenir des cartographies des niveaux de contraintes autour et à travers des endommagements locaux de manière simple, fiable et relativement rapide (quelques heures par cartographie). Les cartographies effectuées sur ces délaminations donnent accès aux champs de contraintes résiduelles, en particulier à l'amplitude de relaxation entre le pied et le sommet de la cloque, ainsi qu'au niveau de contraintes local autour des délaminations. Ces cartographies ont été réalisées sur les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus après 3 heures ou 18 heures d'oxydation, à 900 et 1000°C. Ces systèmes ont également été soumis à différentes vitesses de refroidissement. En raison du faible nombre de délaminations et de la qualité moindre des spectres Raman correspondants, les systèmes oxydés à 800°C n'ont pas été étudiés.

Les délaminations observées dans les couches de chromine sont essentiellement des cloques circulaires ou bien des écailles. Ces dernières possèdent également la plupart du temps une forme circulaire, indiquant qu'elles proviennent d'une étape antérieure de cloquage. Comme présenté au Chapitre I dans le rappel des lois de la mécanique du cloquage, un décollement initial entre l'oxyde et le substrat dont le rayon est noté  $b$ , peut mener à une cloque de rayon  $b$  également.

La cloque se forme à condition que l'indice de cloquage  $\Pi$  défini par l'équation V.1 soit supérieur à 1,22 [120] :

$$\Pi = \frac{\sigma_{ox}(1-\nu_{ox}^2)}{E_{ox}} \left(\frac{b}{e_{ox}}\right)^2 \quad \text{Eq. V.1}$$

Cette équation peut également se mettre sous la forme de l'équation V.2 pour faire apparaître la grandeur  $\sigma_c$ , qui est une valeur de contrainte critique devant être atteinte pour que le décollement initial donne lieu à une cloque [134] :

$$\sigma_c = \frac{1,22 \cdot E_{ox}}{(1-\nu_{ox}^2)} \cdot \left(\frac{e_{ox}}{b}\right)^2 \quad \text{Eq. V.2}$$

Le niveau de contraintes dans la couche d'oxyde et son épaisseur interviennent dans cette équation. Ces grandeurs sont dépendantes notamment des conditions d'oxydation du système (Cf Chapitre IV).

Les cloques formées dans la couche d'oxyde peuvent ensuite se propager, à condition que l'équation V.3 soit vérifiée [119].



$$\sigma_p = \left( \frac{1,052e_{ox}^4}{b^4} + \frac{1,04\Gamma_i^0}{e_{ox} E_{ox}} \right)^{1/2} E_{ox} \quad \text{Eq. V.3}$$

Le niveau de contraintes  $\sigma_p$  nécessaire à la propagation de la cloque dépend entre autre de l'adhérence interfaciale  $\Gamma_i^0$  entre le film d'oxyde et le substrat. Plus cette adhérence est élevée et plus le niveau de contraintes dans la couche doit être élevé lui aussi pour qu'une cloque puisse se propager.

Les délaminations dans la couche d'oxyde sont visualisées d'abord à partir du contraste optique entre la cloque et le substrat adhérent. Leur présence est confirmée par des profils géométriques qui montrent une différence de hauteur entre le sommet et le pied de la cloque. Les cartographies associées (voir chapitre III) montrent sans ambiguïté que le niveau de contraintes est relaxé au travers des cloques. Dans un premier temps, des délaminations sont étudiées sur les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés 3 heures ou 18 heures, à 900 ou 1000°C. Les 3 types de cloques identifiés au chapitre IV sont cartographiés, ainsi que les écailles formées sur certains systèmes. A partir des données obtenues grâce à ces analyses sur chacun des types de délamination, l'adhérence entre le film et le substrat est déterminée pour plusieurs systèmes. Des cartes et des schémas issus de l'analyse de la formation de ces délaminations sont alors proposés.

## I. Cloques de type 1

### A. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Par convention, nous appelons cloques de type 1 les cloques qui ne respectent pas à priori la loi de formation donnée par l'équation V.1. On rappelle que les observations par microscopie optique montrent qu'elles se développent en majorité lorsque la vitesse de refroidissement du système est de 80°C/minutes. Les cartographies réalisées par spectroscopie Raman au travers de ces cloques permettent d'estimer leur portée de relaxation. Ce sont ces portées de relaxation qui sont utilisées systématiquement à partir de maintenant comme paramètre b dans l'équation V.1, et non leur rayon géométrique. En effet, la portée de relaxation correspond en général à une zone de plus grande dimension que la simple observation optique. Cette grandeur intègre en fait le diamètre géométrique de la cloque ainsi que de la zone relaxée autour de la cloque.

#### 1. Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C

Les portées de relaxation des cloques de type 1 pour les systèmes oxydés à 900°C sont comprises entre 7 et 12  $\mu\text{m}$  après 3 heures d'oxydation (Figure V.1.a et Figure V.1.c), et entre 10 et 15  $\mu\text{m}$  après 18 heures d'oxydation. Dans les deux cas, la portée de relaxation des contraintes correspond à

quelques  $\mu\text{m}$  près aux dimensions géométriques des cloques. Pour confronter aux équations de la mécanique du cloquage, nous prendrons en compte les valeurs maximales des niveaux de contraintes autour des cloques au-delà de la zone de relaxation. Ici, ils sont toujours inférieurs à 2,5 et 3 GPa pour les cloques formées respectivement après 3 heures et 18 heures d'oxydation. Il est à noter que ces niveaux sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus en moyenne dans l'oxyde adhérent loin de ces cloques sur ces mêmes systèmes, respectivement proches de 1,9 et 2,1 GPa (Figure IV.6). Ceci indique que les cloques se forment préférentiellement dans des zones où le niveau de contraintes est plus élevé que dans le reste de l'échantillon.

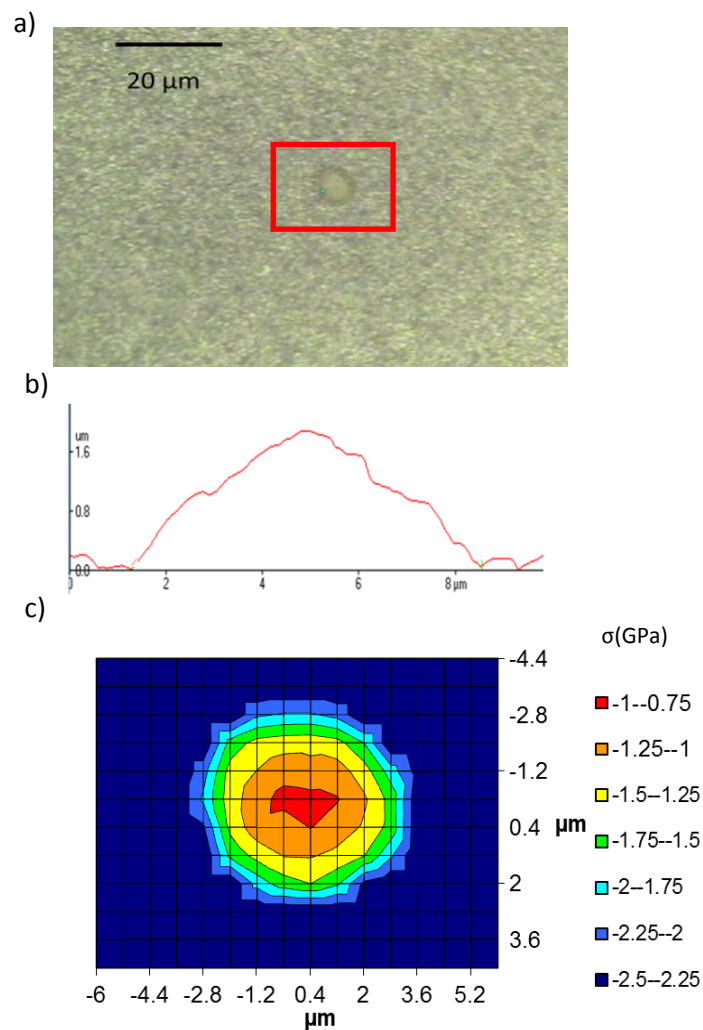


Fig. V.1 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 1 sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C, b) Profil en hauteur associé déterminé par AFM, c) Cartographie de contrainte associée déterminée par Raman

Les profils géométriques de ces cloques de type 1 sont obtenus par AFM (Figure V.1.b). Ils donnent accès au diamètre géométrique et à la hauteur des objets étudiés. Il s'avère que quel que soit le système étudié, la hauteur des cloques de type 1 est toujours comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ .

A partir de l'équation V.1, on peut calculer l'indice de cloquage  $\Pi$ . On prend  $E=314$  GPa et  $\nu=0,28$  [2]. Les épaisseurs des couches considérées sont respectivement  $e=0,5$  et  $e=1,2$   $\mu\text{m}$  pour 3 heures et 18 heures d'oxydation (Chap IV.1.A). En fonction des dimensions des cloques (diamètre + portée de relaxation), le coefficient  $\Pi$  varie alors entre  $\Pi=0,37$  et  $\Pi=1,10$  après 3 heures d'oxydation, et entre  $\Pi=0,15$  et  $\Pi=0,34$  après 18 heures d'oxydation. Dans tous les cas, on constate que cette valeur est inférieure à la valeur de l'indice critique de cloquage  $\Pi_c=1,22$ .

## 2. Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C

Pour ce système, les portées de relaxation varient entre 12 et 18  $\mu\text{m}$  quelle que soit la durée d'oxydation. Les niveaux de contraintes autour des cloques sont proches de 3 GPa lorsque la durée d'oxydation est de 3 heures (Figure V.2) et de 3,5 GPa lorsque cette durée est de 18 heures. Rappelons que dans ce cas les épaisseurs des couches d'oxydes sont de 1,5 et 3,7  $\mu\text{m}$  respectivement.

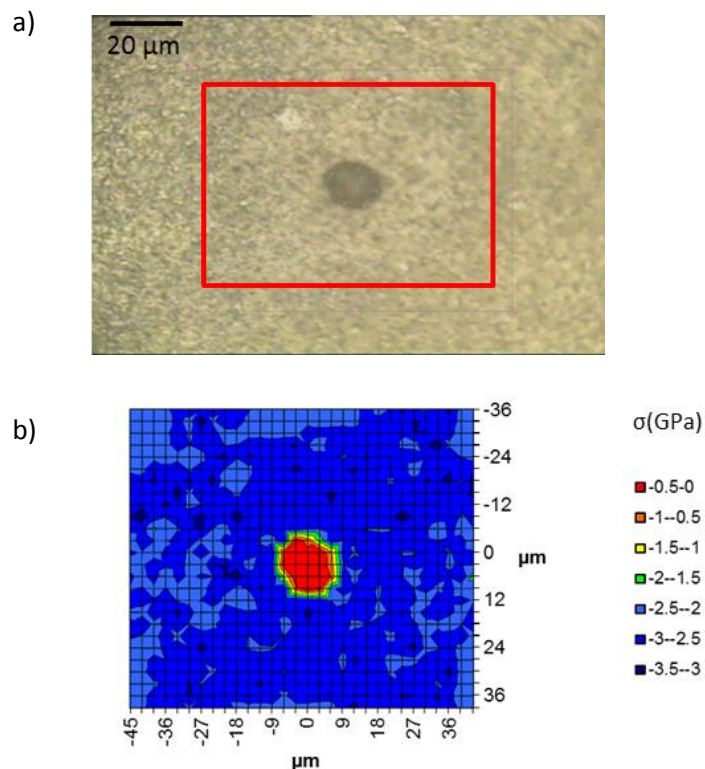


Fig. V.2 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 1 sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 1000°C, b) Cartographie de contrainte associée déterminée par Raman

Ces données mènent à des valeurs de l'indice  $\Pi$  comprises entre 0,16 et 0,37 après 3 heures d'oxydation, et inférieures à 0,1 après 18 heures d'oxydation. A nouveau, on est bien en deçà de l'indice critique de cloquage  $\Pi=1,22$ .

Pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on observe donc la formation de petites cloques circulaires dont les caractéristiques ne vérifient pas a priori les équations de la mécanique du cloquage, ceci quelles que soient les conditions d'oxydation étudiées ici. En fonction de ces dernières, les dimensions des cloques évoluent peu, comparées à l'épaisseur des films d'oxyde. Il en résulte une variation de l'indice de cloquage dans une gamme qui reste systématiquement inférieure à l'indice théorique.

## B. Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1. Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C

Les mêmes analyses sont conduites sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les délaminations formées sont à nouveau étudiées grâce à des cartographies, et des observations morphologiques. Après oxydation à 900°C, les portées de relaxation de contrainte associées aux cloques sont comprises entre 8 et 12  $\mu\text{m}$  après 3 heures d'oxydation, et entre 10 et 15  $\mu\text{m}$  après 18 heures d'oxydation (Figure V.3). Elles sont directement comparables à la taille des cloques, ou légèrement supérieures. Le niveau de contraintes au pied des cloques est proche de 2 GPa en valeur absolue quelle que soit la durée d'oxydation.

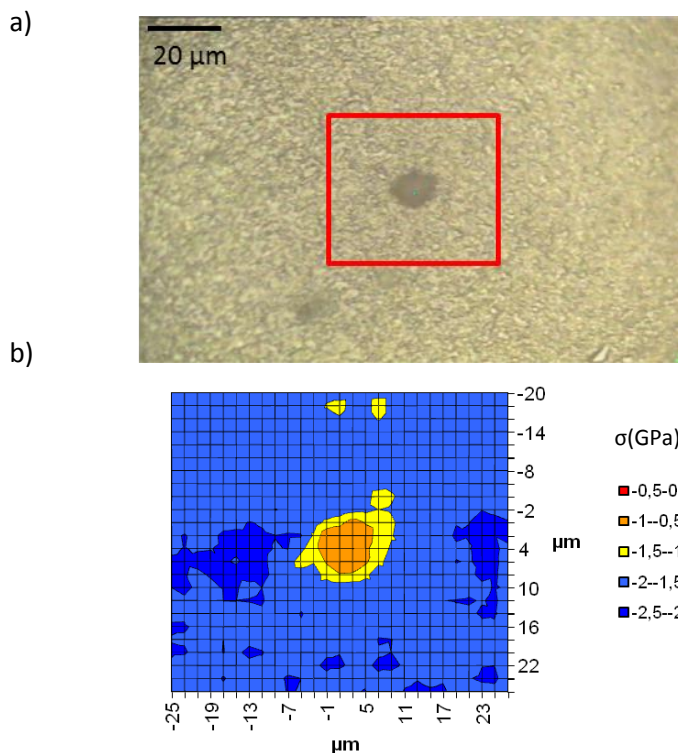


Fig. V.3: a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 1 sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 18 heures d'oxydation à 900°C, b) cartographie de contrainte associée déterminée par Raman

L'épaisseur des films est de 0,6 et 1,5  $\mu\text{m}$  après respectivement 3 heures et 18 heures d'oxydation. Ceci conduit à des valeurs de l'indice de cloquage  $\Pi$  comprises entre 0,26 et 0,58 après 3 heures d'oxydation, et inférieures à 0,15 après 18 heures d'oxydation.

## 2. Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C

Ce système constitue un cas particulier en raison des phénomènes de fissuration transfilm se produisant lors de l'oxydation. Nous discuterons plus loin des délaminations formées.

### C. Synthèse

Le tableau V.1 résume les différentes données obtenues sur les cloques de type 1, pour chaque condition d'oxydation.

Substrat	Système	$\sigma_{rés}$ (GPa)	$\sigma_{loc}$ (GPa)	2b ( $\mu\text{m}$ )	$\Pi$	2b <sub>th</sub> ( $\mu\text{m}$ )	h ( $\mu\text{m}$ )
Ni-30Cr	900°C 3H	-1,9	-2,5	7-12	0,37-1,10	12,6	1-3
Ni-30Cr	900°C 18H	-2,1	-3	10-15	0,15-0,34	28,5	1-3
Ni-30Cr	1000°C 3H	-2,3	-3	12-18	0,16-0,37	33,2	1-3
Ni-30Cr	1000°C 18H	-2,8	-3,5	12-18	<0,1	74,4	1-3
Fe-47Cr	900°C 3H	-1,4	-2	8-12	0,26-0,58	17,3	1-3
Fe-47Cr	900°C 18H	-1,1	-2	10-15	<0,15	42,7	1-3

Tableau V.1 : Caractéristiques des cloques de type 1

$\sigma_{rés}$  est le niveau de contraintes moyen dans la couche d'oxyde étudiée (Chap IV.2.A), et  $\sigma_{loc}$  le niveau de contraintes maximum proche des cloques de type 1 (donné par les cartographies). La grandeur 2b correspond à la portée de relaxation des contraintes visualisée sur les cartographies et  $\Pi$  est l'indice de cloquage, calculé à l'aide des grandeurs précédentes. 2b<sub>th</sub> est une portée de relaxation théorique, calculée de telle sorte que  $\Pi = \Pi_c = 1,22$ . h représente la gamme de hauteur des cloques.

La portée de relaxation 2b augmente légèrement avec l'épaisseur du film. En revanche, les valeurs du coefficient  $\Pi$  diminuent lorsque cette dernière augmente. Par exemple, pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C, ce coefficient reste assez proche de la valeur  $\Pi = 1,22$ . Par contre, ce coefficient est inférieur à 0,1 après 18 heures d'oxydation à 1000°C.

On remarque de manière systématique, que le niveau de contraintes maximales autour des cloques est supérieur au niveau de contraintes moyen dans la couche d'oxyde. Ceci montre qu'il existe des zones de concentration de contraintes dans le film dans lesquelles la formation des cloques de type 1 pourrait être facilitée.

Cette constatation nous amène à formuler une première hypothèse concernant l'apparition des cloques de type 1 bien que l'équation de formation ne soit pas vérifiée : Il est possible que très

localement la couche d'oxyde présente au refroidissement des zones à fortes concentrations de contraintes plus favorables au cloquage en raison de la présence de défauts géométriques ou structuraux. Par exemple, dans le cas du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une oxydation à 900°C, un niveau de contraintes local de 2,8 GPa serait suffisant pour qu'une cloque de 12 µm se forme.

Une autre hypothèse pourrait être une inhomogénéité de l'épaisseur du film. Le cloquage serait alors favorisé aux endroits où l'épaisseur de la couche est plus faible. Afin de s'en assurer, il pourrait être envisagé d'effectuer des coupes transverses sur certains systèmes, à l'aplomb de zones délaminées.

## **II. Cloques de type 2**

Les cloques de type 2 sont caractérisées par des tailles supérieures aux cloques de type 1 pour un système donné, et satisfont à l'équation de formation de la mécanique du cloquage. Ces cloques sont présentes sur chaque système et pour chaque condition d'oxydation en proportion variable. Des investigations menées en particulier sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures montrent également qu'elles peuvent se diviser en plusieurs sous catégories.

### **A. Sous catégories de cloques de type 2**

Le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures a été étudié de manière approfondie. En effet, comme présenté au chapitre IV, 5 vitesses de refroidissement différentes ont été utilisées. Les cloques de type 2 sont majoritaires lorsque la vitesse de refroidissement du système est de 150 ou 250°C/min. Elles se trouvent en nombre bien plus réduit sur les couches d'oxydes refroidies à 20, 80, ou 500°C/min. A 500°C/min, les cloques majoritaires sont dites de type 3, et nous préciserons ultérieurement pour quelles raisons. Les cloques de type 2 observées principalement aux vitesses de refroidissement intermédiaires peuvent être rangées en différentes sous catégories.

- Les cloques simples (Figure V.4.a) forment la première sous-catégorie.

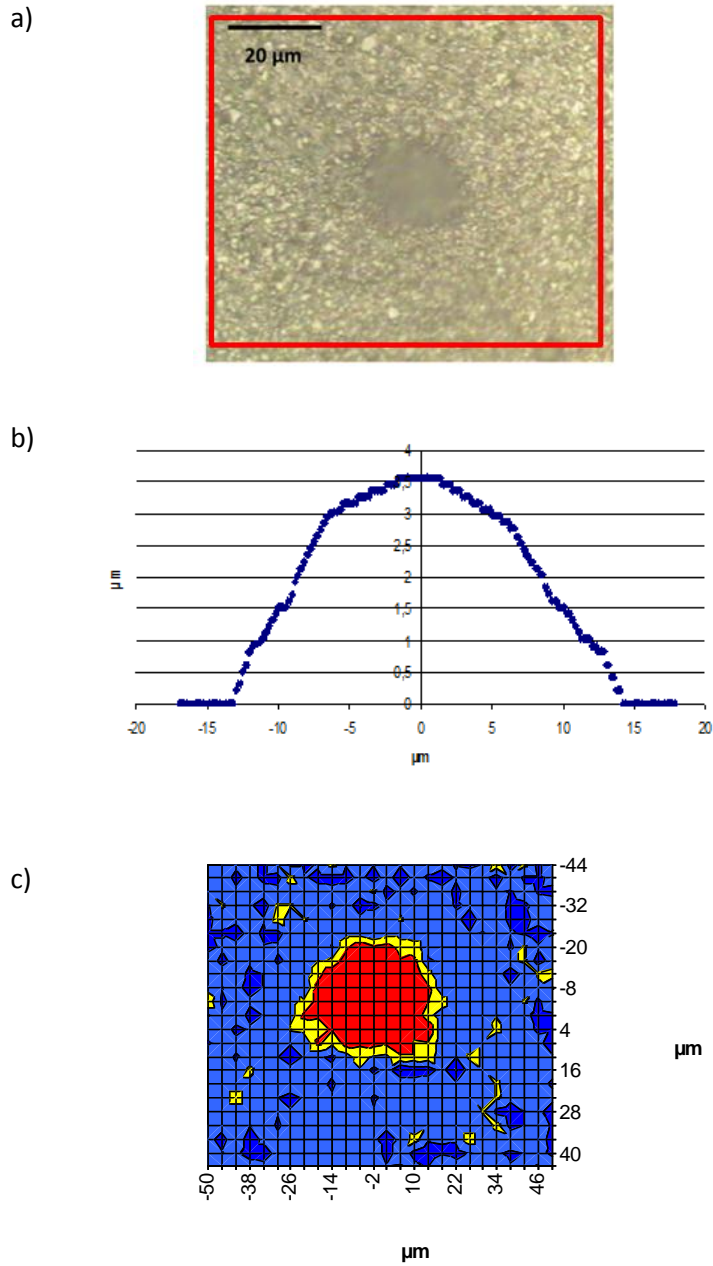


Fig. V.4 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 2 simple sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C, b) Profil en hauteur associé, c) Cartographie de contrainte associée par spectroscopie Raman

L'amplitude de relaxation de contraintes de ces cloques est de 1 GPa. Leur hauteur est comprise entre 2 et 4 μm et leur diamètre entre 15 et 40 μm (25 μm sur la Figure V.4.b). Les cartographies montrent que les portées de relaxation de contraintes sont supérieures aux dimensions géométriques des cloques (40 μm sur la Figure V.4.c). En raison des hauteurs des cloques de type 2,

les profils géométriques ont été réalisés par microscopie optique et non à l'aide de la microscopie à force atomique.

- Dans certains cas, on observe une zone circulaire autour des cloques simples (Figure V.5.a). Il s'agit simplement d'une zone décollée autour de la cloque, ce qui est confirmé par le profil géométrique en hauteur présenté Figure V.5.b.

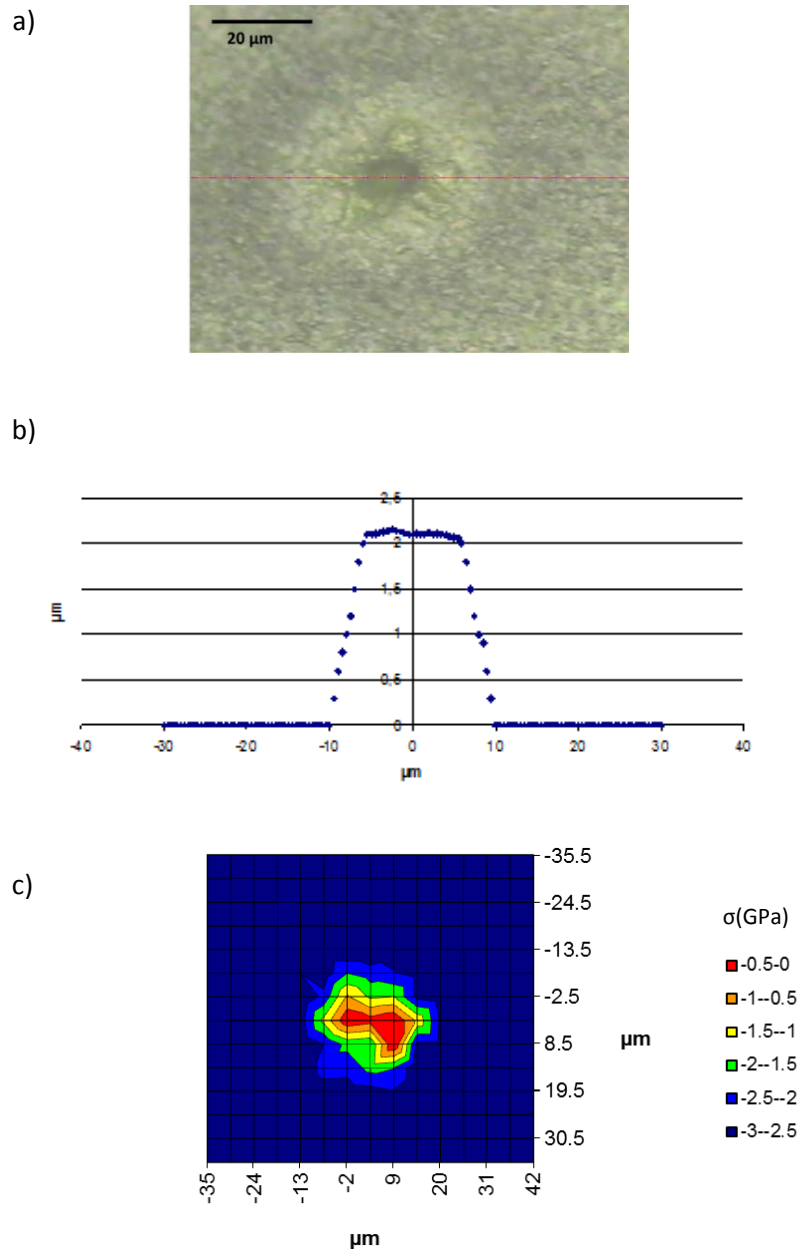


Fig. V.5 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 2 simple entourée d'oxyde décollé, sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C, b) Profil en hauteur associé, c) Cartographie de contrainte associée par spectroscopie Raman



En effet, les cartographies associées (Figure V.5.c) montrent clairement que le niveau de contraintes est relaxé à la fois sur la cloque et dans la région circulaire autour de la cloque. Il apparaît que l'amplitude de la relaxation dans la région décollée (de l'ordre de 1 GPa) est inférieure à celle observée directement au centre de la cloque (2,5 GPa). Contrairement à la cloque simple présentée précédemment, on remarque que les dimensions totales de la zone relaxée sont sensiblement les mêmes que celles de la cloque complétée de son pourtour circulaire.

- Il est également possible d'observer uniquement des régions circulaires décollées sans cloque (Figure V.6.a). Le profil géométrique ne montre alors aucune différence de hauteur entre la zone décollée et l'oxyde adhérent. La cartographie (Figure V.6.b), met bien en évidence la relaxation au niveau de cette zone décollée.

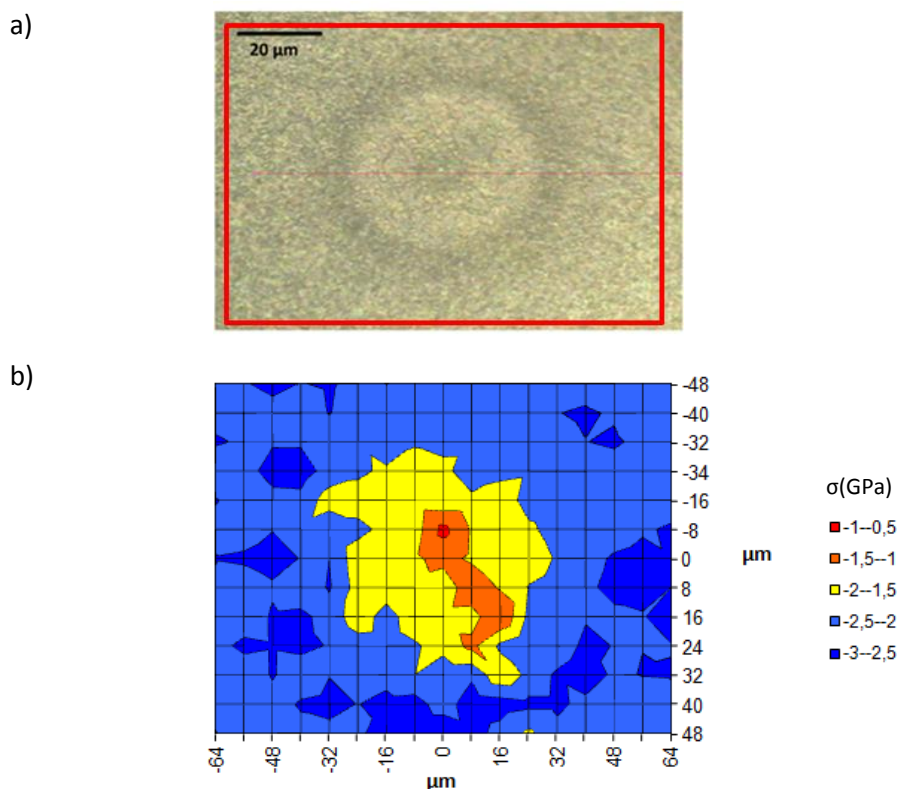


Fig. V.6 a) Observation par microscopie optique d'un décollement circulaire après 3 heures d'oxydation à 900°C sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) Cartographie de contrainte associée par spectroscopie Raman

La valeur absolue des contraintes autour de ce décollement est proche de 2,5 GPa, et correspond au niveau de contraintes dans l'oxyde adhérent. Il est ensuite relaxé jusqu'à 1,5 GPa au centre. La portée de relaxation est d'environ 50 µm, ce qui correspond aux dimensions géométriques de la région circulaire que l'on peut évaluer seulement à partir de la micrographie optique dans ce cas.

- Enfin, certaines des cloques observées possèdent une zone circulaire plus large (Figure V.7.a), ce qui est confirmé par les profils en hauteur (Figure V.7.b) et en contrainte (Figure V.7.c). Ces dimensions importantes sont attribuées à un mécanisme de propagation instable décrit par Evans [218] et Hutchinson [219] : Lorsqu'une cloque apparaît, une petite décohésion à l'interface métal/oxyde et une concentration de contraintes au bord de la séparation entre la couche et le substrat sont connues pour faciliter la propagation de la fissure à l'interface. Ce mécanisme de propagation explique alors la forme caractéristique des différents profils ainsi que les grandes dimensions de ces cloques. Leur hauteur peut atteindre jusqu'à 6  $\mu\text{m}$ . Le lien entre les phénomènes de propagation et l'adhérence métal/oxyde sera discuté plus loin.

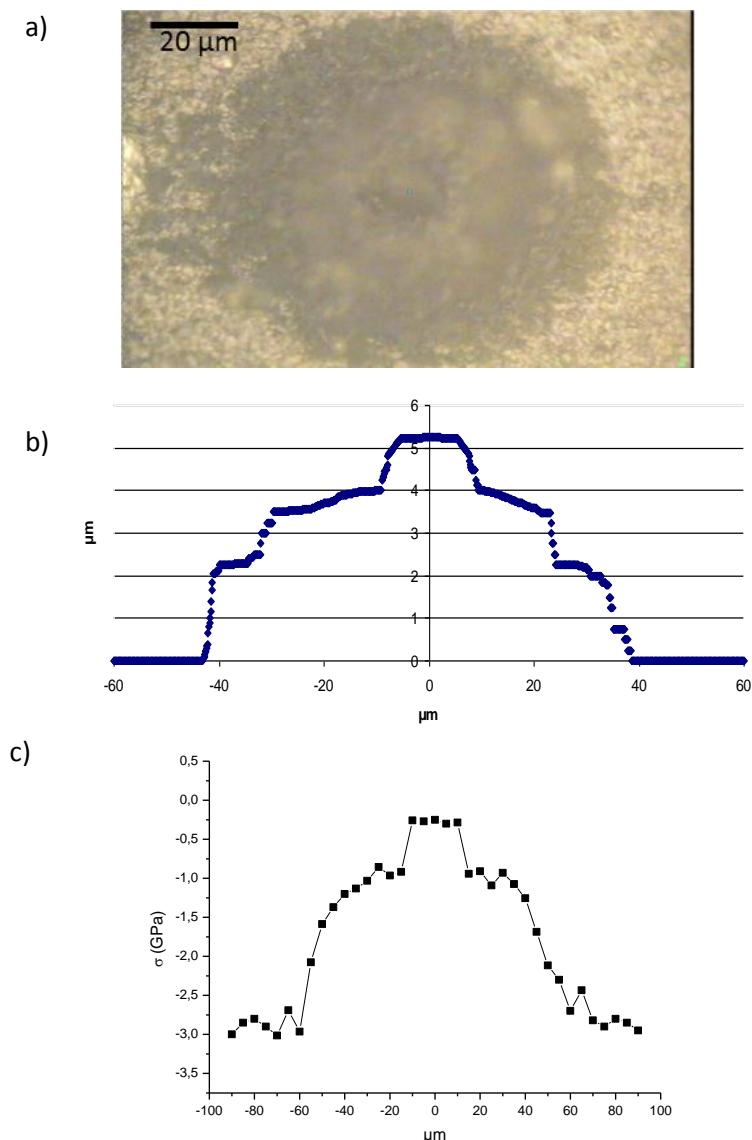


Fig. V.7 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 2 propagée formée sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C, b) Profil en hauteur associé, c) Cartographie de contrainte associée par spectroscopie Raman

L'amplitude de la relaxation des contraintes entre le pied et le sommet de la cloque est dans ce cas supérieure à 2,5 GPa. La portée de relaxation de cet objet (supérieure à 100  $\mu\text{m}$ ) est supérieure à ses dimensions géométriques (80  $\mu\text{m}$ ).

Les cartographies et les analyses géométriques réalisées sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures permettent donc de classer les cloques de type 2 en 4 sous catégories :

- Les cloques simples non propagées
- Les cloques simples avec un pourtour annulaire décollé
- Les zones non cloquées mais pour lesquelles la couche d'oxyde est décollée du substrat
- Les cloques propagées

Les données obtenues sur ces différentes sous-catégories de cloques sont rassemblées dans le tableau V.2.

Type de cloque		2r ( $\mu\text{m}$ )	2b ( $\mu\text{m}$ )	h ( $\mu\text{m}$ )	h/2b	$\Delta\sigma$ (GPa)
Cloque simple		15-40	18-50	2-4	12-20 %	1
Cloque + Région décollée	Cloque	15-20	20-25	2-4	10-20 %	2,5
	Décollement annulaire	35-50	35-50	-	-	1
Décollement circulaire		15-100	15-100	-	-	1
Cloque propagée		80	>100	5-6	8-15 %	>2,5

Tableau V.2 : Paramètres géométriques des sous catégories de cloques de type 2. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C

Les dimensions géométriques des cloques sont notées 2r. Les portées de relaxation de contraintes (2b) s'étendent de manière générale au-delà de ces dernières, sauf dans le cas des décollements. Les rapports hauteur sur diamètre sont compris de manière générale entre 10 et 20 % pour les cloques de type 2, à l'exception des cloques propagées où ils sont inférieurs à 15 %.

$\Delta\sigma$  représente l'amplitude de relaxation entre l'oxyde adhérent et le sommet des cloques ou le centre des décollements.

Il apparait que cette amplitude de relaxation  $\Delta\sigma$  est la même pour un décollement que pour une cloque simple (1 GPa). D'autre part, elle est proche de 2,5 GPa lorsqu'une cloque simple est entourée d'un décollement. On peut remarquer qu'il existe là encore une amplitude de relaxation de 1 GPa entre la partie décollée autour de la cloque et l'oxyde adhérent. Enfin, elle est supérieure à une valeur de 2,5 GPa dans le cas des cloques propagées. Ainsi, cette amplitude apparait, sur ce système

en particulier, comme un paramètre permettant de distinguer les différentes sous catégories de cloques.

On peut également noter que même si les caractéristiques d'une région décollée sont suffisantes pour mener au cloquage ( $\Pi >> 1,22$  avec les données de la Figure V.5), celui-ci ne se produit pas forcément. Enfin, par propagation de fissures à l'interface, les cloques de type 2 sont capables de se propager, soit simplement en décollant l'oxyde alentour, soit au-delà du décollement initial par une augmentation de la dimension de la surface flambée. En conséquence, leurs portées de relaxation peuvent aller jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ . Les hauteurs de ces cloques peuvent atteindre 6  $\mu\text{m}$  alors qu'elles sont comprises entre 2 et 4  $\mu\text{m}$  en l'absence de propagation.

### B. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour ce système, les autres conditions d'oxydation conduisent uniquement à l'observation de cloques de type 2 simples et de cloques de type 2 propagées. De plus, la corrélation entre l'amplitude de relaxation de contraintes et la sous-catégorie de cloque est bien vérifiée pour les couches formées à 900°C après 18 heures d'oxydation, mais ne l'est plus forcément à 1000°C. Dans ce cas, l'amplitude de relaxation de contraintes est de l'ordre de 2,5 GPa, et il devient difficile de faire la distinction entre les cloques propagées et les cloques non propagées.

#### 1. Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C

Les valeurs minimales des indices de cloquage obtenus pour chaque système sont maintenant calculées. La portée de relaxation minimale des cloques de type 2 formées dans ces couches d'oxyde correspond à la portée de relaxation des cloques de type 2 simples.

Cette dernière est proche de 15  $\mu\text{m}$  sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 3 heures à 900°C. Les niveaux de contraintes aux pieds des cloques étant voisins de 3 GPa (Figure V.4.a), l'indice de cloquage est tel que :  $\Pi = 2,05$ .

Sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 18 heures à 900°C, des cloques de type 2 simples sont formées. Elles présentent des portées de relaxation de contraintes supérieures ou égales à 30  $\mu\text{m}$  (Figure V.8). Les niveaux de contraintes aux pieds de ces cloques sont proches de 3 GPa. La valeur de l'indice  $\Pi$  est alors  $\Pi = 1,35$ .

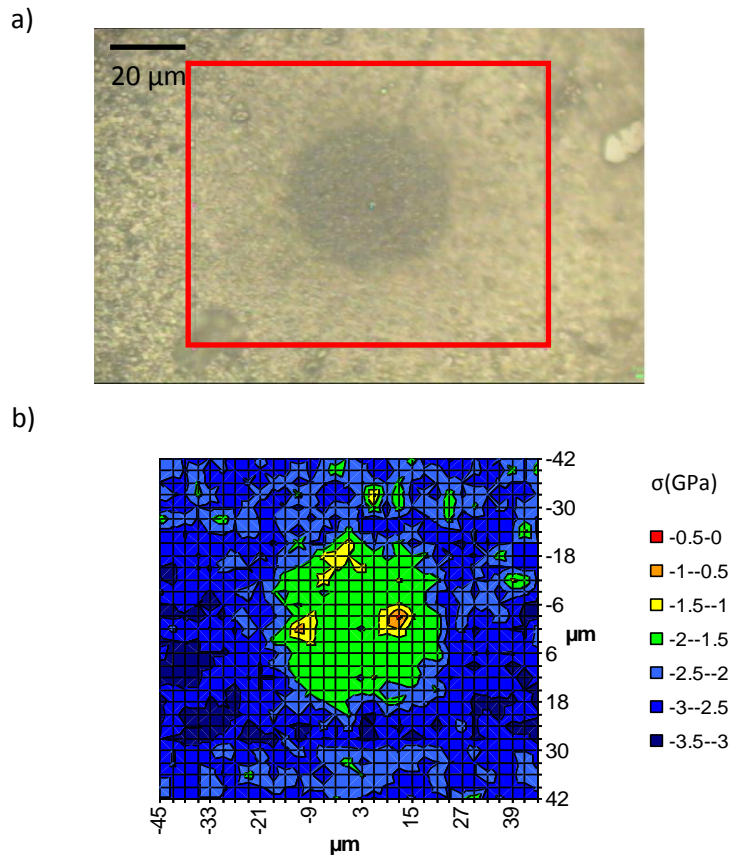


Fig. V.8 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 2 sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 18 heures d'oxydation à 900°C b) cartographie de contrainte associée obtenue par spectroscopie Raman

Les hauteurs de ces cloques sont comprises entre 2 et 6 μm.

## 2. Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C

Lorsque l'oxydation a lieu à 1000°C, les cloques formées après 3 heures d'oxydation possèdent une portée de relaxation minimum de 40 μm (Figure V.9) avec des niveaux de contraintes à leurs pieds proches de 3 GPa. En revanche, les cloques formées après 18 heures d'oxydation présentent des dimensions bien plus grandes (80 μm) et le niveau de contraintes périphérique est de 3,5 GPa.

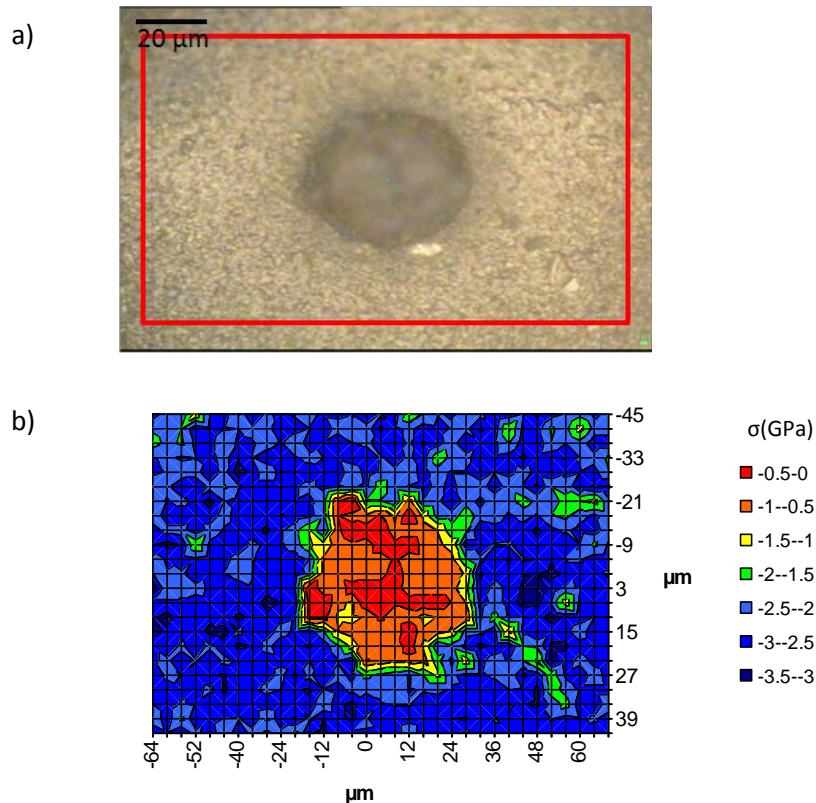


Fig. V.9 : Observation par microscopie optique d'une cloque de type 2 sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 1000°C, et cartographie de contrainte associée obtenue par spectroscopie Raman

Les coefficients  $\Pi$  ont alors pour valeurs :  $\Pi=1,80$  et  $\Pi=1,41$  pour 3 et 18 heures d'oxydation respectivement. Les hauteurs des cloques sont comprises entre 4 et 10  $\mu\text{m}$  après 3 heures d'oxydation, et entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  après 18 heures d'oxydation.

### C. Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les cloques de type 2 sont également plus souvent présentes lorsque la vitesse de refroidissement augmente sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure IV.15). Le niveau de contraintes au pied de ces cloques est plus faible que dans le cas du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, par conséquent les amplitudes de relaxation de contraintes sont également moins élevées.

#### 1. Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C

Sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C les portées de la relaxation sont supérieures à 20  $\mu\text{m}$  après 3 heures d'oxydation, et supérieures à 50  $\mu\text{m}$  après 18 heures d'oxydation. Les niveaux de contraintes autour des cloques sont de 2 GPa au maximum (Figure V.10). On obtient alors des coefficients  $\Pi = 1,62$  et  $\Pi = 1,67$  pour respectivement 3 heures et 18 heures d'oxydation.

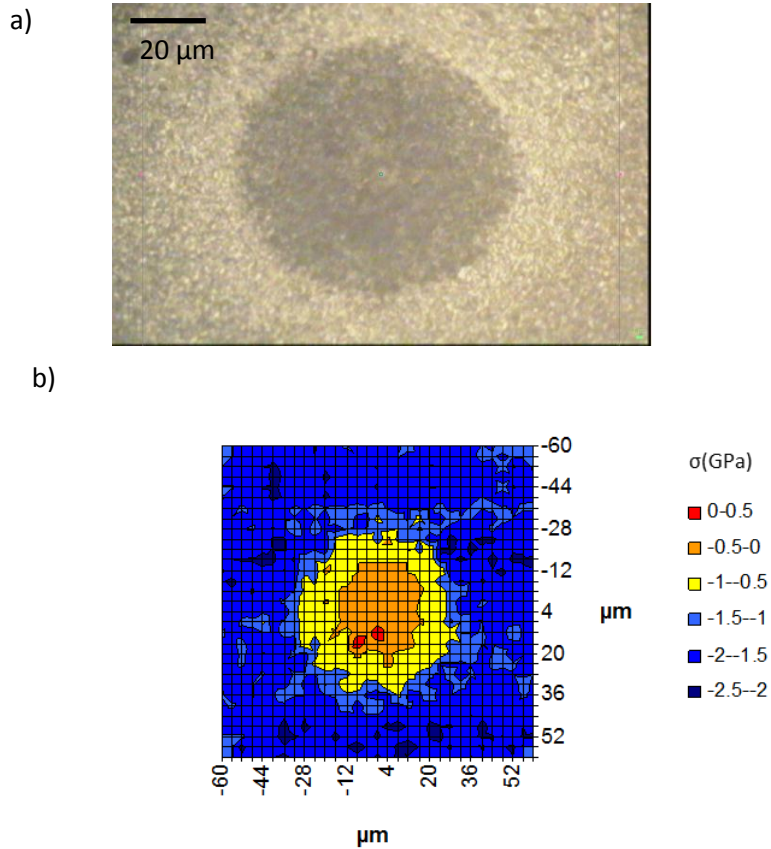


Fig. V.10 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 2 sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 18 heures d'oxydation à 900°C, b) cartographie de contrainte associée mesurée par spectroscopie Raman

La hauteur des cloques est comprise entre 2 et 4  $\mu\text{m}$  après 3 heures d'oxydation et entre 2 et 6  $\mu\text{m}$  après 18 heures d'oxydation.

## 2. Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C

Comme on a pu le voir au chapitre 3, les cloques formées sur les systèmes Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 1000°C présentent des portées de relaxation qui peuvent être relativement faibles (15  $\mu\text{m}$  sur la figure III.33) ou beaucoup plus importantes (80  $\mu\text{m}$  sur la figure III.34).

Toutefois, en raison des phénomènes de fissuration transfilm se produisant sur ces systèmes, il n'y a plus de cohésion mécanique dans la couche et l'épaisseur des films est alors inhomogène. Les équations de la mécanique du cloquage ne peuvent donc être utilisées dans ce cas. Par conséquent, nous ne considérerons pas les phénomènes de délamination se produisant dans ces films.

#### D. Synthèse

Le tableau V.3 rassemble les données obtenues pour les cloques de type 2 sur ces différents systèmes.

Substrat	Système	$\sigma_{rés}$ (GPa)	$\sigma_{loc}$ (GPa)	2b ( $\mu\text{m}$ )	$\Pi$	2b <sub>th</sub> ( $\mu\text{m}$ )	h ( $\mu\text{m}$ )
Ni-30Cr	900°C 3H	-2,3	-3	15	2,05	11,5	2-6
Ni-30Cr	900°C 18H	-2,4	-3	30	1,35	28,5	2-6
Ni-30Cr	1000°C 3H	-2,35	-3	40	1,8	33,2	4-10
Ni-30Cr	1000°C 18H	-3,25	-3,5	80	1,41	74,4	5-15
Fe-47Cr	900°C 3H	-1,8	-2	20	1,62	17,3	2-4
Fe-47Cr	900°C 18H	-1,4	-2	50	1,67	42,7	2-6

Tableau V.3 : Paramètres caractéristiques des cloques de type 2

Le paramètre 2b représente ici les portées minimales de relaxation pour les différentes cloques de type 2 observées. Comme dans le cas des cloques de type 1, le niveau de contraintes proche des cloques ( $\sigma_{loc}$ ) est en général supérieur au niveau de contraintes moyen dans la couche d'oxyde ( $\sigma_{rés}$ ). L'indice  $\Pi$  calculé grâce aux grandeurs déterminées expérimentalement est toujours supérieur à 1,22.

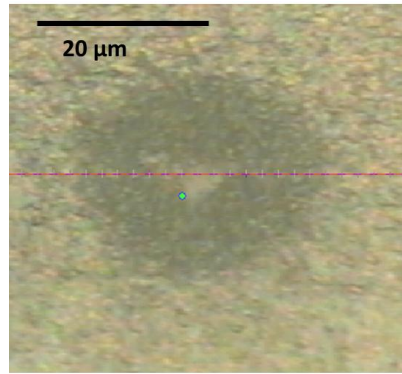
### III. Cloques de type 3

Les cloques de type 3 sont exclusivement présentes sur les échantillons refroidis à 500°C/min. Elles ont été observées uniquement sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 3 heures à 900°C. Ces cloques montrent un contraste noir qui tend à s'effacer au centre de l'oxyde (Figure V.11.a). Leur portée de relaxation est souvent proche de 30  $\mu\text{m}$  et strictement comprise entre 15 et 50  $\mu\text{m}$ . Les profils géométriques associés (Figure V.11.b) indiquent clairement que les cloques de ce type sont effondrées en leur centre. Leur hauteur maximale après effondrement est alors proche de 1  $\mu\text{m}$ .

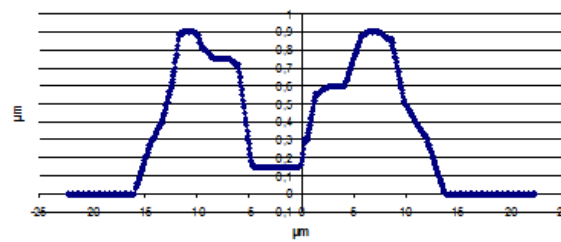
Les cartographies effectuées (Figure V.11.c) montrent que les contraintes résiduelles sont moins relaxées au centre des cloques que sur les bords. L'effondrement est donc corrélé avec un niveau de contraintes plus élevé que l'on retrouve au centre de la cloque.



a)



b)



c)

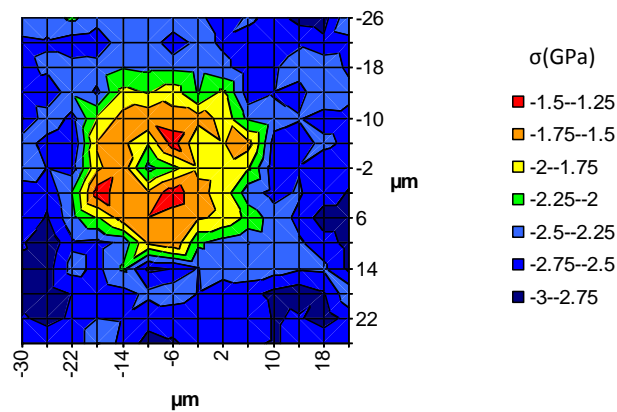


Fig. V.11 : a) Observation par microscopie optique d'une cloque de type 3 sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C, b) Profil en hauteur associé, c) Cartographie de contrainte associée mesurée par spectroscopie Raman

Les niveaux de contraintes sont proches de 2,75 GPa autour des cloques et sont ensuite relaxés jusqu'à 1,75 GPa sur les sommets de ces cloques effondrées. Ils sont proches de 2,25 GPa au centre de la cloque. La portée de relaxation de ces cloques étant de 15 μm environ, on obtient une valeur de l'indice de cloquage de  $\Pi=1,92$ . Malgré leur morphologie particulière, les cloques de type 3 vérifient l'équation V.1 de la mécanique du cloquage.

Etant donné qu'aucune de ces cloques n'atteint de taille importante à l'inverse des cloques de type 2 propagée, et qu'elles n'apparaissent que pour des vitesses de refroidissement de 500°C/min, il est probable qu'au-delà d'une certaine vitesse de refroidissement, elles s'effondrent au lieu de se propager.

Afin de confirmer cette hypothèse, des trempes à l'eau ont également été effectuées, avec une vitesse de refroidissement évaluée à 10000°C/ min. Les profils géométriques et de contraintes associés montrent que le centre de ces cloques est systématiquement effondré. La vitesse de refroidissement est donc bien un paramètre moteur dans la délamination des couches d'oxydes formées ici.

Les phénomènes de propagation associés aux cloques de type 2 et l'effondrement systématique des cloques de type 3 permettent de revenir maintenant sur l'évolution des taux de cloquage avec la vitesse de refroidissement présentée au Chapitre IV paragraphe III.B (Figure IV.20). En effet, on a vu que la taille des cloques augmente avec le niveau de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde : A faible vitesse de refroidissement, les cloques de type 1 sont présentes systématiquement, mais en raison de leur faible dimension, la fraction de surface délaminée reste faible. Les cloques de type 2 apparaissent en plus grand nombre et se propagent lorsque la vitesse de refroidissement et le niveau de contraintes résiduelles associées augmentent. Le taux de délamination augmente alors fortement. En revanche, lorsque la vitesse de refroidissement atteint 500°C/min, le niveau de contraintes résiduelles reste constant, mais les cloques s'effondrent, au lieu de se propager. Par conséquent la fraction de surface délaminée diminue.

Finalement, en ce qui concerne les situations de délamination sur ces systèmes, et excepté le cas des films formés après une oxydation à 1000°C sur un substrat Fe-47Cr, on trouve trois principaux types de cloques :

-Les cloques de type 1 dont le diamètre est globalement compris entre 5 et 20  $\mu\text{m}$  et dont l'indice de cloquage  $\Pi$  est toujours inférieur à 1,22.

-Les cloques de type 2 dont la portée de relaxation est toujours supérieure à 15  $\mu\text{m}$  et peut atteindre jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  dans le cas de la propagation. On obtient alors un indice de cloquage  $\Pi > 1,22$ . Ces cloques peuvent se ranger en 4 sous-catégories.

-Les cloques de type 3, dont le diamètre est compris entre 15 et 50  $\mu\text{m}$ , et dont le centre est effondré. On obtient également un indice de cloquage  $\Pi > 1,22$ .

#### **IV. Ecaillages**

L'écaillage est le stade ultime de la délamination, puisqu'il entraîne une remise à nu du métal permettant ainsi une reprise de l'oxydation. Comme on l'a vu au chapitre IV, les écailles ne se forment pas sur tous les systèmes oxyde sur métal considérés dans ce travail. D'autre part, leurs

formes montrent que l'écaillage peut provenir ou non d'une étape antérieure de cloquage (Chapitre IV, paragraphe 3.A). A partir des observations microscopiques et des cartographies associées, nous proposons un mécanisme de délamination des cloques, conduisant à l'écaillage. Dans cette partie, seules les écailles provenant d'une étape antérieure de cloquage sont considérées.

#### A. Corrélation cloquage-écaillage

Les cartographies effectuées sur des écailles donnent accès aux dimensions de ces dernières, ainsi qu'au niveau de contraintes dans la couche d'oxyde environnante (Figure V.12).

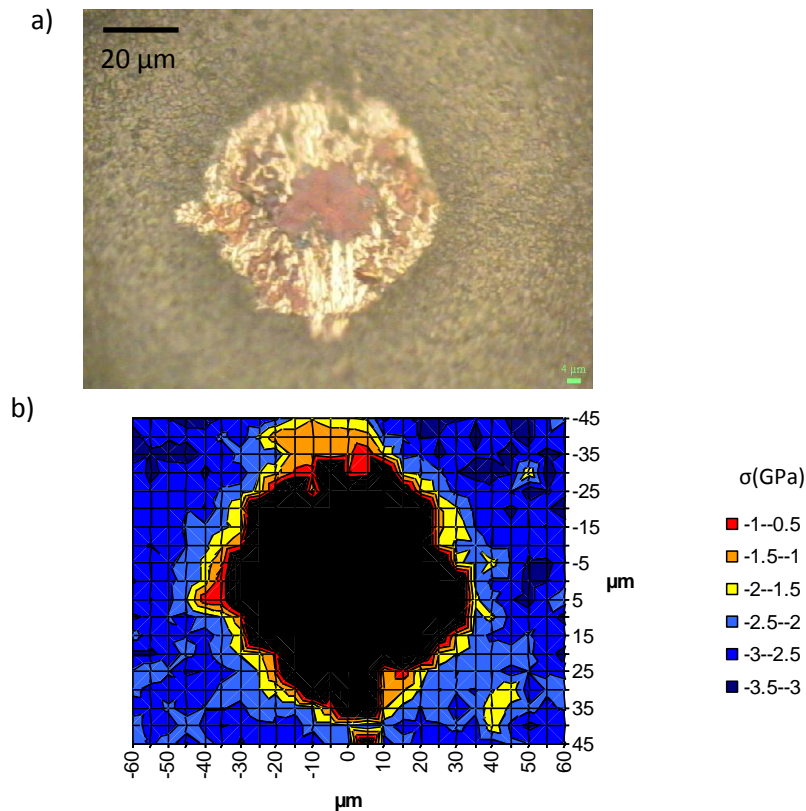


Fig. V.12 : a) Observation par microscopie optique d'une écaille sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 3 heures à 1000°C, b) Cartographie de contrainte associée obtenue par spectroscopie Raman

Par exemple, pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 3 heures à 1000°C, des écailles dont les dimensions peuvent atteindre 80 μm sont observées. Les zones noires sur la cartographie (Figure V.12) sont dépourvues d'oxyde. Le niveau de contraintes autour des écailles est de l'ordre de 3 GPa sur ce système. Les dimensions des écailles indiquent que ces dernières proviennent de cloques de type 2. On peut donc essayer de corréler des informations obtenues sur ce type de cloque et la présence ou non d'écailles dans la couche d'oxyde.

Les niveaux de contraintes aux pieds et aux sommets des cloques de type 2 sont notés respectivement  $\sigma_p$  et  $\sigma_s$  et sont rassemblés dans le tableau V.4 pour chaque système étudié. Les

données obtenues sur les systèmes refroidis à 80 ou 500°C/min pour chaque condition d'oxydation sont indiquées dans ce tableau et on ne tient pas compte du cas des couches formées à 1000°C sur Fe-47Cr, en raison des phénomènes de fissuration indiqués précédemment.

Substrat	Système	$\sigma_p$ (GPa)	$\sigma_s$	$\Delta\sigma$	écailles
Ni-30Cr	900°C 3H	-3,0	-2,0	1,0	non
Ni-30Cr	900°C 18H	-3,0	-2,0	1,0	non
Ni-30Cr	1000°C 3H	-3,0	-0,5	2,5	oui
Ni-30Cr	1000°C 18H	-3,5	-1,0	2,5	oui
Fe-47Cr	900°C 3H	-2,0	0	2,0	oui
Fe-47Cr	900°C 18H	-2,0	-0,5	1,5	oui

Tableau V.4 : Corrélation entre la présence d'écailles et l'amplitude de relaxation des contraintes pour les cloques de type 2

Pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'amplitude de relaxation des contraintes  $\Delta\sigma$  entre le sommet et le pied des cloques est de 1 GPa après une oxydation à 900°C. Pour cette température, aucun écaillage dans la couche d'oxyde n'est observé. Cette amplitude est supérieure ou égale à 2,5 GPa après une oxydation à 1000°C. Dans ces conditions, certaines cloques ont donné lieu à de l'écaillage.

Pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C, l'amplitude de relaxation des contraintes entre le sommet et le pied des cloques est comprise entre 1,5 et 2 GPa. Pour ces systèmes, des écailles sont également observées.

Au final, une valeur minimale de l'amplitude de relaxation des contraintes semble nécessaire à la présence ou non d'écaillages dans la couche d'oxyde.

#### B. Processus d'écaillages des cloques

L'observation de différentes cloques partiellement ou totalement écaillées permet ensuite de rendre compte du processus d'écaillage, une fois qu'une fissure est ouverte au pied de la cloque. La Figure V.13 reconstitue les différentes étapes de l'écaillage à partir de l'observation de plusieurs cloques de type 2 à des stades d'avancement de l'écaillage différents sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 3 heures à 1000°C.

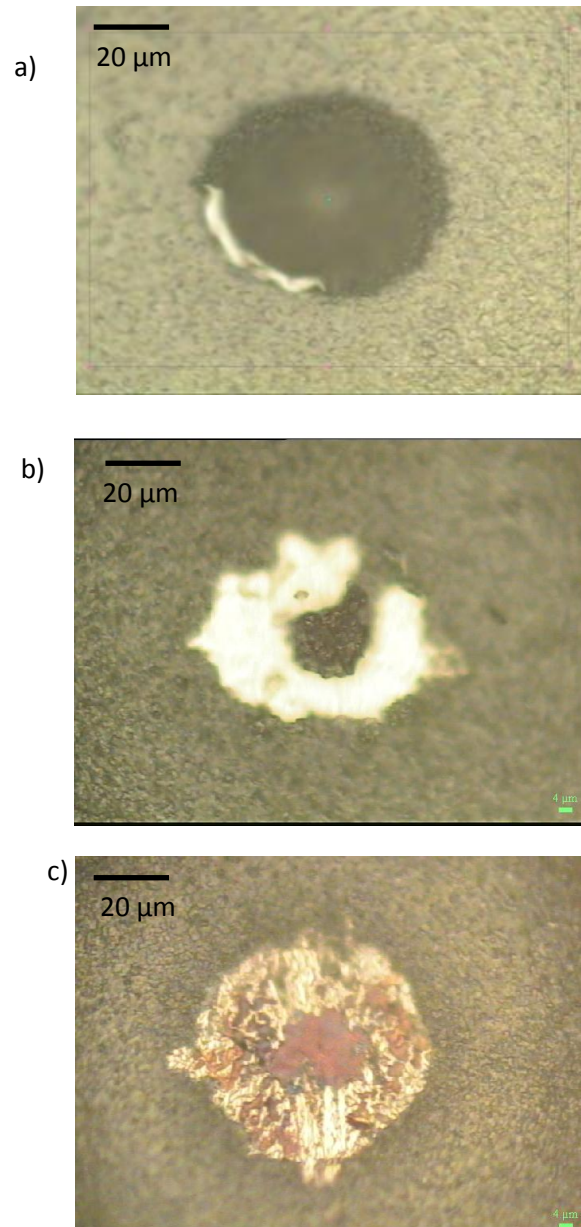


Fig. V.13 : Observation par microscopie optique de l'avancement de l'écaillage d'une cloque de type 2 pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé durant 3 heures à 1000°C.

Il apparait que c'est en premier lieu le bord de la cloque qui s'écaille. Une fissure se propage ensuite tout le long du pied de la cloque comme on peut le voir Figure IV.13.a. Une fois cette fissure propagée, seul reste le sommet de la cloque (Figure IV.13.b). Ensuite, ce dernier se détache et le métal est alors totalement remis à nu (Figure IV.13.c).

On fait l'hypothèse qu'une fissure transfilm entre la surface externe de la couche d'oxyde et l'interface métal-oxyde est nécessaire à l'écaillage. La création de cette fissure transfilm passe par la propagation d'une microfissure initialement présente (Figure I.12 du Chapitre I).

D'après l'équation V.4, une telle microfissure initiale peut se propager lorsque le niveau de contraintes vérifie (Chap I paragraphe III.B) :

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c}} \quad \text{Eq. V.4}$$

Le terme  $c$  représente la taille de la microfissure avant la propagation.

$K_{IC}$  est le facteur d'intensité de contrainte tel que :  $K_{IC} = (2 \Gamma_{ox} E_{ox})^{1/2}$  où  $\Gamma_{ox}$  est l'énergie de rupture intrinsèque de l'oxyde massif prise telle que :  $\Gamma_{ox} = 5,8 \text{ J/m}^2$  [2].

On obtient  $K_{IC} = 1,9 \times 10^6 \text{ Pa.m}^{1/2}$ . A partir des niveaux de contraintes obtenus autour des écailles formées sur un système donné (Figure V.12), on peut en déduire la taille des microfissures initiales nécessaires à l'écaillage.

-système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

Les niveaux de contraintes au pied des écailles sont au maximum de 3 GPa et 3,5 GPa pour respectivement 3 heures et 18 heures d'oxydation à 1000°C. Les microfissures de tailles supérieures à 0,13 μm et à 0,1 μm respectivement peuvent donc se propager dans le film et mener à l'écaillage. Sur ces systèmes, les écailles présentent toutes une forme circulaire, ce qui indique qu'elles sont issues d'un cloquage. Ceci montre que les microfissurations se produisent essentiellement au pied des cloques. On peut invoquer 2 raisons à ce phénomène [123] :

- Le fort gradient de contrainte à cet endroit
- La forte courbure de l'objet à cet endroit (pliure)

-Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les niveaux de contraintes au pied des écailles sont proches de 2 GPa pour les couches formées après 3 heures ou 18 heures d'oxydation à 900°C. Les tailles des microfissures pouvant mener à l'écaillage sont donc supérieures à 0,28 μm.

A partir des résultats précédents, un schéma rendant compte de l'écaillage de la cloque est proposé Figure V.14.

Tout d'abord, les microfissures apparaissent préférentiellement pour une amplitude de relaxation de contrainte minimum entre le pied et le sommet de la cloque. Cette amplitude est de 2,5 GPa pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C, et de 1,5 GPa pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C (Figure V.14.a).

Si la taille de la microfissure est suffisante, ( $0,13\ \mu\text{m}$  et  $0,1\ \mu\text{m}$  pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après respectivement 3 et 18 heures d'oxydation à 1000°C, et  $0,28\ \mu\text{m}$  pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C) cette dernière peut se propager dans le film et conduit à une ouverture entre l'interface externe de l'oxyde et l'interface métal/oxyde (Figure V.14.b). Le métal est donc remis à nu au pied de la cloque. La fissure se propage ensuite le long du pied de la cloque (Figure V.14.c). L'oxyde résiduel au centre de la cloque n'est alors plus lié au substrat, ce qui remet à nu le métal au travers de la cloque (Figure V.14.d). Des analyses effectuées sur des films d'oxydes détachés du substrat au centre de certaines écailles ont montré que le niveau de contraintes est bien proche de 0 à cet endroit.

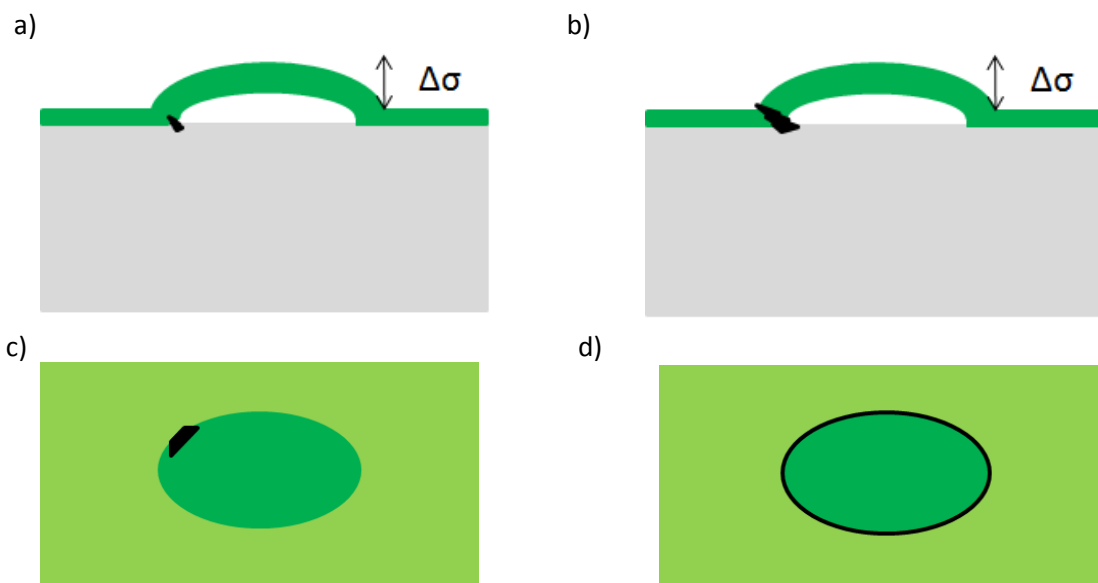


Fig. V.14 : Schéma de l'écaillage d'une cloque circulaire dans les films de chromine

Ce schéma reste toutefois à nuancer. En effet, sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C, lorsque la vitesse de refroidissement est comprise entre 150 et 250°C/min, on trouve des cloques présentant une amplitude de relaxation de contrainte de 2,5 GPa. Pour autant, une telle amplitude n'est pas reliée à la présence d'écaillage dans ce cas. On peut alors faire l'hypothèse que les microfissures dans la couche se forment au départ à l'interface métal/oxyde et que leur apparition est favorisée par une amplitude de relaxation de contrainte minimale d'une part, et par une adhérence entre la couche d'oxyde et le substrat suffisamment faible d'autre part. L'adhérence serait donc également un paramètre moteur de l'écaillage et il devient nécessaire de la déterminer sur différents systèmes afin de confirmer cette hypothèse.

## V. Détermination de l'adhérence

A partir de l'ensemble des observations et des mesures précédentes dans les couches d'oxyde de chrome, on peut tenter de déterminer l'adhérence pour les différents systèmes considérés, à partir des équations de la mécanique du cloquage.

L'équation suivante :  $\sigma_p = \left( \frac{1,052e_{ox}^4}{b^4} + \frac{1,04\Gamma_i^0}{e_{ox} E_{ox}} \right)^{1/2} E_{ox}$  (équation V.3) lie entre autres le niveau de contraintes dans la couche d'oxyde et l'adhérence entre le film et le substrat. L'équation V.5 met en relation le diamètre d'une zone écaillée et également l'adhérence entre le film et le substrat :

$$D_e = 2,2 e_{ox} \exp \left[ 0,7 \left( \frac{\Gamma_{ox}}{\Gamma_i^0} \right) - 1,25 \right] \sqrt{\frac{E_{ox}}{\sigma_{ox}}} \quad \text{Eq. V.5}$$

$D_e$  est le diamètre d'une écaille

$e_{ox}$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde

$\Gamma_{ox}$  est l'énergie de rupture intrinsèque de l'oxyde massif

$\sigma_{ox}$  est le niveau de contraintes autour des écailles

$E_{ox}$  est le module d'Young de l'oxyde

En fonction des caractéristiques des délaminations formées sur les différents systèmes, l'une ou l'autre des équations sera utilisée pour estimer l'adhérence interfaciale.

### A. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 1. Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C

Sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures, on observe que les films d'oxyde refroidis à 80°C/min ne montrent pas la présence de cloques de type 2 propagées. Ainsi, il apparaît pour ce système que le niveau de contraintes proche des cloques est trop faible pour que l'équation V.3 soit vérifiée, ce que l'on peut traduire par l'inéquation V.6 :

$$\Gamma_i^0 > \left( \left( \frac{\sigma}{E_{ox}} \right)^2 - \frac{1,052e_{ox}^4}{b^4} \right) \frac{E_{ox}e_{ox}}{1,04} \quad \text{Eq. V.6}$$

$E_{ox} = 314$  GPa est le module d'Young,  $e_{ox} = 0,5$  μm l'épaisseur de la couche, et  $b = 6,3$  μm correspond à la taille critique d'un décollement initial pour observer la formation d'une cloque.

Le niveau de contraintes dans la couche autour de ces cloques est inférieur à 2,5 GPa. La relation V.6 mène alors à  $\Gamma_i^0 > 2,85$  J/m<sup>2</sup>, valeur qui constitue une borne inférieure de l'adhérence interfaciale.

Par ailleurs, on observe la propagation de nombreuses cloques de type 2 lorsque la couche d'oxyde est refroidie à 150 ou 250°C/min, ce qui montre que cette fois, le niveau de contraintes dans le film est suffisant pour permettre la propagation des cloques, ce qui se traduit par l'inéquation V.7 :



$$\left( \left( \frac{\sigma}{E_{ox}} \right)^2 - \frac{1,052e_{ox}^4}{b^4} \right) \frac{E_{ox}e_{ox}}{1,04} > \Gamma_i^0 \quad \text{Eq. V.7}$$

Avec un niveau de contraintes autour de ces cloques de 3 GPa, et la taille critique d'un décollement initial étant  $b=5,76 \mu\text{m}$ , on obtient  $\Gamma_i^0 < 5,4 \text{ J/m}^2$ .

On détermine ainsi un encadrement de l'adhérence interfaciale entre le film d'oxyde et le substrat tel que :

$5,4 > \Gamma_i^0 > 2,85 \text{ J/m}^2$ . On a implicitement considéré que l'adhérence entre le film et le substrat ne dépendait pas de la vitesse de refroidissement.

On notera qu'une telle étude détaillée du cloquage n'a pas été menée sur ce système après 18 heures d'oxydation. Aussi, nous ne pouvons pas déterminer l'adhérence dans ce cas.

## 2. Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C

Des écailles sont présentes sur les couches formées à 1000°C, aussi bien après 3 heures ou 18 heures d'oxydation. A partir de l'équation V.5 on peut écrire :

$$\Gamma_i^0 = \frac{0,7\Gamma_{ox}}{1,25 + \ln\left(\frac{D_e}{2,2e_{ox}\sqrt{\frac{\sigma_{ox}}{E_{ox}}}}\right)} \quad \text{Eq. V.8}$$

Le niveau de contraintes est accessible grâce aux cartographies réalisées au travers des écailles formées dans la couche d'oxyde (Figure V.12). L'énergie de rupture de l'oxyde de chrome massif est telle que  $\Gamma_{ox}=5,8 \text{ J/m}^2$ , et  $D_e$  est compris entre 40 et 80  $\mu\text{m}$  après 3 heures d'oxydation, et entre 80 et 90  $\mu\text{m}$  après 18 heures d'oxydation. A partir de ces valeurs limites, on peut à nouveau définir un encadrement de l'adhérence du système :

- $2,75 > \Gamma_i^0 > 1,85 \text{ J/m}^2$  après 3 heures d'oxydation à 1000°C
- $3,00 > \Gamma_i^0 > 2,75 \text{ J/m}^2$  après 18 heures d'oxydation à 1000°C

### B. Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'adhérence a également été déterminée pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé pendant 3 heures à 900°C. Sur ce système, on notera la présence de cloques propagées et non propagées, ainsi que d'écailles. On pourra alors accéder à l'adhérence de 2 manières.

-Des films d'oxyde ont été refroidis à 20 °C/min. Le niveau de contraintes associé est de 1,2 GPa, ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment au Chapitre 4, paragraphe II.A. Les cartographies réalisées indiquent que le niveau de contraintes proche des cloques de type 2 simples est de 1,5 GPa en moyenne, et on n'observe pas de cloques de type 2 propagées. L'inéquation V.6 est

donc vérifiée. Pour un diamètre théorique minimum des cloques de  $8,64 \mu\text{m}$ , on obtient :  $\Gamma_i^0 < 2,90 \text{ J/m}^2$ .

Lorsque la vitesse de refroidissement est de  $80^\circ\text{C/min}$ , des cloques de type 2 propagées sont observées. L'inéquation V.7 est donc vérifiée, et le niveau de contraintes dans la périphérie de ces cloques est proche de 2 GPa : on obtient alors :  $\Gamma_i^0 > 1,65 \text{ J/m}^2$ .

-On peut également obtenir l'adhérence du système à partir de l'équation V.8 et des dimensions des écailles formées dans la couche d'oxyde. Les écailles ont un diamètre compris entre 20 et  $60 \mu\text{m}$  après 3 heures d'oxydation. Le niveau de contraintes au voisinage de ces dernières est de 2 GPa, ce qui conduit à un encadrement de la valeur de  $\Gamma_i^0$  telle que :  $2,8 > \Gamma_i^0 > 1,60 \text{ J/m}^2$ .

L'écaillage a également lieu sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à  $900^\circ\text{C}$  durant 18 heures. Les dimensions des écailles formées varient entre 50 et  $60 \mu\text{m}$ , et le niveau de contraintes est proche de 2 GPa autour de ces dernières. On obtient alors un encadrement de l'adhérence du système tel que :  $2,8 > \Gamma_i^0 > 2,5 \text{ J/m}^2$ .

En revanche, étant donné que des phénomènes de fissuration se produisent durant l'oxydation à  $1000^\circ\text{C}$ , nous ne chercherons pas à déterminer l'adhérence pour cette température.

### C. Synthèse

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.5. Tout d'abord, les ordres de grandeur de l'adhérence obtenus ici sont cohérents avec d'autres valeurs déterminées sur des alliages chromino-formeurs :

Les méthodes sous chargement sur l'alliage Fe-18Cr ont montré que l'adhérence métal/oxyde était généralement inférieure à  $10 \text{ J/m}^2$ , après une oxydation à 800 ou  $900^\circ\text{C}$  [16, 17, 158, 161].

Une méthode de décohesion spontanée utilisée par Evans [124, 167], proche de la méthode utilisée ici, a montré que l'énergie d'adhérence pour des alliages de 20Cr-25Ni-Nb stabilisés, oxydés à  $850^\circ\text{C}$  était comprise entre 5 et  $6 \text{ J/m}^2$ . Rappelons que cette approche est également basée sur l'utilisation des équations de la mécanique du cloquage. Toutefois, ce sont les contraintes thermiques calculées qui sont directement utilisées et non les contraintes résiduelles déterminés expérimentalement à l'échelle des objets délaminés. En conséquence, la valeur obtenue par Evans peut-être légèrement surévaluée.

Ensuite, il apparaît que la comparaison entre les deux approches pour déterminer l'adhérence du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à  $900^\circ\text{C}$  durant 3 heures est très satisfaisante. L'adhérence de ce

système est inférieure à celle du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les mêmes conditions d'oxydation, ce qui est tout à fait cohérent avec l'évolution des taux de délamination pour ces deux systèmes reportés au chapitre IV, paragraphe III.A.

On remarque également, que l'adhérence entre le film et le substrat augmente légèrement lorsque la durée d'oxydation augmente, que ce soit pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une oxydation à 900°C, ou pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après une oxydation à 1000°C. Cette augmentation de l'adhérence des couches d'oxyde est corrélée à la diminution des taux de délamination lorsque le temps d'oxydation augmente (Fig IV.12 du Chapitre IV).

Enfin, l'adhérence du système diminue lorsque la température d'oxydation augmente pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation. Ce résultat est conforme avec l'hypothèse faite au paragraphe IV.B : En raison d'une adhérence plus faible de l'interface métal/oxyde, les cloques mènent à l'écaillage lorsqu'elles sont formées sur ce système à 1000°C, mais ne s'écaillent pas à 900°C. Ce résultat est également cohérent avec les taux de délamination observés (Figure IV.12 du Chapitre IV).

Conditions d'oxydation (T, t)	Ni-30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900°C, 3 heures	5,40 > $\Gamma_i^0$ > 2,85	2,80 > $\Gamma_i^0$ > 1,60 ; 2,90 > $\Gamma_i^0$ > 1,65
900°C, 18 heures	-	2,80 > $\Gamma_i^0$ > 2,50
1000°C, 3 heures	2,75 > $\Gamma_i^0$ > 1,85	-
1000°C, 18 heures	3 > $\Gamma_i^0$ > 2,75	-

Tableau V.5 : Adhérences des différents systèmes oxyde sur métal en J/m<sup>2</sup>

On peut tenter d'analyser les résultats ci-dessus à partir de l'évolution de l'état microstructural de l'interface métal-oxyde.

En raison de la diffusion cationique active lors de l'oxydation de ces systèmes, on peut postuler l'existence de zones déchromées entre l'oxyde et le substrat, ainsi que la création de lacunes à l'interface métal/oxyde [32, 33]. Ces phénomènes ont été présentés au chapitre 1 paragraphe 1.B. Dans ce cas, la diminution de l'adhérence avec l'augmentation de la température d'oxydation semble cohérente. En revanche, ceci paraît contradictoire avec une adhérence plus élevée pour des temps d'oxydation plus longs, ainsi qu'avec les résultats obtenus par Mougin [16]. Dans ces derniers travaux, l'adhérence diminuerait avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'augmentation de la coalescence de lacunes à l'interface métal/oxyde était alors également évoquée en raison du mécanisme de croissance cationique de l'oxyde ce qui affaiblirait l'interface. Néanmoins, les cinétiques d'oxydation considérées par Mougin sont bien plus longues (une centaine d'heures). Dans notre cas, on peut faire l'hypothèse que les phénomènes de fluage diffusionnel, activés entre 3

heures et 18 heures d'oxydation conduisent à une évolution de la microstructure de l'oxyde qui affecterait également l'interface métal/oxyde. Ainsi, après 18 heures d'oxydation, l'adhérence serait renforcée. Ce point reste toutefois à confirmer.

Enfin, l'adhérence est plus élevée pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparé à Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui conduit à formuler deux hypothèses :

- Pour une durée et une température d'oxydation fixées et comme le montrent les cinétiques, l'état d'oxydation du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus avancé que celui du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les risques d'accumulation de lacunes et de cavités à l'interface sont donc plus élevés et peuvent fragiliser cette dernière.

- La chimie des liaisons à l'interface métal/oxyde et la taille des grains du substrat dépendent de la nature de ce dernier. Les interactions chimiques et mécaniques entre le film de chromine et les substrats métalliques ne sont donc pas identiques et mènent à deux valeurs différentes de l'adhérence.

Les différentes hypothèses avancées ci-dessus mériteraient d'être validées en confrontant ces résultats à des études microstructurales adaptées.

Au final, il est possible de suivre l'évolution de l'adhérence du système, à partir d'une analyse détaillée des situations de délaminations dans les couches d'oxydes. Sur la base des informations obtenues (adhérence, niveaux de contraintes, objets formés), des cartes et des schémas du comportement des couches de chromine sont proposées dans la partie suivante.

## **VI. Schéma bilan et cartes d'endommagements**

### **A. Synthèse des délaminations formées sur la couche d'oxyde**

A partir des résultats présentés dans ce chapitre, le tableau V.6 synthétise les types de délaminations formées en fonction du système considéré. La gamme de leur dimension est indiquée.

Substrat	Système	Type 1	Type 2	Type 3	Ecailles
Ni-30Cr	900°C 3H	7-12	>15	Non observée	Inexistante
Ni-30Cr	900°C 18H	10-15	>30	>15	Inexistante
Ni-30Cr	1000°C 3H	12-18	>40	Non observée	40-80
Ni-30Cr	1000°C 18H	12-18	>80	Non observée	80-90
Fe-47Cr	900°C 3H	8-12	>20	Non observée	20-60
Fe-47Cr	900°C 18H	10-15	>50	Non observée	50-60

Tableau V.6 : Tableau de synthèse des délaminations formées sur différents systèmes chromino-formeurs.

La présence de cloques de type 1 et de type 2 est indépendante du système considéré. Les tailles des cloques de type 1 varient peu, alors que les tailles minimales des cloques de type 2 augmentent avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les cloques de type 3 n'ont été observées que pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures et refroidis à 500°C/min. La formation d'écailles dépend des conditions d'oxydation du système, ainsi que de l'adhérence du film. Les écailles provenant des cloques de type 2, leur taille minimale augmente en conséquence avec l'épaisseur de la couche. En revanche, pour un substrat considéré, leur taille maximale augmente peu.

Finalement, si la présence des cloques de type 1 et 2 est indépendante du système considéré, il n'en est pas de même des cloques de type 3 et des écailles, pour lesquelles des paramètres autres que les conditions d'oxydation sont à prendre en compte (vitesse critique de refroidissement, adhérence).

### B. Schéma bilan de la formation de cloques dans la couche d'oxyde

Un schéma bilan des types de délaminations formées dans la couche est réalisé à l'aide des trois paramètres suivants :

-La vitesse de refroidissement

-L'amplitude de relaxation des contraintes entre l'oxyde adhérent au substrat et le sommet de la cloque

-L'adhérence du système métal/oxyde

En fonction de ces trois paramètres, un schéma présenté sur la Figure V.15 explicite les différents types de délamination rencontrée pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les différents types de cloques correspondent chacun à une vitesse de refroidissement privilégiée. L'amplitude de relaxation des contraintes est proche de 1,5 GPa pour les cloques de type 1 et proche de 1 GPa pour les cloques de type 3. Cette amplitude de relaxation de contrainte  $\Delta\sigma$ , permet de distinguer les différentes sous-catégories de cloques de type 2. Elle est plus faible ( $\Delta\sigma=1$ ) pour les décollements et les cloques de type 2 simples. Les cloques entourées d'un décollement et les cloques propagées présentent en revanche une amplitude de relaxation des contraintes de 2,5 GPa.

On peut faire l'hypothèse que l'adhérence du système, qui est comprise dans l'encadrement déterminé au paragraphe 5.A, est inhomogène en surface du film. La propagation des cloques de type 2 dépend alors des valeurs locales de cette adhérence. Si l'adhérence est dans la gamme haute, l'oxyde autour de la cloque peut être décollé sans qu'il n'y ait propagation. Si elle est plus faible, les cloques peuvent se propager. C'est le cas des systèmes oxydés à 900°C durant 3 heures. Dans ce cas, les cloques ne s'écailent pas. En revanche, si la gamme des valeurs de l'adhérence est encore plus

faible, des microfissures peuvent apparaître au pied des cloques, conduisant à l'écaillage. C'est le cas des systèmes oxydés à 1000°C durant 3 heures. Sur ces systèmes, des cloques avec des simples décollements autour n'ont jamais été observées. Ceci est en accord avec une adhérence plus faible.

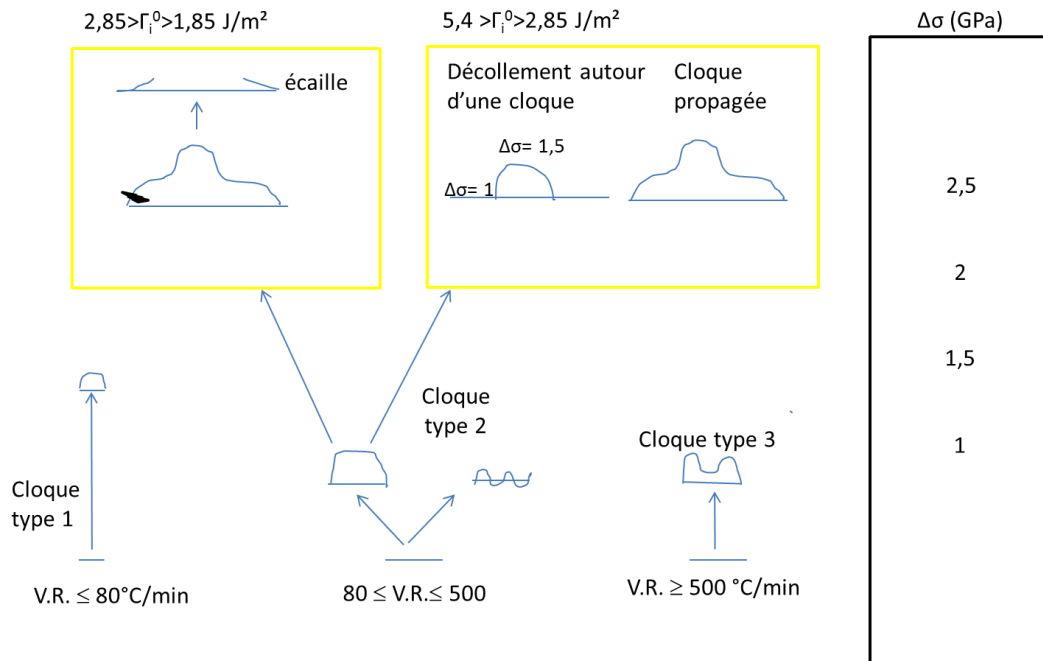


Fig.V.15 Schéma représentant les domaines d'existence des différents types de cloques pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En conclusion, la vitesse de refroidissement permet de distinguer les cloques de type 1, 2 et 3 obtenues sur ces systèmes. Le paramètre  $\Delta\sigma$  permet de mettre en évidence les différentes sous catégories de cloques de type 2 formées. Enfin, l'adhérence du système permet de dissocier les systèmes présentant des situations d'écaillage des autres.

Ce schéma n'a pas été construit pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'une part, parce qu'une étude détaillée des cloques de type 2 en fonction de la vitesse de refroidissement n'a pas été effectuée, et d'autre part en raison des phénomènes de fissuration transfilm se produisant à 1000°C.

### C. Cartes des délaminations

A partir des données obtenues grâce aux cartographies, et des analyses effectuées précédemment, des cartes de délamination des deux systèmes oxyde sur métal considérés ont été construites. Les notations sous forme d'indices sont utilisées :

L'indice de formation d'une cloque est donné grâce à l'équation V.1, avec  $\Pi_c = 1,22$ .

L'indice de propagation d'une cloque est tel que :  $\Sigma = \sigma_{ox} \left( \frac{e_{ox}(1-\nu_{ox})}{\Gamma_i^0 E_{ox}} \right)^{1/2}$ .

Les cloques peuvent se propager dans la couche si  $\Sigma \geq 1,85$  [120]. On peut obtenir un encadrement de cette valeur à partir des adhérences interfaciales déterminées précédemment sur certains systèmes.

### 1. Système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

La carte de ce système est présentée Figure V.16. Elle a été construite à partir des trois couches d'oxyde formées sur substrat Ni-30Cr pour lesquelles un encadrement de l'adhérence a pu être obtenu.

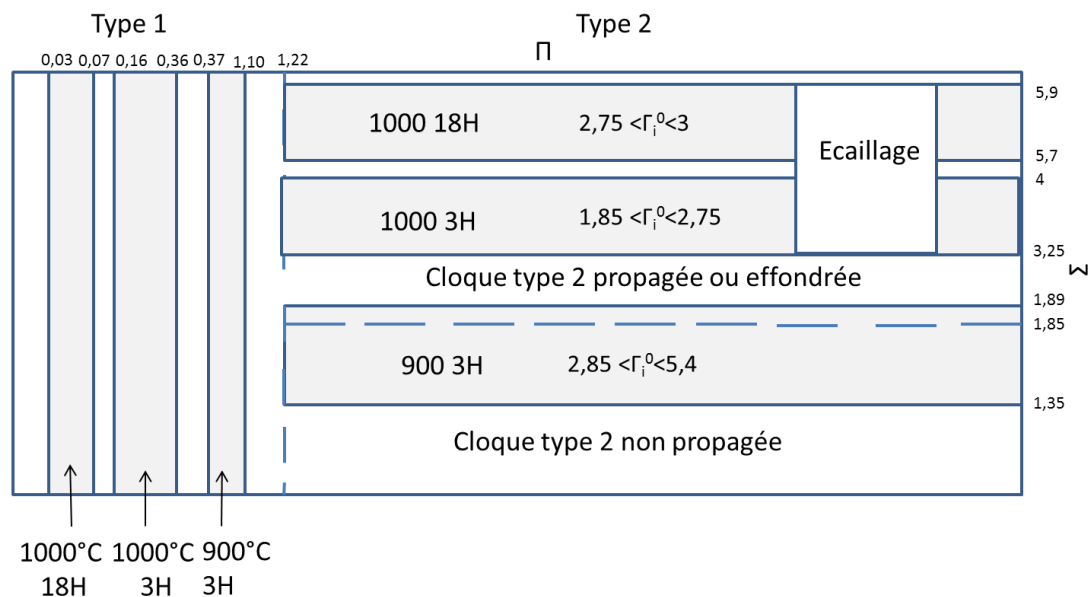


Fig. V.16 : Carte du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'indice de formation  $\Pi$  des cloques de type 1 est toujours inférieur à 1,22. Cet indice diminue lorsque l'épaisseur du film d'oxyde augmente.

Les cloques de type 2 possèdent un indice de formation  $\Pi > 1,22$ . Théoriquement, ces cloques se propagent pour une valeur de l'indice d'adhésion  $\Sigma = 1,85$ . Expérimentalement, pour les systèmes oxydés à 1000°C, cette valeur est dépassée, ce qui s'accorde avec les cloques de grandes tailles essentiellement observées dans ce cas. A cette température, des écailles sont également formées. Le coefficient de propagation est donc supérieur à 3,25 pour les systèmes développant ces écailles. Pour le système oxydé à 900°C pendant 3 heures, en fonction de l'adhérence du système, la valeur critique de l'indice de propagation n'est pas forcément atteinte. Or, sur ce système en particulier, il a été mentionné précédemment que si certaines cloques se sont propagées, il existe également des

cloques non propagées, ainsi que des cloques entourées d'un décollement. Cette situation, qui n'est rencontrée que pour ces conditions d'oxydation particulières peut valider l'hypothèse faite précédemment : Si l'adhérence du film n'est pas homogène mais varie dans l'intervalle déterminé, alors, le coefficient de propagation n'est pas toujours atteint. Dans ce cas, certaines cloques se propageront, d'autres non. D'autres enfin, peuvent être à la limite de la propagation ce qui explique les zones cloquées, entourées d'un décollement.

## 2. Système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

Pour ce système, un encadrement de la valeur de l'adhérence a été fait uniquement pour les films formés à 900°C. La carte présentée Figure V.17 est donc réalisée à l'aide de ces conditions d'oxydation. Comme sur le substrat précédent, la valeur des coefficients  $\Pi$  des cloques de type 1 varie avec l'épaisseur du film. Il existe de nombreuses cloques de type 2 de grandes tailles sur les couches formées après 18 heures d'oxydation. Pour les couches formées après 3 heures, peu de cloques sont propagées. Cette observation est corrélée à une faible valeur de l'indice de propagation, dépassant à peine la valeur limite. Contrairement au système précédent en revanche, l'écaillage est présent pour de faibles indices de propagation.

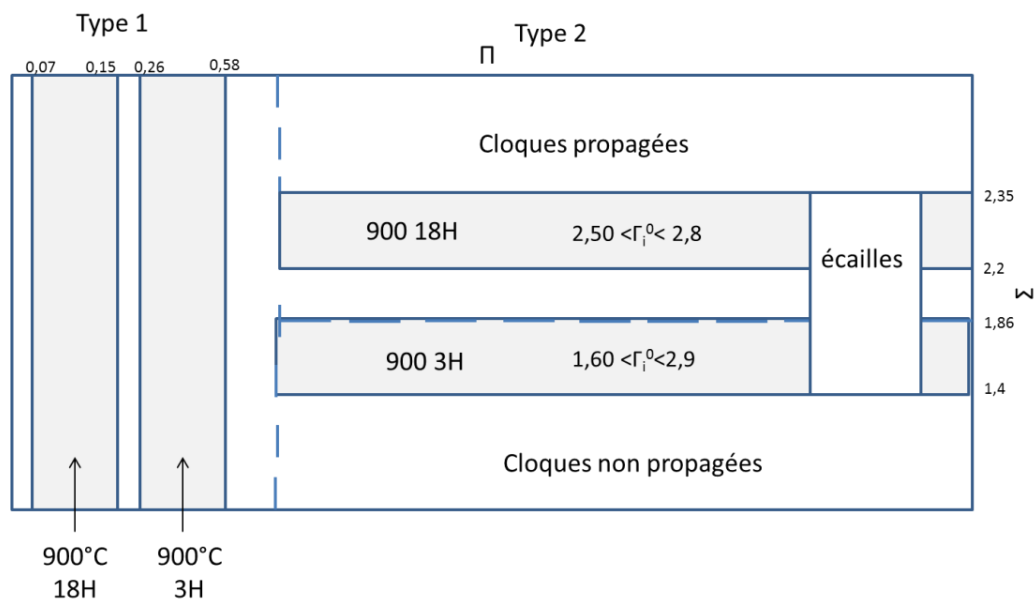


Fig. V.17 : Carte du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## Synthèse

Les délaminations observées dans les couches de chromine se présentent sous forme de cloques ou d'écailles circulaires. La microspectroscopie Raman a permis de cartographier précisément ces différents types d'endommagement sur les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elle donne accès au niveau de contraintes aux pieds et aux sommets des cloques ainsi qu'à leur portée de relaxation. Des observations morphologiques ont également été effectuées par microscopie optique ou AFM.

Les cloques formées dans les couches d'oxydes se divisent en trois catégories principales :

Les cloques de type 1 ne respectent pas à priori la loi de formation de la mécanique du cloquage. Elles présentent des petits diamètres.

Les cloques de type 2 respectent la loi de formation de la mécanique du cloquage et sont de plus grandes tailles que les cloques de type 1. Une étude plus approfondie effectuée sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures montre que ces cloques peuvent se diviser en quatre sous-catégories : des cloques simples non propagées, des cloques simples avec un pourtour annulaire décollé, des décollements sans formation de cloques et des cloques propagées.

Les cloques de type 3 présentent des dimensions comparables à certaines cloques de type 2, et sont effondrées en leur centre. En conséquence, leur taille est limitée. Elles se forment sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures, pour une vitesse de refroidissement supérieure à 500°C/min. Des trempes à l'eau ont confirmé que ce dernier paramètre est moteur pour la formation de ce type de cloques. C'est le comportement particulier des cloques de type 3 qui explique l'évolution des taux de délamination en fonction de la vitesse de refroidissement.

Des écailles ont été observées sur tous les systèmes Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que sur les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formés à 1000°C. A partir des analyses et des cartographies réalisées, un schéma du processus d'écailage a été proposé; sous l'influence d'une amplitude de relaxation de contrainte suffisante entre le pied et le sommet de la cloque, des microfissures apparaissent et se propagent dans le film, conduisant à une ouverture de l'interface métal/oxyde jusqu'à l'interface externe de l'oxyde. La fissure se propage ensuite le long du pied de la cloque, jusqu'à ce que l'oxyde résiduel au centre de celle-ci ne soit plus lié au substrat.

L'adhérence des films d'oxyde a ensuite été évaluée à l'aide des cartographies des cloques et des écailles en confrontant aux équations de la mécanique du cloquage. En particulier, pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 900°C durant 3 heures, l'adhérence est déterminée de deux façons différentes qui se comparent favorablement. Il est également montré que cette grandeur augmente avec la durée d'oxydation, et diminue avec la température. De même, on constate que l'adhérence du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inférieure à celle du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Finalement, les informations obtenues (adhérence, niveaux de contraintes, portées de relaxation) permettent de proposer des cartes d'endommagement pour les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Conclusion et perspectives

Ce travail concerne l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les couches de chromine formées entre 800 et 1000°C. Ces mécanismes ont été reliés aux phénomènes de délaminations dans la couche, quantifiés par ailleurs, ainsi qu'à la microstructure des films d'oxydes. Une double approche multi-échelle a permis de déterminer les niveaux de contraintes dans les couches de chromine formées sur des substrats Ni-30Cr et Fe-47Cr, à la fois dans le film d'oxyde adhérent et au travers de délaminations. La diffraction des rayons X conventionnelle et la spectroscopie Raman ont permis d'étudier l'évolution des niveaux de contraintes dans la couche d'oxyde adhérente au substrat en fonction de la température, de la durée d'oxydation, ainsi que de la vitesse de refroidissement du système. Il a été établi que la confrontation entre les deux méthodes de mesure est satisfaisante.

A l'échelle locale, grâce à la microdiffraction Synchrotron en faisceau blanc, il est possible d'obtenir des informations microstructurales relatives au substrat en dessous des délaminations formées. En particulier, il est établi que la localisation des endommagements par délamination est indépendante de l'orientation cristalline des grains du substrat et qu'elle peut se produire soit à l'aplomb de plusieurs grains du substrat (joints de grains triples), soit d'un seul (aucun joint de grains). Il a également été vérifié que la valeur des contraintes résiduelles en volume est négligeable dans les alliages métalliques chromino-formeurs. En revanche, en raison de la trop faible taille des grains de la chromine, celle-ci ne peut pas être analysée en faisceau blanc. A l'inverse, en faisceau monochromatique, il a été établi par des analyses de profil de raies que le rapport entre le volume de matière diffractant et la taille des domaines cohérents de diffraction doit être supérieur à une valeur minimum pour que les données puissent être analysées de manière satisfaisante. Les systèmes Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 1000°C durant 3 heures et 18 heures répondent à ce critère, et des expériences en faisceau monochromatique permettent alors d'obtenir des profils en contrainte au travers des délaminations formées dans la couche d'oxyde. Ces profils sont comparés à des cartographies effectuées par microspectroscopie Raman sur les mêmes délaminations, et il a été mis en évidence une bonne corrélation entre les deux méthodes à cette échelle également.

Il apparaît que la microspectroscopie Raman est l'outil le plus simple à mettre en œuvre. Il permet en effet de conduire des analyses pour un grand nombre de systèmes oxyde sur métal sans être dépendant du rapport entre l'épaisseur et la taille des domaines de diffraction cohérents du film céramique. En raison également de sa meilleure résolution spatiale latérale, la description des champs de déformations/contraintes est sans doute plus proche de la réalité.

Dans la couche d'oxyde adhérente, les niveaux de contraintes ont été analysés sur les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> développés après 3 ou 18 heures d'oxydation à 800, 900 ou 1000°C. Le niveau des contraintes augmente avec la température, la durée d'oxydation, et la vitesse de refroidissement. Les taux de délamination et les coefficients de fluage de l'oxyde, via la quantification des phénomènes de glissement aux joints de grains, ont été déterminés sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour chaque température d'oxydation. Il est montré que les taux de délamination augmentent avec la température et diminuent avec le temps d'oxydation, tandis que leur évolution avec la vitesse de refroidissement passe par un maximum. Une analyse permettant de quantifier le glissement aux joints de grains dans les films céramiques a été proposée. Selon cette analyse, la microstructure des couches d'oxyde influencerait sur leur capacité au fluage. En effet, les phénomènes de fluage seraient facilités lorsque le temps d'oxydation augmente, mais défavorisés lorsque la température augmente, en raison d'une plus forte taille de grains de chromine. De plus, ces phénomènes sont moins efficaces à plus forte vitesse de refroidissement. C'est finalement la compétition entre ces mécanismes de fluage-diffusion et les phénomènes d'endommagement destructif qui conditionne les taux de délamination mesurés. Lorsque les mécanismes de relaxation par fluage sont plus importants, la contribution des phénomènes de délamination est réduite. Il apparaît également que pour certains des systèmes étudiés ici (Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydés à 1000°C), d'autres mécanismes destructifs de relaxation de contrainte peuvent entrer en action, comme de la fissuration transfilm. Enfin, des investigations sur l'influence de la rugosité et l'épaisseur du substrat ont montré qu'il est important de fixer en amont ces caractéristiques du système.

A l'échelle locale, les cartographies effectuées sur différentes cloques donnent accès au niveau de contraintes au travers de ces délaminations, et par conséquent à la portée de relaxation de contrainte, ce qui permet le calcul de l'indice de cloquage. Seuls les systèmes oxydés à 900 et 1000°C ont été étudiés. Il a été montré que quel que soit la température et le temps d'oxydation sur le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et après une oxydation à 900°C sur le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deux catégories de cloques se forment : Les cloques de type 1 qui ne respectent pas à priori les lois de la mécanique du cloquage, et les cloques de type 2 qui au contraire les satisfont. Cette distinction n'a pas été faite pour le système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé à 1000°C, en raison des phénomènes de fissuration de la couche d'oxyde.

L'étude détaillée du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxydé 3 heures à 900°C, en fonction de la vitesse de refroidissement a montré d'une part que les cloques de type 2 peuvent se subdiviser en sous catégories, et d'autre part qu'au-dessus d'une vitesse de refroidissement critique, un troisième type de cloques apparaît. Elles sont dites cloques de type 3, et ont subi un effondrement de leur centre

qui semble avoir bloqué leur propagation. L'apparition de ces différents types de cloques lorsque la vitesse de refroidissement varie et leur éventuelle propagation, sont étroitement corrélées aux taux de délamination mesurés.

Enfin, des cartographies ont aussi été réalisées sur des écailles formées dans la couche d'oxyde et permettent de proposer un processus d'écaillage des cloques.

Ces différentes mesures à l'échelle locale ont en outre permis d'obtenir un encadrement de l'adhérence du système oxyde/métal dans plusieurs cas. Celle-ci augmente avec la durée d'oxydation et diminue lorsque la température augmente. De même, on constate que l'adhérence du système Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inférieure à celle du système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'ensemble de ces résultats (adhérences, niveaux de contraintes locaux...) a conduit à proposer des cartes de cloquage pour les systèmes Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendant compte de la relaxation des contraintes par les phénomènes de délamination et de leur influence sur l'intégrité de la couche d'oxyde, ainsi qu'un schéma de la formation des cloques.

Les perspectives que l'on peut dégager à la suite de ce travail peuvent se diviser en approches instrumentales, chimiques ou mécaniques. Elles sont listées ci-dessous :

-Approches instrumentales :

Une mesure plus fine de l'état de contraintes résiduelles nécessite la prise en compte du tenseur complet et des effets de gradient dans la couche d'oxyde flambée. D'un point de vue numérique, ces informations sont accessibles par calculs par éléments finis (FEM) sur la base des équations de la mécanique du cloquage. Au niveau instrumental, la diffraction des rayons X est une technique qui permet d'accéder à l'ensemble de ces informations. En particulier, l'utilisation de faisceau polychromatique ou blanc permet d'accéder au tenseur complet via des diagrammes Laue lorsque la taille des domaines diffractant est supérieure à la taille du faisceau X mais son application à ce type de couche nécessite des faisceaux beaucoup plus fins que ceux disponibles à l'heure actuelle. Une autre possibilité serait de changer de système oxyde/métal. Ainsi, il serait intéressant d'effectuer une comparaison avec tout autre système oxyde thermique sur substrat disposant d'une calibration associée à l'effet piezospectroscopique, on peut notamment penser à l'alumine. D'autre part, il pourrait être envisagé, pour les systèmes ne possédant pas une telle calibration d'effectuer celle-ci à l'aide de la diffraction des rayons X. Par ailleurs, la diffraction Laue du substrat pourrait être mise à profit pour étudier plus finement l'état de contraintes à l'interface dans le métal sous les endommagements.

Il serait également nécessaire de conforter les méthodes de quantification des phénomènes de fluage par glissement aux joints de grains proposés. Pour cela, il est nécessaire de quantifier ce phénomène pour des temps plus rapprochés en lien avec les courbes d'évolution des contraintes de croissance disponibles pour le système Ni-30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il pourrait être également intéressant d'effectuer des expérimentations AFM en température afin de s'affranchir de l'étape de refroidissement, nécessaire ici. De même des essais de fluage conventionnels pourraient être envisagés dans la chromine afin de valider les constantes de l'équation liant le glissement aux joints de grains aux déformations. Enfin, il conviendrait de confirmer les courbes de contraintes de croissance en réalisant des expérimentations par diffraction des rayons X in situ à haute température, et d'étendre cette approche à d'autres systèmes oxydes/métal.

-Approches chimiques :

Dans une optique d'amélioration de la durabilité du matériau, des dépôts de couches ou des implantations d'éléments réactifs, connus pour leurs effets bénéfiques sur les oxydes thermiques, permettraient d'étudier l'évolution des niveaux de contraintes résiduelles dans la couche d'une part ainsi que l'évolution des modes de relaxation de ces contraintes d'autre part, toujours en lien avec l'endommagement des couches d'oxydes.

Il pourrait également être intéressant de connaître les causes du décollement initial à l'interface entre l'oxyde et le substrat menant au cloquage : Pour cela, des analyses comparatives portant sur la composition chimique du substrat aux endroits écaillés et sous l'oxyde adhérent pourraient apporter des informations. Des outils tels que le MEB ou le MET peuvent être envisagés. D'autre part, la présence de cavités étant souvent évoquée pour justifier l'origine du cloquage, des analyses par AFM pourraient confirmer ou infirmer cette hypothèse.

-Approches mécaniques :

Il pourrait également être envisagé d'effectuer des cyclages mécaniques ou thermiques sur ces couches d'oxyde afin d'étudier l'évolution des délaminations formées, ou plus simplement des taux de délamination. A ce sujet, des premiers essais d'indentation ont déjà été effectués sur les systèmes oxydes sur substrat, et des cartographies ont été réalisées. Elles montrent que la couche ne s'écaille pas et qu'une relaxation de contraintes a lieu au niveau de l'indentation.

# Références

- [1] **S. Chevalier**, Traitements de surfaces et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température ?, EUD Sciences, Dijon (2007)
- [2] **A.M. Huntz, B. Pieraggi**, Oxydation des matériaux métalliques, Lavoisier, Paris (2003)
- [3] **P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier**, Les mécanismes de la corrosion sèche. Une approche cinétique, EDP Sciences, Paris (2000)
- [4] **R. Gaboriaud**, Thermodynamique : Eléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique, Ellipses, Paris (1998)
- [5] **H.J.T. Ellingham**, J.Soc. Chem. Ind., 16 (1944) 12
- [6] **G.Béranger, J. C. Colson, F. Dabosi**, Corrosion des matériaux à haute température, EDP Sciences, Paris (1987)
- [7] **M. Schütze**, Protective oxide scales and their breakdown, Institute of corrosion and wiley Series, Chichester UK (1997)
- [8] **D.J. Baxter, K. Natesan**, Mechanical considerations in the degradation of structural materials in aggressive environments at high temperatures, Reviews on high temperature materials, 5 (3/4) (1983) 149-250
- [9] **P. Kofstadt**, High temperature corrosion, Elsevier Applied Science, Londres (1988) 558
- [10] **F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Marchetti, L. Martinelli, R. Molins, S. Perrin, F. Rouillard**, Corrosion et protection des matériaux à haute temperature, Presse des mines, Paris (2011)
- [11] **M. Schütze, W. J. Quadackers**, Novel approaches to improving high temperature corrosion resistance, European Federation of Corrosion Publications Number 47 (2004)
- [12] **I. Barin**, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH-Weinheim (1989)
- [13] **A. M. Huntz, S.C. Tsai**, Diffusion in oxide scales : applications to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales, J. Mater. Lett., 13 (1994) 821-825
- [14] **T.A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D.P. Leta**, Oxid. Met., 29 (1988) 445
- [15] **N. Patibandla, T. A. Ramanarayanan, F. Cosandey**, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2176.
- [16] **J. Mougín**, Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques : Etude des contraintes et de l'adhérence, thèse de doctorat, INP Grenoble (2001)
- [17] **F. Toscan**, Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur des aciers inoxydables, thèse de doctorat, INP Grenoble (2004)
- [18] **P.Y. Hou, J. Ager, J. Mougín, A. Galerie**, Limitations and advantages of Raman Spectroscopy for the determination of Oxidation Stresses Oxid. Met., 75 (2011) 229
- [19] **S. Henry**, Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute temperature du chrome et de quelques aciers inoxydables ferritiques stabilisés, thèse de doctorat, INP Grenoble (2000)
- [20] **S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan**, high temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen, Oxid. Met., 48 (1997) 347
- [21] **T. Brylewski, J. Prazuch, K. Przybylski**, Ceramics, Polish Ceram. Bull., 61 (2000) 221
- [22] **S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours**, Mater. Sci. Eng.A, 327 (2002) 155
- [23] **S. Chevalier**, Stage Post-Doctoral, TUC, Clausthal-Zellerfeld, Allemagne (1999)
- [24] **G. Cabouro**, DEA Chimie-Physique, Université de Bourgogne, Dijon (2004)
- [25] **R.J. Hussey, M. J. Graham**, Oxid. Met., 45 (1996) 349

- [26] **S.C. Tsai, A. M. Huntz, C. Dolin**, Mater. Sci Eng. A, 212 (1996) 6
- [27] **S.C. Tsai, A. M. Huntz, C. Dolin**, Oxid. Met., 43 (1995) 581
- [28] **S. Daghigh**, Evolution des contraintes dans le système Ni70Cr30/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température : étude in situ par diffraction des rayons X et modélisation, Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay (1996)
- [29] **G. Calvarin, A.M. Huntz, A. Hugot Le Goff, S. Joiret, M.C. Bernard**, Scri. Mat., 38(11) (1998) 1649-1658
- [30] **A.M. Huntz, S. Daghigh, A. Piant, J.L. Lebrun**, Evidence of stress relaxation in thermally grown oxide layers-experiments and modeling, Mater. Sci. Eng., A248 (1998) 44-55
- [31] **S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin**, Ceramics, Polish Ceramic Bulletin, 61 (2000) 177
- [32] **C. Salmon**, "Influence of processing conditions on the properties of aluminium matrix composites reinforced with metallic fibers", thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (2001)
- [33] **C. Duhamel, R. Molins**, Phénomènes de couplages en oxidation haute température, Ecole Corrosion et protection des matériaux à hautes températures, Porquerolles (France) 30/05/2010-4/06/2010
- [34] **A.M. Huntz**, J. Phys. III France, 5 (1995) 1729
- [35] **S.C. Tsai, A.M. Huntz and J. Philibert**, Defects and Diffusion Forum, 143-147 (1997) 1195
- [36] **P. Moulin, F. Armanet, G. Béranger, P. Iacombe**, Relation entre la structure des alliages Ni-Cr 80/20 et leur comportement à l'oxydation à haute température, Mem. Sci. Rev. Met 74, (1977) 143-160
- [37] **G. Calvarin-Amiri**, Corrélation entre cinétique d'oxydation, microstructure et comportement mécanique. Application à du feuillard Ni-20Cr, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1998)
- [38] **M. Kemdehoundja**, Analyse par microspectroscopie Raman de l'évolution des contraintes de croissances et résiduelles au cours de la formation de films de chromine sur l'alliage Ni-30Cr. Conséquences sur les mécanismes d'endommagement, thèse de doctorat, Université de La Rochelle (2008)
- [39] **P. Moulin, A. M. Huntz, P. Lacombe.**, Acta Metal., 28, (1980) 745,
- [40] **S. Chevalier, G. Strehl, J. Favergeon, F. Desserrey, S. Weber, O. Heintz, G. Borchardt, J.P. Larpin**, Mater. High. Temp., 20 (2003) 253
- [41] **S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin**, Mater. Sci. Forum, 369-372 (2001) 327
- [42] **H.E. Evans**, Int. Mater. Rev., 40 (1995) 1.
- [43] **M. F. Stroosnijder, J. D. Sunderkötter, M.J. Cristobal, H. Jenett, K. Isenbügel, M. A. Baker**, Surf. Coat. Tech., 83 (1996) 205
- [44] **R.E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H.J. Grabke**, Oxid. Met., 37 (1992) 81
- [45] **K.P. Lillerud, P. Kofstad**, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2397
- [46] **P. Kofstad, K.P. Lillerud**, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2410
- [47] **M. Soustelle**, Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques, Masson, Paris (1990)
- [48] **M. Kemdehoundja, J. F. Dinhut, J. L. Grosseau-Poussard, M. Jeannin**, Mater. Sci. Eng., A 435-436 (2006) 666-671
- [49] **S.C. Tsai**, Relation entre l'autodiffusion et le mécanisme de croissance des couches d'oxydes de chrome : Effet de l'yttrium, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1995)
- [50] **J. H. Chen, P. M. Rogers, J. A. Little**, Oxid. Met., 47 (1997) 381
- [51] **P. Hou, V. Chia, I. Brown**, Distribution of ion-implanted yttrium in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales and in the underlying

Ni-25wt.%Cr alloy. Surf. Coat. Tech. 51 (1-3), pp. 73-78

- [52] **G. Moulin, A.M. Huntz, G. Ben Abderrazik, J. Rousselet**, Reactivity of metallic surfaces submitted to aggressive atmospheres, Relation with impurities C and S and with oxide stresses, Reactivity of solids, 28A, (1984) 235
- [53] **A.J. Felten**, J. Electrochemical. Soc., 108 (1961) 490
- [54] **T. Brylewski, J. Prazuch, K. Przybylski**, Ceramics, Polish Ceram. Bull., (2000) 221
- [55] **T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski**, Solid State Ionics, 143 (2001) 131.
- [56] **B. Pieraggi, R.A Rapp**, J. Phys IV (1993) 275
- [57] **J. Pérez, M.J. Cristobal, M.P. Hierro, G. Arnau, J. Botella**, Oxid. Met., 54 (2000) 87
- [58] **N.B. Pilling, R.E. Bedworth**, J. Inst. Met. (1923) 529
- [59] **H. E. Evans**, The role of oxide grain boundaries in the development of growth stresses during oxidation, Corros. Sci. 23, 5 (1983) 495-506
- [60] **F. Ernst**, Metal-oxide interfaces, in high temperature oxidation of metals, in international materials review, 40 (1) (1995) 1-40
- [61] **J. Stringer**, Stress generation and relief in growing oxide films, Corros. Sci. 10 (1970) 513-543
- [62] **K. Messaoudi, A. M. Huntz, B. Lesage**, Mat. Sci. Eng., A247, (1998) 248
- [63] **G. Calvarin, R. Molins, A.M. Huntz**, Oxid. Met., 53 (2000) 25
- [64] **K. Honda, T. Atake, Y. Saito**, Infrared spectra of oxide films on SUS430 stainless steel formed at temperatures between 473 and 1073 K, J. Mater. Res. 7 (1) (1992) 80-84
- [65] **B. Dionnet**, Influence des contraintes sur l'oxydation dans l'air à haute température d'alliages réfractaires, thèse de doctorat, Université de Limoges (1993)
- [66] **M. Parise**, Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte, thèse de doctorat, ENSMP (1996)
- [67] **J.G. Zhao, A.M. Huntz, P. Couffin and J.L. Baron**, acta metall., 34,7, (1986), 1351
- [68] **J.G. Zhao**, thèse de doctorat, Université paris XI Orsay (1986)
- [69] **H. Behnken and V. Hauk**, Int. Conf. Residual Stresses (ICRS 2), G. Beck, S.Denie and A. Simon Eds, (Elsevier Applied Science, London, 1988), 341
- [70] **P.Y. Hou and J. Stringer** Acta metal., 39, 5, (1991), 841-849
- [71] **C. Liu**, thèse de doctorat, ENSAM Paris (1991)
- [72] **Bennett M.J. in Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama**, Proc. Int. Symp. On Solide State Chemistry of Adv. Mat. And Protective Coatings, Tokyo, Japan, 1990, Elsevier Amsterdam, (1992) 51
- [73] **J.G. Goedjen, J.H. Stout, G. Qiti and D.A. Shores**, Mat. Sci. Eng., A 177 (1994) 115-124
- [74] **D. Zhu, J.H. Stout and D.A. Shores**, Mater. Sci. Forum 251-2, 333 (1997)
- [75] **J.G. Goedjen, J.H. Stout, Q. Guo, D.A. Shores**, Evaluation of stresses in Ni-NiO and Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during high temperature oxidation by in-situ X-ray diffraction, Mater. Sci. A 308 (1/2) (2001) 118-123
- [76] **B. R. Barnard, T. R. Watkins, P. K. Liaw**, An evaluation of the use of X-ray residual stress determination as a means of characterizing oxidation damage of Nickel-based, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forming superalloys subjected to various oxidizing conditions, Oxid. Met. 74 (2010) 305
- [77] **J. Birnie, C. Craggs, D.J. Gardiner, P. R. Graves**, Ex-situ and in-situ determination of stress distribution in chromium oxide films by Raman spectroscopy, Corr. Sci., (1) (1992) 1-12
- [78] **J. Mougín, T. Le Bihan, G. Lucazeau**, J. Phys. Chem Solids, 62 (2001) 553-563
- [79] **J. Mougín, A. Galerie, G. Lucazeau and L. Abello**, Mater. Sci. Forum 369-3, 841 (2001)
- [80] **D. Delauney, A. M. Huntz and P. Lacombe**, Corros. Sci., 20 (1980) 1109
- [81] **A. Norin**, Oxid. Met. 9 (1975) 259



- [82] **J. Mougin, G. Lucazeau, A. Galerie, M. Dupeux**, Influence of cooling rate and initial surface roughness on the residual stresses in chromia scales thermally grown on pure chromium, *Mater. Sci. Eng. A308* (1/2) (2001) 118-123
- [83] **J. Mougin, N. Rosman, G. Lucazeau, A. Galerie**, In-situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth, *J. Raman Spect.*, 32 (2001) 739-744
- [84] **M. Kemdehoundja, J. L. Grosseau-Poussard, J. F. Dinhut, B. Panicaud**, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 1.
- [85] **A. M. Huntz**, Stresses in NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales, *Mater. Sci. Eng., A* 201 (1995) 211-228
- [86] **J. P. Poirier**, *Plasticité à haute température des solides cristallins*, Ed. Eyrolles (1976)
- [87] **L. Priester**, *Joints de grains et plasticité cristalline*, Hermes Science Paris (2011)
- [88] **D. François, A. Pineau, A. Zaoui**, *Comportement Mécanique des Matériaux*, Hermes Science Paris (1993)
- [89] **D. Delauney, A. M. Huntz**, Mechanisms of adherence of alumina scale developed during high temperature oxidation of Fe-Ni-Cr-Al-Y alloys, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 (1982) 2027-2036
- [90] **Y. Zhang, W.W. Gerberich, D. A. Shores**, Plastic deformation of oxide scales at elevated temperatures, *J. Mater. Res.*, 12 (3) (1997) 697-705
- [91] **L.B. Pfeil**, Patent n°574088, UK (1937)
- [92] **A. H. Heuer, N. J. Tighe, R.M. Cannon**, *Journal of the American Ceramic Society*, 63, p. 53-58, 1980
- [93] **J. Lemaitre, J. L. Chaboche**, *Mécanique des matériaux solides*, Ed. Dunod Paris (1985)
- [94] **I. M. Lifshitz**, *Soviet Phys. JETP.* 17, 909 (1963)
- [95] **R. N. Stevens**, Grain boundary sliding and diffusion creep, *Surf. Sci.* 31 (1972) 543
- [96] **T. G. Langdon**, The effect of surface Configurations on Grain Boundary Sliding, *Metall. Trans.*, 3 [4] (1972) 797-801
- [97] **M. F. Ashby**, *Acta Metall.*, 20, p. 877-879, 1972
- [98] **H. J. Frost, M. F. Ashby**, *Deformation-mechanism Maps*, Pergamon Press, Oxford, 1982
- [99] **B. Panicaud, J. L. Grosseau-Poussard, M. Kemdehoundja, J.F. Dinhut**, Mechanical features optimization for  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide films growing on alloys NiCr<sub>30</sub>, *Computational Materials Science* 46 (2009) 42-48
- [100] **L. Clarisse, A. Bataille, Y. Pennec, J. Crampon, R. Duclos**, Investigation of grain boundary sliding during superplastic deformation of a fine-grained alumina by atomic force microscopy, *Ceramics International* 25 (1999) 389-394
- [101] **W. R. Cannon, O. D. Sherby**, Creep behavior and grain-boundary sliding in polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Amer. Ceram. Soc.* 60 (1977) 44-47
- [102] **A. H. Chokshi**, An evaluation of the grain boundary sliding contribution to creep deformation in polycrystalline alumina, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3221-3228
- [103] **V. K. Tolpygo, D.R. Clarke**, Competition between stress generation and relaxation during oxidation of an Fe-Cr-Al-Y alloy, *Oxid. Met.*, 49 (1998) 187
- [104] **J. J. Barnes, J. G. Goedjen, D. A. Shores**, A model for stress generation and relief in oxide-metal systems during temperature change, *Oxid. Met.*, 32 (1989) 449
- [105] **K. Messaoudi**, *Croissance et rupture des couches d'alumines développées à haute température sur des alliages FeCrAl*, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997)
- [106] **A. M. Huntz, J. G. Zhao, A. Boumaza, G. Moulin**, Parameters affecting oxide adherence in nickel-based alloys and techniques allowing estimation of adherence, *Mater. Sci. Technol.*, 4 (1988) 470-478
- [107] **A.M. Huntz**, Scale growth and stress development, *Mater. Sci. Technol.*, 4 (1988) 1079-1088
- [108] **K. Messaoudi, A. M. Huntz, L. Di Menza**, *Oxid. Met.* 53 (2000) 49

- [109] **S. Daghigh, J.L. Lebrun, A.M. Huntz**, Stresses in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales developed on Ni-30Cr, Mater. Sci. Forum, 251-254 (1997) 381-388
- [110] **A. M. Huntz, M. Schutze**, Stresses generated during during oxidation sequences and high temperature fracture, Mat. High Temp., 12 (2/3) (1994) 151-161
- [111] **F. H. Stott, A. Atkinson**, the modeling of growth stresses during high temperature oxidation, Mat. High Temp., 12 (2/3) (1994) 195-207
- [112] **M. Mouis**, Contraintes mécaniques en micro, nano et optoélectronique, Hermes sciences, Paris (2006)
- [113] **S. Lamri**, Etudes des mécanismes d'endommagements des dépôts PVD sous impacts répétés, thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard (2010)
- [114] **C. Coupeau, P. Goudeau, L. Belliard, M. George, N. Tamura, F. Cleymand, J. Colin, B. Perrin, J. Grilhé**, Evidence of plastic damage in thin films around buckling structures, Thin Solid Films 469-470 (2004) 221-226
- [115] **M. W. Moon, J.W. Chung, K. R. Lee, K. H. Oh, R. Wang, A. G. Evans**, An experimental study of the influence of imperfections on the buckling of compressed thin films, Acta Mater. 50 (2002) 1219-1227
- [116] **C. Coupeau**, From thin film and coating buckling structures to mechanical properties Mat. Sci. Eng. A 483-484 (2008) 617-619
- [117] **C. Coupeau, J. F. Naud, F. Cleymand, P. Goudeau, J. Grilhé**, Atomic force microscopy of in situ deformed nickel thin films Thin Solid Films 353 (1999) 194-200
- [118] **M. J. Cordill, N. R. Moody, D. F. Bahr**, The effects of plasticity on adhesion of hard films on ductile interlayers Acta Mater. 53 (2005) 2555-2562
- [119] **J.S. Wang, A.G. Evans**, Measurement and analysis of buckling and buckle propagation in compressed oxide layers on superalloy substrates, Acta mater. 46 (1998) 4993-5005
- [120] **J. S. Wang, A. G. Evans**, Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of a thermally grown alumina on a nickel-based bond coat, Acta mater. 47 (1999) 699-710
- [121] **V.K. Tolpygo, D.R. Clarke**, Spalling failure of  $\alpha$ -alumina films grown by oxidation : I. Dependence on cooling rate and metal thickness Mater. Sci. Eng. A 278 (2000) 142-150.
- [122] **V.K. Tolpygo, D.R. Clarke**, Spalling failure of  $\alpha$ -alumina films grown by oxidation. II. Decohesion nucleation and growth Mater. Sci. Eng. A 278 (2000) 151-161
- [123] **M. Kemdehoundja, J. L. Grosseau-Poussard and J. F. Dinhut**, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2719
- [124] **H. E. Evans, R. C. Lobb**, Conditions for the initiation of oxide-scale cracking and spallation, Corros. Sci., 24 (1984) 209-222
- [125] **H.J. Engell and F. Wever**, Some basic problems of the formation and adherence of scale on iron, Acta. Metall. 5, 12 (1957) 695-702
- [126] **R. Hales and A.C. Hill**, The role of metal lattice vacancies in the high temperature oxidation of nickel, Corr. Sci. 12, (1972) 843-853
- [127] **C. Salmon, D. Tiberghien, R. Molins, C. Colin and F. Delannay**, Oxidation behavior in air of thin alloy 601 fibers, Mater. High Temp. 17, (2000) 271-278
- [128] **P.Y. Hou**, Segregation phenomena at growing alumina/alloy interfaces, J. Corr. Sci. Eng., 6 (2003) 75.
- [129] **R. Molins, I. Rouzou, L. Rémy, K. Le Biavant-Guerrierand and F. Jomard**, Study of sulfur distribution in a NiPtAl bondcoat, Mater. High Temp. 22 (2005) 359-366
- [130] **H. Chaï, C.D. Babcock, W. G. Knauss**, Int. J. Solids Structures, 17 (1981) 1069

- [131] **A. G. Evans, J. W. Hutchinson**, International J. Solids Structure, 20 (1984) 455
- [132] **G. Gille, B. Rau**, Thin Solid Films, 120 (1984) 109
- [133] **J. W. Hutchinson, Z. Suo**, Adv. Appl. Mech., 29 (1992) 63
- [134] **S. Timoshenko**, Theory of Elastic Stability. McGraw-Hill, New-York (1936)
- [135] **H.E. Evans, A. Strawbridge, R. A. Carolan, C.B. Ponton**, Creep effects on the spallation of a thermally grown alumina layer from a NiCrAlY coating, Mater. Sci. Eng., A 225 (1997) 1-8
- [136] **A.G. Evans, M. Rühle, B. J. Dalgleish, P. G. Charalambides**, The fracture energy of biomaterial interfaces, Mater. Sci. Eng., (1990) 53-64
- [137] **P. Handcock, J. R. Nicholls**, Application of fracture mechanics to failure of surface oxide scales, Mater. Sci. Technol. 4 (1988) 398-406
- [138] **H. E. Evans, A. Strawbridge**, The critical strain-energy criterion for oxide spallation-revisited, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, USA (2000) 1-15
- [139] **J. Jedlinski, M. J. Bennett, H. E. Evans**, Experimental data on the spallation of protective oxide scales : a brief literature survey, Mat. High. Temp., 12 (2/3) (1994) 169-175
- [140] **G. C. Wood, J. Stringer**, The adhesion of growing oxide scales to the substrate, J. Phys. IV 3 (C9) (1993) 65-74
- [141] **P. Laval, E. Felder**, Caractérisation de l'adhérence des revêtements par indentation normale et techniques 1-2-3 (1993) 93-105
- [142] **D.S. Rickerby**, A review of the methods for the measurement of coating substrate adhesion, Surf. Coat. Technol. 36 (1988) 541-557
- [143] **D. Zhu, J. H. Stout**, J. C. Nelson, D. A. Shores, The influence of yttrium on the interfacial fracture resistance in oxide film/Ni-25Cr allow systems, Mater. Sci. Forum 251-254 (1997) 437-444
- [144] **AA. Griffith**, Phil Trans R Soc London 1920; A221 : 163
- [145] **A. Strawbridge, H. E. Evans**, Mechanical failure of thin brittle coatings, Engineering Failure Analysis, 2 (1995) 85-103
- [146] **P. Y. Hou, J. Stringer**, Oxyde scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface, Oxid. Met. 38 (1992)
- [147] **R. Siab, C. Huvier, M. Kemdehoundja, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut**, On the relation between damage rate and stress level evolution in  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films growing on Ni-33at%Cr , Corros. Sci., 51 (2009) 2246-2248
- [148] **S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours**, Investigation of the spallation of oxides grown on thermally cycled heat resistant cast steels, Mater. Sci. and Eng. A327 (2002) 155-166
- [149] **D. P. Whittle**, J. Stringer Philos Trans R Soc London 1980; A295 : 309
- [150] **J.Stringer**, J. Mater. Sci. Eng. A120 (1989) 121-129
- [151] **D.P. Moon**, Mater. Sci. Technol. 5 (1989) 753
- [152] **P. Y. Hou, J. Stringer**, The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales, Mat. Sci. and Eng. A 202 (1995) 1-10
- [153] **M. S. Li, P.Y. Hou**, Improved Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adhesion by Ce ion implantation in the presence of interfacial sulfur segregation, Acta. Mater. 55 (2007) 443-453
- [154] **L.V. Ramanathan, M. Pohl , A. F. Padilha**, The effect of niobium on the oxidation behavior of fully austenitic Fe-15Cr-15Ni stainless steels, Materials and corrosion, Vol. 41, 1995, p.71-75
- [155] **J. Robertson and M. I. Manning**, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 81
- [156] **J. Chao, J.L. Gonzalez-Carrasco**, The role of the surface roughness on the integrity of thermally generated oxide scales. Application to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MA956 system, Mater. Sci. Eng. A230 (1997) 39-48

- [157] **A. Aubry, F. Armanet, G. Béranger, J. L. Lebrun, G. Maeder**, Measurement of residual stresses by X-ray diffraction in a Ni/NiO system obtained by high temperature oxidation, *acta Metall.* 36 (10) (1988) 2779-2786
- [158] **Y. Madi, E. Salhi, F. Charlot, A. Galerie, Y. Wouters**, Influence of polishing-Induced surface hardening on the adhesion of oxide scales grown on a ferritic stainless steel. *Oxid Met* 75 (2011) 167-181
- [159] **A. A. Volinski, N. R. Moody, W. W. Gerberich**, Interfacial toughness measurements for thin films on substrates, *Acta materialia* 50 (2002) 441-466
- [160] **C. Coddet, E. Ziane**, Mesure d'adhérence, in : *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*, D. David and R. Caplain (Eds.), Eyrolles, Paris (1988) 308-315
- [161] **J. Mougin, M. Dupeux, A. Galerie, L. Anton**, inverted blister test to measure adhesion energy of thermal oxide scales on metal or alloys. *Mater. Sci. and Tech.*, 18 (2002) 1217-1220
- [162] **M. M. Nagl, W. T. Evans, D. J. Hall, S. R. J. Saunders**, An in-situ investigation of the tensile failure of oxide scales, *Oxid. Met.*, 42 (1994) 431-449
- [163] **P. Hancock, J. R. Nicholls, K. Mahmood**, The influence of imposed strain rate on fracture of surface oxides, *Corros. Sci.*, 35 (1993) 979-987
- [164] **M. Schütze**, Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat-resistant steels under tensile strain, *Oxid. Met.*, 24 (1985) 199-232
- [165] **J. Lesage, Ph. Demarecaux, O. Bartier, G. Mesmacque**, Détermination de l'adhérence de revêtements par le test d'indentation interfaciale, *La revue de Métallurgie-CIT/SGM* (1993) 1655-1663
- [166] **L. G. Rosenfeld, J. E. Ritter, T. J. Lardner, M. R. Lin**, Use of the microindentation technique for determining interfacial fracture energy, *J. Appl. Phys.* 67 (7) (1990) 3291-3296
- [167] **H. E. Evans**, Spallation of oxide from stainless steel AGR nuclear fuel cladding : mechanisms and consequences, *Mater. Sci. and Eng.*, 4 (1988) 415-420
- [168] **P.Y. Hou, A. Atkinson**, Methods of measuring adhesion for thermally grown oxide scales, *Mat. High. Temp.* 12 (2/3) (1994) 119-125
- [169] **Waël Al-Khoury**, Etude structural par spectrométrie Mössbauer et diffraction des rayons X d'alliages Fe-Cr à l'état massif et en couches minces. Transformation de phase de la composition equi-atomique, thèse de doctorat, Université de Poitiers (2006)
- [170] **J. Schwinger**, "On the classical radiation of accelerated electrons", *Phys. Rev.*, vol. 75, n°12, p.1912-1925, 1949.
- [171] **R. Guinebretière**, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Hermès science Paris (2002)
- [172] **S. Berveiller, B. Malard, J. Wright, E. Patoor, G. Geandier**, In situ synchrotron analysis of lattice rotations in individual grains during stress-induced martensitic transformations in a polycrystalline CuAlBe shape memory alloy, *Acta Mater.* 59 (2011) 3636-3645
- [173] **A. S. Budiman, W. D. Nix, N. Tamura, B. C. Valek, K. Gadre, J. Maiz R. Spolenak**, Crystal plasticity in Cu damascene interconnect lines undergoing electromigration as revealed by synchrotron x-ray microdiffraction, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 233515
- [174] **Kai Chen, N. Tamura, B. C. Valek, and K. N. Tu**, Plastic deformation in Al „Cu interconnects stressed by electromigration and studied by synchrotron polychromatic x-ray microdiffraction, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 013513

- [175] **Kai Chen, N. Tamura, M. Kunz, K. N. Tu and Yi-Shao Lai**, In situ measurement of electromigration-induced transient stress in Pb-free Sn–Cu solder joints by synchrotron radiation based x-ray polychromatic microdiffraction, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 023502
- [176] **N. Tamura, H.A. Padmore, J. R. Patel**, High spatial resolution stress measurements using synchrotron based scanning X-ray microdiffraction with white or monochromatic beam, *Mat. Sci. Eng. A* 399 (2005) 92-98
- [177] **N. Tamura, M. Kunz, K. Chen, R.S. Celestre, A.A. MacDowell, T. Warwick**, A superbend X-ray microdiffraction beamline at the advanced light source, *Mat. Sci. Eng. A* 524 (2009) 28–32
- [178] **J. S. Chung, G.E. Ice**, Automated indexing for texture and strain measurement with broad-bandpass x-ray microbeams, *J. appl. Phys.* 86 (1999) 9
- [179] **P. Goudeau, P. Villain, N. Tamura, H.A. Padmore**, Mesoscale x-ray diffraction measurement of stress relaxation associated with buckling in compressed thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1
- [180] **J. Villanova, O. Sicardy, R. Fortunier, J.S. Micha, P. Bleuet**, Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 282-286
- [181] **A. Hugot-Le-Goff**, La spectrométrie Raman. Application aux études de corrosion, in : Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, D. David, R. Caplain, Société française de métallurgie (Eds.), Eyrolles, Paris (1988) 102-111
- [182] **I. De Wolf**, Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits, *Semicond. Sci. Technol.*, 11 (1996) 139-154
- [183] **H. Moller, J. Barbers, K. Mit**, *With. Inst. Eisenf, Dusseldorf*, 16, 21, 34
- [184] **I. C. Noyan, J. B. Cohen**, *Residual stress : measurement by diffraction and interpretation*, Springer-Verlag, 198.
- [185] **V. Hauk**, *Structural and residual stress analysis by non-destructive methods*, Elsevier (1997)
- [186] **J. Lu** (Editeur), *Handbook of measurement of residual stress*, Society for experimental mechanics Inc. Lilburn. The farmont Press (1996)
- [187] **H. Dolle**, *J. Appl. Crystallogr.* 12, 489-501 (1979)
- [188] **K. F. McCarty and D. R. Boehme**, *Journal of Solid State Chemistry* 79, 19 (1989)
- [189] **K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo**, *Mat. Sci. Forum* 522-523, 489 (2005)
- [190] **L. Grabner**, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 580
- [191] **Q. Ma and D. R. Clarke**, stress measurements in Single-Crystal and Polycrystalline Ceramics using their optical fluorescence, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1433
- [192] **S. Lamri, C. Langlade, G. Kermouche, V. Martinez**, Estimation of the stress relief induced in CrN thin films by buckling *Mat. Sci. Eng. A*527 (2010) 7912-7919
- [193] **W. Voigt**, *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1910
- [194] **A. Reuss**, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, in *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49, (1929) 49-58.
- [195] **B. Panicaud**, Contraintes “de croissance” et cinétiques d’oxydation dans des couches d’oxydes thermiques de Fer et de Nickel; Etude in-situ par Diffraction des rayons X et modélisation, thèse de doctorat, Université de La Rochelle (2004)
- [196] **B. Dionnet, F. Clemendot, F. Nardou**, *Proc. Int. Conf. n Corrosion-Deformation-Interactions*, Fontainebleau, 1992, Les Editions de Physique (1993), p. 589
- [197] **B. Dionnet**, thèse de doctorat, Université de Limoges (1993)

- [198] **C. Diot, P. Choquet, R. Mévrel, in G. Beck, S. Denis, A. Simon (Eds.), Proc. Int. Conf. Res. Stresses (ICRS-2), Elsevier Applied Science, London (1988), p. 273**
- [199] **K.L. Luthra, C.L. Briant, Oxid. Met., 26 (1986) 397**
- [200] **S. Margueron, F. Lepoutre, Determination by piezospectroscopy of residual stresses in alumina scales at the interface of thermal barrier coatings, 45ème Colloque de Métallurgie “Surfaces, Interfaces et rupture” Saclay (France), 25-27 juin 2002**
- [201] **J.K. Wright, R.L. Williamson, D. Rensch, B. Veal, M. Grimsditch, P.Y. Hou, R.M. Cannon, Residual stresses in convoluted oxide scales, Mat. Sci. Eng. A262 (1999) 246-255**
- [202] **H. Echsler, E. Alija Martinez, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Residual stresses in alumina scales grown on different types of Fe–Cr–Al alloys : effect of specimen geometry and cooling rate, Mat. Sci. Eng. A384 (2004) 1-11**
- [203] **D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, Stress development in alumina scales formed upon oxidation of (111) NiAl single crystals, Corros. Sci., 39 (1997) 231-242**
- [204] **E. Schumann, C. Sarioglu, J. R. Blachere, F.S. Pettit, G. H. Meier, High-temperature stress measurements during the oxidation of NiAl , Oxid. Met. 53 (2000) 259-272**
- [205] **C. Sarioglu, J. R. Blachere, F. S. Pettit, G. H. Meier, Mic. Of Oxidation 3, S.B. Newcomb et J.A. Little (dir.), The institute of Materials, Londres, 41, 1997.**
- [206] **P. Goudeau, N. Tamura, G. Parry, J. Colin, C. Coupeau, F. Cleymand, H. Padmore, Strain mapping on gold thin film buckling and silicon blistering, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 875 (2005) 263-268**
- [207] **A. P. Paulikas, J. Linton, G. Jennings and B. W. Veal, Growth strains in chromium oxide grown on Fe-Ni-Cr alloys : Test of Rhines-Wolf model of oxide growth. Argonne National Laboratory report, Materials Science/Condensed-Matter Physics, report ID : vealb1.doc, 2003**
- [208] **B.C. Valek, X-ray microdiffraction studies of mechanical behavior and electromigration in thin film structures, thèse de doctorat, Université Stanford (2003)**
- [209] **O. Thomas, A. Ponchet, S. Forest, Mechanics of Nano-Objects, collection sciences de la matière, Presse des mines (2011) Chapitre IV : S. Labat, O. Robach, V. Chamard, Local strain measurements : X-ray micro-laue and Bragg coherent diffraction techniques,**
- [210] **Boyd W. Veal, Arvydas P. Paulikas and Peggy Y. Hou, Tensile stress and creep in thermally grown oxide, nature materials, vol 5, May 2006**
- [211] **B. W. Veal, A.P. Paulikas, B. Gleeson, P. Y. Hou, Creep in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermally grown on  $\beta$ -NiAl and NiAlPt alloys, Surf. Coat. Tech. 202 (2007) 608-612**
- [212] **B. W. Veal, A.P. Paulikas, P. Y. Hou, Creep in protective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermally grown on  $\beta$ -NiAl, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 121914**
- [213] **M. Kemdehoundja, J. L. Grosseau-Poussard and J. F. Dinhut, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 241924**
- [214] **Z. G. Zhang and P.Y. Hou, Mater. Sci. Eng. A 391, (2005) 1**
- [215] **V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, Acta Mater. 46, (1998) 5167**
- [216] **B. Panicaud, J.L. Grosseau-Poussard, and J. F. Dinhut, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 5700**
- [217] **P. Y. Hou, R. M. Cannon, H. Zhang and R. L. Williamson, Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion, in Proceedings of the E. C. S., edited by D. A. Shores, R.A. Rapp, and P. Y. Hou, vol. 96-26, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1997) 28.**
- [218] **A. G. Evans, G. B. Crumley, R. E. Demaray, Oxid. Met. 20 (1983) 193**
- [219] **J. W. Hutchinson, M. Y. He, A. G. Evans, J. Mech Phys. Solids 50 (2000) 709**
- [220] **D. R. Lide (Editeur), CRC Handbook of chemistry and physics, 75<sup>th</sup> Edition, London (1994)**
- [221] **H. L. Alberts, J.C.A. Boyens, The elastic constants and distance dependence of the magnetic interactions of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in Journal of magnetism and magnetic materials 2 (1976) 327-333**



# Annexe A : Données concernant la chromine

## $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

### Données cristallographiques [220] :

Système : Rhomboédrique

Paramètres du réseau : La structure peut se représenter dans un système hexagonal de telle sorte que :  $a=b= 4,96$  angström ;  $C= 13,59$  angström ;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$

Masse molaire : 152 g/mol

Volume : 289,5 angstrom<sup>3</sup>

Densité : 5,2 g/cm<sup>3</sup>

$$d_{hkl} = \frac{c}{\left(\frac{4c^2}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+l^2\right)^{1/2}} \quad 2\theta = 2\arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$$

Plans (hkl)	$d_{hkl}$ (nm) hexagonal	Angle de Bragg $2\theta$ (°) ( $\lambda=0,154$ nm)
104	0.26647	33.6084368
110	0.248	36.1951358
300	0.14318	65.0974469
220	0.124	76.8126179
410	0.09373	110.51908
226	0.10876	90.1798946
116	0.16724	54.8539401
416	0.08661	125.566492

### Coefficients élastiques microscopiques [221] :

La matrice  $C_{ij}^{II}$  (en GPa) représente le tenseur des rigidités :

374	148	175	-19	0	0
148	374	175	19	0	0
175	175	362	0	0	0
-19	19	0	159	0	0
0	0	0	0	159	-19
0	0	0	0	-19	113

En inversant cette matrice on obtient la matrice  $S_{ij}^{II}$  (en GPa<sup>-1</sup>), le tenseur des souplesses :

$3,7 \times 10^{-3}$	$-8,4 \times 10^{-4}$	$-1,4 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-4}$	0	0
$-8,4 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$-1,4 \times 10^{-3}$	$-5,4 \times 10^{-4}$	0	0
$-1,4 \times 10^{-3}$	$-1,4 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	0	0	0
$5,4 \times 10^{-4}$	$-5,4 \times 10^{-4}$	0	$6,4 \times 10^{-3}$	0	0
0	0	0	0	$6,4 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
0	0	0	0	$1,1 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-3}$

En supposant que le cristal ne présente pas de texture, les coefficients mécaniques de la chromine, et les coefficients élastiques radiocristallographiques macroscopiques sont calculés dans la référence [195] à partir des modèles de Reuss [194] et Voigt [193].



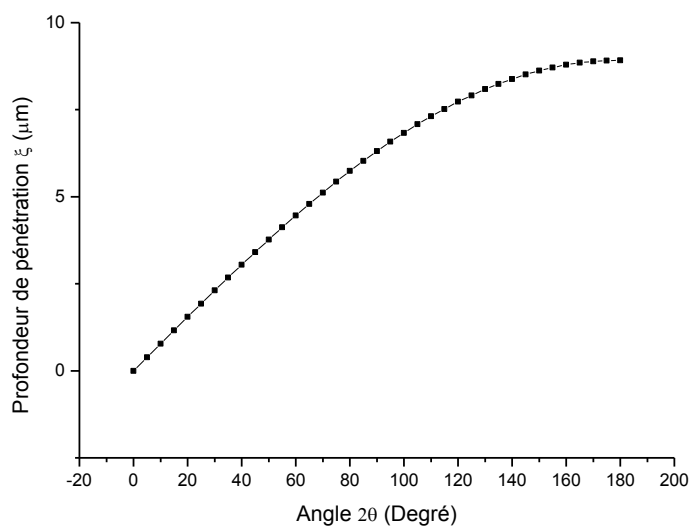
**Coefficients mécaniques :**

Chromine	Unités	Reuss	Voigt	Moyenne
$\lambda = C_{12}^I$	GPa	154.34	149.33	151.84
$\mu = C_{44}^I$	GPa	119.35	127	123.18
$\lambda + 2\mu = C_{11}^I$	GPa	393.05	403.33	398.19
E	GPa	306.02	322.63	314.32
$\nu$		0.282	0.27	0.276
$S_{12}^I = -\nu/E$	TPa <sup>-1</sup>	-0.921	-0.838	-0.879
$S_{44}^I/2 = (1+\nu)/E$	TPa <sup>-1</sup>	4.189	3.937	4.063
$S_{11}^I = S_{12}^I + S_{44}^I/2$	TPa <sup>-1</sup>	3.268	3.1	3.184

**Coefficients élastiques radiocristallographiques macroscopiques :**

Chromine	Unités	Plans (hkl)	Reuss	Voigt	Moyenne
E	GPa	104	337.65	322.63	330.14
		110	272.11		297.37
		300	272.11		297.37
		220	272.11		297.37
		410	272.11		297.37
		226	328.37		325.50
		116	346.38		334.51
		416	310.04		316.34
$\nu$		104	0.265	0.270	0.268
		110	0.301		0.285
		300	0.301		0.285
		220	0.301		0.285
		410	0.301		0.285
		226	0.264		0.267
		116	0.258		0.264
		416	0.276		0.273
$S_{12}^I = -\nu/E$	TPa <sup>-1</sup>	104	-0.785	-0.838	-0.811
		110	-1.105		-0.971
		300	-1.105		-0.971
		220	-1.105		-0.971
		410	-1.105		-0.971
		226	-0.804		-0.821
		116	-0.743		-0.790
		416	-0.889		-0.863
$S_{44}^I/2 = (1+\nu)/E$	TPa <sup>-1</sup>	104	3.746	3.937	3.842
		110	4.780		4.359
		300	4.780		4.359
		220	4.780		4.359
		410	4.780		4.359
		226	3.849		3.893
		116	3.630		3.784
		416	4.115		4.026

Les courbes d'absorption de la chromine sont calculées dans la référence [195], la profondeur de pénétration est représentée en fonction de l'angle de Bragg  $\theta$ .



angle $2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$\xi$ ( $\mu\text{m}$ ) Cuivre
0	0.000
20	1.549
40	3.052
60	4.461
80	5.735
90	6.309
100	6.835
120	7.727
140	8.384
160	8.787
180	8.922

## Annexe B : Comparaison des contraintes résiduelles déterminées par diffraction des rayons X et spectroscopie de fluorescence dans l'alumine

Ref	$\sigma$ (MPa)	Température	Temps (H)	substrat	Vitesse de refroidissement	méthode
[196, 197]	-2200	1200°C	-	-	-	DRX
[196, 197]	-2500 à -3000	1300	-	FeCrAlY	-	DRX
[198]	-5700	1100°C	-	MCrAlY	-	DRX
[199]	-5000	1150-1225	-	FeCrAlY	-	DRX
[199]	-70 à -300	1150-1225	72 à 96	NiCoCrAlY	-	DRX
[121]	-3500	1200	25	Fe-Cr-Al	2°C/min	Fluo
[121]	-5000	1200	25	Fe-Cr-Al	500°C/min	Fluo
[200]	-4000	1100	-	NiAlZr	-	Fluo
[201]	-1800	1000	3	FeCrAl	180°C/min	Fluo
[202]	-3500 ; -5500	1200	1min-100H	FeCrAl Nuance 1	-	Fluo
[202]	-2500 ; -5500	1200	1min-100H	FeCrAl Nuance 2	1 et 600K/min	Fluo
[203]	-3000 ; -3500	1100	1H-1000H	FeCrAl	-	Fluo
[204]	-3000 ; -3500	1100	-	NiCrAl	-	Fluo
[205]	-3000 ; -3500	1100	-	FeCrAl	-	Fluo
[205]	-3000 ; -3500	1100	-	NiCrAl	-	Fluo



## Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr : approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron

### Résumé :

Les alliages à base de chrome sont couramment utilisés pour des applications à haute température. Leurs capacités à former une couche d'oxyde thermique protectrice permet de réduire les cinétiques d'oxydation de ces matériaux. En particulier, les alliages Ni-Cr et Fe-Cr forment une couche continue de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  en surface. La durabilité du système métal/céramique résultant dépend de l'intégrité mécanique de cette couche, et donc des mécanismes d'endommagement susceptibles de se produire lors de l'oxydation ou du refroidissement. L'endommagement est étroitement corrélé au niveau de contraintes résiduelles dans l'oxyde mais aussi à sa microstructure. Dans ces travaux, des alliages Ni-30Cr et Fe-47Cr sont oxydés à l'air à 800, 900 et 1000°C et une approche multi-échelle est proposée pour analyser rigoureusement les contraintes résiduelles aussi bien à des échelles macroscopiques dans le film d'oxyde adhérent qu'à des échelles locales au travers de régions délaminées.

A l'échelle macroscopique, les niveaux de contraintes résiduelles sont déterminés grâce à la diffraction des Rayons X conventionnelle et à la spectroscopie Raman. Les taux de délamination des couches d'oxyde et les phénomènes de fluage diffusif sont quantifiés en fonction de paramètres métallurgiques conduisant à différents états microstructuraux du système. L'influence de la compétition entre ces deux modes de relaxation de contrainte sur l'endommagement est discutée. A l'échelle microscopique, des cartographies de contraintes résiduelles au travers de différents types de délaminations sont réalisées grâce à la microscopie Raman et à la microdiffraction Synchrotron. En raison de sa résolution latérale, la microscopie Raman est particulièrement appropriée pour analyser les délaminations formées localement. Des observations par microscopie à force atomique ont également été menées afin de décrire la géométrie (dimensions, hauteur) des différents types d'objets délaminés. Ces informations morphologiques complémentaires couplées aux niveaux de contraintes associés permettent une confrontation aux lois de la mécanique du cloquage, et l'extraction de l'adhérence interfaciale. A partir de ces analyses, des schémas et cartes de l'endommagement des couches de chromine sont proposés.

**Mots clés :** haute température, chromine, Ni-30Cr, Fe-47Cr, contraintes résiduelles, microstructure, endommagement, fluage diffusif, délamination, spectroscopie Raman, microdiffraction Synchrotron

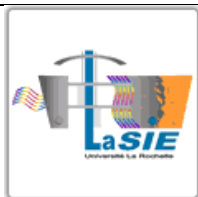
## Contribution at the study of stress release mechanism in chromia scales formed on Ni-30Cr and Fe-47Cr : multiscale approach by Raman spectroscopy and Synchrotron microdiffraction

### Summary :

Chromia-former alloy are mainly used for high temperature applications. Their ability to form a protective thermal oxide scale allows reducing oxidation kinetics of the materials. In particular, Ni-Cr and Fe-Cr alloy forms a  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  scale at the surface. Durability of the metal/ceramic system depends on the mechanical integrity of this scale, and also of the scale damage which could appear during oxidation or cooling. These scale damages are closely correlated to the residual stress magnitude in the oxide and to the microstructure. In this work, Ni-30Cr and Fe-47Cr alloys oxidized in air at 800, 900 and 1000°C and a multi-scale approach is proposed to a analyse with accuracy residual stress magnitude both at macroscopic scale in the adherent oxide and at local scale through delaminated area.

At macroscopic scale, residual stress magnitudes are determined thanks to conventional X-Ray diffraction and Raman spectroscopy. Delamination rate in the oxide scale and diffusional creep phenomena are quantified in function of metallurgical parameters leadings to different microstructural state of the system. The influence of competition between these two stress release modes on scale damage is discussed. At microscopic scale, residual stress map through different types of delamination are performed thanks to Raman microspectroscopy and Synchrotron microdiffraction. Raman microspectroscopy is particularly appropriated to analyze delamination locally formed, due to its lateral resolution. Observations by atomic force microscopy have been performed to describe the different delamination type (dimension, height). These morphological information and associated residual stresses allows confrontation to buckling mechanic and calculation of the interface toughness. Diagrams and maps concerning the scale damages have been done thanks to these analyses.

**Key words :** high temperature, chromia, Ni-30Cr, Fe-47Cr, residual stresses, microstructure, scale damage, diffusional creep, delamination, Raman spectroscopy, Synchrotron microdiffraction



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

Batiment Marie-Curie, Avenue Michel Crépeau

17042 LA ROCHELLE CEDEX

