



**HAL**  
open science

**Relaxation des contraintes dans les couches de chromine développées sur alliages modèles (NiCr et Fe47Cr) : apport de la diffraction in situ à haute température sur rayonnement Synchrotron à l'étude du comportement viscoplastique : effets d'éléments réactifs**

Felaniaina Nirisoa Rakotovao

► **To cite this version:**

Felaniaina Nirisoa Rakotovao. Relaxation des contraintes dans les couches de chromine développées sur alliages modèles (NiCr et Fe47Cr) : apport de la diffraction in situ à haute température sur rayonnement Synchrotron à l'étude du comportement viscoplastique : effets d'éléments réactifs. Matériaux. Université de La Rochelle, 2016. Français. NNT : 2016LAROS015 . tel-01661285

**HAL Id: tel-01661285**

**<https://theses.hal.science/tel-01661285v1>**

Submitted on 11 Dec 2017

**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.



UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

UMR 7356

ÉCOLE DOCTORALE

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

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

## THÈSE

présentée par :

**Felaniaina Nirisoa RAKOTOVAO**

Soutenue le 30 novembre 2016

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

Discipline : Génie des Matériaux

---

**Relaxation des contraintes dans les couches de chromine développées sur alliages modèles (NiCr et Fe47Cr). Apport de la diffraction in situ à haute température sur rayonnement Synchrotron à l'étude du comportement viscoplastique. Effets d'éléments réactifs.**

---

### JURY :

<b>Henri BUSCAIL</b>	Professeur, IUT d'Auvergne Le Puy-en-Velay	Rapporteur
<b>Vincent JI</b>	Professeur, Université Paris-Sud Orsay	Rapporteur
<b>Sébastien CHEVALIER</b>	Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
<b>Jérôme FAVERGEON</b>	Professeur, Université de Technologie de Compiègne	Examineur
<b>Guillaume GEANDIER</b>	Chargé de Recherches CNRS, Université de Lorraine	Examineur
<b>Benoît PANICAUD</b>	Professeur, Université de Technologie de Troyes	Examineur
<b>Pierre-Olivier RENAULT</b>	Professeur, Université de Poitiers, Institut P'	Invité
<b>Gilles BONNET</b>	Professeur, Université de La Rochelle	Directeur de thèse
<b>Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD</b>	Professeur, Université de La Rochelle	Directeur de thèse



# ***Remerciements***

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire LaSIE (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement) de l'Université de La Rochelle. Je commencerai par remercier le directeur du laboratoire, Karim AÏT-MOKHTAR, et son directeur adjoint, Xavier FEAUGAS, de m'avoir accueillie.

Je tiens à remercier chaleureusement le comité de la Région Poitou-Charentes pour le financement de ma thèse.

Je souhaite ensuite exprimer, tout particulièrement, ma profonde reconnaissance envers mes directeurs de thèse, Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD et Gilles BONNET, qui m'ont guidée et dirigée, avec beaucoup de patience et de compréhension, tout au long de cette thèse. Je leur fais part de mes vifs remerciements non seulement pour leur disponibilité, les différents échanges scientifiques et leur expérience, très formateurs, mais aussi pour leur côté humain et leur soutien.

Dans le cadre de ma soutenance de thèse, je tiens également à témoigner ma gratitude à l'ensemble de mon jury de thèse : Jérôme FAVERGEON pour avoir présidé le jury ; Vincent JI et Henri BUSCAIL pour avoir rapporté ce travail ; Sébastien CHEVALIER, Guillaume GEANDIER, Benoît PANICAUD et Pierre-Olivier RENAULT pour l'avoir examiné.

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai aussi été amenée à réaliser des expériences sur Synchrotron à l'ESRF de Grenoble. Pour cela, j'adresse mes sincères remerciements aux responsables de la ligne de lumière BM02, Nathalie BOUDET et Nils BLANC, ainsi qu'aux responsables du « Sample Environment Support Service », Bernard GORGES et Hugo VITOUX.

Ma reconnaissance s'adresse également à toute « l'équipe solide du Synchrotron », constituée de : Guillaume GEANDIER, Pierre-Olivier RENAULT, Philippe GOUDEAU et Benoît PANICAUD. Je les remercie tous pour leurs remarquables talents et compétences, que j'ai eu la chance et l'opportunité d'expérimenter tout au long des campagnes expérimentales.

Je ne saurais remercier suffisamment Guillaume GEANDIER et Benoît PANICAUD pour leur implication sans faille lors des différentes étapes de traitement et d'exploitation des données synchrotron.

Je suis également très reconnaissante envers Patrick GIRAULT, qui fut non seulement un encadrant d'une aide très précieuse mais encore un formateur très exigeant. « Merci GIGI pour m'avoir formée à la diffraction des rayons X ».

Mes remerciements vont également à Philippe GOUDEAU, Marc MARTEAU et Philippe GUERAIN pour les campagnes d'implantation ionique et de dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Un grand merci à Catherine SAVALL pour m'avoir formée à l'AFM, à Marc JEANNIN pour le Raman et à Esaïe LEGRAND pour ses talents de modélisateur.

Il m'est également impossible d'oublier les personnels techniques du LaSIE : Christelle REBERE, Stéphane COHENDOZ, Rémy MILET, Cyril BERZIOU, Bruno PERAUDEAU et Jacques DUPIN, non seulement pour l'aide qu'ils m'ont apportée mais, surtout, pour leur bonne humeur et leur disponibilité. Je veux ici leur témoigner ma profonde gratitude.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous les enseignants chercheurs du laboratoire pour l'excellence de leur accueil.

Je dédie un immense merci à toutes les gestionnaires du LaSIE : Nadine SEGUIN, Camille MOINARD, Martine COUTANT-RAUTURIER et Isabelle GAUBERT, pour leur compétence en matière d'organisation, de gestion et aussi pour leur bonne humeur. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance envers les secrétaires de l'école doctorale SIMMEA, Jennifer De La CORTE GOMEZ et Isabelle HIRSCH, principalement pour leur aide et pour avoir organisé ma soutenance de thèse.

Je tiens également à saluer tous mes collègues doctorants et post-doctorants (anciens et nouveaux) car, sans eux, ces trois années passées au laboratoire ne se seraient sans doute pas déroulées dans la même « ambiance ». Je remercie tout particulièrement Niussha, Miléna, CriCri et Réminy pour leurs encouragements et leur soutien.

Ma gratitude va également à RABOANARY Roland et RAZAFIMAHEFA André pour m'avoir appuyée et recommandée afin que je puisse poursuivre mes études en France.

Enfin, j'aimerais terminer ces remerciements en les adressant à tous mes proches, en commençant par mes parents et mon frère, qui m'ont épaulée, soutenue et ont toujours cru en moi. A eux je souhaite exprimer mon éternelle reconnaissance pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Un grand merci à Ma petite Emma et aussi à Dominique pour le soutien et les conseils qu'ils m'ont apportés depuis mon arrivé en France.

*All that I am, all that I have,  
I lay them down before you Lord,  
All my regrets, all my acclaims,  
The joy and the pain, I am making them yours.*

*A la mémoire de mon défunt Papa  
RAKOTOVAO Solo Gabriel*

*A mes Parents, Maman et Papa Pierrot*



# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
---------------------------	---

## **CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

I. Généralités sur la corrosion à haute température .....	8
A. Aspects thermodynamiques.....	8
B. Croissance et cinétiques d'oxydation.....	9
C. Oxydation des alliages chromino-formeurs .....	13
II. Origines des contraintes dans les couches d'oxyde .....	19
A. Contraintes de croissance .....	20
B. Contraintes thermiques.....	25
C. Contraintes résiduelles .....	26
III. Phénomènes de relaxation des contraintes .....	29
A. Phénomènes de relaxation non destructifs .....	29
B. Phénomènes de relaxation destructifs.....	40
IV. Eléments réactifs .....	41
A. Effets bénéfiques des éléments réactifs .....	42
B. Influence des éléments réactifs sur les propriétés mécaniques.....	44

## **CHAPITRE II : MATERIAUX ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**

I. Alliages métalliques étudiés .....	49
II. Techniques d'oxydation.....	51
A. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	51
B. Four à moufle.....	52
C. Four à induction.....	53
III. Techniques d'analyses et de caractérisation microstructurale.....	55
A. Diffraction des rayons X.....	55
B. Spectroscopie Raman .....	75



C. Microscopie à force atomique (AFM).....	81
IV. Techniques de dépôt et d'implantation .....	84
A. Dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition).....	84
B. Implantation ionique .....	85
C. Estimation théorique de l'épaisseur déposée.....	87

### **CHAPITRE III : CONTRAINTES RESIDUELLES ET GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS DANS LES FILMS D'OXYDE DE CHROME**

I. Détermination des contraintes résiduelles dans la chromine.....	92
A. Evolution des contraintes résiduelles en fonction des conditions d'oxydation.....	93
B. Amplitude de relaxation des contraintes .....	95
C. Confrontation et discussion.....	96
II. Etude du glissement aux joints de grains dans les couches de chromine.....	99
A. Adaptation du glissement aux joints de grains au cas des couches d'oxyde thermiques .....	99
B. Microstructure et différence de hauteur entre grains voisins.....	101
C. Glissement aux joints de grains dans les couches de chromine. ....	103
D. Confrontation et discussion.....	105

### **CHAPITRE IV : CARACTERISATION DU COMPORTEMENT VISCOPLASTIQUE DE LA CHROMINE PAR DIFFRACTION SUR RAYONNEMENT SYNCHROTRON**

I. Construction des microstructures - Mise en œuvre des mesures.....	116
II. Analyse par DRX et AFM .....	118
A. Analyse par DRX.....	118
B. Analyse par AFM - Comparaison avec les résultats DRX.....	130
III. Réponses aux chargements thermiques des films de chromine.....	132
A. Mise en œuvre expérimentale .....	132
B. Evolution temporelle des déformations/contraintes.....	132
C. Synthèse.....	137
IV. Contraintes résiduelles après retour à l'ambiante .....	139

V. Analyse des résultats .....	140
A. Comparaison entre sauts de contraintes mesurés et contraintes thermiques calculées .....	140
B. Méthode d'analyse suivie - Confrontation expérience/théorie.....	142

**CHAPITRE V : EFFETS D'ÉLÉMENTS RÉACTIFS SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COUCHES DE CHROMINE**

I. Cinétiques d'oxydation - système (Ni28Cr+ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	161
II. Contraintes résiduelles - système (Ni28Cr + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	163
III. Déformation par glissement aux joints de grains - système (Ni28Cr + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ....	165
A. Morphologie et microstructure .....	165
B. Taille de grains et différence de hauteur entre grains voisins.....	167
C. Influence des éléments réactifs sur le glissement aux joints de grains .....	168
IV. Comportement viscoplastiques des films de chromine - systèmes Ni28Cr + (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Zr)/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	170
A. Microstructure.....	171
B. Réponse aux chargements thermiques.....	176
C. Analyse des résultats .....	183

<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>199</b>
----------------------------------------	------------

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>207</b>
-----------------------------------------	------------

<b>Annexes .....</b>	<b>215</b>
----------------------	------------



# INTRODUCTION

Dans les installations faisant intervenir des températures élevées ( $T > 500^{\circ}\text{C}$ ), les matériaux métalliques sont exposés en permanence à des atmosphères contenant des espèces gazeuses oxydantes et agressives, comme le dioxygène de l'air, la vapeur d'eau, les molécules carbonées, etc.

Dans les pays industrialisés, cette forme de corrosion concerne divers secteurs économiques de première importance, tels que la métallurgie, l'industrie chimique, la pétrochimie, l'énergie nucléaire, les centrales thermiques, les transports aérien et automobile. De ce fait, de nouveaux matériaux ou alliages pouvant résister à des atmosphères agressives ont été développés afin de prolonger la durée de vie des installations. La méthode de protection principale consiste à former des films d'oxyde à la surface de ces alliages métalliques, de façon à ralentir leur oxydation. En d'autres termes, ces couches d'oxyde agissent comme une barrière protectrice limitant la diffusion des espèces à l'état solide.

L'utilisation d'alliages à base fer, cobalt ou nickel contenant du chrome et/ou de l'aluminium a connu un essor considérable dans ce domaine car ils développent, en conditions d'oxydation à haute température, des couches d'oxyde protectrices constituées de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les alliages chromino-formeurs sont en général mis en œuvre pour des températures intermédiaires, comprises entre  $500^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ , tandis que les alumino-formeurs sont utilisés pour des températures plus élevées, allant de  $900^{\circ}\text{C}$  à  $1300^{\circ}\text{C}$ . L'établissement d'une couche continue, compacte et adhérente de chromine ou d'alumine dépend également des teneurs en chrome et/ou en aluminium présentes dans ces alliages. La formation d'une couche de chromine est en général assurée au-delà de 13% en masse de Cr tandis-que, pour l'alumine, une quantité de l'ordre de 5% en masse d'Al est suffisante.

Cependant, en particulier en raison des cycles thermiques que le système métal/oxyde peut subir en cours de fonctionnement, les films d'oxyde formés sont le siège de contraintes résiduelles importantes. L'amplitude de ces contraintes évolue également de manière significative avec les conditions d'oxydation : température, durée, pression partielle de dioxygène, vitesses de refroidissement, etc.

Des phénomènes de relaxation vont alors intervenir lorsque cette amplitude dépasse certaines limites critiques. Ces phénomènes de relaxation peuvent conduire directement à un endommagement des films protecteurs mais ces films peuvent toutefois conserver leur rôle de barrière si la relaxation est consécutive à des déformations de type viscoplastique.

Il apparaît donc essentiel de déterminer l'origine des contraintes et de comprendre les phénomènes de relaxation car ils conditionnent la conservation au cours du temps de

l'intégrité des films d'oxyde thermiques et, par conséquent, la durée de vie des matériaux métalliques à haute température.

Par ailleurs, au cours des soixante dernières années, un certain nombre d'études ont montré que l'addition d'éléments dits réactifs, comme les éléments de terres rares, permettait d'améliorer fortement les propriétés protectrices des couches d'oxyde, en particulier de chrome. Il est généralement admis que la ségrégation de ces éléments réactifs aux joints de grains des couches protectrices entraîne, via une inversion des mécanismes de croissance, une réduction des cinétiques d'oxydation, une modification de leur microstructure et, surtout, une amélioration remarquable de l'adhérence au substrat. Plusieurs auteurs ont aussi proposé que l'addition de ces éléments permette d'améliorer le comportement viscoplastique des couches de chromine. Cependant, aucune approche quantitative n'a, à notre connaissance, été entreprise à ce jour pour étayer cette dernière hypothèse.

L'objectif principal de ce travail a donc consisté à rechercher une meilleure compréhension du comportement viscoplastique des couches minces d'oxyde de chrome dans des conditions proches de leur domaine de fonctionnement, i.e. à haute température. Les alliages métalliques modèles Ni-30at.%Cr et Fe-47at.%Cr ont essentiellement été utilisés, ce qui a permis de poursuivre et compléter les études antérieurement réalisées sur ces deux systèmes. La diffraction des rayons X, en particulier sur Rayonnement Synchrotron, et la spectroscopie Raman sont les principales techniques qui ont été mises en œuvre pour étudier l'évolution des contraintes dans les films de chromine. Une approche à l'échelle microscopique a également été menée, par microscopie à force atomique, pour acquérir des informations complémentaires sur le mode de relaxation des contraintes. L'influence des éléments réactifs yttrium et zirconium sur les propriétés mécaniques (génération des contraintes + mécanismes de relaxation) des couches minces de chromine a aussi été étudiée au cours de ce travail.

Ce manuscrit comporte 5 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique généralisée sur la corrosion à haute température, i.e. sur les processus d'oxydation des matériaux métalliques, les mécanismes de croissance des couches d'oxyde thermique ainsi que sur leur cinétique d'oxydation. Les phénomènes de génération de contraintes, leurs origines et les différents mécanismes de relaxation sont également présentés. Le rôle des éléments réactifs et leurs effets bénéfiques sur l'adhérence des couches d'oxyde thermiques sont aussi discutés.

Dans le deuxième chapitre sont présentés les matériaux métalliques d'intérêt à partir desquels les couches minces de chromine ont été développées, les différentes techniques utilisées pour l'oxydation des substrats (analyse thermogravimétrique, four à moufle, four à induction) et les divers outils de mesures mis en œuvre pour la caractérisation et la détermination des propriétés mécaniques de ces films d'oxyde (diffraction des rayons X : conventionnelle et rayonnement synchrotron, spectroscopie Raman, microscopie à force atomique). Les techniques de dépôt et d'implantation ionique permettant d'introduire les éléments réactifs en surface et à l'intérieur des substrats métalliques y sont également détaillées.

Le troisième chapitre porte, dans un premier temps, sur la détermination des contraintes résiduelles dans les films de chromine formés sur les substrats Ni30Cr et Fe47Cr, en utilisant la spectroscopie Raman (échelle macroscopique). L'évolution de ces contraintes est quantifiée en fonction de la température (800°C, 900°C et 1000°C) et de la durée d'oxydation (3 heures et 18 heures). Dans un second temps, la déformation par glissement aux joints de grains (mode de relaxation de contrainte) dans ces films d'oxyde de chrome est quantifiée à l'échelle des grains par microscopie à force atomique. Une comparaison des résultats obtenus à ceux de la littérature est également menée afin d'identifier les différents mécanismes responsables de la relaxation des contraintes dans la chromine pour chacun des systèmes étudiés Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le quatrième chapitre est dédié à la caractérisation du comportement viscoplastique, notamment au fluage diffusion des films de chromine croissant sur les substrats Ni30Cr et Ni28Cr.

Ce mode de relaxation non destructif est étudié en « fixant » la microstructure de la chromine à différentes températures initiales et en appliquant, à l'issue de l'établissement de chacune d'entre elles, des sauts de température vers des valeurs inférieures. L'utilisation du Rayonnement Synchrotron a permis de réaliser de telles expériences et de mettre en valeur un tel comportement.

Le suivi et l'analyse des niveaux de contraintes générées en fonction de ces conditions d'oxydation ont permis de confirmer l'activation de la relaxation des contraintes (en isotherme et au cours des sauts) par fluage diffusion. Une confrontation entre ces résultats expérimentaux et un modèle théorique de fluage est menée pour identifier et ensuite quantifier le mécanisme de déformation concerné. Les résultats sont également discutés et comparés avec les données existantes.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des éléments réactifs sur les propriétés mécaniques des films de chromine. Les éléments réactifs étudiés sont l'yttrium sous forme d'oxyde ( $Y_2O_3$ ) et le zirconium (Zr). En adoptant des conditions d'oxydation similaires à celles des alliages non traités (mesure de contraintes résiduelles par spectroscopie Raman, étude du glissement aux joints de grains et étude du comportement viscoplastique par Rayonnement Synchrotron), les propriétés mécaniques des films minces de chromine ont été quantifiées en fonction de la quantité d'élément introduite, sachant que pour chaque élément trois différentes doses ont été ajoutées. Les résultats obtenus sont par la suite confrontés à ceux des alliages non traités afin de déterminer si la présence de tels éléments améliore le comportement viscoplastique des couches d'oxyde de chrome.

# **CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**



I. Généralités sur la corrosion à haute température .....	8
A. Aspects thermodynamiques .....	8
B. Croissance et cinétiques d'oxydation .....	9
1. Mécanismes de croissance des couches d'oxyde thermiques.....	9
2. Cinétiques d'oxydation.....	11
C. Oxydation des alliages chromino-formeurs .....	13
1. Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) .....	13
2. Microstructure et cinétiques d'oxydation pour la chromine.....	14
a. Système NiCr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	15
b. Système FeCr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	16
3. Activation thermique de la croissance : énergie d'activation.....	17
II. Origines des contraintes dans les couches d'oxyde .....	19
A. Contraintes de croissance .....	20
1. Modèle de Pilling et Bedworth (RPB).....	20
2. Relations d'épitaixie .....	21
3. Phénomènes de diffusion et modes de croissance des couches d'oxyde .....	22
4. Nature et composition chimique des alliages et de l'oxyde .....	23
5. Détermination des contraintes de croissance dans les couches d'oxyde thermique .....	23
B. Contraintes thermiques.....	25
C. Contraintes résiduelles .....	26
III. Phénomènes de relaxation des contraintes .....	29
A. Phénomènes de relaxation non destructifs .....	29
1. Fluage dislocation.....	31
2. Fluage diffusion .....	31
3. Fluage contrôlé par les réactions d'interface.....	34
4. Comportement viscoplastique des matériaux céramiques .....	34
a. Cas des céramiques massives .....	34
b. Cas des oxydes thermiques .....	36
B. Phénomènes de relaxation destructifs.....	40
IV. Eléments réactifs .....	41
A. Effets bénéfiques des éléments réactifs .....	42
1. Augmentation de l'oxydation sélective du chrome .....	42

2.	Réduction de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde de chrome .....	42
3.	Modification de la microstructure et réduction de la taille de grains de l'oxyde . .....	43
4.	Amélioration de l'adhérence des couches d'oxyde .....	44
B.	Influence des éléments réactifs sur les propriétés mécaniques .....	44

## I. Généralités sur la corrosion à haute température

### A. Aspects thermodynamiques

Selon les conditions de température et de pression partielle de dioxygène, un métal peut devenir instable vis-à-vis de la formation d'oxyde(s)[1,2]. Afin de déterminer la stabilité relative du métal et de l'oxyde, on fait en général appel à la thermodynamique. La réaction d'oxydation peut être écrite de la manière suivante :



Où M représente le métal, a et b sont les coefficients stœchiométriques affectés au métal et à l'oxydant.

La force motrice pour l'oxydation est définie par la variation d'enthalpie libre de la réaction,  $\Delta_r G$  :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left[ \frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} P_{O_2}} \right] \quad (1.2)$$

Où  $\Delta_r G^0$  est l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde  $M_aO_b$ ,  $a_{M_aO_b}^{2/b}$  et  $a_M^{2a/b}$  sont les activités respectivement de l'oxyde et du métal.

Lorsque la couche d'oxyde formée ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et quand le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, ces activités valent 1.  $P_{O_2}$  est la pression partielle de dioxygène exprimée en bar.

La relation précédente devient alors :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 - RT \ln (P_{O_2}) \quad (1.3)$$

La formation spontanée de l'oxyde n'étant possible que si  $\Delta_r G < 0$ , il faut que la pression partielle de dioxygène soit supérieure à la pression de dissociation de l'oxyde (ou pression partielle d'équilibre  $(P_{O_2})_{eq}$ ).

$$\text{A l'équilibre : } \Delta_r G = 0 \text{ et } \Delta_r G^0 = RT \ln (P_{O_2})_{eq} \quad (1.4)$$

Par ailleurs, à une température donnée, la variation d'enthalpie libre standard d'une réaction a pour expression :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (1.5)$$

Où  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  désignent l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction.

A partir des deux relations (1.4) et (1.5), il est possible de relier la température d'oxydation à la pression partielle de dioxygène. Deux types de diagrammes peuvent être construits :

- les diagrammes de phase ou diagrammes binaires classiques,
- les diagrammes d'enthalpie libre, rapportés à une mole d'oxydant et connu sous le nom de diagrammes d'Ellingham.

Les diagrammes de phase binaires sont utilisés pour prévoir les différentes phases susceptibles d'être formées, en fonction de la pression, de la température et de la composition des alliages.

Les diagrammes d'Ellingham représentent les variations avec la température des enthalpies libres standard des réactions d'oxydation des métaux purs [3].

En considérant vérifiée l'approximation d'Ellingham supposant  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  indépendantes de la température,  $\Delta_r G^0$  devient une fonction linéaire de la température, dont la pente correspond à  $(-\Delta_r S^0)$  et l'ordonnée à l'origine à  $\Delta_r H^0$ . Les changements de pente correspondent aux changements de phase du métal ou de l'oxyde. Les diagrammes d'Ellingham permettent de comparer aisément la stabilité des oxydes  $M_a O_b$  correspondant aux différents métaux, pourvu que les équations aient toutes été écrites relativement à une mole de dioxygène.

## **B. Croissance et cinétiques d'oxydation**

### **1. Mécanismes de croissance des couches d'oxyde thermiques**

La formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un substrat métallique est un processus thermiquement activé, nécessitant des mécanismes de transport de la matière [1, 2, 4].

Ce transport est rendu possible par la présence de différents types de défauts : ponctuels (lacunes et interstitiels), linéaires et plans (joints de grains et dislocations), aussi bien dans l'oxyde que dans le métal sous-jacent. La cinétique d'oxydation est par conséquent contrôlée par la concentration de ces défauts et leur mobilité.

La détermination des mécanismes caractérisant la croissance d'une couche peut alors être réalisée en suivant le déplacement de ces défauts à travers la couche et vers les interfaces respectives, interne (métal/oxyde) et externe (oxyde/gaz).

Le processus d'oxydation d'un matériau donné peut être décrit selon les étapes suivantes :

- étape d'adsorption et de dissociation des molécules de dioxygène à la surface du métal, qui se poursuit par la nucléation de germes d'oxyde à la surface du métal.
  
- Après ces deux étapes, une fine couche d'oxyde se forme à la surface du métal par croissance latérale. Une fois cette couche d'oxyde continue, métal et oxyde sont séparés et la croissance s'effectue uniquement par diffusion des espèces à l'état solide.
  
- Selon les espèces majoritaires mises en jeu et leur déplacement, deux modes de croissance sont possibles :
  - ✓ croissance interne ou anionique : création de particules diffusantes, i.e. anions oxydant  $O^{2-}$ , à l'interface externe, suivie de la diffusion de ces ions à travers la couche vers l'interface interne et incorporation au réseau de l'oxyde,
  - ✓ croissance externe ou cationique : création de particules diffusantes (cations métalliques) à l'interface interne, suivie de la diffusion de ces ions à travers la couche vers l'interface externe et incorporation de ces derniers au réseau de l'oxyde. On observe dans ce cas une accumulation de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde.

Quand la croissance de la couche d'oxyde se poursuit, d'autres processus peuvent intervenir : des cavités ou pores, résultant de la coalescence des lacunes, peuvent se développer à l'intérieur de la couche comme dans le métal, ou à leur interface [1, 2]. Leur présence est souvent considérée comme critique pour le système (métal/oxyde) car elles peuvent conduire jusqu'au décollement de la couche de son substrat. En outre, lorsque les contraintes générées sont importantes, des phénomènes de fissuration et d'écaillage peuvent se manifester.

Le transport des espèces impliqué dans ces mécanismes de croissance peut s'effectuer en volume ou/et via les joints de grains de l'oxyde. La diffusion aux joints de grains est majoritaire pour des températures intermédiaires, entre 700°C et 1000°C (c'est-à-dire pour des grains d'oxyde plutôt de petite taille) alors que la diffusion en volume prédomine généralement lorsque la température est suffisamment élevée ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) [1, 5, 6].

La formation d'une couche d'oxyde compacte et adhérente peut donc se faire par diffusion externe (la couche d'oxyde est alors théoriquement libre de contraintes) ou par diffusion interne (génération de contraintes à l'interface couche/métal), mais encore faire intervenir simultanément ces deux modes de diffusion. Dans ce dernier cas, le nouvel oxyde

se forme au sein de la couche d'oxyde, ce qui conduit en général à la génération de très importantes contraintes de compression (déformation latérale dans l'oxyde) [2, 7, 8].

## 2. Cinétiques d'oxydation

Les lois cinétiques sont des lois de comportement permettant de décrire l'évolution d'une réaction d'oxydation au cours du temps [9]. Elles visent à relier la vitesse d'oxydation d'un matériau donné au mécanisme responsable de la croissance, en mesurant les variations de masse du matériau étudié au cours de l'oxydation en température.

Deux types de lois cinétiques sont alors à distinguer :

➤ **Cinétique linéaire ou rapide** : caractéristique par exemple des couches poreuses, pour lesquelles la vitesse d'oxydation reste constante dans le temps. La croissance de ces couches se fait principalement par diffusion en phase gazeuse du dioxygène et est contrôlée par les réactions rapides aux interfaces, comme l'adsorption, la dissociation, et l'ionisation de l'oxygène.

Ce type de comportement est défini par :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = k_l t \quad (1.6)$$

$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$  : variation de masse par unité de surface au cours de l'oxydation exprimée en  $(g \cdot cm^{-2})$

$k_l$  : constante de vitesse linéaire (définie par la pente de la droite) exprimée en  $(g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$ .

➤ **Cinétique parabolique ou lente** : caractéristique des couches compactes [Wagner], pour lesquelles la vitesse d'oxydation diminue dans le temps avec l'épaississement de la couche. La croissance des couches est contrôlée par les mécanismes de diffusion (anionique et/ou cationique). La relation (1.7) permet de décrire ce type de comportement :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p t \quad (1.7)$$

$k_p$  : constante de vitesse parabolique exprimée en  $(g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1})$ , correspondant à la pente de la droite de régression linéaire  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$ .

Comme en général l'oxyde formé est du type  $M_a O_b$ , on détermine souvent à la place de  $k_p$  la constante cinétique  $k_c$  définie par la relation (1.8) :

$$k_c = \left(\frac{M_{ox}}{b M_O \rho_{ox}}\right)^2 k_p \quad (1.8)$$

$M_{ox}$  et  $M_O$  les masses molaires de l'oxyde et de l'oxygène,  $b$  et  $\rho_{ox}$  sont le nombre d'atomes de l'oxydant et la masse volumique de l'oxyde formé.

La connaissance de  $k_c$  permet ensuite d'estimer les variations d'épaisseur des couches formées en fonction du temps selon :

$$e_{ox} = \sqrt{k_c \cdot t} \quad (1.9)$$

Ces deux constantes caractérisent la vitesse d'oxydation d'un matériau dont la croissance est contrôlée par les phénomènes de diffusion. Pour les alliages chromino- et aluminiformeurs, les couches de chromine et d'alumine qui se développent sont souvent caractérisées par des cinétiques paraboliques [1, 2, 4, 10]. Elles se comportent donc comme une barrière protectrice en ralentissant fortement la diffusion des espèces réactives. Pour garantir une meilleure adhérence de ces films d'oxyde, la vitesse d'oxydation doit être telle que la consommation en aluminium et en chrome dans les alliages soit modérée. Par conséquent, la cinétique d'oxydation des matériaux métalliques à haute température est contrôlée par le processus de croissance le plus lent.

La relation précédente (1.7) n'est toutefois souvent pas suffisante pour décrire complètement les courbes paraboliques obtenues expérimentalement. Souvent, la forte prise de masse observée pendant les premiers instants de l'oxydation (entre 2 et 3 heures) est mieux décrite par une loi linéaire [4]. Pendant cette période transitoire, la cinétique est encore contrôlée par les réactions rapides aux interfaces, jusqu'à la formation d'une couche continue. Au-delà de cette période, le comportement parabolique résultant de la formation du film protecteur devient prépondérant, ainsi les courbes sont composées d'une petite portion linéaire et une partie parabolique. La loi utilisée est dite complète :

$$t = \frac{1}{k_l} \left( \frac{\Delta m}{S} \right) + \frac{1}{k_p} \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2 \quad (1.10)$$

Avec cette loi, la régression des courbes cinétiques se fait par un polynôme d'ordre 2 de type :  $y = ax^2 + bx + c$ ,  $k_p$  est déduit à partir de  $a$  et  $k_l$  à partir de  $b$ .

Cependant, dans certains cas, l'établissement des lois cinétiques peut s'avérer compliqué et difficile car des accidents cinétiques peuvent intervenir au cours de l'oxydation en température des matériaux métalliques. Ces accidents peuvent être liés à une modification structurale des couches d'oxyde (phénomène d'inclusion et formation de secondes phases) ou bien à la perte d'adhérence de celles-ci, qui se manifeste par un décollement de la couche au-delà d'une certaine épaisseur critique. Ces phénomènes entraînent une augmentation rapide de la vitesse d'oxydation, on parle alors de corrosion accélérée ou catastrophique («Breakway») [2, 11], ou des pertes de masses non négligeables lorsque de l'écaillage se produit.

Outre ces accidents cinétiques, des phénomènes d'évaporation ou de sublimation des oxydes thermiques peuvent également se produire quand la température d'oxydation est élevée et lorsque la pression partielle du composé gazeux est supérieure à la pression partielle de dioxygène. Ces phénomènes induisent également une diminution de la vitesse d'oxydation et doivent le cas échéant être pris en compte dans la détermination des lois cinétiques. Par exemple, dans le cas des chromino-formeurs, d'après les travaux de [12-14] la formation du composé volatil  $\text{CrO}_3$  devient considérable lorsque la température d'oxydation est supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ .

### C. Oxydation des alliages chromino-formeurs

#### 1. Mécanisme de croissance des couches d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

La littérature montre que différents auteurs ont étudié le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde de chrome à partir d'expériences d'oxydation et de diffusion (traceurs isotopiques). Les travaux de [15-17] ont mis en évidence que la croissance du film d'oxyde de chrome se produit majoritairement par diffusion externe des cations de chrome. Certains auteurs considèrent plutôt que cette croissance se fait par un processus mixte de diffusion anionique et cationique, principalement via les joints de grains de l'oxyde [10, 11, 18, 19].

Le tableau I.1 rassemble les valeurs des coefficients de diffusion en volume ( $D_V$ ), aux joints de grains ( $D_{jg}$ ) ainsi que les coefficients de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) (i.e. contribution de la diffusion en volume et aux joints de grains) du chrome et de l'oxygène disponibles dans la littérature, pour la chromine massive et sous forme de film.

Auteurs	Système	$D_V [\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$	$D_{jg} [\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$	$D_{app} [\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$
GRAHAM [17]	$\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $900^\circ\text{C}$	$D^O=1,7.10^{-15}$	$D^O=1.10^{-12}$	
LOBNIG [20]	$\text{Fe-Cr-Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ $900^\circ\text{C}$	$D^{\text{Cr}}=7.10^{-15}/8.10^{-16}$ $D^{\text{Ni}}=5.10^{-15}/4.10^{-16}$ $D^{\text{Fe}}=4.10^{-15}/7.10^{-16}$	$D^{\text{Cr}}=2.10^{-10}/5.10^{-11}$ $D^{\text{Ni}}=5.10^{-12}/1.10^{-12}$ $D^{\text{Fe}}=1.10^{-10}$	
LOBNIG [20]	$\text{Fe-Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ $900^\circ\text{C}$	$D^{\text{Cr}}=1.10^{-14}/4.10^{-16}$ $D^{\text{Ni}}=3.10^{-15}/8.10^{-16}$ $D^{\text{Fe}}=2.10^{-14}/3.10^{-15}$	$D^{\text{Cr}}=1.10^{-9}/2.10^{-10}$ $D^{\text{Ni}}=2.10^{-12}/2.10^{-12}$ $D^{\text{Fe}}=1.10^{-9}$	
CHEVALIER [21]	$\text{Fe-30Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 1000	$D^O=1,80.10^{-16}$	$D^O=1,70.10^{-10}$	$D^O=4.10^{-13}$
TSAI [18]	$\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $900^\circ\text{C}$ (massif polycristallin)	$D^O=2,90.10^{-17}/8,1.10^{-18}$	$D^O=2.10^{-12}/4,3.10^{-13}$	$D^O=6,90.10^{-16}/6.10^{-17}$
TSAI [22]	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ni-30Cr}$ - $900^\circ\text{C}$	$D^O=4,40.10^{-17}$ $D^{\text{Cr}}=2.10^{-17}$	$D^O=1,60.10^{-12}$ $D^{\text{Cr}}=9,30.10^{-12}$	$D^O=8,60.10^{-16}$ $D^{\text{Cr}}=4,70.10^{-15}$

Tableau I.1 : valeurs des coefficients de diffusion en volume, aux joints de grains et apparent de l'oxygène et du chrome.



D'après ce tableau, les valeurs des coefficients de diffusion en volume des deux espèces diffusantes sont toujours inférieures à celles de la diffusion aux joints de grains, quel que soit le système étudié. Le transport de matière dans la couche d'oxyde de chrome se fait donc majoritairement via les joints de grains, que la chromine soit massive ou en film mince. Pour le chrome, le coefficient de diffusion en volume varie entre  $1.10^{-14}$  et  $2.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  alors que celui aux joints de grains évolue entre  $1.10^{-9}$  et  $9,30.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Pour l'oxygène, le coefficient de diffusion en volume est compris entre  $1,50.10^{-15}$  et  $8,10.10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  tandis que les valeurs du coefficient de diffusion aux joints de grains varient entre  $1,70.10^{-10}$  et  $4,30.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Les joints de grains constituent donc un chemin rapide pour la diffusion. En outre, les valeurs des coefficients de diffusion aux joints de grains du chrome sont légèrement supérieures à celles de l'oxygène, ce qui indique que la diffusion externe du chrome est plus importante [22]. La contribution de la diffusion de l'oxygène à travers ces joints de grains n'est toutefois pas négligeable.

Par ailleurs, ces coefficients semblent être plus élevés dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  film mince que dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  massif polycristallin. Enfin, la diffusion aux joints de grains dépend de la nature des impuretés ségréguées. Autrement dit, la ségrégation d'impuretés dans ces courts-circuits peut modifier la diffusion des espèces, [6, 19, 23].

En effet, indépendamment de la nature du matériau étudié, la croissance de la couche d'oxyde de chrome a lieu par un processus mixte de diffusion anionique et cationique, principalement le long des joints de grains et avec prédominance de la diffusion du chrome. Ces mécanismes de diffusion aux joints de grains constituent ainsi une étape limitante pour la cinétique d'oxydation de la couche de chromine.

## 2. Microstructure et cinétiques d'oxydation pour la chromine

La morphologie et la microstructure des couches d'oxyde de chrome dépendent des mécanismes de croissance et aussi de la teneur en chrome des alliages.

Pour un mécanisme cationique, les grains de chromine possèdent généralement une structure colonnaire perpendiculaire aux interfaces. Ce mécanisme a en particulier été mis en évidence par la formation de cavités ou pores à l'interface métal/oxyde [2, 24], qui résulte de la diffusion externe des cations. En revanche, dans le cas d'une croissance mixte, la couche présente deux morphologies différentes : une sous-couche externe (formée par diffusion cationique) présentant des grains colonnaires comme précédemment et une sous-couche interne proche de l'interface métal/oxyde (formée par diffusion interne de l'oxygène) constituée de grains équiaxes [12]. La formation de cette dernière permet de maintenir l'adhérence entre la couche et son substrat. Par ailleurs, pour une croissance anionique, c'est-à-dire par diffusion interne des ions d'oxygène, les grains formés ont une structure équiaxe et la formation de cavités ou pores à l'interface métal/oxyde disparaît. Ce type de croissance a

été observé lorsque les alliages chromino-formeurs contiennent des éléments réactifs ou éléments de terres rares [25, 26]. Nous reviendrons sur les effets de ces éléments dans la dernière partie de ce chapitre.

#### a. Système NiCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans le cas des alliages nickel-chrome, quand la teneur en chrome est inférieure à 30%, la morphologie des couches formées est complexe [16, 27, 28]. Deux premières sous-couches se développent avant la formation de la chromine : une sous-couche externe de NiO constituée de long grains colonnaires et une sous-couche intermédiaire constituée d'une phase spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et composée de grains équiaxes. Puis, la croissance du film protecteur a lieu à l'interface interne et des zones appauvries en chromes ont été observées entre la couche d'oxyde et son substrat. Calvarin et al.[29] ont montré dans le cas de l'alliage Ni-20Cr que le développement d'une couche uniforme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> évolue (disparition de la phase spinelle) avec la température d'oxydation (T>700°C). Pourtant, lorsque cette concentration en chrome est supérieure ou égale à 30%, une seule phase continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se développe à la surface des substrats métalliques [30-32] et celle-ci possède une microstructure équiaxe proche de l'interface métal/oxyde et colonnaire loin de cette interface.

Pour ce système NiCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une grande partie des travaux a montré que les cinétiques d'oxydation restent paraboliques, bien qu'un comportement linéaire soit observé en début d'oxydation [28-30]. Ce dernier correspond à une formation rapide de l'oxyde de nickel (NiO) pendant les premiers instants de l'oxydation, pour lesquels la diffusion du chrome est insuffisante pour permettre la formation d'une couche continue de chromine. L'oxydation du nickel disparaît ensuite avec l'augmentation de la durée et aussi celle de la température d'oxydation.

Le tableau I.2 résume les valeurs des constantes cinétiques obtenues pour le système Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiCr. Pour une gamme de températures comprises entre 700°C et 1000°C, les valeurs des constantes cinétiques évoluent de  $4,30 \cdot 10^{-16}$  à  $5,56 \cdot 10^{-12}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>. L'épaisseur des couches de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associées varie entre 1 µm et 6 µm, avec une taille moyenne de grains comprise entre quelques centaines de nm et 1µm.

Auteurs	Système Ni-Cr	$k_p$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	$P_{O_2}$ [atm]
CALVARIN [29]	Ni-20Cr 700-800-900	$4,30.10^{-15}/3,30.10^{-14}/1,60.10^{-13}$	2 atm
MOULIN [28]	Ni-30Cr 900-1100-1200	$2,80.10^{-12}/8.10^{-11}/2,30.10^{-10}$	1 atm
TSAI [22]	Ni-30Cr 800-900	$8,96.10^{-14}/2,42.10^{-13}$	1 atm
DAGHIGH [30]	Ni-30Cr-900	$1.10^{-12}$	2 atm
KEMDEHOUNJA [31]	Ni-30Cr-900	$1,83.10^{-13}$	1 atm
GUERAIN [32]	Ni-30Cr 800-900-1000	$2,18.10^{-13}/6,08.10^{-13}/5,56.10^{-12}$	1 atm

Tableau I.2 valeurs des constantes de vitesses obtenues pour le système  $Cr_2O_3/NiCr$ .

### b. Système FeCr/ $Cr_2O_3$

Pour les alliages fer-chrome, la morphologie des couches formées est différente de celle obtenue sur les alliages nickel-chrome. Pour une teneur en chrome inférieure à 30%, une couche continue de chromine se développe à la surface, avec parfois une faible proportion de  $Fe_2O_3$  en solution solide [33-35]. Une fine couche de spinelle  $FeCr_2O_4$  est observée au-dessus du film protecteur. D'après les travaux de [36, 37], le film de chromine formé présente des ondulations (rides), des pores et des cloques, et des décohésions interfaciales ont aussi pu être mises en évidence.

La manifestation de ces différents phénomènes traduit l'importance des contraintes générées au sein des couches et aussi l'activation des mécanismes de relaxation par fissuration et écaillage [38]. Les cinétiques d'oxydation associées sont alors très variées. Si les couches plissées restent adhérentes alors les courbes conservent leur allure parabolique. Quand les couches sont peu protectrices, les courbes présentent des décrochements, ces derniers apparaissant au-delà d'une épaisseur critique. Les travaux de Caplan et Cohen [39] ont montré que l'apparition de ces accidents cinétiques dépend principalement de la composition chimique de l'alliage, des procédés de préparation de surface et aussi des conditions d'oxydation. Le même comportement a également été observé pour le chrome pur pour lequel la couche formée présente un taux de porosité important [11, 40].

Pour les teneurs en chrome supérieures à 30%, peu de données sont disponibles. Jusqu'à présent, seul Guerain [32] a étudié le comportement de l'alliage Fe-47Cr. La couche de chromine développée à la surface de ce substrat présente un aspect identique à celui observé précédemment et la formation de spinelle perdure. Ces travaux sont aussi cohérents avec ceux de [Cohen] car les courbes cinétiques présentent des décrochements dont la fréquence d'apparition augmente avec la température d'oxydation.

Tout comme pour le système  $NiCr/Cr_2O_3$ , la microstructure de la chromine formée sur le  $FeCr/Cr_2O_3$  est colonnaire mais les grains sont parfois facettés en raison des phénomènes d'ondulation [41].

Les valeurs des constantes cinétiques déterminées sur différents systèmes FeCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont reportées dans le tableau I.3. Pour une gamme de températures allant de 700°C à 1000°C, les constantes cinétiques évoluent de 4,40.10<sup>-14</sup> à 1,90.10<sup>-11</sup> g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>. La taille des grains associée varie de quelques centaines de nm à 2 µm et l'épaisseur moyenne de la couche évolue de 1 µm à 8 µm entre 700°C et 1000°C.

Auteurs	Système Fe-Cr	k <sub>p</sub> (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	P <sub>O<sub>2</sub></sub> [atm]
FELTEN [37]	Fe-25Cr 650-1200	1,30.10 <sup>-13</sup> /9,50.10 <sup>-10</sup>	1 atm
WEI [33]	Fe-28Cr/1000	8,50.10 <sup>-12</sup>	1 atm
CHEVALIER [42]	Fe-30Cr/1000	1,90.10 <sup>-11</sup>	2 atm
FELTEN [37]	Fe-37,5Cr 700-1200	4,40.10 <sup>-14</sup> /2,40.10 <sup>-10</sup>	1 atm
GUERAIN [32]	Fe-47Cr 800-900-1000	4,35.10 <sup>-14</sup> /9,06.10 <sup>-13</sup> /3,05.10 <sup>-11</sup>	1 atm

Tableau I.3 : valeurs des constantes de vitesses obtenues pour le système Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCr.

En conclusion, les caractéristiques des couches de chromine dépendent principalement de la teneur en chrome, de la composition chimique du matériau de base, des conditions d'oxydation et, aussi, des procédés de préparation de surface. Pour les deux types d'alliage NiCr et FeCr, quand la teneur en chrome est faible, la couche formée est peu adhérente et, lorsqu'elle est plus importante, sa croissance s'accompagne de la formation de pores à l'interface métal/oxyde.

Néanmoins, la microstructure de la chromine reste similaire entre ces deux types d'alliages. Notons par ailleurs que les constantes cinétiques obtenues sur FeCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. tableau I.3) sont plus élevées en comparaison à celles déterminées sur NiCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. tableau I.4) et plus cette cinétique d'oxydation est lente et moins on consomme de chrome pour former une couche continue de chromine.

### 3. Activation thermique de la croissance : énergie d'activation

Etant donné que la croissance des films d'oxyde est thermiquement activée, il est possible de tracer l'évolution de ces constantes cinétiques en fonction de la température [1], telle que :

$$k_p = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.11)$$

k<sub>0</sub>: facteur pré-exponentiel, R : constante des gaz parfaits, T : température, E<sub>a</sub> : énergie d'activation.

L'énergie d'activation est définie comme étant la somme des enthalpies de formation (ΔH<sub>f</sub>) et de migration (ΔH<sub>m</sub>) des défauts et elle est déterminée à partir de la pente de

l'Arrhenius  $\ln(k_p) = f(1/T)$ . Cette énergie caractérise en quelque sorte la vitesse de formation de la couche d'oxyde selon un mécanisme élémentaire de diffusion bien défini. Néanmoins, les énergies d'activation obtenues à partir de ces constantes cinétiques restent des valeurs apparentes car les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains des espèces n'ont pas été dissociés. Pour ces alliages chromino-formeurs, les énergies d'activations varient de manière générale entre 96 et 300 kJ/mol et elles dépendent de la nature du système étudié [10, 14].

Par ailleurs, lors des expériences de diffusion, l'énergie d'activation peut être déterminée en traçant l'Arrhenius associé à l'évolution des coefficients de diffusion d'une espèce donnée avec la température. Par conséquent, pour les éléments étudiés, par exemple l'oxygène et le chrome, il est possible de déterminer les énergies d'activation correspondant aux mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume de ces espèces. Les ordres de grandeurs des valeurs de ces énergies d'activation sont souvent comparables à celles obtenues à partir des données cinétiques.

En outre, Tsai et Huntz [19] ont montré, en généralisant la théorie de Wagner, qu'il est possible de déterminer les constantes cinétiques à partir des coefficients de diffusion de l'oxygène et aussi du chrome selon la relation suivante :

$$k_c = 6D_{app}^O (P_{O_2})^{1/6} + 8D_{app}^{Cr} (P_{O_2})^{3/6} \quad (1.12)$$

où  $D_{app}^O$  et  $D_{app}^{Cr}$  sont les coefficients de diffusion apparents de l'oxygène et du chrome.

Ces coefficients permettent de considérer la contribution de la diffusion en volume et aux joints de grains de l'oxygène et aussi du chrome à la croissance des films de chromine. Les valeurs des constantes cinétiques obtenues à partir de cette équation sont également cohérentes avec les données cinétiques.

D'autres études ont par ailleurs montré que les constantes cinétiques évoluent avec la pression partielle de dioxygène. La chromine se comporte comme un semi-conducteur de type n à faible pression partielle et devient un semi-conducteur de type p lorsque cette pression augmente [18, 43]. En effet, comme la force motrice de diffusion des défauts est le gradient de potentiel chimique qui règne entre les interfaces oxyde/gaz et métal/oxyde, la concentration en défauts ainsi que les processus de diffusion varient continuellement le long de la couche, ce qui implique que lorsque la pression partielle de dioxygène change ces mécanismes évoluent.

La durée de vie des couches d'oxyde thermique ne dépend cependant pas uniquement de ces phénomènes de croissance mais est aussi reliée aux mécanismes de génération de contraintes et à leurs processus de relaxation.

## II. Origines des contraintes dans les couches d'oxyde

L'oxydation des matériaux métalliques à haute température induit des contraintes au sein du film d'oxyde et aussi dans le métal [1, 2]. En l'absence de toute sollicitation mécanique externe, ces contraintes sont principalement générées dans les couches en formation, au cours de l'oxydation isotherme du système métal/oxyde et aussi pendant l'étape de refroidissement. Deux types de contraintes peuvent donc être distingués : les contraintes de croissance et les contraintes thermiques. Le développement de ces contraintes est souvent à l'origine des phénomènes de fissuration, d'écaillage ou de cloquages des couches d'oxyde. Par conséquent, ces contraintes conditionnent les propriétés protectrices des couches d'oxyde ainsi que la vitesse de dégradation du matériau.

La détermination de ces contraintes peut se faire à partir des lois d'élasticité en mesurant les déformations et en calculant ensuite les contraintes associées. Autrement dit, les contraintes sont fortement liées à l'état de déformation dans le matériau étudié.

D'une manière générale, la partition de la déformation totale dans un matériau donné, qu'il soit massif ou sous forme de couche mince, est définie par [44, 45]:

$$\varepsilon_T = \varepsilon^{\text{viscoélastique}} + \varepsilon^{\text{plastique}} + \varepsilon^{\text{viscoplastique}} + \varepsilon^{\text{thermique}} + \varepsilon^{\text{autre}} \quad (1.13)$$

➤  $\varepsilon^{\text{viscoélastique}}$  comprend deux termes : une déformation élastique (réversible et instantanée) et une déformation inélastique (réversible et retardée). Cette déformation inélastique est rencontrée uniquement dans les polymères, caoutchoucs et composites et ne sera donc pas considérée dans le cas des matériaux métalliques et céramiques.

➤  $\varepsilon^{\text{plastique}}$  représente la déformation plastique (irréversible et instantanée) qui devient seulement opérationnelle au-delà d'un certain seuil de contrainte. Dans le cas des matériaux céramiques, étant donné que le nombre de systèmes de glissement est réduit, l'activation de cette déformation plastique est souvent considérée comme inexistante. Ce ne sera pas nécessairement le cas pour les métaux.

➤  $\varepsilon^{\text{viscoplastique}}$  est la déformation viscoplastique (irréversible et retardée) qui rend compte du comportement visqueux du matériau.

➤  $\varepsilon^{\text{thermique}}$  est la déformation de nature thermique qui résulte de la dilatation du matériau sous l'effet de la température.

➤  $\varepsilon^{\text{autre}}$  définit la déformation liée aux variations intrinsèques de volume (précipitation, changement d'état, transformation de phase, réaction chimique s'accompagnant d'une dilatation, incompatibilité mécanique aux interfaces). Pour les films minces d'oxyde thermiques, ce terme correspond à la déformation associée à leur croissance  $\varepsilon^{\text{croissance}}$ .

Ainsi, pour l'étude des propriétés mécaniques des couches d'oxyde thermiques en isotherme, cette relation (1.13) se réduit à quatre termes :

$$\varepsilon_T = \varepsilon^{\text{élastique}} + \varepsilon^{\text{viscoplastique}} + \varepsilon^{\text{thermique}} + \varepsilon^{\text{croissance}} \quad (1.14)$$

Les termes  $\varepsilon^{\text{élastique}}$  et  $\varepsilon^{\text{viscoplastique}}$  correspondent aux déformations qui agissent en réponse à une contrainte dans le matériau et  $\varepsilon^{\text{thermique}}$  et  $\varepsilon^{\text{croissance}}$  sont les paramètres induisant des contraintes dans le matériau. Par convention, la contrainte sera notée  $\sigma$  et les contraintes de croissance et thermique seront désignées par  $\sigma_{cr}$  et  $\sigma_{th}$ .

De nombreuses techniques ont par ailleurs été mises en œuvre afin d'accéder à ces contraintes, comme les méthodes de déflexion, la diffraction des rayons X et, récemment, les méthodes spectroscopiques. Les deux dernières techniques sont actuellement les plus utilisées. Les contraintes de croissance peuvent en particulier être déterminées au cours de l'oxydation à haute température grâce à ces techniques et les contraintes thermiques peuvent être calculées de manière théorique à partir de la mesure des coefficients de dilatation des matériaux étudiés.

## A. Contraintes de croissance

Les contraintes de croissance sont générées dans les couches d'oxyde se développant au cours de l'oxydation isotherme. En raison des processus d'oxydation et des mécanismes de diffusion élémentaires qui caractérisent cette étape, des incompatibilités de déformation se manifestent entre le film et son substrat. Des déformations se produisent alors de façon à maintenir la cohésion entre le film et son substrat, ce qui se traduit, en réponse à ces déformations, par la génération de contraintes dans le système.

Ces contraintes de croissance peuvent avoir différentes origines. On peut citer entre autres :

- Différences entre les volumes molaires de l'oxyde et du métal : modèle de Pilling et Bedworth.
- Relations d'épitaxie entre le métal et l'oxyde.
- Phénomènes de diffusion et modes de croissance des couches d'oxyde.
- Nature et composition chimique des alliages et de la couche.

### 1. Modèle de Pilling et Bedworth (RPB)

Pilling et Bedworth ont été les premiers à proposer un modèle dans lequel la croissance des couches est considérée ne résulter que d'une diffusion anionique interne [46]. Le modèle

se fonde sur la différence de volume molaire entre l'oxyde et le substrat et la relation (1.15) a été établie pour traduire le rapport (dit de Pilling et Bedworth) entre ces volumes :

$$\text{RPB} = \frac{V_{\text{M}_a\text{O}_b}}{aV_{\text{M}}} \quad (1.15)$$

Les contraintes liées à la croissance de l'oxyde  $\sigma_{\text{ox}}$  sont déduites en fonction de ce rapport selon la relation suivante :

$$\sigma_{\text{ox}} = - \frac{E_{\text{ox}}}{1-\nu_{\text{ox}}} [\omega(\sqrt[3]{\text{RPB}} - 1)] \quad (1.16)$$

$E_{\text{ox}}$  : module d'Young de l'oxyde,  $\nu_{\text{ox}}$  : coefficient de Poisson de l'oxyde,  $\omega$  : facteur correctif permettant de considérer la relaxation des contraintes.

Les contraintes déterminées à partir de la relation (1.16) sont de compression (négatives) lorsque ce rapport est supérieur à 1, ce qui implique que l'oxyde formé possède un volume molaire plus grand que celui du substrat. Elles sont en revanche de tension (positives) quand ce rapport est inférieur à 1 et la couche formée est alors sensible aux phénomènes de délamination. L'utilisation de cette relation suppose une croissance isotrope du film d'oxyde et la déformation associée se produit uniquement à l'interface métal/oxyde. Bien que le modèle ait fourni de bons résultats qualitatifs, les valeurs de contraintes obtenues sont largement surestimées car les mécanismes de relaxation de contrainte susceptibles d'intervenir pendant la croissance ne sont pas pris en compte. Cependant, ce modèle ne s'applique qu'aux oxydes dont la croissance se fait par diffusion anionique, or les couches d'oxyde peuvent également croître par diffusion externe ou par un mécanisme mixte où intervient à la fois une formation d'oxyde à la surface externe (film libre de contraintes) et aussi à l'interface interne couche/substrat [4, 5].

## 2. Relations d'épitaxie

Les contraintes de croissances peuvent être liées à la différence de paramètres cristallographiques entre le métal et le film d'oxyde (épitaxie). Dans ce cas, des plans d'accolement ou dislocations interfaciales se mettent en place pour accorder les deux réseaux. La déformation élastique résultant de cette accommodation génère des contraintes à l'interface métal/oxyde [24]. La détermination des mailles de coïncidence des réseaux de l'oxyde et du métal permet de définir l'état de ces contraintes au niveau de ce plan d'accolement. Ces contraintes d'épitaxie peuvent être de signe opposé à celui prévu par le modèle de P&B. Elles sont importantes pour les couches de faible épaisseur et négligeables quand les films d'oxyde deviennent épais (épaisseur supérieure à 1 $\mu\text{m}$ ). Pour la chromine, de telles relations d'épitaxie ont été observées entre le métal et l'oxyde pour le système



Ni<sub>20</sub>Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entre 600°C et 900°C [29]. Cependant, pour certains matériaux, tels que le nickel pur, l'épithaxie persiste même lorsque la couche de NiO s'épaissit [4].

### 3. Phénomènes de diffusion et modes de croissance des couches d'oxyde

Les phénomènes de diffusion et les modes de croissance des couches sont aussi à l'origine de contraintes de croissance. Les contraintes générées à partir d'un mécanisme cationique sont souvent faibles devant celles induites par croissance anionique [47]. Lorsque le mécanisme de diffusion est mixte, la formation d'oxyde intervient aux joints de grains et des contraintes latérales de compression très importantes sont alors générées [1]. Leur relaxation est souvent à l'origine des phénomènes de décohésions locales observés à l'interface métal/oxyde.

Ainsi, de nombreux auteurs ont proposé des modèles pour pouvoir expliquer l'origine des déformations de croissance en relation avec les mécanismes de croissance des couches d'oxyde.

Selon le modèle de Rhines et Wolf [48], les contraintes de compression mesurées dans les films d'oxyde découlent directement d'une modification volumique de leurs joints de grains, ces joints étant perpendiculaires aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz et la croissance du film résultant d'un mécanisme mixte de diffusion.

Une nouvelle approche microstructurale a été proposée par Tolpygo et al. [49], fondée sur l'évolution de la taille de grains et de la largeur des joints à l'intérieur desquels les contraintes se développent. Dans ce modèle, la déformation de croissance est définie comme étant le rapport entre le volume d'un joint et le volume d'un grain.

Clarke et al. [8, 50] ont quant à eux proposé une deuxième approche microstructurale basée sur une différence de proportion entre l'oxyde qui se forme aux joints de grains et celui formé en volume et aux interfaces. Ils ont supposé qu'un flux mixte de diffusion anionique et cationique intervient pour former l'oxyde dans ces joints, sa proportion restant faible devant l'oxyde qui se forme aux interfaces et en volume. De ce fait, des contraintes latérales importantes sont générées à cause des cations et des anions qui se trouvent piégés à l'intérieur de ces joints.

Récemment, Panicaud et al. [51-53] ont suivi une approche purement thermodynamique pour décrire l'origine des contraintes. Ils ont considéré que des flux de défauts ponctuels se développent dans la couche en croissance, ce qui constitue un état de non-équilibre thermodynamique et permet par ailleurs d'expliquer les changements de volume constatés aux joints de grains (source de contraintes). Des incompatibilités mécaniques apparaissent ainsi entre la couche et son substrat et, en conséquence, une déformation latérale est générée dans l'oxyde.

On peut donc conclure que l'existence des joints de grains, via lesquels s'effectue le transport des espèces anioniques et cationiques, joue un rôle important sur l'origine des contraintes de croissance dans les couches d'oxyde thermiques.

#### **4. Nature et composition chimique des alliages et de l'oxyde**

Les facteurs induisant des hétérogénéités aussi bien dans le métal que dans l'oxyde peuvent également être considérés comme sources de contraintes car leur formation ou présence est susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques du système [7]. Parmi ces facteurs, on peut citer : la présence d'impuretés (hydrogène, soufre, inclusions), l'accumulation de défauts (lacunes, pores, cavités, fissures), la dissolution de l'oxygène dans le métal, la formation de phases secondaires et précipités et aussi la contribution des phases volatiles, [1, 54]. Tous ces phénomènes peuvent agir sur le comportement mécanique du système métal/oxyde.

#### **5. Détermination des contraintes de croissance dans les couches d'oxyde thermique**

La détermination expérimentale des contraintes de croissance dans les couches d'oxyde thermiques a toujours été délicate à réaliser car il faut disposer d'une technique permettant de suivre l'évolution des contraintes au cours de l'oxydation en température.

Pour la couche d'oxyde de chrome, ces contraintes de croissance ont été déterminées in situ, soit par diffraction des rayons X [55-57], soit par spectroscopie Raman [58-60].

Les valeurs de contraintes de croissance disponibles dans la littérature pour les chromino-formeurs sont listées dans le tableau I.4.

En général, les contraintes de croissance sont de compression et leurs valeurs dépendent du système étudié et des techniques utilisées. En spectroscopie Raman, les valeurs obtenues varient entre -0,65 GPa et -2,3 GPa pour une gamme de température comprise entre 700°C et 900°C. En diffraction des rayons X, les gammes de variations sont plus faibles, entre -100 MPa et -1 GPa lorsque la température varie entre 800°C et 1000°C.

Auteurs	Système	Technique de Mesure	$\sigma_{cr}$ ( $Cr_2O_3$ ) [GPa]
BIRNIE [58]	Cr/ $Cr_2O_3$ - 800°C	Raman	-1,68
MOUGIN [59]	Cr/ $Cr_2O_3$ -750°C	Raman	-(2,3 à 2,5)
KEMDEHOUNDJA [60]	Ni30Cr/ $Cr_2O_3$ 750°C-800°C 850°C -900°C	Raman	-0,8 -(0,75 à 1,5) -(0,86 à 1,8) -(0,96 à 2,3)
HUNTZ [55]	Ni30Cr/ $Cr_2O_3$ -900°C	DRX	-0,1
ZHU [56]	Ni30Cr/ $Cr_2O_3$ 900°C-1000°C	DRX	-0,3 -1
PAULIKAS [57]	Ni22Cr/ $Cr_2O_3$ -steel 800°C	DRX (Synchrotron)	-(0,11 à 0,24)

Tableau I.4 : valeurs des contraintes de croissance dans la chromine obtenues par différentes techniques.

Notons que Mougin et Kemdehoundja s'accordent sur le fait qu'une variation rapide de ces contraintes se produit pendant les premiers stades de l'oxydation jusqu'à atteindre un maximum pour une durée d'oxydation inférieure ou égale à 3 heures (cf. figures I.1.a et I.1.b).

Par ailleurs, Kemdehoundja a montré que ce maximum évolue avec la température d'oxydation pour le système Ni30Cr/ $Cr_2O_3$ . Ensuite, au-delà de ce « *temps d'inflexion* », on observe l'intervention de phénomènes de relaxation des contraintes jusqu'à ce que le niveau de contraintes atteigne un état stationnaire appelé « *steady state* » où la génération intrinsèque des contraintes est en équilibre avec les mécanismes de relaxation

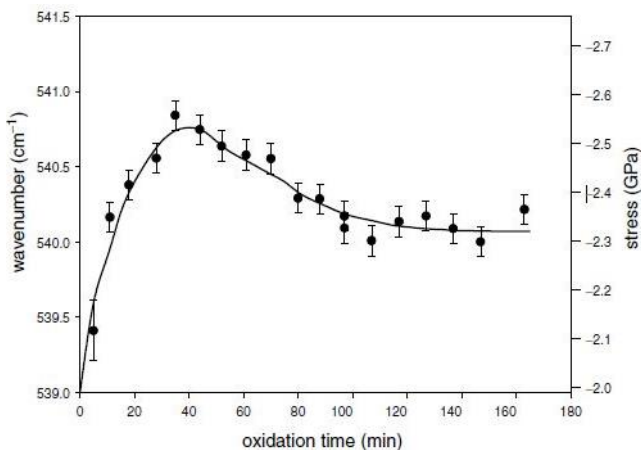


Figure I.1.a : évolution du nombre d'onde et des contraintes de croissance dans le système Cr/ $Cr_2O_3$  à 750°C [59].

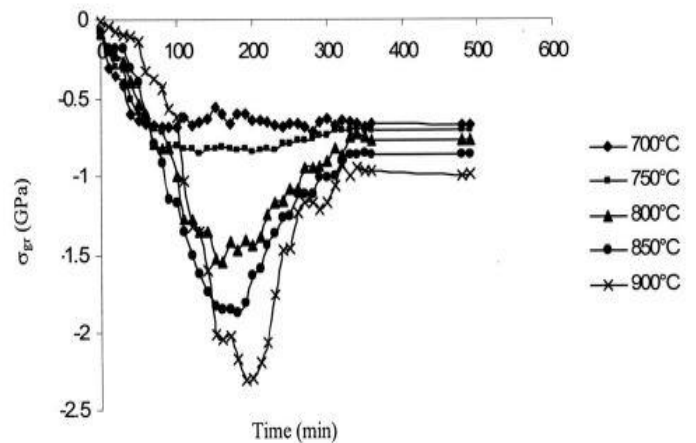


Figure I.1.b : évolution des contraintes de croissance dans le système Ni30Cr/ $Cr_2O_3$  à 700°C, 750°C, 800°C, 850°C et 900°C [31].

Dans le cas des couches d'alumine, les contraintes de croissance ont principalement été déterminées par diffraction des rayons X sur Rayonnement Synchrotron [61, 62]. Tout comme pour le film d'oxyde de chrome, on observe une forte variation des contraintes au cours des premiers instants de l'oxydation (durée  $\leq$  4 heures) mais celles-ci sont de tension. Selon les

auteurs, cette partie correspond aux étapes de transformation des différentes phases de l'alumine précédant la formation de la phase la plus stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Après cette étape, les contraintes sont relaxées puis deviennent de compression. Un état stationnaire s'établit ensuite pour les longues durées d'oxydation. La gamme de contraintes est comprise entre +600 MPa (en tension) et -200 MPa environ (en compression).

Pour ces oxydes thermiques, la relaxation non destructrice à chaud des contraintes de croissance résulte en général des déformations viscoplastiques, notamment par fluage des couches d'oxydes et aussi des substrats si les contraintes ne sont pas trop élevées. En plus des contraintes de croissance, il faut également prendre en considération les contraintes thermiques générées pendant le retour à l'ambiante du système métal/oxyde.

## B. Contraintes thermiques

Les contraintes thermiques sont générées au cours des variations en température que subit le système métal/oxyde, en particulier pendant le refroidissement qui suit l'oxydation. Elles sont dues à la différence des coefficients d'expansion thermique du film d'oxyde et du métal. En général, le coefficient du métal est supérieur à celui de l'oxyde, i.e.  $\frac{\alpha_m}{\alpha_{ox}} > 1$  [63]. La couche d'oxyde se trouve donc en compression et le métal en tension lors du refroidissement. Plus la différence entre ces coefficients est grande, plus les contraintes thermiques sont importantes. Ces coefficients d'expansion dépendent également de la composition chimique des matériaux étudiés et une modification de cette composition aura un impact direct sur l'amplitude des contraintes thermiques.

Ces contraintes peuvent être calculées à partir d'un modèle purement élastique repris par Tien et Davidson, selon [2, 63]:

$$\sigma_{ox} = - \int_{T_i}^{T_f} \left[ \frac{E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_m)}{\frac{e_{ox}}{e_m} \frac{E_{ox}}{E_m} (1 - \nu_m) + (1 - \nu_{ox})} \right] dT \quad (1.17)$$

$$\sigma_m = - \int_{T_i}^{T_f} \left[ \frac{E_m(\alpha_m - \alpha_{ox})}{\frac{e_m}{e_{ox}} \frac{E_m}{E_{ox}} (1 - \nu_{ox}) + (1 - \nu_m)} \right] dT \quad (1.18)$$

Où  $T_i$  et  $T_f$  sont les températures initiale et finale,  $e_{ox}$  et  $e_m$  les épaisseurs de l'oxyde et du métal,  $\nu$  et  $E$  le coefficient de Poisson et le module d'Young,  $\alpha_{ox}$  et  $\alpha_m$  les coefficients de dilatation respectifs de l'oxyde et du métal.

Ces relations permettent de calculer les contraintes thermiques moyennes dans l'oxyde et dans le métal en considérant que les coefficients de dilatation évoluent avec la

température. Les contraintes thermiques sont donc proportionnelles à la variation de température.

La relation (I.17) peut être simplifiée en supposant que les coefficients de dilatation de l'oxyde et du métal varient peu avec la température et que l'épaisseur de l'oxyde reste négligeable devant celle du substrat. En posant  $\Delta T = T_f - T_i = T_{\text{ambiante}} - T_{\text{oxydation}}$ , on a alors :

$$\sigma_{\text{ox}} = - \frac{E_{\text{ox}}(\alpha_{\text{ox}} - \alpha_{\text{m}})\Delta T}{(1 - \nu_{\text{ox}})} \quad (1.19)$$

Il faut souligner que la contribution des phénomènes de relaxation de contraintes au cours du refroidissement n'est pas prise en compte dans ces équations. Ainsi, le calcul théorique de ces contraintes thermiques nécessite une connaissance précise des coefficients de dilatation de l'oxyde et du métal. Ces coefficients de dilatation thermique peuvent être déterminés expérimentalement par dilatométrie [30, 41, 58] et par diffraction des rayons X [30].

Dans le tableau I.5 sont proposées quelques valeurs de contraintes thermiques calculées dans les films de chromine formés sur certains alliages chromino-formeurs.

Auteurs	Système	$\sigma_{\text{th}} (\text{Cr}_2\text{O}_3)$ [GPa]
BARNES [64]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1000°C	-4,5
HUNTZ [63]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -900-1000°C	-(4 à 4,5)
DAGHIGH [30]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -900°C	-3,4
MOUGIN [41]	Fe-18Cr-TiNb-steel/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800-900-1000°C	-(2,4 à 3)

Tableau I.5: valeurs des contraintes thermiques calculées pour différents systèmes chromino-formeurs

D'après ce tableau, les contraintes thermiques dans la couche de chromine sont également de compression et varient entre -2,4 et -4,5 GPa pour une gamme de températures comprises entre 800°C et 1000°C et ces valeurs dépendent du système étudié.

### C. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont, par convention et de façon schématique, la somme des contraintes de croissances et thermiques. Ces contraintes résiduelles sont déterminées après le retour à l'ambiante du système métal/oxyde. Théoriquement, la connaissance des contraintes de croissance et thermiques devrait être suffisante pour accéder aux niveaux de contraintes résiduelles présentes dans les couches d'oxyde après oxydation. Il y a cependant souvent un écart significatif entre les données expérimentales et les valeurs théoriques [30, 41].

Pour les alliages chromino-formeurs, les techniques les plus utilisées pour déterminer les contraintes résiduelles sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman (de même que pour les contraintes de croissance).

Récemment, Guérain a mis en évidence, pour les systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cohérence entre les mesures de contraintes résiduelles effectuées par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, en dépit des différences entre les procédures [32].

Le tableau I.6 regroupe les valeurs de contraintes résiduelles obtenues en utilisant ces deux techniques pour différents systèmes chromino-formeurs.

Auteurs	Système	Température (°C)	Technique de Mesure	$\sigma_{\text{résiduelles}} (\text{Cr}_2\text{O}_3)$ [GPa]
ZHAO [65]	Ni34Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni34Cr-Y/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	DRX	-2
HOU [66]	Ni25Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	DRX	-1,25
DAGHIGH [30]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	DRX	-1,2 à -2,8
ZHU [56]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	DRX	-1,7
CALVARIN [67]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	Raman	-2 à -3,5
MOUGIN [68]	Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	Raman	-0,8 à -1,3
MOUGIN [59]	Fe18Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	Raman	-1,8 à -3
CHEVALIER [42]	Fe30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	DRX	-1,44 à -2,24
KEMDEHOUNDA [60]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700-900	Raman	-1 à -3
GUERAIN [32]	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800-1000	Raman	-1,5 à -3,25
	Fe47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800-1000	Raman	-1,1 à -1,95
	Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900-1000	DRX	-1,9 à -3,3
	Fe47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900-1000	DRX	-1,1 à -1,8

Tableau I.6 : valeurs des contraintes résiduelles déterminées pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

D'après ce tableau, les contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde de chrome sont de compression et varient entre -1 GPa et -3,5 GPa, pour une gamme de températures allant de 700°C à 1000°C. Ces valeurs sont toutefois inférieures à celles prédites par la théorie car elles sont, quelle que soit la température, systématiquement inférieures aux contraintes thermiques calculées (cf. tableau I.5). Selon [30, 32, 57, 58, 59] ces écarts correspondent à l'activation des mécanismes de relaxation de contraintes intervenant au cours de l'oxydation isotherme et pendant le refroidissement du système métal/oxyde. Les processus de génération de contraintes correspondent en effet à l'apport et au stockage d'énergie dans le système que celui-ci va chercher à dissiper selon un ou plusieurs processus. Ainsi, la contribution des mécanismes de relaxation de contrainte doit également être considérée lorsqu'on détermine ces contraintes résiduelles.

On peut aussi remarquer que les contraintes de croissance sont faibles en comparaison des contraintes résiduelles et thermiques. Néanmoins, l'amplitude de ces contraintes de

croissance reste significative bien que leur contribution ait souvent été négligée dans certains travaux [4].

Il apparaît que, selon les valeurs du tableau I.6, le niveau de contraintes résiduelles dépend à la fois de la température d'oxydation et de la composition chimique du matériau de base. D'autres paramètres, également susceptibles d'affecter l'amplitude de ces contraintes, n'ont cependant pas été pris en compte dans ce tableau :

➤ la durée d'oxydation, à laquelle on peut associer une évolution de l'épaisseur de la couche. Ainsi, plusieurs travaux ont mis en évidence que, d'une manière générale, le niveau de contraintes résiduelles augmente avec l'épaisseur de chromine [30-32, 59].

➤ la vitesse de refroidissement qui peut modifier l'amplitude des contraintes résiduelles. L'influence de la vitesse de refroidissement sur les niveaux de contraintes a été étudiée par [30, 32, 41, 69]. Ceux-ci ont montré que l'amplitude des contraintes est élevée lorsque la vitesse de refroidissement est importante. Autrement dit, un refroidissement rapide permet une relaxation seulement partielle des contraintes alors que s'il est lent les contraintes sont pratiquement totalement relaxées, les couches formées restant alors plus adhérentes. L'amplitude de la relaxation des contraintes dépend donc fortement de la vitesse de refroidissement car les phénomènes de délamination apparaissent souvent au cours de cette étape [2, 70].

➤ la rugosité initiale et l'épaisseur du substrat. Mougine et Guérain ont également étudié l'influence de la rugosité initiale du substrat sur les contraintes résiduelles dans la chromine. Les contraintes mesurées sur un substrat rugueux sont inférieures à celles déterminées sur un substrat poli jusqu'à la pâte diamant ( $1\mu\text{m}$ ). La couche développée sur un tel substrat poli miroir s'avère alors plus adhérente. Par ailleurs, le niveau de contraintes évolue peu avec l'épaisseur du substrat quand elle est supérieure à 1mm [30, 32].

Il est donc indispensable de prendre en considération l'influence de tous les paramètres agissant sur l'amplitude des contraintes générées dans le système métal/oxyde car l'activation des mécanismes de relaxation de contraintes en dépend. D'ailleurs, si on souhaite étudier l'influence sur le niveau de contraintes d'un de ces paramètres, il est nécessaire autant que possible de fixer les autres pour éviter de croiser les différents effets.

### III. Phénomènes de relaxation des contraintes

Les phénomènes de relaxation de contraintes deviennent prépondérants quand l'énergie emmagasinée dans le système métal/oxyde atteint une valeur critique. Ils permettent de diminuer le niveau des contraintes aussi bien en cours d'oxydation que pendant le refroidissement. Comme vu précédemment, un certain nombre de paramètres peuvent influencer sur les contraintes résiduelles. Selon la microstructure du système métal/oxyde, les processus de croissance des couches d'oxyde, les conditions d'oxydation et les niveaux de contraintes, deux types de mécanismes de relaxation des contraintes sont possibles [2, 70, 71]. Tout d'abord, elles peuvent être relaxées par des mécanismes de relaxation non destructifs pour lesquels, après déformation, les couches restent adhérentes [72, 73]. En général, ce type de relaxation résulte des déformations viscoplastiques à haute température du système métal/oxyde. Des mécanismes de relaxation destructifs peuvent également apparaître et conduire à la perte d'intégrité des films d'oxyde : fissuration, cloquage, écaillages, etc.

En principe, ces phénomènes de délamination deviennent opérants lorsque l'amplitude des contraintes dépasse une certaine limite critique pour laquelle les déformations viscoplastiques ne suffisent plus.

#### A. Phénomènes de relaxation non destructifs

La déformation viscoplastique est définie comme une déformation irréversible et permanente d'un matériau soumis à un chargement mécanique (contrainte imposée) à une température donnée [74]. La mesure de la vitesse de déformation associée  $\dot{\epsilon}$  en fonction du temps permet de caractériser le comportement viscoplastique du matériau. L'activation de ce mode de relaxation non destructif dépend, entre autres, de la nature du matériau (métal ou céramique), de sa microstructure (taille de grains et densité de joints de grains) et, principalement, des domaines de température et de contrainte[74].

D'une manière générale, compte tenu des températures auxquelles fonctionnent les couches d'oxyde, largement inférieure à leur température de fusion ( $T < 0,3T_f$  avec  $T_f$  la température de fusion), il est très probable que le fluage intervienne pour relaxer les contraintes dans ces matériaux.

D'un point de vue mécanique, la courbe issue d'un essai de fluage conventionnel est caractérisée par trois principaux stades : un premier stade pour lequel la vitesse de déformation diminue, un second stade pendant lequel cette vitesse est supposée constante et un dernier stade où la vitesse de déformation augmente de manière continue jusqu'à la rupture (figure I.2)[75].



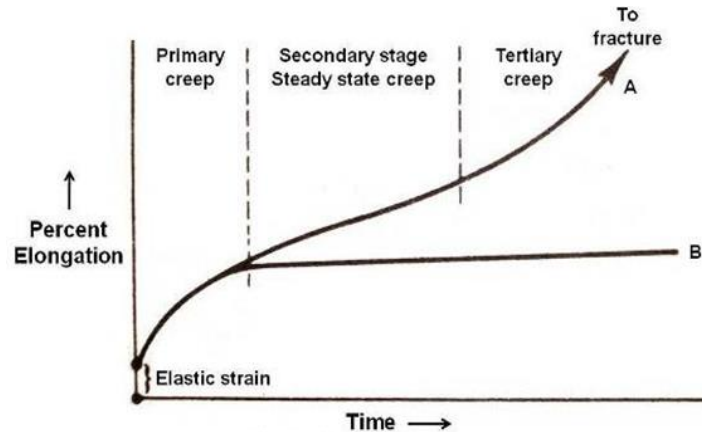


Figure I.2 : courbe caractéristique d'un essai de fluage conventionnel.  
[<http://practicalmaintenance.net/?p=989>].

A haute température, le comportement viscoplastique d'un matériau est conditionné par l'évolution de la vitesse de déformation correspondant au second stade [76, 77]. Une équation phénoménologique (loi de Norton) a été établie pour décrire ce comportement :

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{k_B T} \left(\frac{b}{L}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (1.20)$$

A : constante, D : coefficient de diffusion dans le matériau, tel que  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  où Q est l'énergie d'activation, G : module de cisaillement, b : vecteur de Burgers, L : taille de grains,  $\sigma$  : contrainte imposée, n : exposant de contrainte, p : exposant de taille,  $k_B$  : constante de Boltzmann, T : température.

Parmi ces différents paramètres, ceux ayant un rôle majeur sur la vitesse de fluage  $\dot{\epsilon}$  sont :

- n qui exprime la sensibilité de  $\dot{\epsilon}$  à la contrainte,
- p qui rend compte de la dépendance de  $\dot{\epsilon}$  à la taille de grain (microstructure),
- Q qui est lié au mécanisme élémentaire mis en jeu au cours de la déformation.

A partir de cette équation (1.20), des modèles de comportement viscoplastique ou fluage ont été proposés afin de rendre compte des différents comportements observés expérimentalement. Il a été montré que le fluage d'un matériau donné peut être caractérisé

- par le glissement et la montée des dislocations, on parle alors de « fluage dislocation »,
- par un transfert de matière engageant des mécanismes de diffusion en volume ou le long des joints de grains, ce que l'on désigne par « fluage diffusion ».

## 1. Fluage dislocation

Ce mécanisme est gouverné par la mobilité et la montée des dislocations lorsque le nombre de systèmes de glissement dans le matériau est suffisant. Indépendamment de la microstructure, ce type de déformation prédomine à contrainte élevée et à température intermédiaire [78]. D'une manière générale, la vitesse de déformation associée est définie par une loi de puissance :

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{k_B T} \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (1.21)$$

Les paramètres de cette équation sont les mêmes que ceux de l'équation (1.20)

Le fluage dislocation intervient le plus souvent dans les matériaux polycristallins fonctionnant à des températures supérieures à 1100°C. L'exposant  $n$  associé est en principe supérieur à 2 et l'exposant de taille  $p$  est égal à 0.

## 2. Fluage diffusion

Le modèle standard du fluage diffusion considère des joints en tension et des joints en compression où le transport de matière se fait à partir des joints en compression vers les joints en tension [6]. En d'autres termes, ce transport conduit à un gradient de concentration et ensuite un flux de matière est créé entre les joints.

De ce fait deux mécanismes de diffusion sont possibles :

➤ lorsque le flux se produit à l'intérieur des grains, on parle de diffusion en volume ou fluage de type Herring-Nabarro [79], la vitesse de déformation associée est importante à température élevée et à faible contrainte et elle varie également en fonction du carré de l'inverse de la taille de grain  $(1/L)^2$  ( $p=2$ ) :

$$\dot{\epsilon} = \frac{13D_v \Omega \sigma}{k_B T L^2} \quad (1.22)$$

Dans cette équation  $D_v = D_0 \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right)$  est le coefficient de diffusion en volume des espèces diffusantes et  $E_v$  est l'énergie d'activation associée,  $\Omega$  le volume molaire du matériau.

➤ Quand le transfert des espèces a lieu le long des joints de grains, on parle alors de fluage de Coble [80], ce type de fluage prédomine à basse température, à faible contrainte et pour des grains de petite taille, et la vitesse de déformation associée varie en fonction de  $(1/L)^3$  ( $p=3$ ) :

$$\dot{\epsilon} = \frac{47D_{jg} \delta \Omega \sigma}{k_B T L^3} \quad (1.23)$$

Où  $D_{jg} = D_0 \exp\left(-\frac{E_{jg}}{RT}\right)$  coefficient de diffusion aux joints de grains et  $E_{jg}$  énergie d'activation associée,  $\delta$  largeur ou épaisseur des joints.

Dans ces relations (1.22) et (1.23), la dépendance en température du fluage diffusion est prise en compte de manière implicite par l'intermédiaire des coefficients de diffusion auxquels on associe les énergies d'activation en volume et aux joints de grains. En effet, plus la température est élevée, plus la vitesse de déformation est grande. D'autre part, ces modèles de fluage diffusion permettent de rendre compte de l'influence de la microstructure sur la vitesse de déformation en faisant intervenir la taille de grain. Plus la taille de grain est faible, plus la vitesse de déformation est élevée [77]. Néanmoins, quel que soit le mécanisme de diffusion qui détermine le fluage, la vitesse de déformation varie linéairement avec la contrainte, c'est-à-dire que les valeurs de l'exposant  $n$  associées sont en général proches de 1. Cette hypothèse reste vraie tant que les joints de grains agissent comme des sources et des puits parfaits de lacunes, à l'intérieur desquels un équilibre local est maintenu par la création et l'émission de ces lacunes.

### ➤ Déformation par glissement aux joints de grains

Toutefois, en raison du flux de matière créé, que ce soit par diffusion en volume ou aux joints de grains ou par la combinaison des deux, une élongation des grains se produit à l'échelle microscopique après déformation par fluage [1, 6, 81]. Si cette élongation se produit pour la plupart des grains du matériau, un allongement de celui-ci est observé à l'échelle macroscopique. Cependant pour les matériaux polycristallins, après déformation, les grains doivent rester en contact entre eux afin d'éviter les phénomènes de décohésion locale. De ce fait, pour maintenir leur cohésion, les grains doivent glisser les uns par rapport aux autres sans rotation et suivant une direction bien définie. Lorsque les grains deviennent de plus en plus allongés perpendiculairement à l'axe de tension et/ou de compression, le réseau des grains devient métastable et un glissement intergranulaire s'active pour maintenir leur cohésion. L'élongation des grains et le glissement aux joints de grains font donc partie des mécanismes de fluage diffusion. La figure (I.3) illustre un mécanisme de fluage diffusion accompagné d'un glissement aux joints de grains :

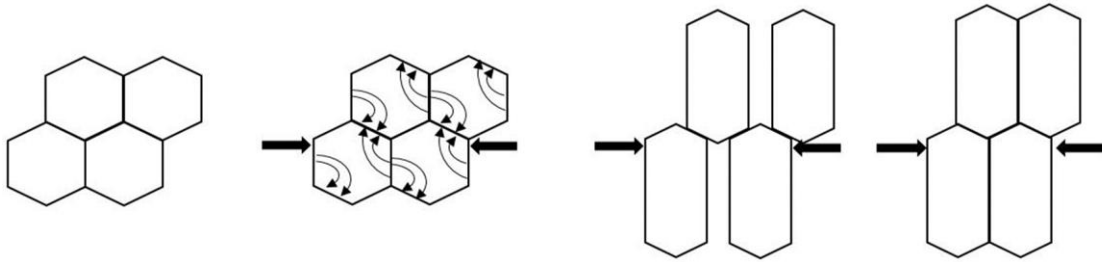


Figure I.3 : fluage diffusion accompagné de glissement aux joints de grains [81].

Ce mode de déformation induit un réarrangement des grains, en conséquence une variation de hauteur se produit après glissement. L'analyse du changement de forme des grains permet donc de caractériser la déformation par glissement aux joints de grains.

Une relation (1.24) a été établie par Langdon afin de quantifier le glissement aux joints de grains dans les céramiques massives comme l'alumine et aussi la zircone [82-84]. Celle-ci permet de relier la déformation associée à ce glissement  $\epsilon_{GBS}$  à la différence de hauteur entre grains voisins avant ( $v_0$ ) et après ( $v$ ) glissement moyennée par la taille de grains  $L$  (figure I.5):

$$\epsilon_{GBS} = \Phi \left( \frac{v_{eff}}{L} \right) \quad (1.24)$$

$\phi$  : constante correspondant à l'état de surface, pour une surface polie  $\phi$  vaut 1,1 et pour une surface oxydée, elle vaut 1,4.  $v_{eff} = v - v_0$  : différence de hauteur effective avant et après glissement.

La figure I.4 présente un schéma classique pour la détermination du glissement aux joints de grains pour deux grains sous contraintes de compression.

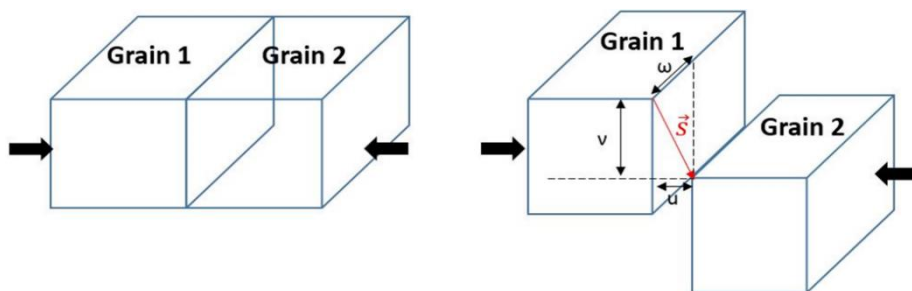


Figure I.4 : illustration schématique de la déformation par glissement aux joints de grains [82].

Sur cette figure :  $\vec{s}$  représente le vecteur de glissement au joint entre deux grains voisins,  $\omega$  et  $u$  sont les composantes dans le plan de ce vecteur et  $v$  est la composante verticale hors du plan.

La détermination de l'une de ces composantes du vecteur de glissement permet d'accéder à la déformation associée.

### 3. Fluage contrôlé par les réactions d'interface

Le fluage diffusion ainsi que le glissement aux joints de grains peuvent être limités par des phénomènes de ségrégation ou phases secondaires, comme l'enrichissement des joints de grains par les impuretés ou les éléments d'addition [6, 85]. Non seulement la mobilité des joints est limitée par ces phénomènes de ségrégation, mais les processus d'absorption et d'émission de lacunes au niveau de ces joints sont également bloqués car ces derniers n'agissent plus en tant que sources et puits parfaits pour les lacunes. Par conséquent, l'équilibre local qui était maintenu aux niveaux des joints est rompu. Les phénomènes de ségrégation constituent donc un obstacle pour les mécanismes de fluage diffusion.

Dans ce cas, le fluage est contrôlé par les cinétiques de réaction d'interface (joints de grains) [85] et la vitesse de déformation associée est inférieure à celle prédite par le modèle de fluage diffusion. En effet, le fluage contrôlé par la réaction d'interface est conditionné par la microstructure des joints de grains. Ce type de fluage est prépondérant à basse température, à très faible contrainte et pour des grains très fins ( $p < 3$ ).

La vitesse de déformation associée ne varie pas de manière linéaire avec la contrainte ( $n > 2$ ) et elle est définie par:

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{\sigma^n}{L} \quad (1.25)$$

### 4. Comportement viscoplastique des matériaux céramiques

#### a. Cas des céramiques massives

Globalement, l'identification du comportement viscoplastique d'un matériau se fait en comparant les résultats expérimentaux issus des essais de fluage conventionnel aux différents modèles théoriques proposés précédemment [2]. Dans la littérature, Ashby a regroupé sur des diagrammes toutes les informations expérimentales et tous les modèles théoriques pour pouvoir résumer le comportement viscoplastique d'un certain nombre de matériaux, métaux et céramiques [83, 86]. Ces cartes de déformation représentent la variation des contraintes macroscopiques en fonction du rapport  $T/T_f$ , pour une microstructure donnée. En fonction des gammes de température et de contrainte considérées, il est possible d'identifier les différents mécanismes de fluage et les lignes correspondant aux limites de chacun de ces domaines. Un exemple de carte de déformation pour la chromine massive est reporté sur la figure I.5 pour une taille de grain de  $1\mu\text{m}$ . En général, aux domaines des hautes températures et faibles contraintes, on reconnaît les deux domaines correspondant au fluage diffusion et les domaines des températures intermédiaires et de fortes contraintes sont gouvernés par le fluage dislocation.

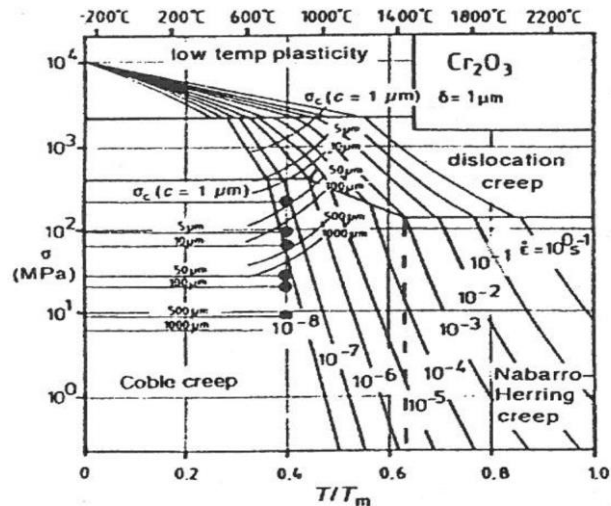


Figure I.5 : carte de déformation de la chromine massive pour une taille de grains de 1 µm [86].

Bien que le domaine d'existence du fluage dislocation dans les matériaux céramiques ait été prédit par ces diagrammes, l'activation de ce type de déformation a été longuement discutée [72, 74, 87, 88]. Dans certaines conditions, contrairement aux alliages métalliques, le nombre de systèmes de glissement que contiennent les céramiques est insuffisant pour permettre le glissement des dislocations et les grains qui les composent sont également de petite taille comparés à ceux des métaux. Par conséquent, étant donné que les températures de fonctionnement des céramiques sont modérées par rapport à leur point de fusion, le fluage dislocation est considéré comme négligeable devant le fluage diffusion, d'autant plus que ce dernier varie significativement avec la microstructure [89].

Ainsi, nombreuses sont les expériences qui ont mis en évidence l'activation du fluage diffusion dans les céramiques massives comme l'alumine et la zircon. Des valeurs de l'exposant  $n$  systématiquement inférieures à 2 ont été obtenues dans le cas de l'alumine massive pour une contrainte imposée comprise entre 10 MPa et 100 MPa [74, 90] pour des tailles de grains variant de 14 µm à 30 µm. Pour la zircon, une transition entre fluage diffusion et fluage contrôlé par les réactions d'interface a été observée lorsque la contrainte imposée devient faible et les valeurs de  $n$  varient entre 1,1 ( $\sigma > 100$  MPa) et 2,2 ( $\sigma < 100$  MPa) [85]. Pour les mêmes céramiques massives, la contribution du glissement aux joints de grains à la déformation totale par fluage a été évaluée entre 50 à 80 %, la proportion la plus élevée est obtenue à de très faibles tailles de grains [85, 91-93]. Ces résultats sont également en accord avec d'autres modèles classiques proposés dans la littérature [94-96]. La déformation par glissement aux joints de grains peut être déterminée en gravant un marquage à la surface du matériau avant essai de fluage et ensuite le déplacement des grains par rapport à ce marquage a été mesuré après l'essai mécanique. La microscopie à force atomique peut également être utilisée pour déterminer le glissement aux joints de grains en réalisant des mesures de profils de surface avant et après essai de fluage.

### b. Cas des oxydes thermiques

Pour les céramiques sous forme de films minces, c'est-à-dire se développant à partir de substrats métalliques, la mise en évidence du comportement viscoplastique est moins évidente que pour les céramiques massives. En général, la déformation de la couche d'oxyde et celle de son substrat sont interdépendantes et la réalisation d'un essai mécanique en température sur un tel système est très difficile à mettre en œuvre.

Le comportement viscoplastique de la couche d'alumine se développant à la surface de  $\beta$ -NiAl a cependant été étudié en utilisant la diffraction sur Rayonnement Synchrotron [62, 97-100]. La réponse en fluage de cette couche a été mise en évidence en appliquant des sauts de température vers le bas (50°C et 150°C), après avoir développé la couche d'oxyde à 1100°C. Selon ces auteurs, les sauts de températures sont équivalents à des sauts de contraintes imposés en raison de la variation de température et de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du métal et de l'oxyde. Ainsi, des contraintes de compression sont générées dans la couche d'alumine et en retour l'oxyde réagit en relaxant les contraintes par déformation viscoplastique. En simulant les courbes expérimentales avec un modèle phénoménologique, les auteurs ont suggéré que, pour une amplitude de contrainte inférieure ou égale à 100 MPa, la couche d'alumine se déformerait par fluage diffusion. Ces résultats sont présentés sur la figure I.6. Sur cette figure, les valeurs de l'exposant  $n$  qui décrivent au mieux les allures expérimentales varient entre 1 et 2. Pour d'autres systèmes aluminiformes, une valeur de  $n=1$  suffisait pour décrire le comportement en fluage de la couche d'alumine [99]. Ainsi, selon les domaines de température et de contrainte étudiés, le comportement en fluage du film d'oxyde d'aluminium est similaire à celui de l'alumine massive. Les énergies d'activation associées varient en fonction du système étudié et elles sont comprises entre 410 et 520 kJ/mol. Dans ces travaux, les mêmes auteurs ont également calculé la déformation du substrat à partir de la relation suivante [70]:

$$\sigma_m = - \sigma_{ox} \left( \frac{2h_{ox}}{h_m} \right) \quad (1.26)$$

$\sigma_m$  et  $\sigma_{ox}$  les contraintes dans le métal et dans l'oxyde,  $h_{ox}$  et  $h_m$  les épaisseurs respectives de la couche d'oxyde et du substrat.

En prenant une contrainte moyenne de 100 MPa dans l'oxyde avec une épaisseur de couche de 1 $\mu$ m et une épaisseur de substrat de 1,4mm, la contrainte maximale dans le substrat est de 0,14 MPa, ce qui est pratiquement 100 fois plus faible que celle générée dans l'oxyde. La déformation du substrat au cours de l'oxydation a donc été considérée comme négligeable.

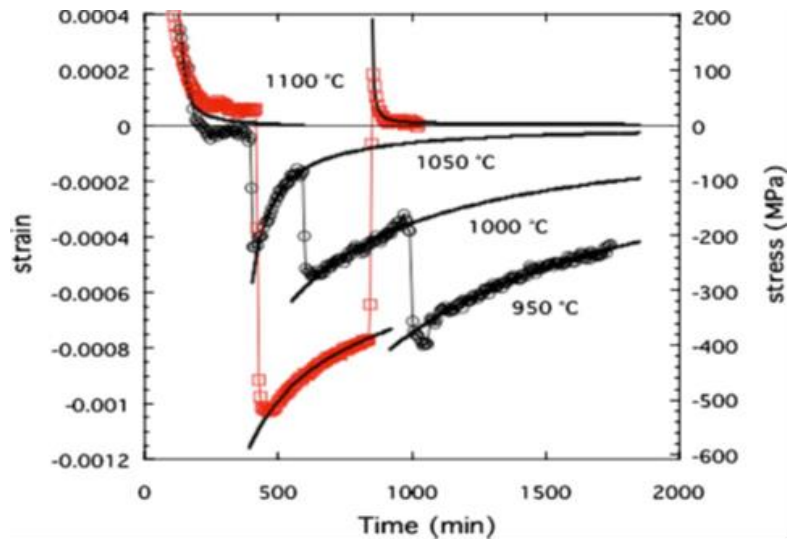


Figure I.6 : évolution de la déformation dans la couche d'alumine au cours du temps, pour différents sauts de températures (150°C en rouge et 50°C en noir) [99].

Pour les alliages chromino-formeurs, seules 3 études ont, à notre connaissance, été menées sur le système Ni<sub>30</sub>Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en vue d'étudier le comportement viscoplastique de la couche d'oxyde de chrome.

Dans sa thèse, Daghigh a étudié le comportement viscoplastique de la couche de chromine croissant à la surface d'un substrat Ni<sub>30</sub>Cr [30]. La microstructure de la couche a été développée à 900°C, ensuite des étapes de refroidissement de 50°C ont été appliquées jusqu'à 700°C. Les résultats ont montré que l'amplitude de relaxation des contraintes résiduelles dans le film d'oxyde est plus importante à 850°C (environ 200 MPa) et aucune relaxation de contrainte n'a été observée à 700°C. Cependant, la modélisation des courbes expérimentales avec un modèle de fluage diffusion conduisait à des valeurs de l'exposant de contrainte variant de 5,6 à 8,8. Ces valeurs ne correspondent pas à une réalité physique selon Daghigh mais représentent seulement un meilleur accord en termes de simulation entre le modèle et les résultats expérimentaux. Ainsi, le mécanisme de relaxation par fluage dans la couche de chromine n'a pas pu être identifié. Par ailleurs, la relaxation des contraintes dans le substrat a été déterminée : pour une épaisseur de substrat de 0,1mm la relaxation est plus marquée et elle devient négligeable lorsque l'épaisseur vaut 1mm.

En outre, Panicaud et al. ont modélisé les courbes d'évolution des contraintes de croissance dans les couches d'oxyde de chrome obtenues par Kemdehoundja sur ce même système pour différentes températures (800°C, 850°C et 900°C) [60, 101]. Leur modèle se base sur une continuité de la déformation à l'interface métal/oxyde et l'équilibre mécanique du système.



Moyennant certaines hypothèses, la déformation totale dans la couche d'oxyde de chrome est égale à la déformation totale dans le métal (déformation dans le plan) selon la relation suivante :

$$\begin{aligned} & (\varepsilon^{\text{élastique}} + \varepsilon^{\text{viscoplastique}} + \varepsilon^{\text{croissance}} + \varepsilon^{\text{thermique}})_{\text{oxyde}} \\ & = (\varepsilon^{\text{élastique}} + \varepsilon^{\text{viscoplastique}} + \varepsilon^{\text{thermique}})_{\text{métal}} \end{aligned} \quad (1.27)$$

➤  $\varepsilon^{\text{élastique}}$  est la déformation élastique liée à la contrainte dans le système par la loi de Hooke, telle que :

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

➤  $\varepsilon^{\text{viscoplastique}}$  est la déformation par fluage de l'oxyde et du métal, qui est définie par une loi de puissance :  $\varepsilon^{\text{visco}} = J\sigma^n$  avec  $J$  le coefficient de fluage du matériau ( $J_{\text{ox}}$  pour l'oxyde et  $J_m$  pour le métal).

➤  $\varepsilon^{\text{croissance}}$  est la déformation liée à la croissance de la couche d'oxyde telle que  $\varepsilon^{\text{cr}} = D_{\text{ox}} h_{\text{ox}}(t)$  où  $D_{\text{ox}}$  est un paramètre qui dépend à la fois de la microstructure et aussi de la température et  $h_{\text{ox}}(t)$  est l'épaisseur de l'oxyde à un instant  $t$ .

➤  $\varepsilon^{\text{thermique}}$  est la déformation thermique résultant de la dilatation thermique du système exprimée par les relations (1.17) et (1.18).

A partir de ce modèle, une méthode asymptotique et une méthode d'optimisation ont été utilisées pour décrire l'évolution des contraintes de croissance au cours de l'oxydation en isotherme à 800°C, 850°C et 900°C. Un meilleur accord entre les résultats de la modélisation et les courbes expérimentales a été obtenu lorsque les valeurs de l'exposant de contrainte  $n$  sont proches de 1 pour d'oxyde. Dans ces conditions, selon ces auteurs, il pourrait être possible que le fluage diffusion devienne opérationnel pour relaxer les contraintes de croissance dans le film de chromine. A partir de ces deux méthodes, les premières valeurs du coefficient de fluage  $J_{\text{ox}}$  du film d'oxyde de chromine ont pu être calculées, celles-ci varient de  $5,04 \times 10^{-16}$  à  $1,18 \times 10^{-15}$  ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) entre 800°C et 900°C. Pour le métal, les valeurs de la littérature pour l'exposant  $n$  varient entre 4,1 et 4,9 et les coefficients de fluage  $J_m$  déduits évoluent de  $8,3 \times 10^{-42}$  à  $1,21 \times 10^{-38}$  ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Toujours sur ce même système, Guérain a mis en évidence, à l'échelle des grains, l'activation du glissement aux joints qui accompagne le fluage diffusion dans la couche d'oxyde

de chrome [32]. En déterminant le supplément de déformation associé à différentes températures de construction de la couche d'oxyde, 800°C, 900°C et 1000°C, il a pu montrer que plus la température est faible (petite taille de grains), plus la déformation par glissement aux joints de grains est importante.

D'un côté, les résultats de Daghigh et de Panicaud laissent entendre que l'activation du fluage diffusion dans le film d'oxyde de chrome pourrait être possible pour les domaines de températures étudiés, d'autant plus que les résultats expérimentaux obtenus par Daghigh et les valeurs de coefficient de fluage déterminées par Panicaud montrent l'activation thermique de cette déformation. De l'autre côté, les résultats de Guérain montrent l'activation d'un mécanisme de glissement aux joints de grains dans cette couche d'oxyde thermique et ses résultats confirment en quelque sorte l'influence de la microstructure sur la vitesse de déformation par fluage. Or, selon les relations (1.22) et (1.23), l'aspect activation thermique et les aspects microstructuraux agissent en même temps sur la vitesse de déformation par fluage, il est donc important d'essayer de pouvoir les dissocier. Par contre dans ces différents résultats, ces deux effets n'ont pas été séparés car les coefficients de fluage et la déformation par glissement aux joints de grains ont été déterminés à partir des expériences d'oxydation isothermes effectuées à différentes températures et donc implicitement pour différentes microstructures.

**Cependant, à notre connaissance, aucune expérience n'a été menée dans les films de chromine en vue de pouvoir séparer l'effet respectif de l'activation thermique et de la microstructure sur la déformation par fluage.**

Outre le comportement viscoplastique de la couche d'oxyde, d'autres mécanismes non destructifs peuvent également se superposer au fluage. D'une part, la relaxation des contraintes dans les films d'oxyde peut être la conséquence directe de la déformation plastique des substrats métalliques. Certains substrats peuvent se déformer plastiquement au cours de l'oxydation et des changements de dimension des échantillons ont été constatés à l'échelle macroscopique [71]. D'une manière générale, le substrat se déforme lorsque le rapport d'épaisseur film d'oxyde/substrat est plus important, c'est-à-dire pour des substrats minces et des couches épaisses [70, 102]. D'autre part, la génération de contraintes de croissance dans la couche peut également conduire à la déformation viscoplastique du substrat. En effet, étant donné que la croissance externe de la couche crée des lacunes à l'interface métal/oxyde, l'injection de ces lacunes dans le substrat sous-jacent favorise le fluage de ce dernier, dont le comportement est caractérisé par les mécanismes précédemment décrits [64, 71].

Ainsi, l'activation de ces phénomènes de relaxation non destructifs dans les couches d'oxyde thermiques devrait à terme permettre de contrôler leur vitesse de dégradation.

L'intervention de mécanismes de relaxation destructifs est cependant toujours possible, quels que soient les domaines de températures auxquels fonctionnent ces films d'oxyde thermiques.

## B. Phénomènes de relaxation destructifs

En général, tout phénomène conduisant au décollement ou à la décohésion des couches d'oxyde de leurs substrats est issu de mécanismes de relaxation destructifs. Ces mécanismes de dégradation peuvent prendre différentes formes comme le plissement, le cloquage ou flambement, l'écaillage et la fissuration des couches. Lorsque les contraintes générées, que ce soit en compression ou en tension, dans les films d'oxyde sont trop élevées, les phénomènes de délamination interviennent directement pour les relaxer.

Ainsi l'amélioration de la durée de vie des couches d'oxyde thermiques dépend de leur capacité à résister aux phénomènes de délamination [70, 103].

Ces mécanismes d'endommagement des couches peuvent avoir plusieurs origines :

### ➤ Cloquage : décollement entre le substrat et la couche d'oxyde

La présence de cavités issue de la coalescence des lacunes à l'interface métal/oxyde, lorsque la croissance est gouvernée par la diffusion cationique, diminue la surface de contact entre le métal et l'oxyde, conduisant ainsi au décollement de la couche de son substrat. Ces cavités sont considérées comme des zones à forte concentration de contraintes provoquant l'amorçage de fissure à l'interface métal/oxyde. Selon la mécanique du cloquage reprise par Evans et Schütze [70, 103, 104], la présence de ces cavités peut conduire d'une part à une décohésion locale de la couche et ensuite à la propagation de fissures au-delà d'une certaine largeur critique de décohésion. D'autre part, elles peuvent provoquer un flambement (cloquage) de la couche d'oxyde lorsque la contrainte dépasse une limite critique. Dans tous les cas, ces paramètres limites dépendent de la température, de l'épaisseur et de la morphologie de la couche d'oxyde et de la vitesse de refroidissement [105]. De plus, il a été montré que l'activation de la déformation viscoplastique dans les films d'oxyde au-delà d'une certaine température permet de ralentir ou bien de retarder ces phénomènes de flambement.

### ➤ Ecaillage :

L'écaillage d'une couche d'oxyde dépend du niveau de contraintes :

- ✓ lorsque ces contraintes dépassent la limite d'élasticité de la couche, des fissures peuvent apparaître et la contrainte de propagation transfilm peut être estimée à partir de [106]:

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c}} \quad (1.28)$$

Où  $c$  est la taille initiale de la fissure et  $K_{IC}$  le facteur d'intensité de contrainte

L'initiation de ces fissures est souvent reliée à la présence de défauts physiques dans le système métal/oxyde, comme les porosités et les microfissures. Ainsi, la propagation de ces fissures peut se faire perpendiculairement ou parallèlement à l'interface métal/oxyde. Certains travaux ont montré que l'écaillage par fissuration est un processus qui se produit le plus souvent lors du refroidissement du système.

- ✓ dans certains cas, lorsque les contraintes sont trop élevées, le cloquage de la couche peut conduire directement à l'écaillage. Le métal sous-jacent est alors mis à nu et une reprise de l'oxydation se produit [107].

➤ La présence de soufre à l'interface métal/oxyde réduit également l'énergie d'adhésion à cette interface, la contrainte caractéristique à la rupture est par conséquent réduite. Ainsi, quand la quantité de soufre augmente, cette contrainte critique diminue et les couches deviennent de plus en plus sensibles à la fissuration. En effet, la présence de traces d'éléments comme le soufre, le phosphore ou le titane est connue pour nuire à l'adhérence des couches d'oxyde protectrices (empoisonnement de l'interface métal/oxyde) [104, 108]. Ces éléments fragilisent l'interface métal/oxyde et bloquent l'activation des déformations viscoplastiques au cours du refroidissement.

#### IV. Eléments réactifs

La performance des couches d'oxyde thermiques est caractérisée par leur capacité de résistance à l'oxydation à haute température et est fortement liée à leur aptitude à rester adhérentes au substrat. Cependant, comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, ces couches d'oxyde ne sont pas à l'abri de phénomènes susceptibles de conduire à leur dégradation. Il a par ailleurs été montré que l'addition de certains éléments dits réactifs permet d'améliorer la performance de ces couches d'oxyde protectrices [26, 109]. On considère comme réactifs les éléments présentant une affinité pour l'oxygène supérieure à celles du chrome et de l'aluminium; il s'agit des éléments de terres rares et aussi d'autres éléments comme le zirconium, le hafnium ou le vanadium. Ces éléments peuvent être introduits dans les matériaux métalliques de différentes manières : dans la masse, sous forme d'élément d'alliage ajouté au moment de l'élaboration, par implantation ionique, ou encore par dépôt surfacique (sous forme métallique ou d'oxyde) [10]. Quel que soit le mode

d'introduction, on retrouve en général, à l'issue de la période d'oxydation, les éléments réactifs ségrégués aux joints de grains de la couche d'oxyde, une faible proportion restant à l'interface métal/oxyde [110]. Indépendamment de leur nature chimique, l'effet le plus important de l'addition de ces éléments réside dans la forte amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde au substrat métallique [111]. Il a de plus été montré qu'une faible quantité de ces éléments (de 0,01 à 0,5 % massique) suffit pour observer des effets bénéfiques considérables [112].

## **A. Effets bénéfiques des éléments réactifs**

Dans la littérature, de nombreux travaux ont été menés pour expliquer les différents effets bénéfiques apportés par ces éléments. Dans cette section, nous nous limiterons au cas des alliages chromino-formeurs.

### **1. Augmentation de l'oxydation sélective du chrome**

Il a été proposé que les particules d'oxyde d'élément de terres rares constituent des sites préférentiels pour la nucléation des premiers îlots d'oxyde de chrome, réduisant ainsi l'espace entre les germes de cet oxyde et, proportionnellement, le temps nécessaire pour former une couche continue de chromine [113-115]. Cette formation accélérée du film protecteur, permet également de supprimer l'oxydation transitoire des éléments de base des alliages (nickel, fer, cobalt). En conséquence la quantité minimale nécessaire pour former une couche continue et protectrice de chromine diminue.

### **2. Réduction de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde de chrome**

De nombreux travaux effectués sur différents alliages chromino-formeurs ont montré qu'en présence d'élément réactif, comme l'yttrium [25, 116-119], le cérium [111, 120, 121], le néodyme [122, 123], le lanthane [124, 125], le zirconium [111, 120] ou encore le thorium, les cinétiques de croissance de la couche de chromine sont 10 à 100 fois plus faibles que celles des alliages « bruts ». Les prises de masse sont considérablement diminuées, principalement au-delà de 900°C.

La théorie dite de la « ségrégation dynamique », proposée par Pint, est l'une des principales théories permettant de rendre compte de cet effet [126]. De manière générale, les oxydes d'éléments réactifs vont ségréger aux joints de grains de l'oxyde de chrome. Les ions correspondants étant plus volumineux que les ions du chrome, ils diffusent très lentement, via les joints de grains, vers l'interface externe, ce qui ralentit fortement la diffusion des ions chrome. La croissance de la couche est alors gouvernée par la diffusion interne des anions

d'oxygène, ce qui entraîne une diminution des cinétiques d'oxydation. Ces phénomènes de ségrégation aux joints de grains ont en particulier pu être mis en évidence par microscopie électronique à transmission (MET) [127, 128]. Etant donnée la faible solubilité des éléments réactifs dans les couches d'oxyde, les analyses par MET ont montré que ces derniers ségrégent aux joints de grains, le plus souvent sous forme d'une phase Perovskite ( $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{NdCrO}_3$ ...) ou d'un oxyde mixte ( $\text{YCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaCr}_2\text{O}_4$ , ...).

L'inversion des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde a été identifiée à partir d'expériences de marquage isotopique (oxydation séquentielle  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ) suivies par des analyses de profils de concentrations par SIMS [120, 129-132]. Les profils SIMS de l'oxygène obtenus ont indiqué que l'oxygène s'accumule à l'interface externe lorsqu'aucun élément réactif n'a été ajouté et que le maximum de concentration se décale vers l'interface interne en présence d'élément réactif. En général, les cinétiques d'oxydation restent paraboliques en présence d'éléments réactifs mais, selon la nature du substrat étudié, les énergies d'activation associées peuvent augmenter ou diminuer par rapport à celle obtenue sur les matériaux bruts, elles sont comprises entre 100 kJ/mol et 400 kJ/mol.

Cependant, des expériences de diffusion menées sur d'autres systèmes chromino-formeurs ont montré que la ségrégation de l'yttrium et aussi du cérium aux joints de grains ne modifiait en aucun cas le mécanisme de croissance de la couche de chromine mais atténuait seulement la diffusion des cations de chrome le long de ces joints [124]. Tsai et Huntz ont pour leur part montré que les coefficients de diffusion du chrome et aussi de l'oxygène aux joints de grains sont tous les deux réduits en présence d'yttrium [22]. En revanche, les coefficients de diffusion en volume de l'oxygène augmentent d'un facteur 10, mais les valeurs restent inférieures à celles de la diffusion aux joints de grains. Ainsi, une diminution de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde a été constatée mais la croissance est toujours contrôlée par la diffusion externe des cations de chrome.

### 3. Modification de la microstructure et réduction de la taille de grains de l'oxyde

En raison de la ségrégation des éléments réactifs aux joints de grains et de leur rôle en tant que sites préférentiels pour la germination des grains d'oxyde, la microstructure du film d'oxyde est modifiée car la croissance des grains est limitée par la mobilité de leurs joints. Par conséquent, la couche d'oxyde formée en présence d'élément réactif présente une microstructure équiaxe, la taille des grains étant alors 2 à 5 fois plus petite que celle obtenue sur les alliages bruts. Les analyses en MEB et en diffraction des rayons X ont quant à elles montré que la morphologie des couches formées comporte, dans la plupart des cas, deux sous-couches [26, 112, 133]:

➤ une fine sous-couche externe constituée par une phase spinelle ou une phase d'oxyde mixte, la formation de celle-ci résultant de la diffusion externe simultanée des ions d'éléments réactifs et aussi des ions chrome le long des joints de grains.

➤ une sous-couche interne épaisse monphasée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , résultant de la diffusion interne de l'oxygène.

La sous-couche externe joue ainsi le rôle de barrière protectrice et la couche interne renforce la résistance aux phénomènes de délamination à l'interface métal/oxyde.

#### 4. Amélioration de l'adhérence des couches d'oxyde

De manière générale, une couche d'oxyde est adhérente lorsqu'elle ne se décolle pas de son substrat, c'est-à-dire que l'interface métal/oxyde reste intacte. Ainsi, il a été montré que l'addition d'élément réactif augmente la résistance de la couche d'oxyde au décollement.

Aucune délamination (écaillage, fissuration, cloquage ...) n'est en général observée à cette interface interne, aussi bien en conditions d'oxydation isotherme que cyclique [134]. Trois principaux mécanismes ont été proposés pour expliquer le rôle des éléments réactifs sur les phénomènes de délamination :

➤ inversion du mécanisme de croissance : le transport interne des anions élimine la formation de cavités ou pores à l'interface métal/oxyde

➤ ségrégation des éléments réactifs à l'interface métal/oxyde : les effets néfastes liés à l'empoisonnement par le soufre sont empêchés en raison de la grande affinité des éléments réactifs pour le soufre, ce qui leur permet de piéger ou fixer les impuretés et d'empêcher leur interaction avec les autres éléments de l'alliage [25].

➤ diminution des niveaux de contraintes : il a été considéré que les mécanismes de génération et de relaxation des contraintes sont pour partie à l'origine de la perte d'adhérence des couches d'oxyde. Ainsi, il a été supposé que la présence d'élément réactif était susceptible de diminuer le niveau de contraintes ou de favoriser l'activation des mécanismes de relaxation non destructifs comme la plasticité ou la viscoplasticité des couches [30, 42, 67].

#### B. Influence des éléments réactifs sur les propriétés mécaniques

Dans ce travail, nous nous intéressons donc également à l'influence des éléments réactifs sur les propriétés mécaniques des couches d'oxyde de chrome. A ce jour, à notre connaissance, il n'y a que très peu de données sur la détermination des contraintes en présence d'élément réactif.

Quelques travaux ont montré, grâce aux techniques de déflexion et de diffraction des rayons X in situ et ex situ, une diminution des contraintes résiduelles dans les couches de chromine avec l'implantation d'yttrium [135].

Hou et Stringer ont suggéré une capacité de déformation plus importante de la chromine en présence d'yttrium, car la couche développée sur le système brut présentait beaucoup plus de délamination après refroidissement [136].

Par ailleurs, les résultats de spectrométrie Raman obtenus par Calvarin pour le système  $\text{Ni}_{30}\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont montré que le nombre d'onde de la bande  $A_{1g}$  de la chromine est diminué en présence d'yttrium et que le niveau de contrainte est alors légèrement abaissé [137].

Chevalier a étudié l'influence du néodyme sur le niveau de contraintes dans le système  $\text{Fe}_{30}\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  et ses résultats ont montré que les contraintes se relaxent alors très rapidement au-delà d'une épaisseur de couche de  $2\mu\text{m}$  [42].

Dans ces différents travaux, les auteurs ont proposé que cette baisse du niveau de contraintes soit liée principalement à la réduction de la taille de grains et aussi au changement de microstructure. Les mécanismes de relaxation par déformation viscoplastique semblent donc être favorisés par la réduction de la taille des grains d'oxyde.

**Cependant, jusqu'à ce jour, à notre connaissance, cette modification du comportement viscoplastique de la couche de chromine par l'introduction d'élément réactif n'a pas été démontrée expérimentalement.**

L'obtention des différents effets bénéfiques dépend de la quantité d'élément réactif introduite dans les alliages. En effet, dans le cas où cette quantité excède le seuil critique de 1% massique, ces effets bénéfiques disparaissent au profit de phénomènes plus négatifs (fissuration, écaillage, cloquage...). Ce phénomène, souvent appelé « overdoping effect », conduit dans certains cas à la formation de phases secondaires ou intermétalliques lorsqu'il y a interaction des éléments réactifs avec les éléments de l'alliage [138-141]. Par conséquent, la diffusion interne de l'oxygène est alors accélérée et des fissures peuvent apparaître à l'interface oxyde/gaz.

**Remarque :** en ce qui concerne les alliages alumino-formeurs, les effets bénéfiques de l'addition des éléments réactifs sont moins nets comparés aux chromino-formeurs. L'effet le plus considérable concerne l'amélioration de l'adhérence des couches d'alumine, aussi bien en conditions d'oxydation isotherme que cyclique [109].





# **CHAPITRE II : MATERIAUX ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**

I. Alliages métalliques étudiés .....	49
II. Techniques d'oxydation.....	51
A. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	51
B. Four à moufle.....	52
C. Four à induction.....	53
III. Techniques d'analyses et de caractérisation microstructurale .....	55
A. Diffraction des rayons X.....	55
1. Détermination des contraintes par diffraction des rayons X : méthode des $\sin^2\psi$ .....	56
a. Loi des $\sin^2\psi$ - Déformation rationnelle .....	56
b. Déformation rationnelle en termes de contraintes .....	57
c. Relation simplifiée en absence de texture et de gradient de contrainte .....	59
2. Diffractomètre INEL.....	60
3. Diffractomètre Brüker $\theta$ - $2\theta$ .....	62
4. Diffraction sur Rayonnement Synchrotron .....	63
a. Avantages du Rayonnement Synchrotron.....	63
b. Dispositif utilisé .....	64
c. Objectifs et conditions d'oxydation.....	67
d. Traitement des données.....	68
e. Difficultés expérimentales.....	74
B. Spectroscopie Raman .....	75
1. Détermination de contraintes résiduelles par spectroscopie Raman .....	76
2. Dispositif et étalonnages.....	78
a. Dispositif expérimental utilisé .....	78
b. Etalonnages du spectromètre .....	79
C. Microscopie à force atomique (AFM).....	81
IV. Techniques de dépôt et d'implantation .....	84
A. Dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition).....	84
B. Implantation ionique .....	85
C. Estimation théorique de l'épaisseur déposée.....	87

## I. Alliages métalliques étudiés

Dans ce travail, les matériaux métalliques étudiés sont des alliages modèles chromino-formeurs à base de nickel et de fer. Il s'agit des mêmes substrats que ceux utilisés par Guérain [32] lors de ses travaux de thèse, ce qui a permis de poursuivre l'étude des propriétés mécaniques des couches d'oxydes formées sur ces alliages.

Pour l'alliage modèle à base nickel, deux nuances ont été étudiées :

- une première nuance contenant un pourcentage massique de 30,22% en Cr, symbolisé par Ni30Cr,
- une deuxième nuance contenant un pourcentage massique de 28,8% en Cr, noté Ni28Cr.

Pour l'alliage modèle à base fer, la teneur en chrome est de 47,3% et celui-ci est noté Fe47Cr.

Ces alliages métalliques ont été élaborés par l'usine APERAM d'Imphy. Les compositions chimiques (pourcentages massiques) sont données dans les tableaux II.1.a et II.1.b.

NiCr	Ni	Cr	Si	Mn	C (ppm)	P (ppm)	S (ppm)
Ni-30Cr	69,65	30,22	<0,01	<0,01	230	30	40
Ni-28Cr	71,2	28,28	<0,01	<0,01	230	30	40

Tableau II.1.a: composition (pourcentages massiques) des alliages NiCr.

FeCr	Fe	Cr	Si	Mn	C (ppm)	P (ppm)	S (ppm)
Fe-47Cr	52,7	47,3	<0,01	<0,01	230	30	40

Tableau II.1.b : composition (pourcentages massiques) de l'alliage Fe47Cr.

Les microstructures des alliages Ni30Cr et Fe47Cr ont été déterminées par Guérain [32]. Pour Ni30Cr, la taille de grains varie entre 20  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  (figure II.1.a) et pour Fe47Cr elle est comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  (figure II.1.b). Pour la nuance Ni28Cr, une attaque chimique à l'eau glycinée (2 mL de  $\text{HNO}_3$  65% + 4 mL de  $\text{HCl}$  37% + 4 mL de glycérine, temps 18 minutes) a été effectuée afin de révéler la microstructure de cet alliage. Un cliché obtenu en microscopie optique avec un grossissement x200 est présenté sur la figure II.1.c.

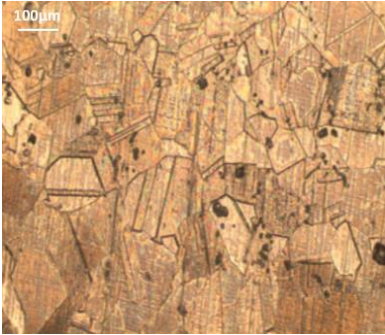


Figure II.1.a : micrographie de surface du substrat Ni30Cr [Guérain].

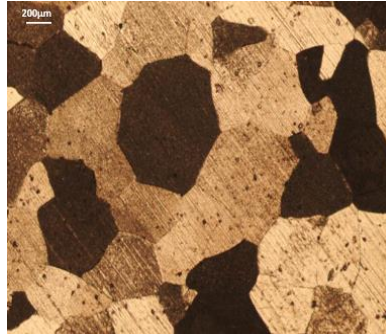


Figure II.1.b : micrographie de surface du substrat Fe47Cr [Guérain].



Figure II.1.c : micrographie de surface du substrat Ni28Cr.

La comparaison entre les figures II.1.a et II.1.c ne montre pas de différence appréciable entre ces deux microstructures. Ainsi, la microstructure est pratiquement identique pour les substrats Ni30Cr et Ni28Cr.

Comme la teneur en Cr contenue dans ces alliages est largement supérieure à la concentration limite, on s'attend à ce que, après oxydation, une couche monophasée de chromine soit formée. La structure cristallographique de ces alliages a été déterminée par diffraction des rayons X. Les alliages NiCr présentent une structure cubique faces centrées avec un paramètre de maille proche de celui du nickel (Fiche PDF-ICDD n°4-850), avec  $a = 0,35238$  nm. La structure de l'alliage Fe-47Cr est de type cubique centré [142], avec un paramètre de maille  $a = 0,2859$  nm.

Pour tous ces alliages métalliques, deux barreaux cylindriques de dimensions différentes (diamètres 6 mm et 12 mm) ont été recuits pendant 1h à 1000°C. Les barreaux ont été ensuite découpés en pastilles dont l'épaisseur a été choisie en fonction des conditions d'études et des techniques de mesures utilisées.

Les barreaux de 12mm de diamètre ont été découpés en pastilles d'épaisseur 1,5 mm et ils ont été principalement utilisés pour les expériences menées en laboratoire. Pour les barreaux de 6mm, l'épaisseur des pastilles a été fixée à 4mm afin de pouvoir être utilisées lors des expériences de diffraction sur Rayonnement Synchrotron.

Les surfaces des échantillons ont été préparées par polissage jusqu'au grade 4000 (5 µm) ou miroir. Après polissage, les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol dans un bain ultrasons.

## II. Techniques d'oxydation

Les oxydations des substrats métalliques ont été réalisées à l'aide de trois dispositifs différents :

- 2 fours de laboratoire :
  - ✓ une thermobalance, ou appareil d'analyse thermogravimétrique, permettant d'obtenir des courbes cinétiques caractéristiques de la croissance des couches d'oxydes,
  - ✓ un four à moufle permettant de réaliser des oxydations en mode discontinu,
- un four à induction, utilisé pour les expériences menées au synchrotron, permettant d'effectuer des oxydations en mode continu.

Les échantillons oxydés en mode discontinu avec le four à moufle sont analysés, après refroidissement, par spectroscopie Raman de manière à déterminer les contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde de chrome.

Les substrats métalliques oxydés en continu dans le four à induction ont, quant à eux, été caractérisés par diffraction des rayons X in situ tout au long de la période d'oxydation isotherme. Les mesures effectuées sont ensuite analysées pour pouvoir remonter à l'évolution en continu des contraintes dans les films de chromine.

### A. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet de suivre de manière continue les variations de masse d'un échantillon au cours d'une oxydation isotherme. Les courbes cinétiques caractéristiques obtenues permettent la détermination des constantes cinétiques et aussi celle de l'épaisseur des couches formées.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance SETARAM (E/SETEVO16-1F) disponible au laboratoire, constituée d'une microbalance et d'un four (cf. figure II.2).

La microbalance, située dans la tête de l'appareillage, est constituée d'un fléau posé sur un ruban de torsion. L'ensemble est asservi par des bobines magnétiques permettant de conserver, quelles que soient les variations de masse de l'échantillon, une position d'équilibre invariante du fléau. Pour éviter la pénétration de gaz réactif, cette tête est placée sous atmosphère inerte (argon) pendant toute la durée de l'expérience. Le contrôleur du dispositif mesure le courant électrique parcourant les bobines, les données étant ensuite transmises à un micro-ordinateur qui les convertit en prise de masse.

La précision de cette microbalance est de  $0,04 \mu\text{g}$  pour les petites gammes (20mg) et de  $0,4 \mu\text{g}$  pour les grandes gammes (200mg).

Le four, positionné dans la partie inférieure de la thermobalance, comporte une résistance en graphite pouvant atteindre une température maximale de  $1700^\circ\text{C}$ . La régulation de la température est assurée via un thermocouple de type Pt/Pt-Rh. Les échantillons à oxyder sont fixés à l'extrémité du fléau à l'aide de suspensions de longueur adaptée se terminant par un crochet. Ils sont ensuite chauffés, sous atmosphère d'argon (99,995 vol.% Ar,  $\text{N}_2 < 20\text{ppm}$ ,  $\text{CH}_4 < 5\text{ppm}$ ,  $\text{CO}_2 < 5\text{ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 5\text{ppm}$ ), de l'ambiante jusqu'à la température de consigne, à une vitesse de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ . Une fois le four stabilisé à cette température, l'arrivée d'argon est coupée avant introduction d'air reconstitué (20 vol.% de dioxygène et 80 vol.% de diazote).

Une tare est alors réalisée pour signaler le début de l'oxydation. En cours d'oxydation, le flux d'air est maintenu à  $20\text{mL}/\text{min}$  sous pression atmosphérique.

Après chaque oxydation, le four est coupé et le système revient à température ambiante avec une vitesse de refroidissement de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Dans ce travail, l'étude des cinétiques n'a été menée que pour Ni28Cr, les cinétiques des autres alliages ayant été précédemment établies [32]. Ces cinétiques ont été réalisées sur Ni28Cr non revêtu et revêtu avec différentes quantités d'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Les échantillons ont été oxydés sous air pendant 24h à  $900^\circ\text{C}$  et à  $1000^\circ\text{C}$ . Les courbes de prise de masse obtenues ont été exploitées afin de déterminer les constantes de vitesses et de calculer les épaisseurs des couches formées.

## B. Four à moufle

Les oxydations discontinues des échantillons ont été réalisées dans un four à moufle (CWF 1100) présent au laboratoire (cf. figure II.3). Ce four peut fonctionner jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ , avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Une fois atteinte la température de consigne, les échantillons ont été placés sur une nacelle en alumine introduite dans le four. Ils ont été oxydés à des températures de  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , pour des durées variant de 3 h à 40 h.

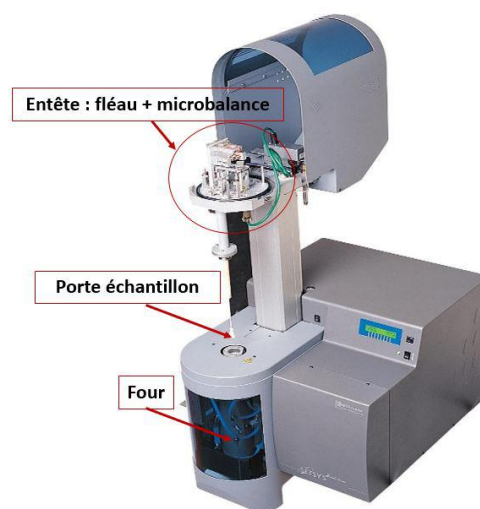


Figure II.2 : thermobalance SETARAM (E/SETEVO16-1F).

Les conditions d'oxydations sont résumées dans les tableaux II.2.a et II.2.b.

Les alliages non revêtus ont été oxydés aux trois températures pour des durées comprises entre 3 h et 18 h. Les alliages revêtus ont pour leur part été oxydés aux mêmes températures mais pour des durées équivalentes ou plus longues (3h, 18h et 40h) afin d'obtenir une couche d'oxyde d'épaisseur suffisante.

Après chaque oxydation, les échantillons ont été refroidis à l'air ambiant à une vitesse proche de 150°C/min. Cette estimation a été faite en suivant le même protocole de refroidissement que Guérain [32] où les échantillons ont été refroidis sur une plaque métallique à la sortie du four à moufle.

La vitesse de refroidissement a été calculée en déterminant le temps nécessaire pour abaisser la température des échantillons de la température du four à la température ambiante. Pour des températures d'oxydation comprises entre 1000°C et 700°C, ce temps est en moyenne de 5 minutes. La valeur de 150°C/min est bien entendu une moyenne car, dans la réalité, la vitesse de refroidissement ne varie pas linéairement avec le temps [30, 69].

Ils ont ensuite été caractérisés par différentes techniques afin d'obtenir des informations microstructurales, morphologiques, et de déterminer les phases présentes et les propriétés mécaniques.



Figure II.3 : four à Moufle (CWF 1100).

Systèmes non revêtus	800°C	900°C	1000°C
Ni-30Cr	3h-18h	3h-18h	3h-18h
Fe-47Cr	3h-18h	3h-18h	3h-18h

Tableau II.2.a : conditions d'oxydation pour les substrats non revêtus.

Systèmes revêtus	800°C	900°C	1000°C
Ni-28Cr + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3h-18h-40h	3h-18h-40h	3h-18h-40h

Tableau II.2.b : conditions d'oxydation pour les substrats revêtus.

### C. Four à induction

Un four à induction a été utilisé pour pouvoir réaliser, simultanément, des oxydations en continu et des mesures de contraintes au cours de cette oxydation (cf. figure II.4). Ces expériences ont été réalisées in situ sur la ligne BM02 à l'ESRF (« European Synchrotron Radiation Facility ») de Grenoble. Le four à induction a été fourni par le « Sample Environment Support Service ».

Le système est alimenté par un générateur de haute puissance (maximum 3kW).



Le porte-échantillon est un support cylindrique, entouré par la bobine à induction, de diamètre 7mm et de profondeur 4mm.

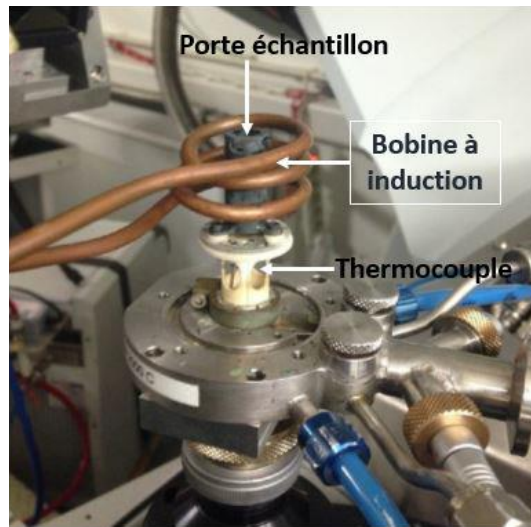


Figure II.4 : four à induction de la ligne BMO2 à l'ESRF Grenoble.

Un thermocouple est placé au fond de ce support afin de contrôler et réguler la température, pouvant atteindre la valeur maximale de 1600°C. La température à la surface de l'échantillon a été mesurée en plaçant un pyromètre à l'aplomb de celle-ci. Les vitesses de chauffage et de refroidissement du four peuvent varier entre 1°C/min et 500°C/min avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Avec ce four à induction, l'oxydation des échantillons a été faite sous air.

L'avantage principal de ce four réside dans sa capacité à effectuer une chauffe ou un refroidissement rapide, avec un bon contrôle des vitesses de montée et de refroidissement, ce qui constitue un avantage pour certaines expériences particulières (cyclage thermique ou application de sauts de température).

Cependant, même si l'utilisation de deux thermocouples permet une bonne précision de mesure des températures d'oxydation, on ne peut écarter l'hypothèse de l'existence d'un gradient de température entre les faces supérieure et inférieure de l'échantillon (en contact direct avec le thermocouple du bas), susceptible de générer une dilatation non homogène des échantillons et de perturber le réglage en hauteur. Nous verrons dans le paragraphe suivant (partie III.A.4) la conséquence de cette dilatation sur les réglages indispensables à effectuer pour s'assurer d'une acquisition correcte des diffractogrammes.

### III. Techniques d'analyses et de caractérisation microstructurale

Les couches d'oxyde de chrome ont été caractérisées, après oxydation, aux échelles macroscopique puis microscopique :

- les analyses à l'échelle macroscopique ont été réalisées par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman afin d'identifier les phases formées et de déterminer les niveaux de contraintes résiduelles dans les couches,
- l'analyse à l'échelle microscopique (échelle des grains) a été effectuée par microscopie à force atomique pour pouvoir accéder à la morphologie des surfaces et à la microstructure des couches de chromine. Ces mesures permettent l'étude des phénomènes de relaxation de contraintes par glissement aux joints de grains.

#### A. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale dédiée à l'étude des composés solides cristallisés. Cette technique, développée au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, permet de déterminer la structure cristallographique, les phases présentes, la taille des cristallites, la texture et les déformations (calcul des contraintes) dans ces matériaux [143]. L'analyse par diffraction des rayons X consiste à irradier la surface d'un échantillon avec un faisceau de photons X incident ayant une certaine longueur d'onde  $\lambda$ . Les rayonnements diffractés par l'échantillon résultent des interférences entre les ondes diffusées par chacun des atomes, ces atomes étant rangés selon des plans cristallographiques d'indices de Miller (hkl), chaque famille de plans étant caractérisée par une distance inter-réticulaire  $d_{(hkl)}$ .

Le principe fondamental de cette technique est défini par la loi de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_B = n\lambda \quad (2.1)$$

$\theta_B$  : angle de Bragg associé au plan (hkl), n : entier strictement positif

La loi de Bragg relie la distance inter-réticulaire  $d_{(hkl)}$  à la position  $2\theta_B$  des raies de diffraction d'indices (hkl).

La détermination des niveaux de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X est fondée sur le déplacement des pics de diffractions, i.e. sur la variation de la distance inter-réticulaire de la famille de plans considérée sous l'influence de la contrainte (cf. dernière partie de ce paragraphe).

### 1. Détermination des contraintes par diffraction des rayons X : méthode des $\sin^2\psi$

Dans le cas d'un matériau polycristallin, la détermination des niveaux de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X repose sur la variation de la distance inter-réticulaire pour une famille de plans (hkl) sous l'effet de la contrainte, qui induit un décalage des positions  $2\theta$  des pics de diffraction (figure II.5) [144, 145]. Expérimentalement, la déformation ainsi déterminée est une déformation élastique microscopique. La méthode utilisée porte le nom de « méthode des  $\sin^2\psi$  » et elle est exposée dans ce qui suit.

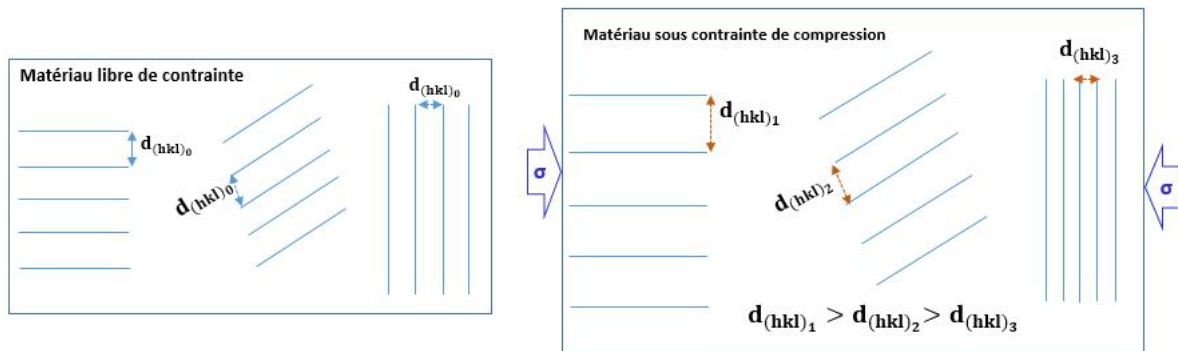


Figure II.5 : influence d'une contrainte de compression sur l'évolution de la distance inter-réticulaire dans un matériau polycristallin.

#### a. Loi des $\sin^2\psi$ - Déformation rationnelle

Soit  $R = (O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  un repère orthonormé lié à l'échantillon, avec  $\vec{e}_z$  la normale à la surface de celui-ci (figure II.6). L'allongement unitaire selon la direction  $\vec{e}_{\varphi\psi}$  (caractérisée par les angles  $\psi$  et  $\varphi$ ) est défini comme étant :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \vec{e}_{\varphi\psi} \cdot \bar{\bar{\varepsilon}} \cdot \vec{e}_{\varphi\psi} \quad (2.2)$$

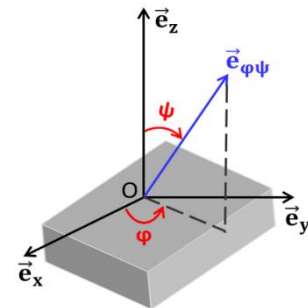


Figure II.6 : repère et axes de mesure.

Où

$$\vec{e}_{\varphi\psi} = \sin\psi \cdot \cos\varphi \cdot \vec{e}_x + \sin\psi \cdot \sin\varphi \cdot \vec{e}_y + \cos\psi \cdot \vec{e}_z \quad (2.3)$$

Et  $\bar{\bar{\varepsilon}}$  désigne le tenseur des déformations (tenseur de rang 2) :

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi} = & (\varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi + \varepsilon_{12}\sin 2\varphi - \varepsilon_{33})\sin^2\psi \\ & + (\varepsilon_{13}\cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ce que l'on mesure expérimentalement est la position  $2\theta$  associée à chaque famille de plans (hkl) [144, 145]. Il est donc indispensable de relier cette grandeur à la déformation. Pour cela, il est préférable d'utiliser la déformation rationnelle car celle-ci considère que la déformation d'un matériau est nécessairement finie, contrairement à la déformation conventionnelle qui suppose que la déformation est infinitésimale.

La déformation totale est obtenue par intégration sur toutes les déformations infinitésimales issues du déplacement de tous les plans (hkl) en position de Bragg [53].

A partir de ces hypothèses et compte tenu de la loi de Bragg, on en déduit que :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \ln\left(\frac{d_{(hkl)}}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) \quad (2.6)$$

En combinant les équations (2.5) et (2.6), nous obtenons la loi des «  $\sin^2\psi$  » en déformations rationnelles:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = & (\varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi + \varepsilon_{12}\sin 2\varphi - \varepsilon_{33})\sin^2\psi \\ & + (\varepsilon_{13}\cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad (2.7)$$

### b. Déformation rationnelle en termes de contraintes

Si on suppose que le matériau possède un comportement élastique, homogène et isotrope, la conversion de cette déformation en contrainte se fait via la loi de Hooke :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \frac{\nu}{E}\sigma_{kk}\delta_{ij} \quad (2.8)$$

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

Ainsi l'équation (2.7) devient :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = & \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi - \sigma_{33})\sin^2\psi \\ & + \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{13}\cos\varphi + \sigma_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \frac{1}{E}(\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Cette expression fait intervenir les coefficients mécaniques macroscopiques  $E$  et  $\nu$ , pouvant être obtenus soit expérimentalement, soit par transition d'échelle. De plus, seule une portion des grains irradiés se trouve en position de Bragg et participe à la déformation [53, 146]. Pour tenir compte de ces différents aspects liés à l'anisotropie des cristallites qui constituent les plans d'indice  $(hkl)$ , on introduit les coefficients élastiques radio-cristallographiques  $S_{ij}$ . Ceci revient donc à faire la substitution suivante :

$$\frac{1+\nu}{E} = \frac{1}{2}S_2(hkl) \text{ et } \left(-\frac{\nu}{E}\right) = S_1(hkl) \quad (2.10)$$

Avec  $E$  et  $\nu$  qui dépendent aussi de  $(hkl)$

L'équation (2.9) devient :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) &= \frac{1}{2}S_2(hkl) (\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi - \sigma_{33})\sin^2\psi \\ &+ \frac{1}{2}S_2(hkl)(\sigma_{13}\cos\varphi + \sigma_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \left(\frac{1}{2}S_2(hkl) + S_1(hkl)\right)\sigma_{33} \\ &+ S_1(hkl)(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

La surface de l'échantillon étant libre et la pénétration du faisceau de rayon X faible (environ  $100\mu\text{m}$ ), on peut faire l'hypothèse que  $\sigma_{33} = 0$ .

La relation (2.11) devient alors :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) &= \frac{1}{2}S_2(hkl) (\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi)\sin^2\psi \\ &+ \frac{1}{2}S_2(hkl)(\sigma_{13}\cos\varphi + \sigma_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi \\ &+ S_1(hkl)(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Le tenseur des contraintes est alors de la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Il est donc possible de déterminer expérimentalement les composantes du tenseur des contraintes dans le plan. Pour cela, il faut effectuer au moins trois mesures différentes correspondant à trois valeurs de l'angle  $\varphi$  judicieusement choisies ( $\varphi = 0^\circ, 45^\circ$  et  $90^\circ$ ). L'une des méthodes est celle proposée par Dölle [144, 146, 147] qui consiste à transformer l'équation (2.12) en des droites compte tenu des valeurs de  $\varphi$  considérées. Cette méthode est

explicitée en annexe A dans laquelle est également traité un exemple. Ce dernier justifie le fait que l'on peut considérer les hypothèses simplificatrices introduites dans ce qui suit.

### c. Relation simplifiée en absence de texture et de gradient de contrainte

Pour les mêmes raisons évoquées pour  $\sigma_{33} = 0$ , à savoir : surface de l'échantillon libre de contrainte et profondeur de pénétration des rayons X faible, on peut également faire l'hypothèse d'un état de contrainte plan, pour lequel  $\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$  en tout point du volume sondé par les rayons X.

Si maintenant on suppose de plus :

- qu'il n'y a pas de cisaillement, alors  $\sigma_{12} = \sigma_{21} = 0$
- que les contraintes sont isotropes dans le plan de la surface de l'échantillon, i.e.  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$

Le tenseur des contraintes est alors de la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

On parle alors d'un état de contrainte équi-biaxial.

La loi des  $\sin^2\psi$  devient:

$$\ln \left( \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta} \right) = \left\{ \frac{1}{2} S_2(\mathbf{hkl}) \sigma \right\} \sin^2\psi + 2S_1(\mathbf{hkl})\sigma \quad (2.15)$$

Cette relation (2.15) permet de déterminer la contrainte à partir des mesures de  $2\theta$  pour les différents angles  $\psi$  en traçant la droite  $\ln \left( \frac{1}{\sin\theta} \right) = f(\sin^2\psi)$ .

En posant A la pente de cette droite, qui correspond à  $\left\{ \frac{1}{2} S_2(\mathbf{hkl}) \sigma \right\}$ , on en déduit

$\sigma = \frac{A}{\left[ \frac{1}{2} S_2(\mathbf{hkl}) \right]}$  : plus la pente est élevée, plus la contrainte est importante. Lorsque cette pente est négative, la contrainte est de compression et quand elle est positive, la contrainte est de tension.

En notant par B l'ordonnée à l'origine, tel que  $B = 2S_1(\mathbf{hkl})\sigma - \ln(\sin\theta_0)$ , il est aussi possible de déterminer, dans un premier temps  $\sin\theta_0$  (donc  $\theta_0$ ) puis, dans un second temps (à l'aide de la relation de Bragg), la distance inter-réticulaire du matériau libre de contrainte  $d_0(\mathbf{hkl})$  selon la relation.

Dans le cadre de cette étude, deux techniques de diffraction des rayons X ont été utilisées :

- la diffraction des rayons X « conventionnelle », mise en œuvre au laboratoire pour déterminer les contraintes résiduelles après retour à l'ambiante du système métal/oxyde,
- la diffraction sur Rayonnement Synchrotron, utilisée pour réaliser des mesures in situ des contraintes de croissance et également des contraintes résiduelles pendant l'oxydation en isotherme et après refroidissement.

## 2. Diffractomètre INEL

Les expériences de diffraction des rayons X conventionnelles menées au laboratoire ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles de marque INEL EQUINOX 6000. Cet appareil (figure II.7.a) est équipé d'un tube à rayons X au cobalt et d'un détecteur courbe permettant de réaliser des acquisitions sur une plage angulaire en  $2\theta$  de 0 à 90°. Les 4 cercles sont associés aux 4 degrés de liberté correspondant à la rotation du goniomètre et, théoriquement, ils sont tous centrés au centre du goniomètre. Ces cercles sont définis par les déplacements des moteurs du détecteur ( $2\theta$ ) et aussi des 3 moteurs relatifs au déplacement de l'échantillon ( $\omega$ ,  $\varphi$  et  $\chi$ ) (figure II.7.b). Pour sélectionner les deux raies  $K_\alpha$  ( $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 0,178897\text{nm}$  et  $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 0,179285\text{nm}$ ) du cobalt, un miroir est placé à la sortie du tube. Des fentes avant de 500  $\mu\text{m}$  de large ont également été utilisées.

Sur la figure II.7.b ci-dessous,  $\omega$  est l'angle d'incidence,  $\varphi$  est l'angle de rotation autour de l'axe z (azimut),  $\psi$  est l'angle entre la normale à la surface et la normale aux plans diffractant.

La calibration du détecteur a été effectuée à partir d'une poudre de référence de  $\text{LaB}_6$  (hexaborure de lanthane). Cette calibration permet d'associer chaque numéro de canal à un angle  $2\theta$  [143].

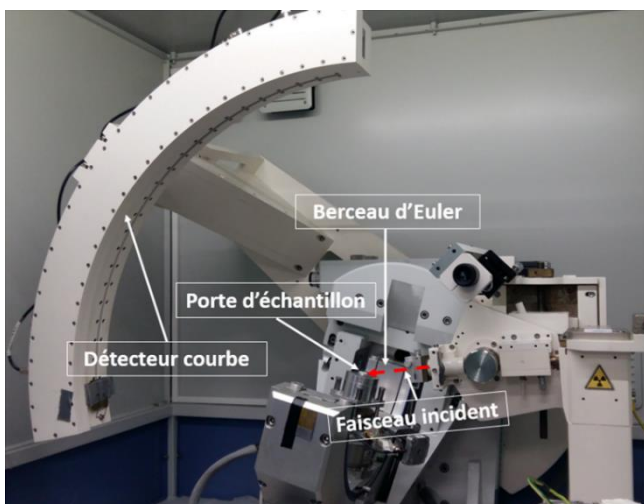


Figure II.7.a: diffractomètre INEL EQUINOX 6000 au laboratoire.

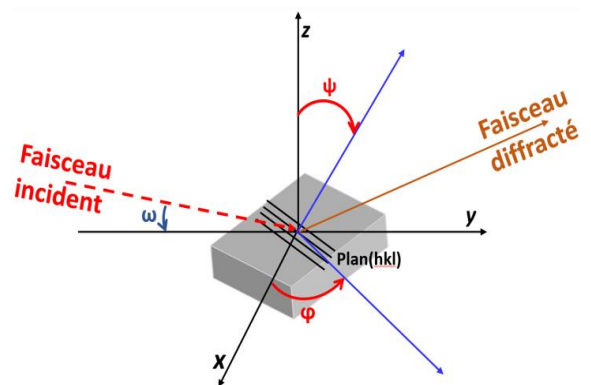


Figure II.7.b : définition des angles de diffraction.

Des étapes de réglages sont indispensables avant chaque expérience pour avoir une meilleure précision sur les mesures effectuées :

- noter l'intensité détectée  $I_0$  du faisceau incident non coupé,
- amener l'échantillon à couper partiellement le faisceau incident, l'intensité détectée est alors inférieure à  $I_0$ ,
- régler la planéité de l'échantillon, i.e. tourner l'échantillon autour de l'axe  $\Omega$  de façon à trouver la position idéale (position  $\Omega_0$ ) pour laquelle l'intensité détectée est maximale. Après ce réglage la surface de l'échantillon est alors parallèle au faisceau incident (cf. figure II.8).
- régler la hauteur de l'échantillon de manière à ce que l'intensité détectée soit égale à  $\left(\frac{I_0}{2}\right)$  (cf. figure II.8).

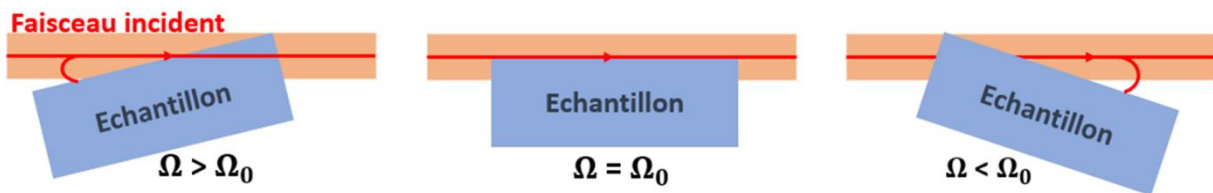


Figure II.8 : réglage de la planéité d'un échantillon [53].

Moyennant ces réglages, la surface de l'échantillon se situe au centre du goniomètre par lequel passe le faisceau incident. Pour donner un angle d'incidence  $\omega$ , il suffit alors de mettre le moteur  $\Omega$  dans la position telle que  $\omega = \Omega - \Omega_0$ .

En diffraction des rayons X, le montage le plus utilisé est celui de Bragg-Brentano dont la géométrie permet de recueillir un maximum d'intensité diffractée. Pour le diffractomètre INEL, le mode de diffraction appliqué est asymétrique, pour lequel l'angle d'incidence  $\omega$  est maintenu constant [143, 144]. Une telle configuration est recommandée pour l'étude des films minces et tout particulièrement pour les films se développant à partir de substrats métalliques. Une faible valeur de l'angle d'incidence permet en effet d'accroître la portion de matière analysée [144].

Ainsi, dans notre cas, l'angle d'incidence est fixé à une valeur proche de  $15^\circ$  et la variation de l'angle  $\psi$  se fait à travers la variation de l'angle  $\chi$  du berceau d'Euler et de l'angle  $\theta_B$  de Bragg. Les valeurs de  $\chi$  utilisées sont les suivantes :

$$\chi = \{\pm 65^\circ ; \pm 60^\circ ; \pm 52,2^\circ ; \pm 45^\circ ; \pm 37,8^\circ ; \pm 30^\circ ; \pm 20,7^\circ ; 0^\circ\} \text{ (15 angles)}$$

L'angle  $\psi$  est ensuite déterminé à partir de la relation [148]:

$$\cos \psi = \cos (\theta - \omega) * \cos \chi \tag{2.16}$$



On obtient ainsi 15 valeurs pour l'angle  $\psi$  avec deux branches de valeurs :  $\psi^+ = f(\chi^+)$  et  $\psi^- = f(\chi^-)$

Le nombre de fichiers sauvegardés après chaque expérience correspond à ces 15 valeurs de l'angle  $\chi$ . Ces fichiers ont ensuite été convertis en format texte pour être exploités. Pour les traitements de données, une feuille de calcul utilisant un tableur Excel a été établie par Patrick GIRAULT afin de soustraire la raie  $K_{\alpha_2}$  du cobalt et d'ajuster ensuite les pics par une fonction Pearson VII (cf. Annexe B). La détermination des contraintes résiduelles dans la chromine a été effectuée en suivant le déplacement de la raie (116) située aux plus grands angles (position aux environs de  $64^\circ$ ). Ainsi pour chacune des valeurs de l'angle  $\chi$ , la position  $2\theta$  de cette raie a été calculée en utilisant la fonction Pearson VII. La distance inter-réticulaire associée à chaque valeur de  $2\theta$  a ensuite été déduite à l'aide de la loi de Bragg. Cette méthode des  $\sin^2\psi$  a été appliquée pour déterminer les niveaux de contraintes résiduelles dans la chromine.

### 3. Diffractomètre Brüker $\theta$ - $2\theta$

Un diffractomètre D8 Advance de marque Brüker AXS a également été utilisé pour obtenir des informations sur la nature des couches d'oxyde formées après oxydation. Cet appareil est équipé d'un tube à rayons X au cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 0,154056$  nm et d'un détecteur ponctuel. Deux fentes avant de 0,6mm de haut et une fente arrière de 1mm ont été placées devant le détecteur. Pour ce dispositif, le mode de diffraction est symétrique, i.e. l'angle d'incidence est égal à l'angle de Bragg  $\theta$ . Pour nos expériences, le balayage en  $2\theta$  va de  $20^\circ$  à  $60^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 20 secondes. Ce domaine angulaire en  $2\theta$  tient compte de tous les pics les plus intenses de la chromine et de quelques pics du substrat. La calibration de ce détecteur a également été effectuée avec la poudre  $LaB_6$ .

Après chaque expérience, la raie  $K_{\alpha_2}$  du cuivre et le fond continu ont été systématiquement soustraits en utilisant le logiciel Eva de traitement des données. Les raies de chromine obtenues ont ensuite été ajustées sous Origin à l'aide d'une fonction gaussienne et/ou lorentzienne afin d'accéder à leur position  $2\theta$ , leur largeur à mi-hauteur et leur intensité maximale. Ces pics sont par la suite identifiés en comparant leur position et leur intensité relative avec celles de la poudre de chromine issue des bases de données de diffraction (fiche PDF-ICDD n°38-1479 pour l'oxyde de chrome).

Le diffractomètre Brüker a été principalement utilisé pour identifier les phases formées après chaque oxydation.

Il est important de noter que, dans le cas des diffractomètres utilisés en laboratoire, le flux de photons et la qualité du signal (rapport signal/bruit) seront plus faibles que sur Synchrotron. L'apparition d'un pic de diffraction requiert normalement une quantité de

matière suffisante (ou volume diffractant), la profondeur du volume sondé devant être supérieure ou égale à la profondeur de pénétration du faisceau (environ quelques microns). Cependant, dans le cas des oxydes thermiques, les cinétiques de croissance sont lentes et, par conséquent, le volume de matière diffractant associé est faible. Par ailleurs, la quantité de matière d'oxyde formée évolue essentiellement avec les conditions d'oxydation et, à relativement basse température, c'est-à-dire entre 800°C et 900°C, l'épaisseur des films d'oxyde ne dépasse en effet pas 4 µm. Dans ces conditions, la détection des pics de diffraction caractéristiques devient difficile car ceux-ci sont souvent masqués par le bruit instrumental et aussi par les pics du substrat. En outre, si on souhaite suivre in situ l'évolution des contraintes au cours de l'oxydation, l'utilisation de l'INEL ou du Brüker n'est pas adéquate car les temps d'acquisition sont relativement longs alors que la variation des contraintes dans les couches d'oxyde se fait de manière très rapide, surtout au cours des premiers instants de l'oxydation.

Tout ceci limite l'utilisation de ces deux types d'appareillage et, afin d'améliorer la détection et réduire les temps d'acquisition, nous avons eu recours à la diffraction sur Rayonnement Synchrotron.

#### 4. Diffraction sur Rayonnement Synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement de freinage obtenu lors du changement de direction des particules chargées dans l'anneau de stockage [144]. La longueur d'onde de photon émis est donnée par la relation suivante (2.17) :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ soit } \lambda(\text{\AA}) = \frac{12400}{E(\text{eV})} \quad (2.17)$$

D'après cette relation, plus l'énergie est élevée plus la longueur d'onde est faible et plus la profondeur de pénétration du faisceau est importante, i.e. l'épaisseur traversée par le faisceau des rayons X est plus grande. A l'ESRF de Grenoble, il est possible d'avoir une gamme d'énergie de photon variable.

##### a. Avantages du Rayonnement Synchrotron

Comparativement au faisceau de rayons X produit par les tubes de laboratoire, le Rayonnement Synchrotron présente différents avantages dans le cadre de notre étude :

- la longueur d'onde étant plus faible, le volume sondé est plus grand, ce qui est important compte tenu de la faible vitesse de croissance de la couche de chromine,
- celui-ci possède une faible divergence,

➤ l'évolution des contraintes au cours de l'oxydation en température est rapide, surtout pendant les sauts de température [99], un faisceau de haute intensité offre des temps d'acquisition courts (quelques dizaines de secondes),

➤ les couches de chromine que nous voulons étudier sont de faible épaisseur et, de plus, le choix de la longueur d'onde permet d'éviter les problèmes de convolution susceptibles de se produire entre les pics de la chromine et ceux du substrat.

Le Rayonnement Synchrotron permet donc d'effectuer des mesures de diffraction de bonne qualité pour des temps d'acquisition relativement courts.

### **b. Dispositif utilisé**

Dans le cadre de ce travail, les expériences ont été menées sur la ligne BM02 (cf. figure II.9.a) à l'ESRF de Grenoble grâce à la collaboration de plusieurs partenaires : Guillaume GEANDIER (chercheur CNRS à l'Institut Jean Lamour de l'université de Lorraine), Benoît PANICAUD (Professeur à l'Université de Technologie de Troyes), Pierre Olivier RENAULT (Professeur à l'Institut P' de l'université de Poitiers), Philippe GOUDEAU (Directeur de recherche CNRS à l'Institut P' de l'université de Poitiers), Nathalie BOUDET (Responsable de la ligne BM02 de l'ESRF Grenoble), Nils BLANC (Responsable de la ligne BM02 de l'ESRF Grenoble), Hugo VITOUX (Responsable du « Sample Environment Support Service » de l'ESRF Grenoble), Bernard GORGES (Responsable du « Sample Environment Support Service » de l'ESRF Grenoble).

Le four à induction décrit au paragraphe (II.C) peut être monté sur cette ligne qui, par ailleurs, est équipée d'un goniomètre, d'un porte-échantillon, d'un détecteur bidimensionnel et de deux photodiodes.

La première photodiode est placée avant l'échantillon et permet de connaître le flux de photons entrant.

La seconde photodiode est placée dans l'axe du faisceau derrière l'échantillon pour permettre le réglage de l'alignement de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau, ce qui est important pour le réglage en hauteur. Le faisceau de rayons X qui arrive sur la ligne est monochromatique, de longueur d'onde 0,062nm (énergie de 20 keV).

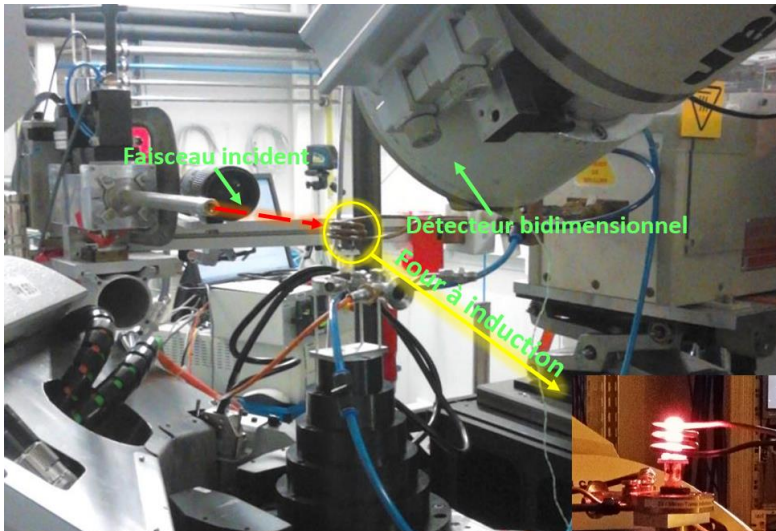


Figure II.9.a : ligne de lumière BM02 à l'ESRF Grenoble.

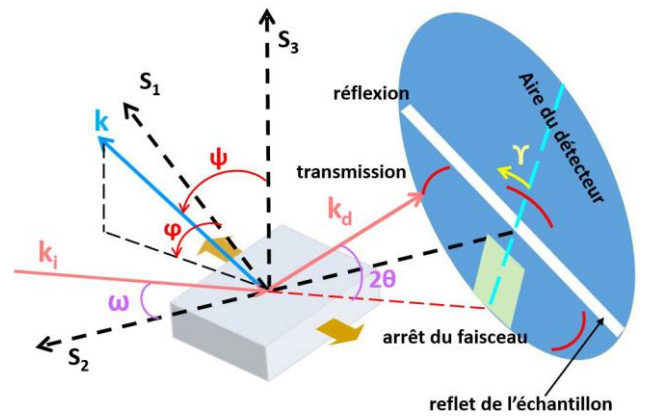


Figure II.9.b : définition des angles et géométrie de l'expérience [149].

Sur la figure II.9.b sont représentés les vecteurs liés au repère de l'échantillon ( $S_1, S_2, S_3$ ),  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$  est le vecteur de diffraction,  $\omega$  est l'angle d'incidence,  $\varphi$  est l'angle de rotation autour de la normale à la surface (azimut),  $\psi$  est l'angle entre la normale à la surface et la normale aux plans diffractant,  $2\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté,  $\gamma$  est l'angle entre la verticale passant par la position du faisceau direct et une position donnée sur l'anneau de diffraction.

Le détecteur bidimensionnel utilisé est une caméra du type MAR CCD (Charge Coupled Device), ayant une forme circulaire de diamètre 133 mm ; il est composé de 2048 pixels, la taille d'un pixel étant  $64,576 \mu\text{m}$ . Ce détecteur permet d'enregistrer les différents anneaux de diffraction, ou anneaux de Debye-Scherrer, provenant d'une sélection de plans diffractant de l'échantillon déterminé par la taille de détecteur, la distance entre l'échantillon et le détecteur ainsi que l'angle solide visible par le détecteur. A un anneau donné correspond donc une distance inter-réticulaire  $d_{(hkl)}$ , à laquelle on associe une position  $2\theta$  selon la loi de Bragg. Pour ce type de détecteur, la variation de l'angle  $\psi$  est obtenue en fonction de la variation de l'angle  $\gamma$  bien défini précédemment. Ainsi, avec un tel détecteur, les valeurs  $\psi$ , associées au déplacement le long du Berceau d'Euler, sont obtenues en balayant les anneaux entre  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$ , c'est-à-dire de  $\gamma^+$  à  $\gamma^-$  lors de l'acquisition, tel que [148]:

$$\cos\psi = \sin(\theta) \sin(\omega) + \cos(\gamma) \cos(\omega) \cos(\theta) \quad (2.18)$$

En d'autres termes, un anneau de Debye-Scherrer peut être découpé en secteurs, chaque secteur étant défini par l'angle  $\gamma$  afin de trouver les valeurs de  $\psi$  correspondantes. Les relations (2.16) et (2.18) utilisées sont obtenues à partir d'une expression plus générale rappelée dans l'annexe (A.4).

Le four à induction est donc utilisé pour l'oxydation des échantillons (sous air) et l'ensemble est monté au centre du goniomètre. La dimension du faisceau est de 1mm x 0,1mm et l'angle d'incidence est de 5°. Le détecteur est situé à une distance de 22 cm du centre du goniomètre de manière à ce que la droite reliant son centre au centre du goniomètre fasse un angle de 18° avec le faisceau incident.

La calibration du détecteur a été effectuée à partir d'une poudre de silicium (NIST 640d) afin d'ajuster la correspondance entre pixel et degré d'angle. Cette calibration est une étape très importante car un mauvais positionnement de la caméra peut induire un décalage au niveau des pixels et, par la suite, un décalage sur les positions  $2\theta$  des anneaux de Debye-Scherrer.

Les mêmes réglages que ceux du diffractomètre INEL ont été réalisés, à savoir : planéité de l'échantillon pour trouver le  $\Omega_0$  et réglage en  $\left(\frac{I_0}{2}\right)$ . En plus de ces réglages, il faut ajouter ceux liés à la dilatation thermique du système, étant donné que les mesures sont effectuées au cours de l'oxydation en température. Il est important de prendre en compte les phénomènes de dilatation intervenant lors de la montée en température car ils induisent un décalage en hauteur de l'échantillon dû à la dilatation du support et aussi de l'échantillon. Des tests de dilatation ont donc été réalisés pour toutes les gammes de températures utilisées au cours des expériences.

Par exemple, avant la montée en température, la surface de l'échantillon se trouve à une position  $z$  et, quand la température de consigne est atteinte, cette position devient, à cause de la dilatation, égale à  $(z-\Delta z)$ . Une augmentation de la température entraîne donc une augmentation de la distance inter-réticulaire et d'après la loi de Bragg, lorsque  $d$  augmente alors  $2\theta$  diminue. Par conséquent, la position des pics se décale vers les petits angles quand la température augmente.  $\Delta z$  est ici négatif car la dilatation induit une augmentation de la hauteur et, pour ramener la surface de l'échantillon à 5° par rapport au faisceau incident, on le baisse d'une quantité  $\Delta z$ . Les valeurs  $\Delta z$  associées à chaque température sont regroupées dans l'annexe C.

Le temps d'acquisition (« read-out » + temps d'éclairage) des données par le détecteur est d'environ 11 secondes pour une image et le nombre total d'images correspondant à une durée d'oxydation de 3 heures est en moyenne de 1028 images. Les données enregistrées correspondent donc aux images constituées par les anneaux de Debye-Scherrer.

Pour les montages présentés sur les figures II.9.a et II.9.b, un détecteur de forme rectangulaire (FRELON) a également été utilisé pour certains échantillons de manière à améliorer la détection et le temps d'acquisition. Avec ce détecteur, le temps de récupération des données est en moyenne de 2 à 3 secondes et le nombre de secteurs en gamma  $\Upsilon$  ou  $\psi$  est plus grand comparé au premier détecteur de forme circulaire.

**c. Objectifs et conditions d'oxydation**

Le rayonnement Synchrotron a ici été utilisé pour pouvoir caractériser le comportement viscoplastique des couches de chromine. Nous avons vu dans le premier chapitre que, jusqu'à présent, les données disponibles concernant ce comportement ont été obtenues en ne découplant pas les effets, sur la déformation par fluage, de l'activation thermique et de la microstructure de l'oxyde. Dans cette section, l'objectif est justement de découpler ces deux paramètres, qui influent de manière inverse sur la vitesse de fluage. Les substrats Ni30Cr et Ni28Cr ont été retenus pour cette étude et ce choix sera justifié dans le chapitre 3.

Pour atteindre cet objectif, la microstructure de la couche de chromine a, dans un premier temps, été modulée en réalisant l'oxydation des substrats métalliques à différentes températures (800°C, 850°C, 900°C et 1000°C), pendant des durées identiques (3 h).

Une fois les différentes microstructures obtenues, des sauts de températures vers des valeurs inférieures sont ensuite appliqués de façon à déterminer leurs réponses en fluage [99, 100].

Nous avons considéré qu'à l'issue de chaque période d'oxydation initiale la microstructure de la chromine reste « figée » et n'évolue plus ou peu, puisque les températures sont par la suite toujours plus faibles.

On a également estimé que la température limite pour l'activation du fluage est de 700°C car, d'après les résultats de Daghigh et Kemdehoundja, la relaxation est pratiquement nulle à cette température [30, 31].

Les vitesses de montée en température et de refroidissement du four ont été fixées à 150°C/min et la durée de chaque palier est de 3 heures. Trois sauts de températures différents ont été appliqués :  $\Delta T = 150^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ .

Les conditions d'oxydations sont résumées dans le tableau II.3 ci-dessous.

Microstructure	Température de départ (°C)	Températures de palier (°C)				
Microstructure 1.a	1000-(3h)	900-(3h)		800-(3h)		700-(3h)
Microstructure 1.b	1000-(3h)		850-(3h)			
Microstructure 2.a	900-(3h)			800-(3h)		700-(3h)
Microstructure 2.b	900-(3h)		850-(3h)	800-(3h)	750-(3h)	
Microstructure 3	850-(3h)			800-(3h)	750-(3h)	700-(3h)
Microstructure 4	800-(3h)					700-(3h)

Tableau II.3 : conditions d'oxydation des expériences menées en in situ à l'ESRF de Grenoble.

Dans ce tableau, deux microstructures de départ ont été construites à 1000°C (Microstructure 1.a et 1.b). La première microstructure a subi des sauts de température de 100°C vers le bas jusqu'à 700°C. La seconde microstructure a quant à elle subi un seul saut de température de 150°C vers le bas. De la même façon, pour la température de départ de 900°C,

deux microstructures ont été construites (microstructures 2.a et 2.b), la première a aussi subi des sauts de température de 100°C vers le bas jusqu'à 700°C et, pour la deuxième, des sauts de température de 50°C vers le bas ont été appliqués jusqu'à 750°C. Une seule microstructure a été créée pour la température de départ de 850°C (microstructure 3) et des sauts de température de 50°C ont été effectués jusqu'à 700°C. Pour la température de 800°C, une microstructure a été réalisée et un saut de température de 100°C vers le bas a été effectué. Pour toutes ces conditions d'oxydations, à l'issue de chaque dernier palier, le système a été refroidi jusqu'à la température ambiante avec la même vitesse de 150°C/min.

Toujours dans cette configuration, pour les mêmes substrats métalliques mais cette fois-ci avec ajout des éléments réactifs yttrium et zirconium, le comportement viscoplastique de la chromine a également été étudié. Différentes quantités d'éléments réactifs ont été introduites afin d'évaluer l'influence de la dose. Pour chaque dose étudiée, la microstructure de la chromine a été construite à 1000°C pour la même durée d'oxydation de 3h et, ensuite, des sauts de températures de 100°C vers le bas ont été effectués jusqu'à 800°C. Nous verrons, à la fin de ce chapitre, les techniques utilisées pour introduire ces éléments réactifs et les doses correspondantes.

#### **d. Traitement des données**

Les données récupérées après chaque expérience sont des images stockées sous forme de pixels. L'objectif est de déterminer les niveaux de contraintes dans les couches de chromine à partir de ces images.

Tout comme pour la diffraction des rayons X de laboratoire, la contrainte induit un décalage des distances inter-réticulaires et donc des anneaux de Debye-Scherrer. Le terme de distorsion elliptique est souvent utilisé pour décrire l'influence de la contrainte sur une telle configuration, même si il s'agit en fait d'un cas particulier, sachant que pour un matériau libre de contrainte les anneaux de Debye-Scherrer doivent dessiner des cercles parfaits.

Les figures II.10.a et II.10.b montrent des exemples d'anneaux de Debye-Scherrer sous contrainte de compression et aussi d'une image enregistrée pour un système Ni<sub>30</sub>Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les anneaux de Debye-Scherrer les plus intenses correspondent aux plans diffractants du substrat et les moins intenses sont associés à ceux de la couche de chromine.

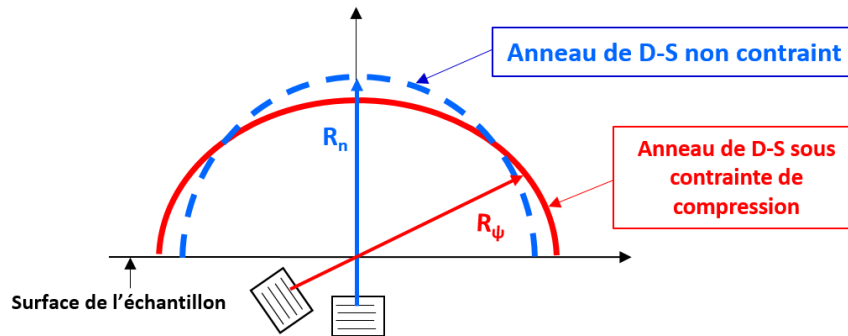


Figure.II.10.a : illustration d'un anneau de Debye-Scherrer sous contrainte de compression d'après [150].

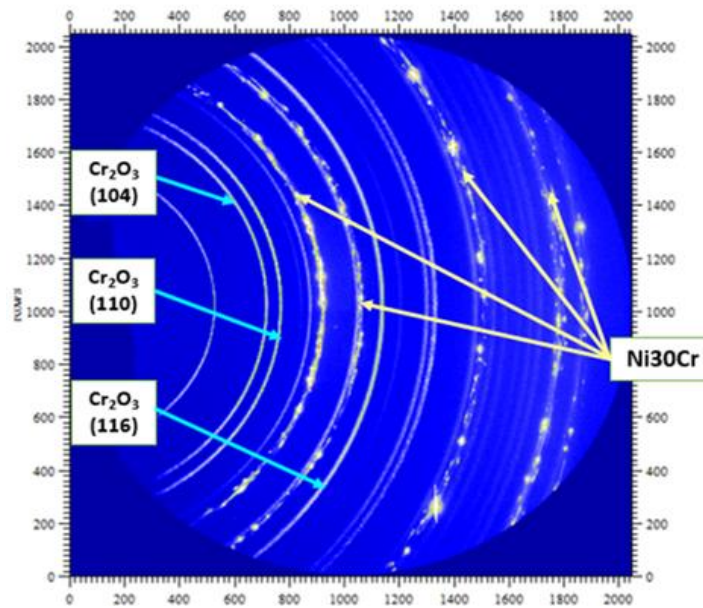


Figure II.10.b : anneaux de Debye-Scherrer enregistrés à partir du système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour pouvoir exploiter ces images, il est indispensable de les convertir en valeurs numériques. Un protocole de traitement de données a été établi en suivant les étapes ci-après :

- dans un premier temps, chaque image doit être calibrée avec l'image de la poudre de silicium ayant servi à la calibration du détecteur afin d'établir une correspondance entre l'intensité des anneaux, le nombre de pixels et aussi la position  $2\theta$  en degrés de chaque anneau,

- ensuite, afin d'obtenir le maximum de points sur un anneau d'indice (hkl) donné, il faut le subdiviser en secteurs correspondant à l'angle  $\gamma$  (figure II.11.a). Une intégration de chacun de ces secteurs donnera ainsi une valeur moyenne de  $\gamma$ . Cette intégration permet entre autres de déterminer l'intensité de l'anneau pour chacune des valeurs de  $\gamma$ , sachant que la distribution de ces intensités peut être affectée par la taille des cristallites et par leur



orientation cristallographique lorsque le matériau étudié est texturé [143, 145]. Ainsi, pour une distance inter-réticulaire donnée, l'intensité de l'anneau varie en fonction de chaque secteur  $\gamma$ .

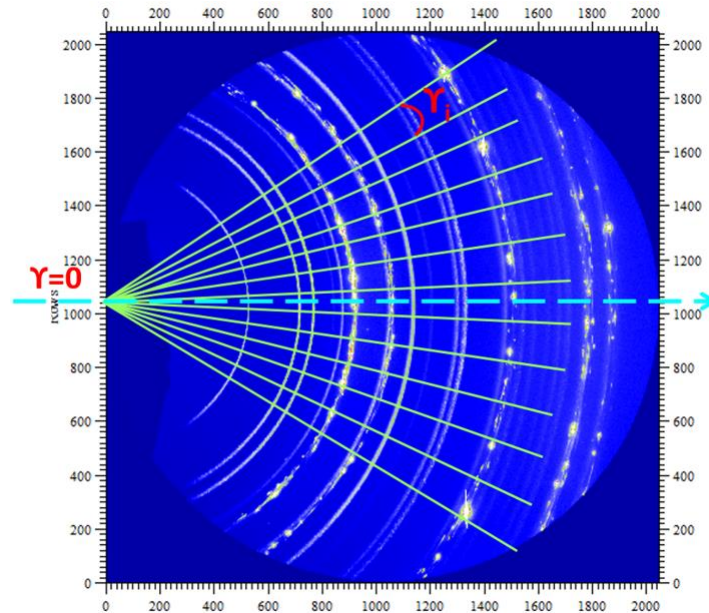


Figure II.11.a : subdivision des anneaux de Debye-Scherrer (D-S) en secteurs  $\gamma$ .

Dans ce travail, les anneaux ont été subdivisés en 128 secteurs  $\gamma$  dont les valeurs sont comprises entre  $\{-61,5^\circ$  et  $+65,5^\circ\}$  avec un pas de  $1^\circ$ .

➤ A l'issue de ce premier traitement, les images sont converties en colonnes de données :  $2\theta, I(\gamma_1), I(\gamma_2), \dots, I(\gamma_i)$ , où  $I(\gamma_i)$  correspond à l'intensité des anneaux pour le secteur  $i$ .

A partir de ces données, il est possible de tracer les diffractogrammes  $I(\gamma_i) = f(2\theta)$  (cf. figure II.11.b).

Grâce à une collaboration avec Guillaume GEANDIER, cette première partie, importante, du traitement des données a pu être effectuée en utilisant deux types de logiciel : PYFAI (pour la transformation des pixels en degré) et Fit2D (pour la subdivision et l'intégration) [164, 165].

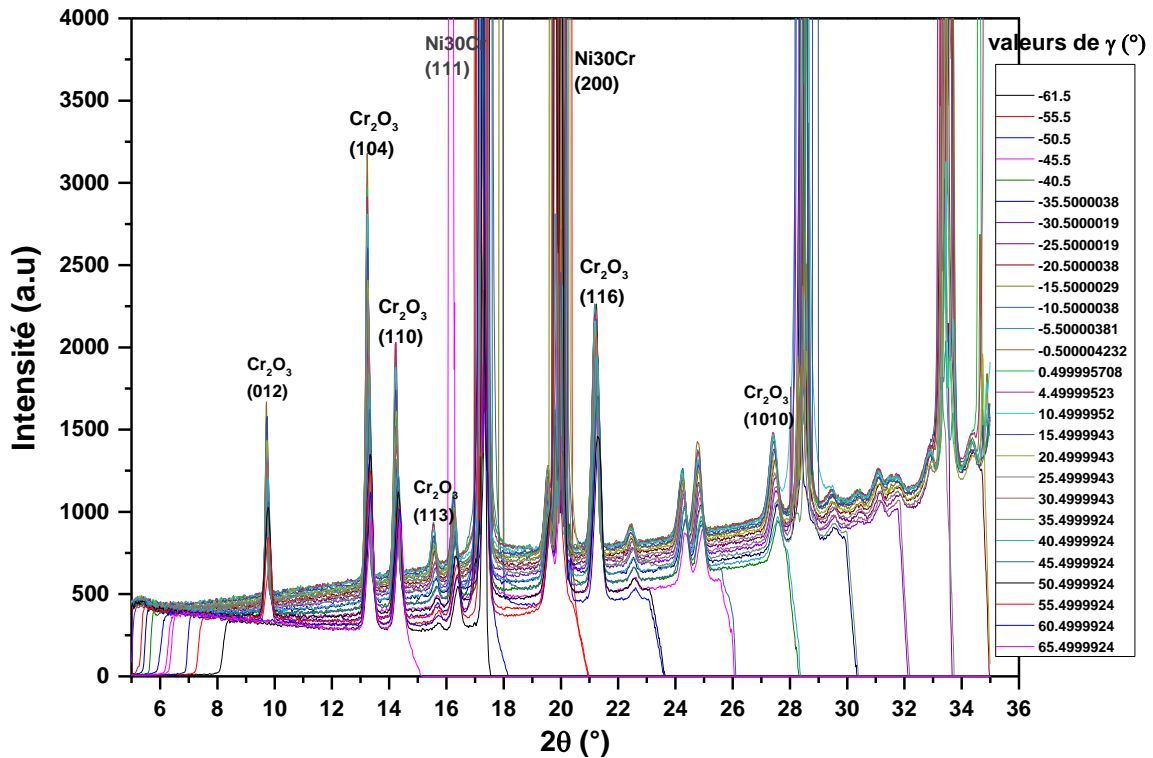


Figure II.11.b : diffractogramme  $I(\gamma) = f(2\theta)$  correspondant au système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour une image donnée et quelques valeurs de  $\gamma$ .

Dans le cadre de cette étude, trois pics caractéristiques de la chromine ont été retenus pour effectuer l'analyse des contraintes, dont les indices et les positions théoriques  $2\theta$  sont résumées dans le tableau II.4. Un zoom sur l'évolution de ces pics de diffraction en fonction de  $\gamma$  est présenté sur les figures II.12.a et II.12.b.

Plan (hkl) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2θ théorique (°)
(104)	13,25
(110)	14,30
(116)	21,20

Tableau II.4 : positions théoriques des pics de diffraction (104), (110) et (116) de la chromine.

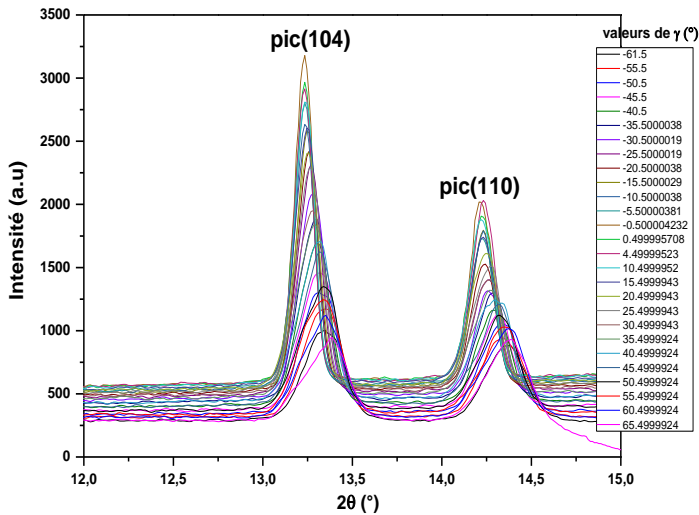


Figure II.12.a : zoom sur l'évolution des pics (104) et (110) en fonction de  $\gamma$ .

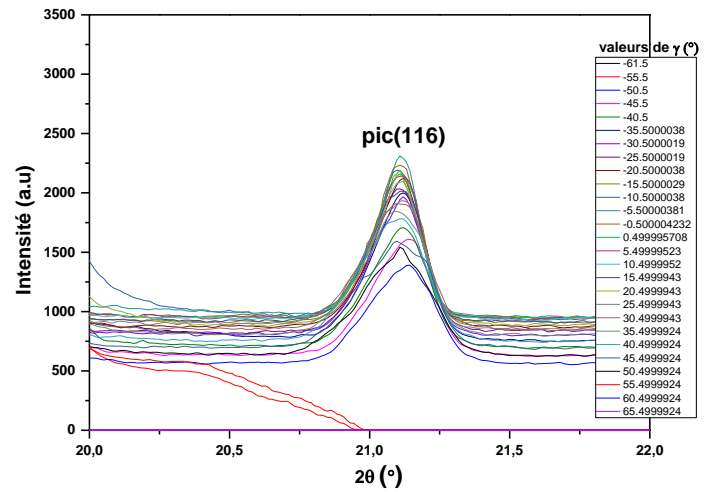


Figure II.12.b : zoom sur l'évolution du pic (116) en fonction de  $\gamma$ .

➤ **Détermination de la position  $2\theta$  des pics et des contraintes associées par la méthode des  $\sin^2\psi$**

Pour pouvoir déterminer les positions de ces pics de diffraction, les parties soustraction de fond continu et ajustement des pics ont été automatisées en utilisant un programme de calcul Matlab développé par Benoît PANICAUD en suivant les étapes ci-dessous.

Pour chacune des images entrantes, le programme va isoler les trois pics dans les 128 secteurs  $\gamma$ , le fond continu de ces pics est ensuite soustrait avec une fonction polynômiale d'ordre 3 et les pics sont ajustés au moyen d'une fonction pseudo-Voigt. Afin d'améliorer la qualité de la simulation, les critères suivants ont été appliqués :

- ✓ intensité seuil : intensité en-dessous de laquelle le pic ne peut pas être considéré comme bon,
- ✓ largeur seuil : largeur au-dessus de laquelle le pic est considéré comme mauvais,
- ✓ écart à respecter entre la position expérimentale et la position théorique des pics de diffraction,
- ✓ écart entre l'allure expérimentale des pics et les résultats de la simulation (résidu).

Les pics ne respectant pas au moins un de ces critères sont considérés par le programme comme aberrants.

D'une manière générale, lorsque la couche d'oxyde est sous contrainte de compression, l'évolution de la position  $2\theta$  de chacun des trois pics en fonction des 128  $\gamma$  est caractérisée par une courbe d'allure hyperbolique dont l'origine correspond à  $\gamma = 0$  (direction du faisceau direct), ainsi les valeurs positives de  $\gamma$  sont symétriques des valeurs négatives. Des exemples de simulation (soustraction du fond continu + ajustement) des pics, et de la courbe de  $2\theta = f(\gamma)$  et des résultats sont présentés sur les figures II.13.a et II.13.b.

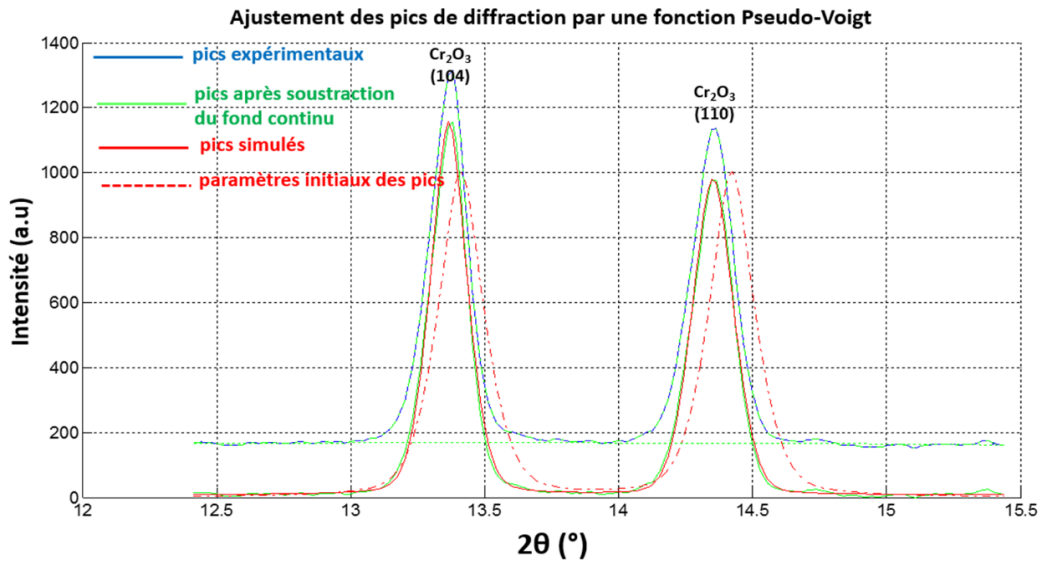


Figure II.13.a : ajustement des pics de diffraction (104) et (110) avec une fonction pseudo-Voigt.

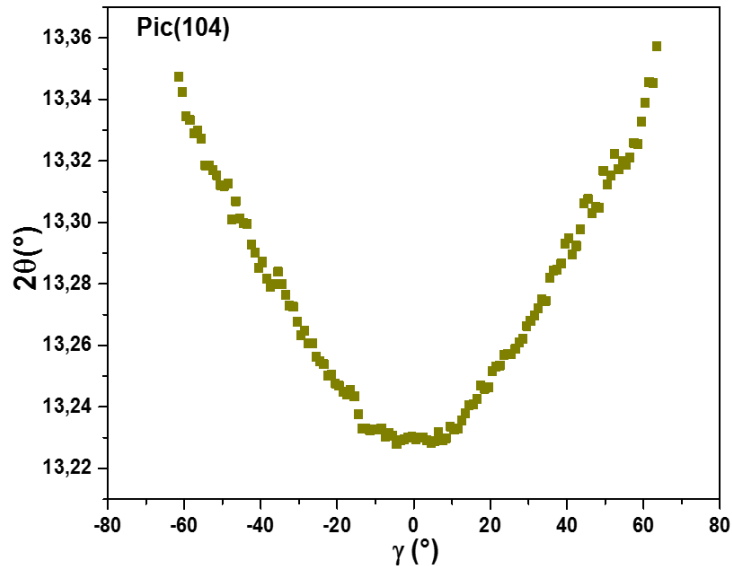


Figure II.13.b : évolution de  $2\theta$  en fonction de  $\gamma$ .

Quel que soit le pic analysé, la gamme de variation de la position  $2\theta$  en fonction de  $\gamma$  varie entre  $2.10^{-2}$  (°) et  $15.10^{-2}$  (°) lorsque la température varie entre  $1000^{\circ}\text{C}$  et la température ambiante. La connaissance de cette gamme de variation de  $2\theta$  est essentielle car celle-ci déterminera le niveau des contraintes générées dans les films de chromine.

Une fois la simulation effectuée, on obtient les positions des trois pics d'intérêt pour les 128 secteurs, ainsi que leurs intensités maximales ( $I_{\text{max}}$ ) et leurs largeurs intégrales  $\beta$  (aire du pic de diffraction/ $I_{\text{max}}$ ).

Pour chacun de ces pics, la distance inter-réticulaire associée est par la suite calculée à partir de la loi de Bragg et les valeurs de  $\psi$  correspondant aux 128 secteurs sont déduites à partir de la relation (2.18).

Enfin, la méthode des  $\sin^2\psi$  a été utilisée pour déterminer les contraintes associées. Pour le tracé de ces droites des  $\sin^2\psi$ , différents critères ont également été définis sur l'intervalle en  $\sin^2\psi$ , sur les coefficients de régression et aussi sur l'écart entre les points et les droites associées. Si tous ces critères sont respectés, on peut considérer l'allure des droites comme correcte. Un exemple de droites des  $\sin^2\psi$  est présenté sur la figure III.14.

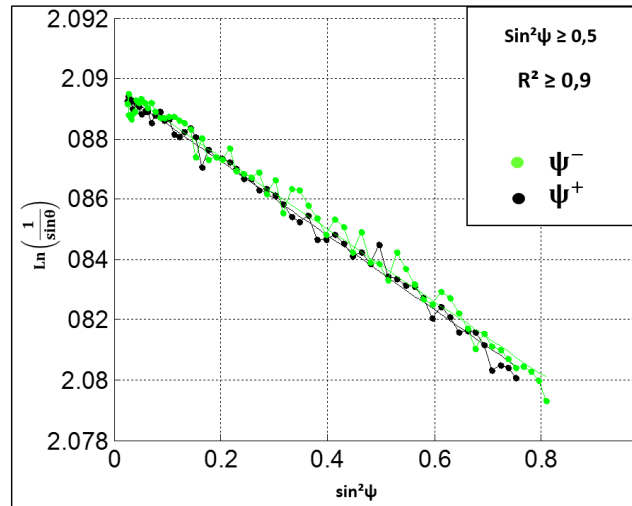


Figure III.14 : exemple de tracé des droites des  $\sin^2\psi$  après retour à l'ambiante du système métal/oxyde.

La pente de ces droites des  $\sin^2\psi$  est donc proportionnelle à la gamme de variation de  $2\theta$  en fonction de  $\gamma$ .

### e. Difficultés expérimentales

On notera que les variations en  $2\theta$  que l'on souhaite observer sont très faibles et, par conséquent, les gammes de variation des déformations associées le sont également. Les réglages instrumentaux ont donc un rôle très important. Parmi ceux-ci, on peut citer :

- Une mauvaise calibration du détecteur : si la calibration effectuée avec la poudre de silicium n'est pas parfaite, un décalage significatif des positions expérimentales des pics de diffraction peut être constaté. Celui-ci peut avoir comme origine un positionnement incorrect de la caméra et, par conséquent, les pixels enregistrés se retrouvent décalés. Ainsi, les évolutions de  $2\theta$  en fonction des 128  $\gamma$  restent symétriques mais les valeurs de  $2\theta$  sont décalées d'une certaine quantité.

- Une modification de la position des échantillons due à la dilation thermique : malgré les essais de dilation effectués au préalable, les échantillons sont susceptibles de bouger au cours de l'oxydation en température, ce qui induit une modification de la position des échantillons par rapport au faisceau incident, entraînant un décalage des anneaux.

➤ Une baisse de l'intensité du faisceau au cours de l'expérience : en raison de la perte d'électrons dans l'anneau de stockage, le flux de photons diminue continûment au cours de temps. Pour compenser cette perte, des paquets d'électrons sont injectés dans l'anneau de stockage plusieurs fois par jour. Des sauts d'intensité sont alors visibles et en raison de la modification de la charge thermique sur les éléments optiques, des déplacements des pics de diffraction sont observés, induisant donc un saut de contraintes au cours d'un palier isotherme

## B. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation chimique et structurale (structures cristallines, nature des liaisons chimiques, identification des phases) développée dans les années 90 pour caractériser différents types de matériaux (solide, liquide et gazeux). Depuis, les performances de cette technique ont été améliorées pour pouvoir réaliser des études des propriétés mécaniques dans les matériaux solides [151]. Ce résultat a pu être obtenu grâce au couplage du dispositif Raman à un système de microscope optique permettant de focaliser le faisceau incident avec un diamètre de sonde de  $1\mu\text{m}$ . Non seulement cette technique est non destructive mais de plus elle possède une très bonne résolution spatiale. De ce fait, l'étude à une échelle locale des propriétés mécaniques des matériaux présentant des niveaux de contrainte non négligeables devient accessible.

Le principe de la spectroscopie Raman repose sur l'interaction rayonnement-matière. Les échantillons sont irradiés par un faisceau laser monochromatique. Cette interaction produit des vibrations moléculaires du réseau cristallin, les molécules passent alors d'un niveau fondamental d'énergie  $E_0$  à un niveau transitoire d'énergie plus élevée  $E$ . La désexcitation de ces molécules (cf. figure II.14) peut se faire selon les trois modes suivants :

➤ Diffusion élastique ou Diffusion Rayleigh : les molécules excitées reviennent majoritairement à leur niveau fondamental. Ce retour s'accompagne d'une émission de photons de même énergie  $E_0$  que celle du faisceau incident.

➤ Diffusion inélastique ou Diffusion Raman : une faible proportion des molécules excitées ne revient pas à l'état initial. Comme pour la diffusion Rayleigh, ces molécules émettent des photons mais leur énergie est différente de  $E_0$ , deux cas sont alors possibles :

- ✓ Si le niveau d'énergie atteint est plus faible que  $E_0$ , on parle de diffusion Stokes.
- ✓ S'il est plus élevé, on parle de diffusion anti-Stokes, les photons émis étant moins nombreux.

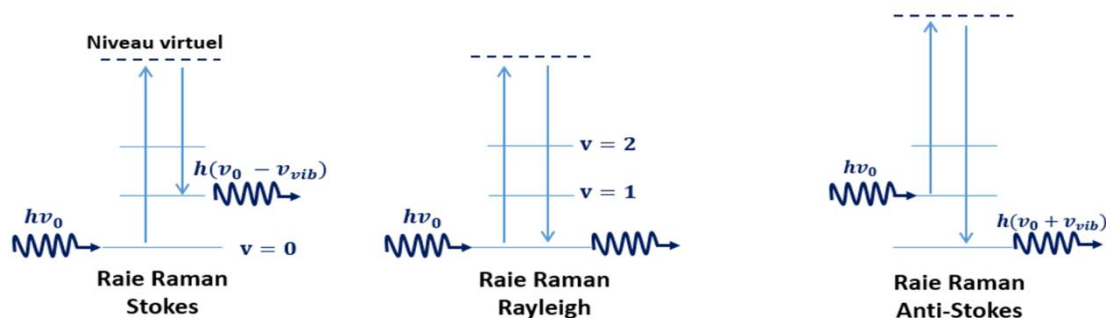


Figure II.14.a : transition Raman de vibration

[<https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/354835/filename/Rachid.pdf>].

L'effet Raman est donc caractérisé par les raies Stokes et anti-Stokes, dont un exemple est donné sur la figure II.14.b. Les spectres Raman sont souvent exprimés en nombres d'onde, dont l'unité est l'inverse d'une longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Sur cette figure, l'axe des ordonnées donne l'intensité et l'axe des abscisses correspond à la différence de nombre d'onde entre la source excitatrice  $\nu_0$  et la lumière diffusée  $\nu_{\text{diff}}$ , telle que  $\Delta\nu = \nu_{\text{diff}} - \nu_0$ . Cette différence est donc nulle pour une diffusion Rayleigh, positive pour les raies Stokes et négative pour les raies Anti-Stokes. Ces fréquences de vibrations dépendent également de la nature des liaisons chimiques entre les atomes en interaction avec le rayonnement incident, ainsi que de leurs masses.

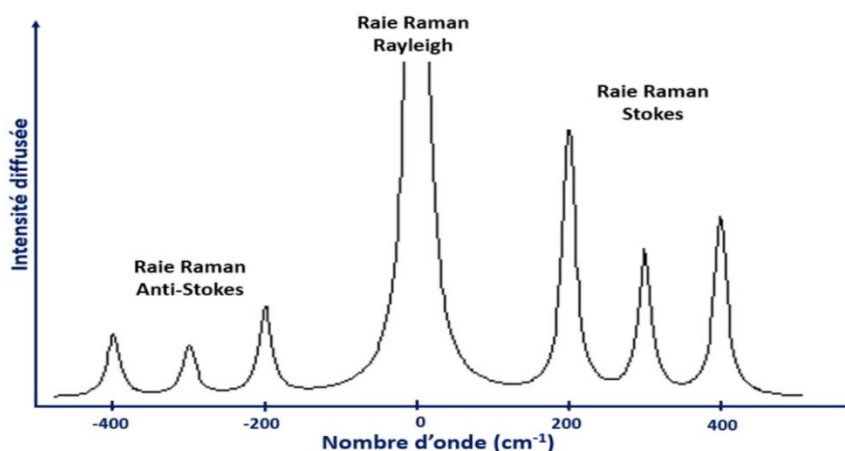


Figure II.14.b : effet Raman complet

[<https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/354835/filename/Rachid.pdf>].

### 1. Détermination de contraintes résiduelles par spectroscopie Raman

La chromine possède la structure corindon, appartenant au groupe d'espace  $R\bar{3}c$  ( $D_{3d}^6$ ). Cette structure est un empilement de mailles hexagonales compactes d'anions oxyde dans lequel 2/3 des sites octaédriques sont occupés par les cations métalliques trivalents (sur l'axe  $C_3$ ).

La chromine est également caractérisée par 6 principaux modes de vibration :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 5E_g + 5E_u \quad (2.19)$$

Parmi ces 6 modes, les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  sont les plus actifs en Raman.

Par ailleurs, selon les expériences menées à température ambiante, seuls cinq modes sont observés : quatre modes  $E_g$  situés aux alentours de 296, 350, 528 et 625  $\text{cm}^{-1}$  et un seul mode  $A_{1g}$  à 553  $\text{cm}^{-1}$ . Ce dernier correspond au pic le plus intense de la chromine et, dans la suite, il servira à déterminer les niveaux de contraintes dans les couches de chromine.

D'une manière générale, la détermination des contraintes résiduelles par spectroscopie Raman s'appuie sur l'effet « piézo-spectroscopique ». Cet effet permet de relier les déplacements associés aux fréquences de vibrations ( $\Delta\nu$  est un scalaire) d'un matériau sous l'effet de la contrainte selon la relation suivante [152, 153]:

$$\Delta\nu = \bar{\bar{\Pi}} : \bar{\bar{\sigma}} = \Pi_{ij} \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{13} \\ \Pi_{21} & \Pi_{22} & \Pi_{23} \\ \Pi_{31} & \Pi_{32} & \Pi_{33} \end{pmatrix} : \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Où  $\bar{\bar{\Pi}}$  le tenseur des coefficients piézo-spectroscopiques (PS) liant la variation de fréquence au niveau de contrainte,  $\bar{\bar{\sigma}}$  le tenseur des contraintes.

Pour les matériaux texturés, ces coefficients dépendent fortement des orientations possibles des grains et l'écriture complète du tenseur  $\bar{\bar{\Pi}}$  est plus difficile car il faut tenir compte de la contribution de chaque direction cristallographique. Dans le cas des matériaux polycristallins non texturés, étant donné que les grains sont orientés de manière aléatoire, chaque grain fournit une contribution statistique sur les déplacements du nombre d'onde.

Le décalage moyen de la bande de vibration peut alors s'écrire [154]:

$$\overline{\Delta\nu} = \Pi \sigma_m \quad (2.21)$$

$\overline{\Delta\nu} = \nu - \nu_0$  : la variation de la fréquence de vibration définie par l'écart entre le nombre d'onde correspondant au matériau sous contrainte et le nombre d'onde du même matériau mais libre de contrainte.

$\Pi$  : la trace du tenseur des coefficients piézo-spectroscopiques et  $\sigma_m = \frac{\text{Tr}(\bar{\bar{\sigma}})}{3} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$

En faisant l'hypothèse d'un état de contrainte équi-biaxial et isotrope :

$$\sigma_{33} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0; \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma \text{ et } \sigma_{12} = \sigma_{21} = 0.$$



On obtient :

$$\overline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ d'où } \text{Tr}(\sigma) = 2\sigma \quad (2.22)$$

La relation (2.21) devient:

$$\overline{\Delta v} = \Pi \frac{1}{3} \text{Tr}(\overline{\sigma}) = \frac{2}{3} \Pi \sigma \quad (2.23)$$

On peut donc déduire la contrainte à partir de cette relation (2.23) connaissant  $\overline{\Delta v}$  et  $\Pi$ .

## 2. Dispositif et étalonnages

### a. Dispositif expérimental utilisé

Un spectromètre Raman est constitué d'une source excitatrice, d'un analyseur et d'un détecteur.

Le dispositif utilisé dans ce travail est un spectromètre de haute résolution XY Dilor Yvon (Horiba) dont la source excitatrice est un laser hélium-néon (He-Ne) de longueur d'onde  $\lambda=632,817$  nm avec une puissance maximale de 10 mW. La focalisation du faisceau laser se fait à travers des objectifs ayant des grossissements respectifs : x10, x50 et x100, correspondant à une taille de zone analysée d'environ  $2 \mu\text{m}^2$ . Dans le cas d'un montage Rétro-Raman, ces objectifs permettent de collecter la lumière diffusée par les échantillons. Cette lumière diffusée passe tout d'abord dans l'analyseur avant d'être transmise au détecteur car des raies parasites peuvent se superposer aux principales raies caractéristiques des échantillons. Cet analyseur est constitué d'un double monochromateur qui permet, dans un premier temps, d'éliminer les raies parasites par l'utilisation de filtres. Après cette étape, la lumière diffusée arrive dans un réseau de transmission composé de 1200 traits/mm où elle sera diffractée. Ce dernier va ensuite disperser la lumière diffusée en fonction des fréquences de vibration et des intensités collectées. Avec cet appareil, la précision sur les fréquences déterminées est de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Le détecteur utilisé est de type CCD (Charge Coupled device) multicanal, qui permet à la fois de séparer le signal du bruit et de réduire le temps d'acquisition d'un spectre Raman. Ce détecteur est refroidi en permanence à  $-75^\circ\text{C}$  par effet Peltier.

Le porte échantillon est une platine permettant de faire des déplacements en XY avec un pas de  $0,1\mu\text{m}$ .

Le microscope utilisé dispose également d'un montage confocal avec une résolution axiale (en z) dépendant de la taille du trou confocal. Cette taille est améliorée grâce à l'élimination par ce trou des faisceaux qui se trouvent hors du plan focal. Une caméra couplée à ce microscope permet de visualiser et d'imager la surface des échantillons.

Le pilotage de ce spectromètre, c'est-à-dire le contrôle de la température du détecteur, la sauvegarde des images et des spectres associés, le choix des filtres et du réseau, le choix de la puissance laser, le choix de la plage de fréquences étudiées et la durée de l'acquisition, est assuré par le logiciel Labspec. Ce logiciel permet également de simuler les spectres expérimentaux afin de déterminer la position théorique des raies Raman, leur largeur à mi-hauteur et leur intensité intégrée.

Dans ce travail, la spectroscopie Raman a été utilisée pour identifier les phases et déterminer les niveaux de contraintes résiduelles présentes dans les couches de chromine formées par oxydation. Bien que l'utilisation d'une sonde de faible taille permette de réaliser des mesures à l'échelle locale, l'analyse d'une seule zone n'est pas représentative de toute la surface de l'échantillon analysé. Pour accroître la précision sur les mesures effectuées, une étude statistique a été menée, laquelle consiste à réaliser une quinzaine de mesure à différents endroits de la surface.

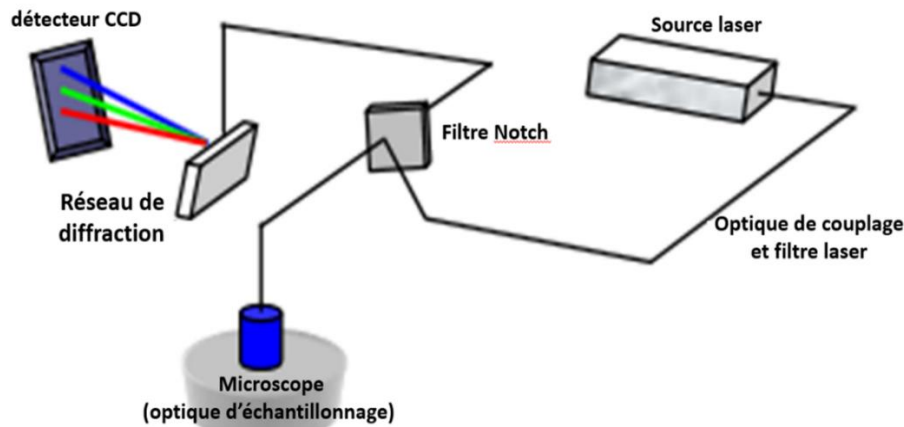


Figure II.15 : principe d'un micro-spectromètre Raman  
[<https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/354835/filename/Rachid.pdf>].

### b. Etalonnages du spectromètre

Tout comme pour la technique de diffraction des rayons X, en spectroscopie Raman des étapes d'étalonnages sont également nécessaires afin d'accéder aux niveaux de contraintes dans un matériau donné. Dans le cas de la couche d'oxyde de chrome, la détermination des contraintes par spectroscopie Raman a fait l'objet de plusieurs étapes de calibration :

➤ Estimation de la profondeur de pénétration du rayonnement incident : consiste à déterminer la profondeur limite de pénétration du faisceau laser. Dans le cas de la chromine, ce travail a été fait par Mougin et Kemdehoundja [31, 41], en mesurant l'intensité du faisceau en fonction de l'épaisseur de couche sondée. Ils ont observé que l'intensité augmente quand l'épaisseur est inférieure à  $0,6 \mu\text{m}$  et, au-delà de cette valeur, l'intensité se stabilise.

➤ Cellule haute pression :

En couplant ce dispositif à une cellule haute pression en enclume diamant, il est possible de déterminer l'influence de la pression sur la position de la raie  $A_{1g}$  de la chromine. Birnie et Mougín ont réalisé cette expérience sur une poudre de chromine libre de contrainte (monocristalline et polycristalline). Ils ont constaté que le nombre d'onde de la raie ( $A_{1g}$ ) de la chromine variait de manière linéaire avec la pression exercée (comprise entre 0-40 GPa) dans la cellule. Les pentes des droites correspondent donc aux coefficients piézo-spectroscopiques qui permettent de considérer l'influence de la pression hydrostatique sur la position de la raie ( $A_{1g}$ ) selon les relations suivants :

$$[\text{Birnie}] [58] : \sigma = -0,28 \overline{\Delta\nu} \pm 0,08 \text{ GPa} \quad (2.24)$$

$$[\text{Mougín}] [41] : \sigma = -0,307 \overline{\Delta\nu} \pm 0,005 \text{ GPa} \quad (2.25)$$

Ainsi, il est indispensable de prendre en compte la contribution de la pression hydrostatique lors de la détermination des contraintes résiduelles. Par ailleurs, l'utilisation de ces deux relations suppose un état de contrainte bi-axial, alors que les coefficients piézo-spectroscopiques associés ont été obtenus avec une hypothèse de contrainte purement hydrostatique. Ceci a longuement été discuté par différents auteurs [58, 66]. En effet, pour pouvoir les appliquer, les critères suivants doivent être respectés : les grains de la chromine doivent être petits comparés à la taille du spot laser, ces grains doivent être orientés de manière aléatoire et, s'il existe, le gradient de contrainte dans le volume sondé doit être négligeable. Ces critères sont respectés dans le cadre de cette étude car la taille moyenne apparente des grains est, en général, au plus de 1  $\mu\text{m}$ , soit inférieure à la dimension du spot laser (2  $\mu\text{m}^2$ ), et l'épaisseur maximale des couches de chromine est relativement faible (environ 8  $\mu\text{m}$ ) : l'existence d'un gradient de contrainte peut donc bien être négligée.

Dans les travaux de Mougín, une poudre de chromine provenant de l'écaillage d'un substrat chromino-formeur (FeCr) a été utilisée pour effectuer l'expérience de la cellule à haute pression.

Dans ce travail, la relation (2.25) obtenue par [41] a donc été utilisée pour déterminer les niveaux de contraintes résiduelles.

➤ Effet de la puissance du laser :

Elle consiste à déterminer l'influence de la puissance laser sur la fréquence de vibration de la raie caractéristique de la chromine libre de contrainte. Cette expérience permet d'éviter l'activation de l'effet thermique lié à l'échauffement local du matériau, dû à la puissance du faisceau laser. Il a été montré que l'effet thermique reste négligeable lorsque la puissance laser est inférieure à 15 mW [31, 41]. Pour nos mesures, nous avons travaillé à une puissance maximale de 10mW.

➤ Calibration de la poudre de référence :

Elle permet de déterminer la position exacte de la raie  $A_{1g}$  de la chromine libre de contrainte. Plusieurs auteurs ont déterminé cette valeur à partir de différents types de matériaux (monocristallins et polycristallins) et celle-ci varie entre 551 et 555,4  $\text{cm}^{-1}$  [31, 41, 58, 66, 137]. Les travaux menés par Mougine et Kemdehoundja s'accordent, pour leur part, sur une valeur de  $551,55 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ , chacun prenant comme référence une chromine issue de l'écaillage d'un substrat chromino-formeur. Cette valeur a été prise comme référence pour les mesures faites dans les travaux de Guérain et sera également prise en compte pour nos mesures.

### C. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique de caractérisation de surface fondée sur la mesure des forces d'interaction (principalement de Van der Waals et coulombiennes) entre les atomes d'une sonde atomique et les atomes de surface. Cette technique est largement utilisée afin de réaliser des topographies de surface à l'échelle microscopique. Un bras de levier à l'extrémité duquel est fixée une pointe ou sonde atomique balaye la surface de l'échantillon

L'appareil utilisé au laboratoire est de type Agilent 5500 et est constitué d'une tête de mesure qui inclut le dispositif de balayage et le levier. L'échantillon est placé en-dessous du scanner sur une plaque aimantée immobile.

Un microscope couplé avec une caméra permet de visualiser la surface de l'échantillon et de positionner correctement la pointe au-dessus de ce dernier. L'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon induit une déflexion du levier et celle-ci est mesurée par le faisceau laser focalisé sur la face supérieure du levier. Ce dernier est ensuite réfléchi sur un miroir puis arrive sur des photo-détecteurs qui enregistrent les signaux lumineux (cf. figure II.16). La force mesurée par le détecteur est proportionnelle à cette déflexion et aussi à la constante de raideur de la pointe.

Le détecteur est une photodiode à quatre quadrants au centre desquels est positionné le laser. Les parties « haut » et « bas » des quadrants permettent la mesure de la déflexion,

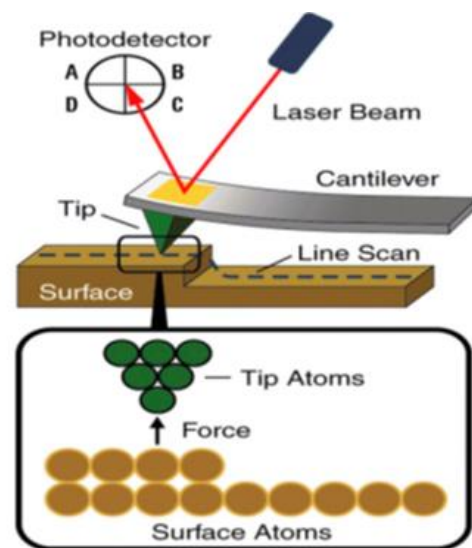


Figure II.16 : principe de la microscopie à force atomique [155].

tandis-que les deux autres parties à gauche et à droite correspondent à la force latérale provenant de la friction ou frottement de la pointe. Pour chaque balayage, deux types de topographies associées à la déflexion et la friction sont donc obtenus.

Selon la nature des forces mises en jeu, différents modes de mesure sont possibles et celles-ci dépendent principalement des interactions répulsives et attractives entre la pointe et l'échantillon. Pour notre part, nous avons travaillé à force constante, en mode contact. Dans ce mode, la distance échantillon-pointe est inférieure à 5 nm (courte portée) et les forces d'interaction sont principalement répulsives. Le déplacement vertical de la pointe est asservi pour maintenir une force constante au cours du balayage, ce qui permet d'obtenir directement la topographie de la surface.

Le levier et la pointe utilisés sont en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), de constantes de raideur faibles, entre 0,06N/m et 0,24N/m, le rayon de courbure nominal étant de l'ordre de 1 à 10 nm. La rugosité maximale mesurable est de 3 $\mu\text{m}$ .

Pour tous les échantillons analysés par microscopie à force atomique, des topographies de surface de taille variant entre 3, 5, 8 et 10  $\mu\text{m}$  ont été réalisées. Les topographies de faible taille (3 et 5 $\mu\text{m}$ ) ont été réalisées en général pour les couches présentant de faibles tailles de grains, notamment pour les alliages revêtus ou implantés.

Les images correspondant à la déflexion sont traitées en utilisant le logiciel MountainsMap. A l'aide de ce logiciel, il est possible d'accéder aux paramètres suivants :

- ✓ la rugosité  $R_a$  (moyenne de hauteurs mesurées),
- ✓ la rugosité  $R_q$  (valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées),
- ✓ la différence de hauteur entre les grains voisins,
- ✓ la taille de grains.

Les deux derniers paramètres sont obtenus par extraction de profils sur les images topographiques.

En moyenne, 3 à 5 profils ont été tracés sur les images de petites tailles tandis-que 8 à 10 profils ont été extraits sur les images de grandes tailles (8 et 10  $\mu\text{m}$ ). Il est important de noter que la mesure de la taille de grains et de différence de hauteur entre grains voisins présente avec cet outil une incertitude non négligeable. Celle-ci a été déterminée en moyennant la dispersion mesurée pour chacun des paramètres. L'incertitude maximale liée à cette dispersion est de l'ordre de 40 à 60 nm. Des figures (II.17.a, II.17.b et II.17.c) illustrant les mesures de ces grandeurs sont présentées ci-dessous.

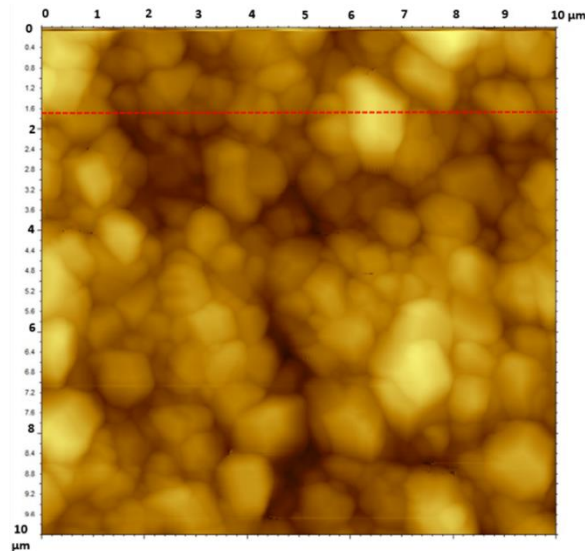


Figure II.17.a : exemple d'une topographie (10 x10)  $\mu\text{m}^2$  de surface obtenue pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 3 heures d'oxydation à 900°C, la ligne rouge correspond à un exemple de profil.

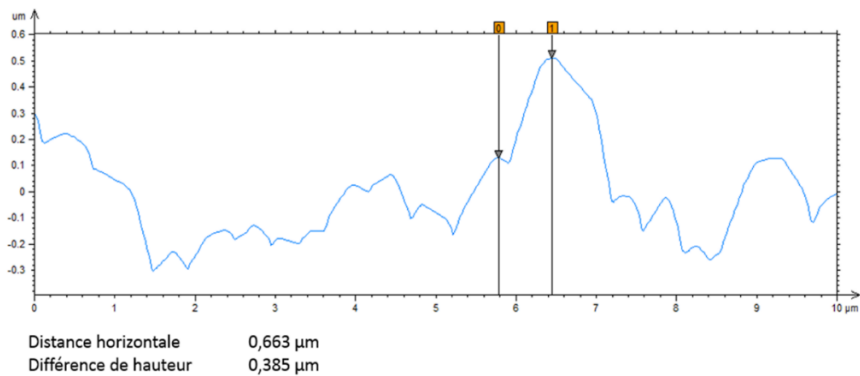


Figure II.17.b : mesures de la différence de hauteur entre grains voisins avec le logiciel MountainsMap [156].

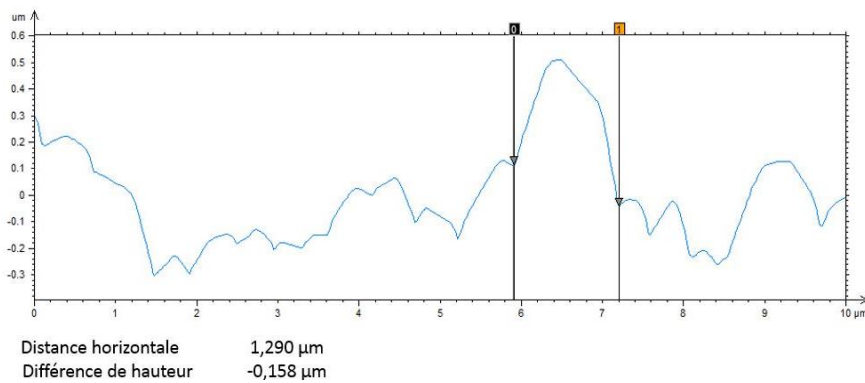


Figure II.17.b : mesures de la taille de grains avec le logiciel MountainsMap.

## IV. Techniques de dépôt et d'implantation

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition) ainsi que l'implantation ionique ont été utilisées pour introduire des éléments réactifs à la surface des substrats métalliques. Ces techniques ont été largement développées pour les applications anticorrosion à haute température car il a été montré que tous les phénomènes qui caractérisent les effets bénéfiques de ces éléments interviennent essentiellement à la surface des matériaux métalliques ; il n'est ainsi pas nécessaire de les introduire dans la masse. Dans le cadre de ce travail, l'yttrium et le zirconium sont les principaux éléments étudiés car de nombreuses données sont disponibles concernant leurs effets sur les alliages chromoformeurs.

### A. Dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition)

La réalisation des dépôts physiques en phase vapeur a été réalisée grâce à une collaboration avec Philippe GOUDEAU et Philippe GUÉRAIN de l'institut PPrime de Poitiers.

L'appareil utilisé est de type NORDIKO-3000. Le principe consiste à pulvériser une cible d'oxyde d'yttrium avec un faisceau d'ions ( $\text{Ar}^+$ ) produits par utilisation d'une source radiofréquences (cf. figure II.18). A la sortie du canon, deux grilles en molybdène de forme elliptique et polarisées différemment permettent d'extraire les ions  $\text{Ar}^+$ . Ces derniers sont ensuite focalisés avec une énergie de 1,2 keV sur la cible, située à 20 cm du canon et faisant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de celui-ci. Les atomes de la cible en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont alors pulvérisés et viennent se déposer à la surface du substrat avec une énergie variant de quelques électronvolts à une centaine d'électronvolts. Le porte échantillon est placé parallèlement à l'axe de la cible à une distance de 20 cm. L'utilisation d'un neutraliseur est indispensable pour éviter les charges d'espace dues à la collision entre les ions. Ce neutraliseur permet de délivrer des électrons avec une intensité identique à celle de ces ions. Au cours de l'expérience, le canon est maintenu sous vide (pression allant de 0,1 Pa à 1 Pa). En outre, comme les atomes arrachés à la cible sont très énergétiques, l'enceinte est maintenue sous très faible pression ( $10^{-4}$  mbar) pour éviter leur auto-collision.

Au cours du dépôt, l'homogénéité du recouvrement est assurée par une rotation du porte-échantillons qui est fonction de la durée du dépôt. Pour un dépôt de courte durée, la distribution homogène des particules déposées devient critique étant donné que celles-ci sont très énergétiques et sont toujours mobiles lorsqu'elles arrivent à la surface de l'échantillon. Par conséquent, la probabilité d'observer des zones creuses ou appauvries en oxyde d'yttrium devient importante. Du moment que les atomes conservent leur énergie, ils vont venir occuper la surface sous formes d'îlots de particules et, pour que cette croissance soit uniforme, on augmente le temps d'exposition.

La probabilité d'avoir un dépôt uniforme et homogène dépend ainsi du temps d'exposition de l'échantillon, avec une durée limite inférieure de 10 s. La détermination de l'épaisseur déposée se fait en effet par extrapolation de la vitesse et du temps de dépôt. Il est important de noter qu'avec cette méthode d'extrapolation, on fait l'hypothèse que le dépôt est homogène, ce qui signifie que l'épaisseur est surestimée.

Pour nos expériences, nous avons choisi de réaliser des dépôts à différentes doses : d'abord une dose faible correspondant à un temps d'exposition  $t = 10$  s, puis une dose intermédiaire ( $t = 50$  s) et enfin une dose maximale ( $t = 100$  s). L'alliage Ni28Cr est le seul substrat ayant été revêtu par cette technique de dépôt.

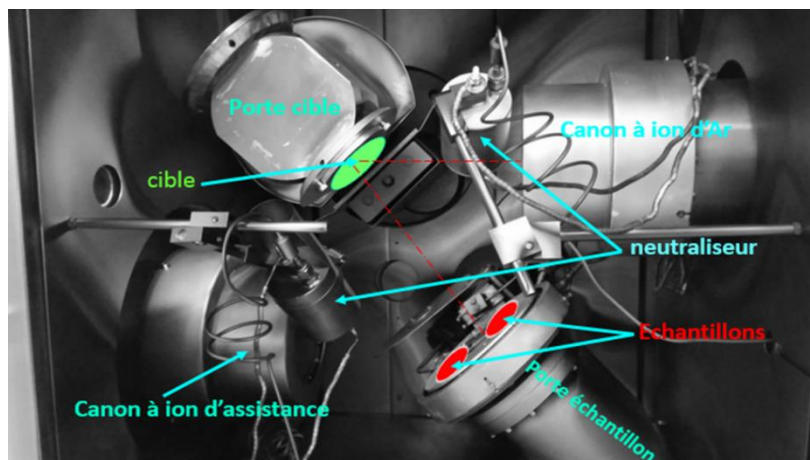


Figure II.18 : appareil NORDIKO-3000 de l'institut P' de Poitiers.

## B. Implantation ionique

L'implantation ionique a également été réalisée à l'Institut PPrime de Poitiers avec l'aide de Philippe GOUDEAU et de Marc MARTEAU. L'implanteur utilisé est de type EATON<sup>TM</sup>NV3206.

Un implanteur est constitué d'une source d'ions, d'un « tri » (électroaimant), d'un accélérateur, d'un système de mise en forme du faisceau et d'une chambre recevant l'échantillon à planter (cf. figure II.19).

La source d'ions utilisée est un filament en tungstène permettant de bombarder d'électrons les atomes d'un gaz neutre (xénon) afin de les ioniser. Les ions  $Xe^+$  viennent ensuite pulvériser une cible en zirconium, placée dans la même chambre que la source, en appliquant une différence de potentiel de 20 kV. Un tri composé d'un secteur magnétique (électroaimant) est placé à  $90^\circ$  de la chambre pour sélectionner les ions  $Zr^+$  destinés à l'implantation. La sélection s'effectue en calibrant l'électroaimant en fonction du rapport (masse ( $m$ )/charge ( $q$ )) de l'élément en question. Les ions  $Zr^+$  ayant une énergie de 20 keV sont ensuite accélérés par une tension de 180 kV pour atteindre en sortie de l'accélérateur



une énergie totale de 200 keV. La mise en forme du faisceau, c'est-à-dire la focalisation, le balayage et la déviation des ions neutres, est ensuite réalisée grâce à des jeux de lentilles électrostatiques. Le faisceau d'ions accélérés arrive ensuite dans la chambre où se trouve l'échantillon cible et vient balayer la surface suivant les directions horizontale et verticale, de manière à obtenir un dépôt homogène. L'interaction de ces ions avec les atomes du substrat métallique induit un désordre via des cascades de déplacements liées au passage des ions, ce qui peut conduire à une modification des propriétés chimiques et structurales du matériau implanté.

La mesure de la dose implantée ou fluence (ions/cm<sup>2</sup>) correspond à l'intégration du courant mesuré par un ampèremètre, pour une surface donnée et sur la durée de l'implantation.

L'expérience a été réalisée à température ambiante et sous azote liquide, sachant qu'il est aussi possible de faire de l'implantation en température pour obtenir des dépôts plus homogènes (température maximale de l'implanteur : 800°C).

Dans ce travail, pour les substrats métalliques qui ont été sujets à l'implantation ionique du zirconium, 3 doses ou fluences différentes ont été introduites :  $1.10^{15}$ ,  $5.10^{15}$  et  $1.10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

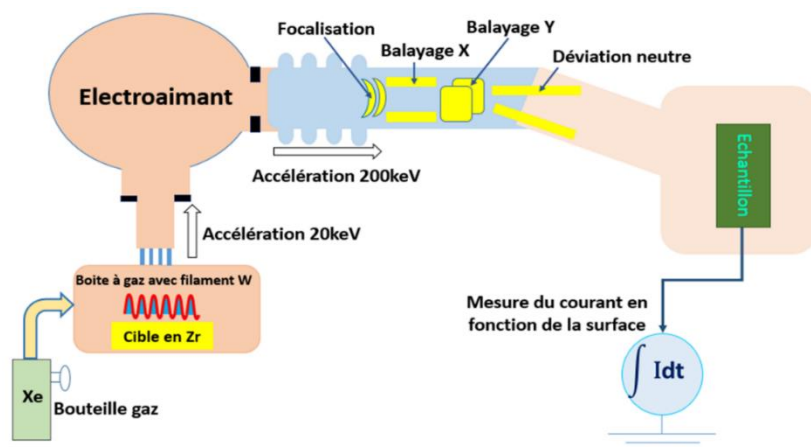


Figure II.19 : principe de l'implantation ionique.

### **C. Estimation théorique de l'épaisseur déposée**

Pour l'élément  $Y_2O_3$ , les quantités déposées correspondant aux 3 doses (10s, 50s et 100s) ont été calculées à partir de la vitesse de dépôt qui est ici de 0,3 Angstrom par seconde. Elles correspondent à des épaisseurs de  $Y_2O_3$  déposé à la surface de 0,3 nm, 1,5 nm et 3 nm. Nous avons également estimé l'équivalence de ces épaisseurs en termes de nombre d'ions par unité de surface, i. e fluence, de façon à comparer ces doses aux fluences choisies pour l'élément Zr. Pour ces deux éléments les quantités déposées que nous avons choisies sont comparables pour les deux techniques utilisées.



**CHAPITRE III : CONTRAINTES RESIDUELLES ET  
GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS DANS  
LES FILMS D'OXYDE DE CHROME**

I. Détermination des contraintes résiduelles dans la chromine .....	92
A. Evolution des contraintes résiduelles en fonction des conditions d'oxydation.....	93
1. Système Ni <sub>30</sub> Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	93
2. Système Fe <sub>47</sub> Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
B. Amplitude de relaxation des contraintes .....	95
1. Système Ni <sub>30</sub> Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	95
2. Système Fe <sub>47</sub> Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	96
C. Confrontation et discussion.....	96
II. Etude du glissement aux joints de grains dans les couches de chromine.....	99
A. Adaptation du glissement aux joints de grains au cas des couches d'oxyde thermiques.....	99
B. Microstructure et différence de hauteur entre grains voisins .....	101
1. Microstructure : morphologie et taille moyenne des grains .....	101
2. Différences de hauteurs moyennes entre grains voisins.....	102
C. Glissement aux joints de grains dans les couches de chromine. ....	103
D. Confrontation et discussion.....	105

Dans la continuité et avec pour objectif d'approfondir les travaux précédemment initiés par Guérain sur l'étude des propriétés mécaniques des couches développées sur les chromino-formeurs Ni<sub>30</sub>Cr et Fe<sub>47</sub>Cr, les mêmes systèmes ont été employés dans le cadre de ce travail. L'évolution des niveaux de contraintes résiduelles générés dans les couches d'oxyde de chrome formées sur ces deux substrats a été étudiée en fonction des conditions d'oxydation, i.e. température et durée d'oxydation.

Les substrats Ni<sub>30</sub>Cr et Fe<sub>47</sub>Cr ont été oxydés en discontinu pour des durées d'oxydation de 3 heures et 18 heures, à différentes températures, 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C. En raison de la volatilisation de la chromine au-delà de 1000°C, les échantillons n'ont pas été oxydés au-dessus de cette température.

La vitesse de refroidissement a été estimée à une valeur assez élevée de 150°C/min, dans le but de minimiser les effets de relaxation pendant le retour à l'ambiante des systèmes étudiés. Cette estimation a été faite en suivant le même protocole de refroidissement que Guérain.

L'épaisseur des substrats métalliques a été fixée à 1,5 mm, l'influence de ce paramètre sur le niveau de contraintes devenant négligeable au-dessus de 1 mm.

Les contraintes résiduelles ont été déterminées pour chacune des conditions d'oxydation par spectrométrie Raman après le retour à l'ambiante du système métal/oxyde.

Pour chaque système étudié, le glissement aux joints de grains, qui est associé à un mode de relaxation de contraintes non destructif, a été quantifié à l'échelle microscopique par AFM (microscopie à force atomique), à partir de la mesure des différences de hauteurs entre grains voisins et aussi de la taille apparente des grains.

## I. Détermination des contraintes résiduelles dans la chromine

Pour chacune des conditions d'oxydation, les contraintes résiduelles dans les couches de chromine formées sur les substrats Ni30Cr et Fe47Cr ont été déterminées par spectroscopie Raman. La calibration faite par Mougin, permettant de relier les contraintes au déplacement  $\Delta\nu$  de la raie  $A_{1g}$  de la chromine, a donc été utilisée [41] :

$$\sigma \text{ [GPa]} = -0,307\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} \pm 0,005 \quad (3.1)$$

où  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ , est la différence entre la position de la raie  $A_{1g}$  de la chromine sous contrainte et celle de la poudre de référence libre de contrainte, qui vaut  $551,55 \text{ cm}^{-1}$  [Kemdehoundja].

La position de la raie  $A_{1g}$  de la chromine se décale vers les grands nombres d'onde lorsque la couche d'oxyde est sous contrainte de compression (cf. figure III.1).

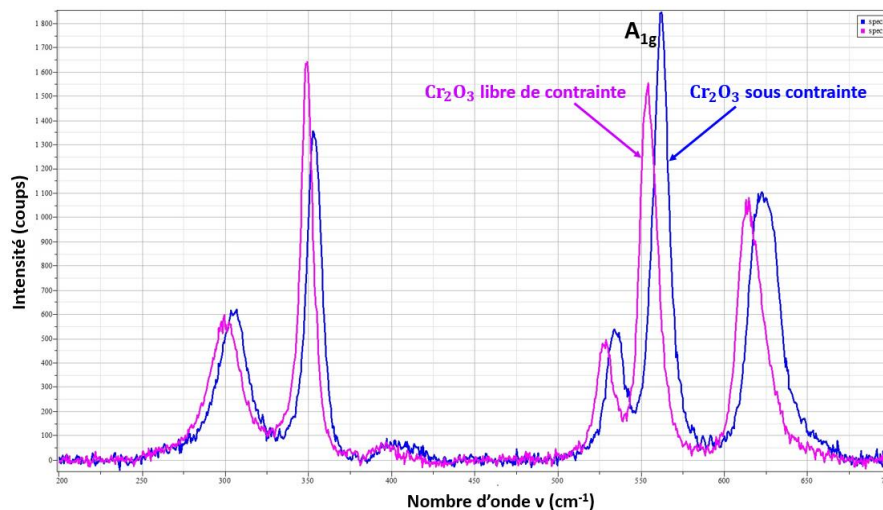


Figure III.1 : déplacement de la raie  $A_{1g}$  de la chromine sous l'effet d'une contrainte de compression.

Les contraintes thermiques générées pendant le refroidissement ont été calculées à partir de la relation (1.17). Pour le système Ni30Cr/ $Cr_2O_3$ , les coefficients de dilatation déterminés par Daghigh et al [30] ont été considérés pour pouvoir faire une estimation des contraintes thermiques dans la couche de chromine. Par contre, pour le système Fe47Cr/ $Cr_2O_3$ , aucune donnée n'est disponible sur la détermination du coefficient de dilatation de ce substrat et un coefficient moyen entre le chrome pur et le fer pur a été calculé pour pouvoir accéder au coefficient de dilatation du Fe47Cr [4]. Les coefficients de dilatation de la chromine et des substrats Ni30Cr et Fe47Cr utilisés pour calculer ces contraintes thermiques sont :

- $\alpha_{\text{ox}} (\text{K}^{-1}) = 5,67 \cdot 10^{-6} + (1,23 \cdot 10^{-9})T(\text{K})$
- $\alpha_{\text{Ni}_{30}\text{Cr}} (\text{K}^{-1}) = 12,93 \cdot 10^{-6} + (5,7 \cdot 10^{-9})T(\text{K})$
- $\alpha_{\text{Fe}_{47}\text{Cr}} (\text{K}^{-1}) = 1,3 \cdot 10^{-5}$

### **A. Evolution des contraintes résiduelles en fonction des conditions d'oxydation**

Les valeurs absolues des contraintes résiduelles déterminées par spectroscopie Raman et celles des contraintes thermiques calculées, correspondant à chaque système étudié, sont regroupées dans les tableaux III.1 et III.2.

<b>Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>lσl (3h) [GPa]</b>	<b>lσl (18h) [GPa]</b>	<b>lσl-thermique [GPa]</b>
700	1,40	1,54	3,00
800	1,56	1,84	3,50
900	1,94	2,40	4,00
1000	2,60	3,00	4,60

Tableau III.1 : valeurs absolues de contraintes résiduelles obtenues par spectroscopie Raman et contraintes thermiques calculées, pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>lσl (3h) [GPa]</b>	<b>lσl (18h) [GPa]</b>	<b>lσl-thermique [GPa]</b>
800	1,31	1,21	2,50
900	1,27	1,05	2,80
1000	1,63	1,52	3,11

Tableau III.2 : valeurs absolues des contraintes résiduelles obtenues par spectroscopie Raman et contraintes thermiques calculées, pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De manière générale, pour ces deux systèmes, les contraintes résiduelles obtenues sont de compression et leurs ordres de grandeurs évoluent de -1 à -3 GPa pour les gammes de températures étudiées. Mais les résultats montrent que ces contraintes évoluent différemment d'un système à l'autre.

Les figures (III.2.a) et (III.2.b) représentent l'évolution des niveaux de contraintes résiduelles déterminées dans les systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en fonction de la température et de la durée d'oxydation. Les valeurs des contraintes thermiques calculées sont également reportées sur ces figures.

#### **1. Système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les contraintes suivent une évolution monotone avec la durée et la température d'oxydation (cf. figure III.2.a). Quelles que soient les conditions



d'oxydation, ces contraintes augmentent avec la température, elles varient de -1,54 GPa à -3 GPa entre 700°C et 1000°C. Cette évolution est associée à celle des contraintes thermiques, qui augmentent avec l'écart de température avec l'ambiante. Ainsi, les contraintes thermiques et les contraintes résiduelles évoluent de la même manière pour ce système. En outre, ces contraintes résiduelles sont systématiquement plus élevées après 18 heures d'oxydation qu'après 3 heures. L'écart entre ces durées extrêmes est de 150 MPa pour la température la plus faible (700°C) et il est de 420 MPa pour la température la plus élevée (1000°C). Cette évolution est très probablement associée au développement en continu de l'épaisseur (ou de la quantité de matière de chromine) au cours de l'oxydation isotherme et peut donc aussi dépendre de la température.

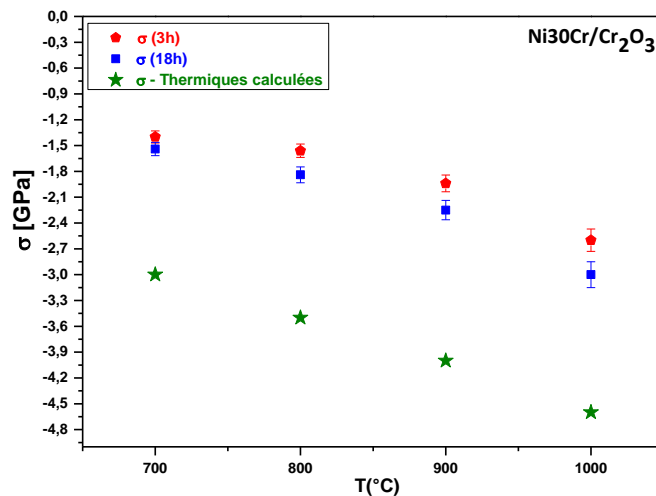


Figure III.2.a : évolution des contraintes résiduelles de compression pour différentes températures et durées d'oxydation, pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2. Système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les niveaux de contraintes varient de manière identique avec la durée d'oxydation, quelle que soit la température (cf. figure III.2.b). Contrairement au système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'évolution des contraintes dans Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas monotone en fonction des conditions d'oxydation. Ainsi, les contraintes déterminées après 3 heures sont de 100 à 210 MPa supérieures à celles obtenues après 18 heures d'oxydation. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation n'est pas accompagnée d'un accroissement des niveaux de contraintes résiduelles comme sur Ni30Cr. Une faible variation de ces niveaux de contraintes est observée entre 800°C et 900°C car elles passent de -1,31 à -1,27 GPa, puis le niveau de contrainte augmente à 1000°C pour atteindre une valeur de -1,65 GPa. Pour ces gammes de températures, les résultats semblent montrer une activation des phénomènes de relaxation des contraintes au-delà de 3 heures, celle-ci étant plus prononcée à 900°C. Les contraintes résiduelles déterminées sur ce système et les

contraintes thermiques associées ne suivent donc pas la même évolution. Les valeurs absolues de ces contraintes sont également inférieures à celles obtenues sur Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

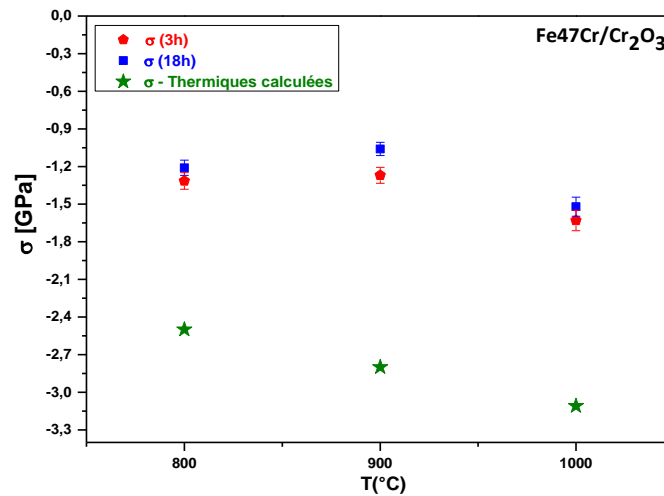


Figure III.2.b : évolution des contraintes résiduelles de compression pour différentes températures et durées d'oxydation, pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## B. Amplitude de relaxation des contraintes

L'amplitude de relaxation des contraintes est définie par l'écart entre les contraintes résiduelles et les contraintes thermiques calculées. Pour les deux systèmes, les contraintes résiduelles de compression sont systématiquement inférieures aux contraintes thermiques calculées, quelles que soient les conditions d'oxydation. Ces différences confirment l'activation des phénomènes de relaxation des contraintes, évoqués dans le chapitre 1, aussi bien lors de l'oxydation isotherme que pendant le refroidissement.

### 1. Système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'amplitude de relaxation est de l'ordre de 2 GPa à 800°C et 900°C, elle est plus faible à 700°C (1,5 GPa). Par contre, à 1000°C, l'amplitude est du même ordre de grandeur que celle obtenue à 700°C. Ces résultats semblent indiquer que les mécanismes de relaxation des contraintes qui interviennent dans la couche de chromine formée sur Ni30Cr prédomineraient pour les températures intermédiaires.

En outre, comme la microstructure de la couche d'oxyde évolue également avec la température, ces phénomènes de relaxation pourraient dépendre de la taille de grain. Or, la déformation par fluage diffusion est un mode de déformation qui évolue avec la taille de grain et qui est favorisée lorsque les grains sont de petite taille. Par conséquent, la déformation par fluage pourrait contribuer de manière significative à la relaxation des contraintes dans ce système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **2. Système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'amplitude de relaxation des contraintes est plus élevée à 900°C (1,7 GPa) comparée à celle obtenue à 800°C et 1000°C, qui est de l'ordre de 1,2 GPa. Comme pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est possible que la déformation par fluage intervienne pour relaxer les contraintes dans Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, la manière dont évolue l'amplitude de la relaxation avec la température semble montrer que ces mécanismes ne dépendent pas uniquement de la taille des grains de la couche de chromine. On peut supposer que plusieurs mécanismes interviennent alors pour relaxer les contraintes dans la couche d'oxyde de chrome formée sur Fe47Cr.

## **C. Confrontation et discussion**

Pour les gammes de températures étudiées, les niveaux de contraintes résiduelles de compression déterminées sur les deux systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont inférieurs aux contraintes thermiques calculées, ce qui met en évidence l'activation de mécanismes de relaxation des contraintes. En revanche, ces deux systèmes se comportent de manières différentes relativement aux conditions d'oxydation.

Les contraintes résiduelles suivent en effet une évolution monotone avec la température et la durée d'oxydation pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que ce n'est pas le cas pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus sur Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont en accord avec ceux des différentes études menées sur ce système [14, 30-32]. Pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les résultats ne peuvent être comparés qu'à ceux obtenus par Guérain, comparaison qui sera effectuée plus avant.

Cette différence de comportement suggère l'action de mécanismes de relaxation différents ou d'amplitudes différentes, particulièrement entre 900°C et 1000°C. Pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'évolution de l'amplitude de relaxation avec la température amène à supposer une dépendance des phénomènes de relaxation à la microstructure, alors que pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'amplitude de relaxation évolue différemment avec la température et plusieurs mécanismes semblent contribuer à la relaxation des contraintes. L'amplitude de relaxation des contraintes est également plus élevée sur Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les figures III.3.a et III.3.b permettent la comparaison de nos résultats avec ceux de Guérain [32], pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions d'oxydation (température, durée). On constate que les résultats sont cohérents pour les deux systèmes étudiés, ce qui permet de vérifier la reproductibilité d'abord de la technique de mesure utilisée et ensuite des expériences d'oxydation effectuées. Néanmoins les valeurs de contraintes obtenues par Guérain sont légèrement supérieures sans doute parce que les échantillons ont été refroidis avec une vitesse de refroidissement de 500°C/min.

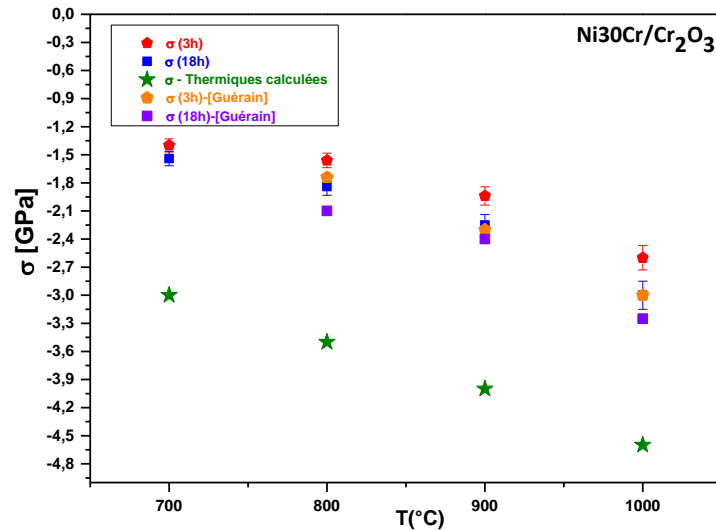


Figure III.3.a : comparaison entre les contraintes résiduelles obtenues dans ce travail à celles déterminées par Guérain pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

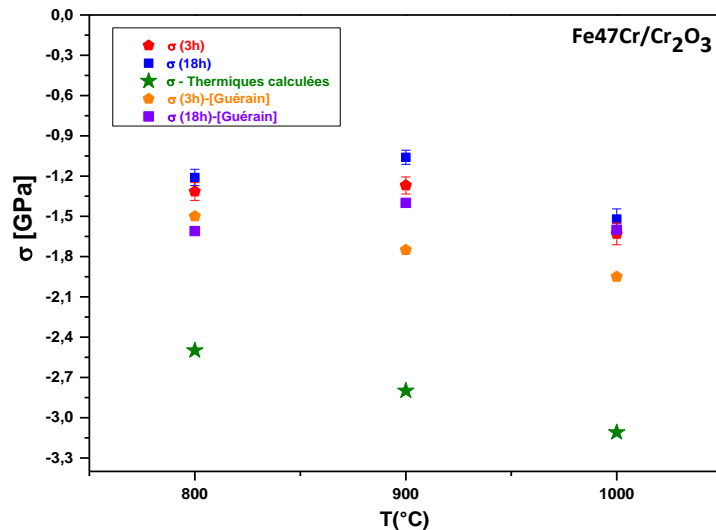


Figure III.3.b : comparaison entre les contraintes résiduelles obtenues dans ce travail à celles déterminées par Guérain pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, les courbes d'oxydation des alliages Ni30Cr et Fe47Cr ont été réalisées par Guérain afin d'obtenir des informations complémentaires susceptibles de permettre une meilleure compréhension de la différence de comportement entre les deux systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les différentes courbes obtenues pour ces systèmes à 800°C, 900°C et 1000°C sont présentées sur les figures III.4.a et III.4.b.

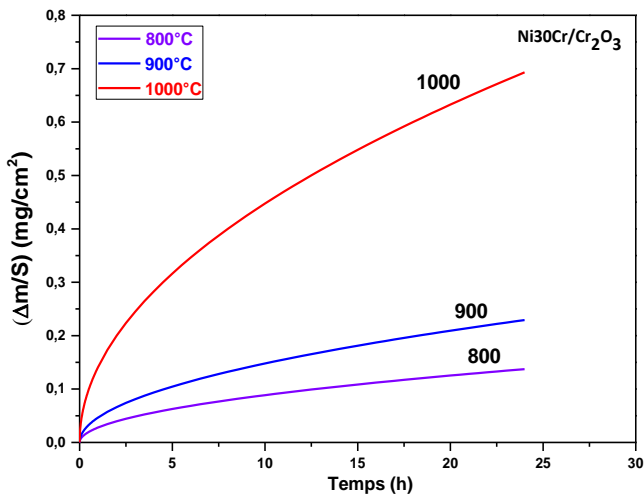


Figure III.4.a : cinétiques d'oxydation du système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues à 800°C, 900°C et 1000°C [32].

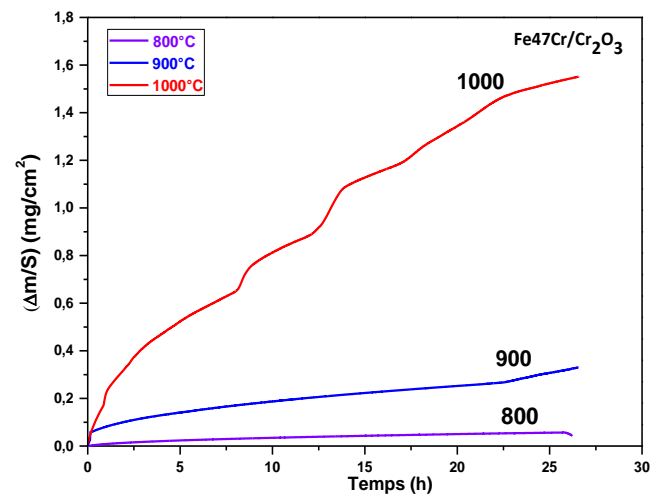


Figure III.4.b : cinétiques d'oxydation du système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues à 800, 900 et 1000°C [32].

Les courbes cinétiques sont paraboliques pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quelle que soit la température, les courbes présentent des accidents cinétiques, beaucoup plus marqués à 900°C et à 1000°C qu'à 800°C. Ces accidents cinétiques traduisent une reprise accélérée de l'oxydation liée à une perte d'intégrité de la couche d'oxyde. Les études menées sur ce type de système ont montré, quelle que soit la teneur en chrome, que les couches formées présentent une morphologie caractérisée par des plissements, des fissures et aussi des zones écaillées [36]. Ces divers phénomènes permettent de relaxer localement les contraintes générées dans la couche aussi bien au cours de l'oxydation que lors du refroidissement. Il est donc plus que probable que les accidents observés à 900°C et à 1000°C correspondent à la manifestation de tels phénomènes pour les couches de chromine formées sur Fe47Cr. Ces observations permettent aussi de rendre compte du fait que les niveaux de contraintes résiduelles déterminés sur Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont relativement inférieurs à ceux déterminés sur Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Il est donc important de comprendre l'évolution de ces mécanismes de relaxation de contrainte en fonction des conditions d'oxydation aussi bien pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dans la partie qui suit, le glissement aux joints de grains qui est un mode de relaxation de contrainte sera évalué dans chacun des systèmes.

## **II. Etude du glissement aux joints de grains dans les couches de chromine.**

La déformation par glissement aux joints de grains intervient en général dans les matériaux polycristallins pour maintenir la cohésion entre les grains notamment pendant la déformation par fluage diffusion.

Dans le cas des céramiques massives, l'activation de ce mécanisme a été mise en évidence en mesurant la différence de hauteurs entre grains voisins avant ( $v_0$ ) et après ( $v$ ) essai de fluage ainsi que la taille moyenne des grains, selon la relation proposée par Langdon [82]:

$$\varepsilon_{\text{gbs}} = 1,4 \left( \frac{v_{\text{eff}}}{L} \right) \quad (3.2)$$

$v_{\text{eff}} = v - v_0$  et  $L$  : taille moyenne des grains

Dans le cas des couches d'oxyde thermiques, la mise en évidence et la quantification du glissement aux joints de grains dans la couche d'oxyde de chrome développée sur Ni30Cr a été effectuée par Guérain [32]. Pour pouvoir accéder à la déformation dans la chromine sous forme de film mince, Guérain a proposé d'adapter la relation proposée par Langdon pour les céramiques massives. Pour ces films minces céramiques, il n'est en effet pas possible de mesurer la différence de hauteur  $v_0$  avant que le fluage diffusion devienne prédominant, dans la mesure où ce n'est le cas qu'au-delà d'une certaine durée seuil d'oxydation à haute température. La grandeur  $v_0$  correspond en fait dans ce cas à une valeur mesurée après une durée d'oxydation pour laquelle le fluage diffusion n'est pas encore dominant. L'idéal serait de pouvoir suivre in situ l'évolution de ce paramètre pendant les expériences d'oxydation isotherme. Il faudrait alors disposer d'une technique de mesure bien adaptée permettant de suivre l'évolution de la morphologie de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation en température, par exemple utiliser un four couplé avec un microscope à champ proche comme l'AFM.

### **A. Adaptation du glissement aux joints de grains au cas des couches d'oxyde thermiques**

Les différences de hauteurs entre grains voisins étant en réalité mesurées après refroidissement du système métal/oxyde, Il s'est avéré nécessaire d'adapter la relation de Langdon. Pour s'affranchir de la détermination de  $v_0$ , Guérain a pris en considération les résultats obtenus par Kemdehoundja [31] sur le même système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui a montré que les contraintes de croissance dans la chromine sont relaxées à partir de 3h d'oxydation.

Ainsi, la déformation  $\varepsilon_T^t$  pour une température  $T$  et une durée d'oxydation donnée  $t$  est définie selon la relation:

$$\varepsilon_T^t = 1,4 \frac{v_T^t - v_0}{L_T^t} \quad (3.3)$$

Ensuite, une seconde déformation  $\varepsilon_T^{t'}$  correspondant à la même température T mais pour une autre durée t' peut être définie par:

$$\varepsilon_T^{t'} = 1,4 \frac{v_T^{t'} - v_0}{L_T^{t'}} \quad (3.4)$$

En supposant que la taille des grains évolue peu avec la durée d'oxydation, alors :

$$L_T^t = L_T^{t'} = L_T.$$

Le calcul de la différence entre les déformations  $\varepsilon_T^t$  et  $\varepsilon_T^{t'}$  conduit au supplément de déformation  $\Delta\varepsilon_T^{t-t'}$  dû au glissement aux joints de grains entre t et t', avec t > t', pour une température T, selon la relation :

$$\Delta\varepsilon_T^{t-t'} = \varepsilon_T^t - \varepsilon_T^{t'} = 1,4 \left( \frac{v_T^t - v_0}{L_T} - \frac{v_T^{t'} - v_0}{L_T} \right) = 1,4 \left( \frac{v_T^t - v_T^{t'}}{L_T} \right) \quad (3.5)$$

Après oxydation des substrats Ni30Cr pendant 3 heures et 18 heures à 800°C, 900°C et 1000°C, Guérain a pu déterminer par AFM le supplément de déformation dû au glissement aux joints de grains dans la couche d'oxyde de chrome, à une échelle microscopique. Ce supplément de déformation déterminé entre 3 heures et 18 heures d'oxydation est plus élevé aux températures les plus basses, c'est-à-dire pour les tailles de grains les plus faibles.

Dans ce travail, la procédure proposée par Guérain a été adoptée pour évaluer la déformation par glissement aux joints de grains dans les deux systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour les mêmes durées et les mêmes températures d'oxydation. La microscopie à force atomique a également été mise en œuvre pour mesurer les différences de hauteurs entre grains voisins et aussi la taille des grains.

Pour chacune des conditions d'oxydation, trois topographies de surface ont été obtenues pour des aires de (10 x 10) μm<sup>2</sup>. Une approche statistique a ensuite été effectuée à l'aide du logiciel MountainMap en moyennant 10 profils réalisés sur chacun des clichés précédents. Pour chaque profil, toutes les différences de hauteurs entre grains voisins consécutifs sont comptabilisées, soit environ une dizaine de valeurs. Ainsi, à peu près 3 x 10 x 10 = 300 valeurs sont obtenues pour chaque condition d'oxydation. Une moyenne de toutes les différences de hauteurs est ensuite effectuée pour obtenir in fine une différence de hauteurs moyenne correspondant aux 3 clichés.

La taille moyenne des grains a également été déterminée à partir des mêmes clichés et des mêmes profils, en appliquant la même méthode statistique que pour les différences de

hauteurs. En moyenne, pour chaque condition d'oxydation, environ 300 à 400 valeurs de taille de grains ont donc été mesurées.

## **B. Microstructure et différence de hauteur entre grains voisins**

### **1. Microstructure : morphologie et taille moyenne des grains**

Les topographies de surfaces réalisées sur les deux systèmes étudiés (cf. figures III.5.a à III.5.d ci-dessous), ont montré que, quelles que soient les conditions d'oxydation, les grains de la couche d'oxyde de chrome présentent une morphologie plutôt polygonale.

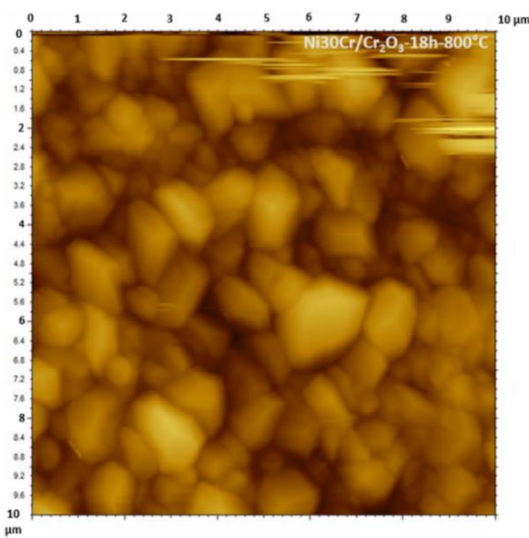


Figure III.5.a : morphologie de surface (10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ) de la couche de chromine obtenue après 18 h d'oxydation à 800°C pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

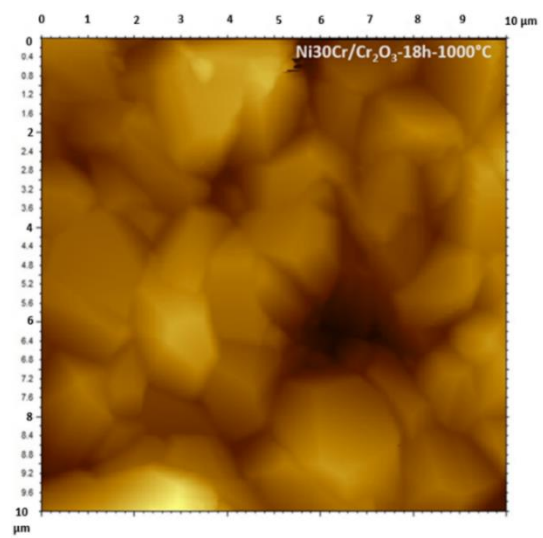


Figure III.5.b : morphologie de surface (10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ) de la couche de chromine obtenue après 18 h d'oxydation à 1000°C pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

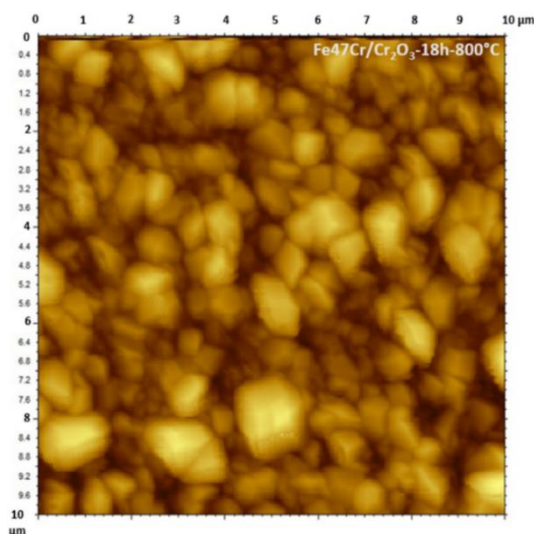


Figure III.5.c : morphologie de surface (10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ) de la couche de chromine obtenue après 18 h d'oxydation à 800°C pour Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

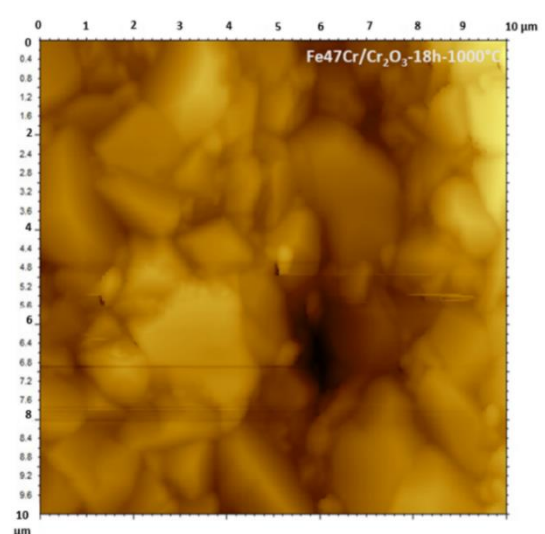


Figure III.5.d : morphologie de surface (10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ) de la couche de chromine obtenue après 18 h d'oxydation à 1000°C pour Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



D'après ces différentes images, il apparaît que la morphologie de surface des films de chromine développés sur ces deux systèmes est globalement homogène. La taille moyenne des grains d'oxyde reste également comparable, et celle-ci est comprise entre 600nm et 1100nm lorsque l'on passe de 800°C à 1000°C (cf. figures III.6.a et III.6.b). Entre 800°C et 1000°C, la rugosité moyenne de surface des films d'oxyde évolue entre 100 nm et 225 nm pour la durée d'oxydation maximale de 18 heures.

Par ailleurs, pour les deux substrats chromino-formeurs considérés ici, et quelles que soient les températures d'oxydation, les tailles de grains mesurées évoluent peu avec la durée c'est-à-dire entre 3h et 18h d'oxydation. On pourra donc considérer, comme Guérain, que la taille de grains reste constante sur l'intervalle de durée considéré ici.

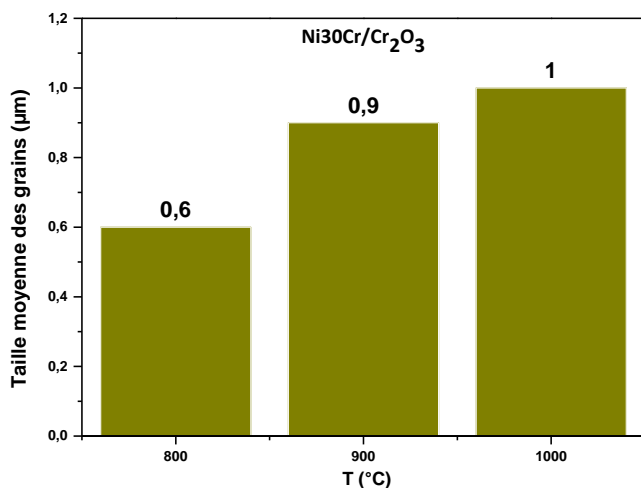


Figure III.6.a : taille moyenne des grains en fonction de la température pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

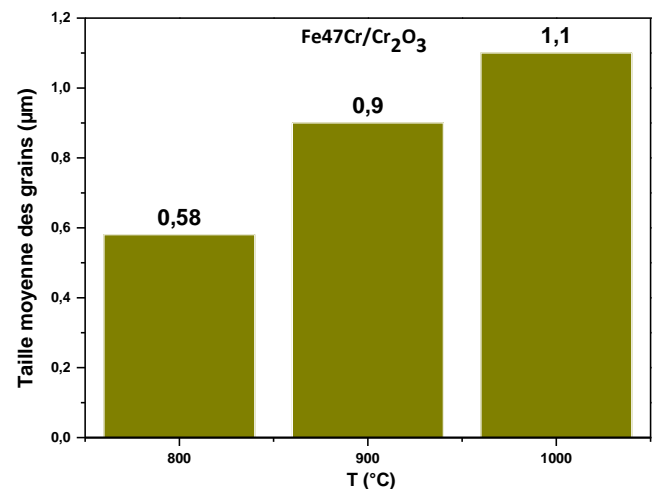


Figure III.6.b : taille moyenne des grains en fonction de la température pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2. Différences de hauteurs moyennes entre grains voisins

L'évolution des différences de hauteurs moyennes déterminées sur les systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en fonction des conditions d'oxydation, sont représentées sur les figures III.4.a et III.4.b.

Les différences de hauteurs moyennes entre grains voisins augmentent avec la durée d'oxydation quelle que soit la température et le système étudié, ce qui pourrait montrer qu'au-delà de 3 heures d'oxydation un mécanisme de glissement aux joints de grains accompagne une relaxation par fluage diffusion. Les différences de hauteurs sont du même ordre de grandeur pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et varient entre 50 nm et 220 nm. Les différences de hauteurs augmentent également entre 800°C et 900°C et diminuent nettement à 1000°C dans le cas de ces systèmes. Le glissement aux joints de grains pourrait être plus prononcé à 800 et 900°C.

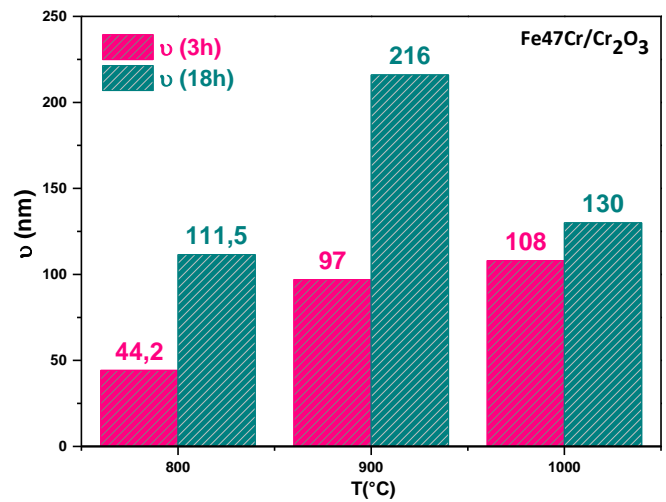
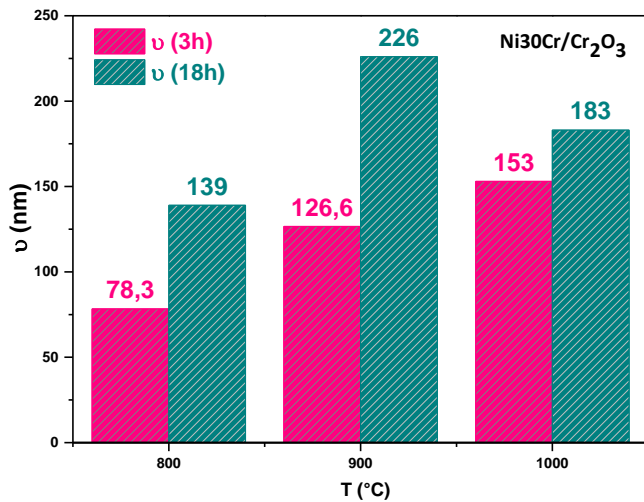


Figure III.4.a : moyenne des différences de hauteurs entre grains voisins en fonction des conditions d'oxydation pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figure III.4.b : moyenne des différences de hauteurs entre grains voisins en fonction des conditions d'oxydation pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'écart des différences de hauteurs mesurées entre 3 heures et 18 heures d'oxydation est plus élevé à 900°C avec une valeur d'environ 100 nm, contre 60 nm à 800°C. Cet écart est encore bien plus faible à 1000°C (30 nm).

En outre, pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'écart des différences de hauteurs obtenu à 800°C et 1000°C pour les deux durées extrêmes est du même ordre de grandeur que celui déterminé sur Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par contre, à 900°C, l'écart est plus important sur Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de l'ordre de 120 nm.

Ces résultats suggèrent que le glissement aux joints de grains activé principalement entre 3 heures et 18 heures d'oxydation devient plus faible quand la taille des grains augmente. En effet cette évolution peut correspondre à une diminution de la densité des joints de grains liée au grossissement des grains (cf. figures III.5.a à III.5.d). Il faut cependant calculer les déformations associées pour valider cette hypothèse.

### C. Glissement aux joints de grains dans les couches de chromine.

La figure III.6 donne l'évolution de la déformation  $\Delta\epsilon$  par glissement aux joints de grains, déterminée entre 3 heures et 18 heures d'oxydation à partir de la relation (3.4), pour les systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

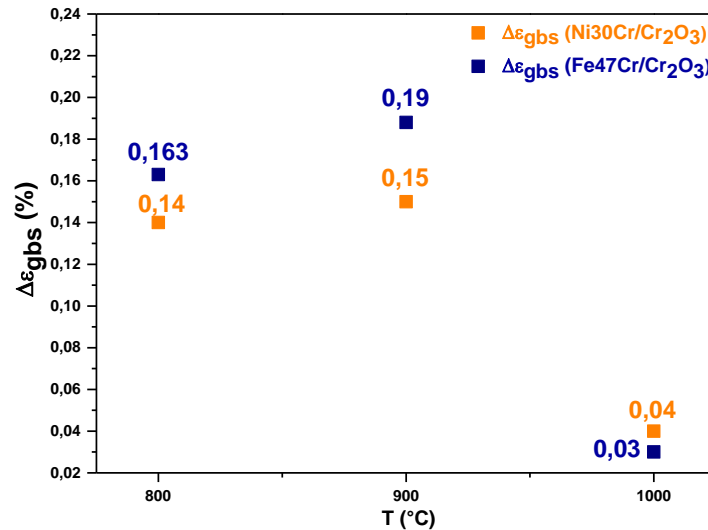


Figure III.6 : évolution de  $\Delta\epsilon_{gbs}$  (3 heures-18 heures) en fonction de la température et de la durée d'oxydation pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le supplément de déformation  $\Delta\epsilon$  par glissement aux joints de grains augmente faiblement entre 800°C et 900°C et diminue très fortement à 1000°C, aussi bien pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que pour Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette évolution est conforme avec celle des différences de hauteurs moyennes entre grains voisins.

La déformation par glissement aux joints de grains est du même ordre de grandeur entre 800°C et 900°C (environ 0,15 %) et diminue rapidement à 1000°C pour atteindre une valeur de 0,04 % pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La même tendance est observée pour Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec un supplément de déformation  $\Delta\epsilon$  plus important à 900°C, de l'ordre de 0,19 %, par rapport à Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais les ordres de grandeurs obtenus à 800°C et 1000°C restent comparables entre ces deux systèmes.

Ces résultats montrent que ce mécanisme de relaxation des contraintes est favorisé pour les températures intermédiaires et devient pratiquement négligeable pour la température la plus élevée. Ce comportement peut donc être une conséquence directe non seulement de l'influence de la taille de grains mais aussi de l'activation thermique sur la vitesse de déformation par fluage. Cela paraît conforme aux modèles de fluage diffusion proposés par Coble et Herring Nabarro. Ainsi, le glissement aux joints de grains accompagnant le fluage diffusion est responsable de la relaxation des contraintes dans les couches de chromine formées sur Ni30Cr et Fe47Cr.

A partir de ces données, il est possible d'estimer les coefficients de fluage ( $J_{ox}$ ) de la couche d'oxyde pour chacun des systèmes. Les calculs de ces coefficients  $J_{ox}$  pour les différentes températures et les différentes microstructures pourraient permettre de comparer en particulier la capacité de la couche de chromine à se déformer par fluage sur Ni30Cr et Fe47Cr. Ce coefficient de fluage est défini à partir de :

$$\dot{\epsilon} = J_{ox}(T)\sigma^n \quad (3.6)$$

Pour un mode de relaxation des contraintes par fluage diffusion, l'exposant de contrainte  $n$  est égal à 1 et la relation précédente devient [32]:

$$J_{ox}(T) = \frac{\Delta\varepsilon}{\int_t^t \sigma(t)dt} \quad (3.7)$$

Ainsi, par simple intégration de cette relation entre 3 heures et 18 heures d'oxydation, les valeurs des coefficients  $J_{ox}$  ont été déterminées et sont regroupées dans le tableau III.3.

Système	$J_{ox}(800)$ [ $\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]	$J_{ox}(900)$ [ $\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]	$J_{ox}(1000)$ [ $\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1,3.10^{-15}$	$1,35.10^{-15}$	$2,7.10^{-16}$
Fe47Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1,44.10^{-15}$	$3,2.10^{-15}$	$3.10^{-16}$

Tableau III.3 : valeurs des coefficients de fluage pour les systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les ordres de grandeurs des coefficients de fluage sont les mêmes pour les deux systèmes avec des valeurs comprises entre  $2,7$  et  $13,5 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des valeurs comprises entre  $3$  et  $32 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les valeurs obtenues sur le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont comparables à celles déterminées par Guérain, et aussi à celles calculées par Panicaud et al. [101] à partir de la modélisation des contraintes de croissance.

#### D. Confrontation et discussion

Les résultats obtenus sur le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être comparés à l'évolution des contraintes de croissance déterminée par Kemdéhoundja. Le supplément de déformation déterminé entre 3 heures et 18 heures d'oxydation est cohérent avec l'activation du mécanisme de relaxation par fluage des contraintes de croissance observée au-delà de 3 heures d'oxydation, du moins à 800°C et 900°C. A 1000°C, la courbe d'évolution des contraintes de croissance n'a pas pu être déterminée par spectrométrie Raman en raison de l'importance du rayonnement thermique à cette température, la valeur de  $\Delta\varepsilon$  obtenue suggère néanmoins que le glissement aux joints de grains est alors plus difficile à activer.

Par ailleurs, la confrontation des résultats obtenus dans ce travail à ceux de Guérain, pour ce même système, s'avère plus complexe car le supplément de déformation  $\Delta\varepsilon$  n'évolue pas tout à fait de la même manière, en particulier à 800°C, même si les ordres de grandeurs de  $\Delta\varepsilon$  qu'il obtient à 900°C et 1000°C sont comparables avec nos résultats.

Guérain a en effet mis en évidence que le glissement aux joints de grains est plus important pour les plus basses températures. Ainsi  $\Delta\varepsilon$  est maximum à 800°C (0,28 %) et diminue quand la température augmente. Par conséquent, pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il a pu corrélérer cette évolution de  $\Delta\varepsilon$  à une influence évidente de la microstructure sur la vitesse de fluage, pour les trois températures étudiées.

Il faut toutefois rappeler que les expériences dans le présent travail n'ont pas été conduites avec la même vitesse de refroidissement que pour Guérain, ce qui rend difficile la confrontation des résultats.

En outre, pour pouvoir mettre en évidence de manière rigoureuse l'influence de la microstructure sur les processus de fluage diffusion, il serait nécessaire de fixer la température et, de la même façon, l'étude de l'influence de la température sur ces mécanismes devrait être réalisée en fixant ou en « figeant » la microstructure car, sinon, les deux effets se superposent lorsque température et microstructure évoluent toutes deux simultanément. Or, nos résultats tout comme ceux de Guérain ont été obtenus dans des conditions expérimentales identiques, pour lesquelles les températures et, par conséquent, les microstructures ont évolué. Il est alors probable que les effets liés aux deux paramètres se superposent lorsque la température augmente. On peut également envisager que l'un de ces effets prédomine pour une partie ou la totalité des gammes de températures étudiées. Néanmoins, dans tous les cas, les résultats confirment que l'activation du fluage diffusion s'accompagne d'un mécanisme de glissement aux joints de grains dans les couches d'oxyde de chrome, que ce soit pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou pour Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comme nous ne disposons ni des courbes caractérisant l'évolution en condition isotherme des contraintes de croissance, ni de résultats antérieurs sur la mise en évidence du glissement aux joints de grains, il n'est pas possible de discuter plus avant.

Par ailleurs, les résultats sur l'activation du glissement aux joints de grains peuvent également être mis en rapport avec les taux de délamination déterminés par Guérain sur les mêmes systèmes et pour les mêmes conditions d'oxydation, en n'oubliant pas que le fluage diffusion, accompagné par le glissement aux joints de grains, est un mode de relaxation non destructif tandis que les phénomènes de délamination par écaillage et cloquage des couches d'oxyde relèvent des mécanismes dits destructifs. Il est toutefois important de comparer la contribution de ces deux différents modes de relaxation de contraintes dans les couches d'oxyde de chrome. La relation ci-dessous a été utilisée [32] pour déterminer les taux de délamination dans les couches d'oxyde de chrome formées sur Ni30Cr et Fe47Cr:

$$R = \frac{\sum_0^N S_i^e + \sum_0^{N'} S_j^c}{S} \quad (3.8)$$

où  $S_i^e$  surface de l'écaille numéro  $i$ ,  $S_j^c$  surface de la cloque numéro  $j$ ,  $N$  et  $N'$  nombre total respectif de cloques et d'écailles à la surface de la couche d'oxyde.

Les résultats obtenus sur l'évolution des taux de délamination en fonction des conditions d'oxydation pour les deux systèmes étudiés sont représentés sur les figures III.7.a et III.7.b.

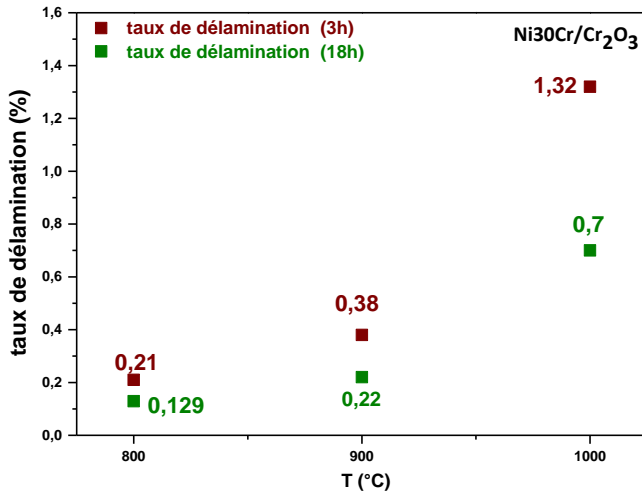


Figure III.7.a : taux de délamination en fonction de la température et de la durée d'oxydation pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

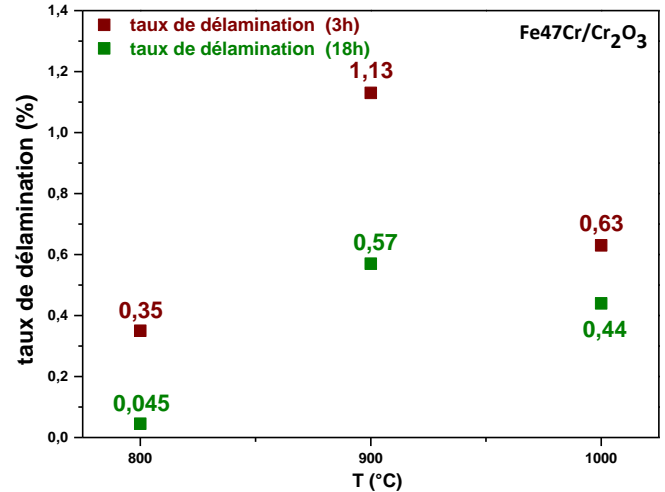


Figure III.7.b : taux de délamination en fonction de la température et de la durée d'oxydation pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Indépendamment de la température et du système étudié, les taux de délamination diminuent quand la durée d'oxydation augmente. Ainsi, le taux de délamination après 18 heures est 2 fois plus petit que celui obtenu après 3 heures. Les résultats de Guérain sont donc cohérents avec le fait que les phénomènes d'écaillage et de cloquage interviennent principalement quand l'épaisseur de la couche est faible.

Pour Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les taux de délamination augmentent avec la température et varient de 0,21% à 1,32% entre 800°C et 1000°C. En revanche, pour Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le taux de délamination augmente entre 800°C (0,35%) et 900°C (1,13%) et diminue à 1000°C pour atteindre une valeur intermédiaire (0,63%) de celles obtenues à 800°C et 900°C.

Ainsi, les évolutions des taux de délamination sont différentes pour les couches de chromine formées sur les substrats Ni30Cr et Fe47Cr.

La confrontation entre les deux modes de relaxation de contraintes dans les deux systèmes conduit ainsi aux conclusions suivantes :

#### ➤ Système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A 800°C et 900°C, la déformation par glissement aux joints de grains est activée facilement en raison des faibles tailles de grains de la couche d'oxyde et les différences de hauteurs mesurées entre grains voisins sont également les plus élevées lorsque l'on passe de 3 heures à 18 heures d'oxydation. Par conséquent, les taux de délamination obtenus à ces températures sont faibles. Par contre, lorsque la température d'oxydation augmente, la taille de grains augmente également et le glissement aux joints de grains à 1000°C s'avère plus difficile (diminution de la densité des joints de grains) et les différences de hauteurs entre 3 heures et 18 heures d'oxydation évoluent peu, ce qui montre que la relaxation des contraintes

par fluage diffusion devient négligeable. De plus, la figure III.7.a montre que les taux de délamination deviennent importants à cette température. Les mécanismes de relaxation destructifs semblent donc favorisés lorsque la température augmente. En revanche, les taux de délamination sont plus élevés après 3 heures d'oxydation qu'après 18 heures, car le glissement aux joints de grains s'active seulement au-delà de 3 heures d'oxydation et devient significatif après 18 heures. Ces résultats sont cohérents avec l'évolution des contraintes de croissance lors de l'oxydation isotherme, pour laquelle on observe un maximum vers 3 heures d'oxydation puis, pour les durées supérieures, la relaxation des contraintes devient visible. Ainsi, lorsque le fluage n'est pas ou peu opérationnel, ce sont les phénomènes de cloquage et d'écaillage qui permettent de relaxer les contraintes et, lorsque le fluage devient actif, les phénomènes de délamination s'atténuent.

Néanmoins, pour toutes les températures étudiées, les niveaux de contraintes résiduelles déterminés après 18 heures restent relativement élevés car l'action des différents phénomènes de relaxation ne contrebalance pas totalement les termes de source liés d'une part à la continuité de la croissance de la couche d'oxyde et d'autre part à l'action du refroidissement.

En résumé, l'action du fluage diffusion dans la couche d'oxyde de chrome conditionne l'évolution des contraintes résiduelles et des taux de délaminations rencontrés sur le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec la température et la durée d'oxydation.

#### ➤ **Système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Le glissement aux joints de grain est aussi favorisé pour les températures intermédiaires et les différences de hauteurs entre grains voisins restent également plus élevées après 18 heures qu'après 3 heures. Les taux de délamination diminuent également avec la durée d'oxydation quelle que soit la température. Cependant, le glissement aux joints de grains et le taux de délamination déterminés sur ce système présentent un maximum à 900°C, ce qui montre que les modes de relaxation des contraintes sont très importants à cette température.

Or, le glissement aux joints de grains mesuré à 800°C est supérieur à celui obtenu à 1000°C et le taux de délamination observé à 800°C est inférieur à celui mesuré à 1000°C. Ainsi les évolutions du glissement aux joints de grains et des taux de délamination à 800°C et 1000°C sont en accord avec les résultats observés sur le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En revanche, les niveaux de contraintes résiduelles déterminés diminuent lorsque l'on passe de 3 heures à 18 heures d'oxydation pour toutes les gammes de températures. Il est clair que cette évolution des contraintes résiduelles est reliée à l'activation du fluage diffusion et aussi des phénomènes de délamination par écaillage et cloquage de la couche d'oxyde. La contribution de ces deux mécanismes à la relaxation des contraintes est cependant insuffisante pour expliquer la diminution des contraintes résiduelles avec la durée

d'oxydation. Or, il a été montré que des phénomènes de fissuration apparaissent également dans la couche de chromine, ceux-ci contribuant localement à la relaxation des contraintes. Ces phénomènes de fissuration sont aussi activés thermiquement et apparaissent au-delà d'une épaisseur critique de la couche d'oxyde, particulièrement à 900°C et 1000°C. Il est alors possible qu'entre 3 heures et 18 heures d'oxydation, l'énergie relaxée par la combinaison de la fissuration et du fluage diffusion soit telle que les termes de relaxation des contraintes dépassent les termes sources de contraintes. Ceci peut expliquer pourquoi, à 900°C, on observe une amplitude de relaxation importante car aux phénomènes de relaxation par délamination et par fluage, qui sont maximum à cette température, viennent s'ajouter des phénomènes de fissuration. De la même manière, à 1000°C, les phénomènes de fissuration devenant très significatifs à cette température, le taux de délamination et le fluage diffusion deviennent faibles car la fissuration permet de relaxer l'essentiel des contraintes. Bien que les phénomènes de fissuration n'aient pu être quantifiés de manière rigoureuse, il est évident que l'activation de ces phénomènes peut avoir un impact direct sur l'évolution des contraintes résiduelles. La fissuration conduisant à une perte de la continuité mécanique des couches d'oxyde peut donc être considérée comme un troisième mode de relaxation des contraintes.

Ce troisième mode de relaxation des contraintes serait donc à l'origine de la différence de comportement observée entre les systèmes Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



En résumé, les évolutions des niveaux de contraintes résiduelles déterminées sur les systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction des conditions d'oxydation sont différentes d'un système à un autre. La comparaison des valeurs de contraintes résiduelles déterminées aux contraintes thermiques calculées démontre, dans tous les cas, l'intervention de différents mécanismes de relaxation des contraintes.

Dans le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deux principaux mécanismes de relaxation ont été quantifiés : le fluage diffusion, caractérisé par des phénomènes de glissement aux joints de grains, et les phénomènes de délamination. La contribution de ces deux modes de relaxation des contraintes permet de comprendre l'évolution des contraintes résiduelles avec la température et la durée d'oxydation.

Dans le cas du système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'apparition d'accidents cinétiques sur les courbes thermogravimétriques est à rapprocher de l'activation d'un troisième mode de relaxation des contraintes, la fissuration transfilm, agissant en plus des deux mécanismes précédemment mentionnés. A 900°C et 1000°C, la combinaison de la fissuration et des mécanismes de glissement aux joints de grains induit une forte diminution des contraintes, de faibles taux de délamination étant de plus observés à 1000°C.

Les résultats obtenus sur les deux systèmes étudiés ont permis de mettre en évidence et de quantifier les différents mécanismes de relaxation des contraintes dans les couches d'oxyde de chrome qui sont susceptibles d'intervenir au cours de l'oxydation en température et, aussi pendant le refroidissement. Les mécanismes de relaxation destructifs, comme les phénomènes de délamination et de fissuration, sont prépondérants quand la température est élevée et les mécanismes de relaxation non destructifs, comme le fluage diffusion, prédominent pour les températures intermédiaires.

Cependant, l'étude approfondie du comportement viscoplastique de la couche d'oxyde mérite d'être faite dans la mesure où il s'agit d'un mode de relaxation des contraintes recherché. Etant donné que l'évolution relative des différents mécanismes de relaxation des contraintes est plus évidente sur le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparée au système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, où des phénomènes de fissuration contribuent également à la relaxation, l'étude de ce comportement sera menée uniquement sur le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans le chapitre suivant, pour ce système, de nouvelles conditions expérimentales seront adoptées afin de chercher à dissocier les effets de l'activation thermique de ceux liés aux aspects purement microstructuraux. Ainsi, la microstructure de départ des couches d'oxyde de chrome sera fixée par oxydation à une température donnée pour une durée donnée et, ensuite,

*des sauts de températures vers le bas seront appliqués afin d'étudier la réponse en déformation correspondant à cette microstructure. Autrement dit, différentes microstructures initiales seront édifiées, auxquelles on appliquera différents sauts de température (vers les températures inférieures) pour pouvoir déterminer le comportement viscoplastique des couches d'oxyde de chrome à ces différentes températures.*



**CHAPITRE IV : CARACTERISATION DU  
COMPORTEMENT VISCOPLASTIQUE DE LA  
CHROMINE PAR DIFFRACTION SUR  
RAYONNEMENT SYNCHROTRON**

I.	Construction des microstructures - Mise en œuvre des mesures .....	116
II.	Analyse par DRX et AFM .....	118
A.	Analyse par DRX.....	118
1.	Intensité intégrée - Quantité de matière diffractante.....	118
a.	Suivi de l'intensité intégrée - Oxydation isotherme sans sauts.....	118
b.	Suivi de l'intensité intégrée - Oxydation isotherme avec sauts .....	120
2.	Largeur intégrale-Taille des domaines cohérents-Taille des cristallites .....	122
a.	Evolution de la largeur intégrale - Oxydation isotherme sans sauts.....	122
b.	Evolution de la largeur intégrale - Oxydation isotherme avec sauts .....	125
i.	Influence de l'effet de taille des cristallites .....	125
ii.	Contribution instrumentale - Influence des microdéformations .....	126
B.	Analyse par AFM - Comparaison avec les résultats DRX.....	130
III.	Réponses aux chargements thermiques des films de chromine.....	132
A.	Mise en œuvre expérimentale .....	132
B.	Evolution temporelle des déformations/contraintes.....	132
1.	Microstructure 1 .....	133
2.	Microstructure 2 .....	134
3.	Microstructure 3 .....	136
4.	Microstructure 4 .....	136
C.	Synthèse .....	137
IV.	Contraintes résiduelles après retour à l'ambiante.....	139
V.	Analyse des résultats .....	140
A.	Comparaison entre sauts de contraintes mesurés et contraintes thermiques calculées.....	140
B.	Méthode d'analyse suivie - Confrontation expérience/théorie .....	142
1.	Hypothèses considérées .....	143
2.	Détermination des coefficients de fluage par simulation .....	146
a.	Détermination de l'énergie d'activation.....	149
b.	Synthèse sur les coefficients de fluage.....	151
3.	Détermination des coefficients de diffusion.....	152

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que les céramiques massives (alumine ou zircon) sont susceptibles de se déformer sous l'effet d'une contrainte par fluage diffusion pour certaines conditions de fonctionnement. En outre, les études de Veal et al. [100] ont montré qu'il en était de même pour une couche d'oxyde thermique d'alumine. Les travaux menés par Daghigh, Panicaud, ou encore Kemdehoundja, ont mis en évidence la possibilité de relaxer les contraintes par ce même mécanisme pour une couche d'oxyde thermique de chromine. Enfin, dans le chapitre précédent, il a été montré, en accord avec les travaux de Guérain, qu'un phénomène de glissement aux joints de grains accompagnait le fluage diffusion et contribuait ainsi à la relaxation des contraintes résiduelles.

Dans ce 4<sup>ème</sup> chapitre, l'objectif principal est de caractériser le comportement viscoplastique des films de chromine en essayant de découpler cette fois les influences respectives de la microstructure de l'oxyde et de l'activation thermique sur la déformation par fluage. Le fluage étant un mode de relaxation de contraintes dépendant du temps et de la température, il s'est avéré indispensable, pour pouvoir le caractériser au mieux, de suivre en temps réel l'évolution des contraintes/déformations dans les couches d'oxyde.

## **I. Construction des microstructures - Mise en œuvre des mesures**

Pour les films de chromine, compte tenu des différentes raisons évoquées dans le chapitre 2 (faible volume diffractant d'oxyde, couche mince se développant à la surface d'un substrat métallique), l'étude du comportement viscoplastique a nécessité la mise en œuvre de la diffraction sur Rayonnement Synchrotron (cf. chapitre 2, III.A.4). Les substrats métalliques Ni30Cr et Ni28Cr ont été retenus pour cette étude car la morphologie et la cinétique de croissance de l'oxyde développé sur ces alliages à haute température ont été largement étudiées. En outre, nous avons vu dans le précédent chapitre que l'évolution des contraintes résiduelles pour ce système est en bon accord avec les deux modes de relaxation de contraintes identifiés (glissement aux joints de grains et phénomènes de délamination).

La figure IV.1 rassemble les conditions d'oxydation et de chargement thermique mises en œuvre. Ces conditions ont déjà été résumées dans le tableau II.3 du chapitre 2. Les vitesses de montée et de descente en température sont de 150°C/min. Quatre microstructures de films de chromine (respectivement désignées par micro 1, 2, 3 et 4) ont ainsi été construites par oxydation d'une durée de 3 heures à quatre températures (par la suite désignées par  $T_C$  ou "température de construction") : 800°C, 850°C, 900°C et 1000°C. Une fois chaque microstructure élaborée, des sauts de températures (de 50°C, 100°C ou 150°C), suivis de nouveaux paliers isothermes de 3 heures, ont par la suite été appliqués vers des valeurs inférieures, afin d'étudier la réponse en fluage. La température des différents paliers est désignée, dans ce qui suit, par  $T_P$  (pour "température de palier"). Six microstructures (1-a & b, 2-a & b, 3 et 4) ont ainsi été obtenues.

Les contraintes ont été déterminées par application de la méthode des  $\sin^2\psi$ , en suivant le protocole de traitement des données précisé dans le chapitre 2 (III.A.4.d). Les pics de diffraction analysés correspondent aux familles de plans (104), (110) et (116) de la chromine.

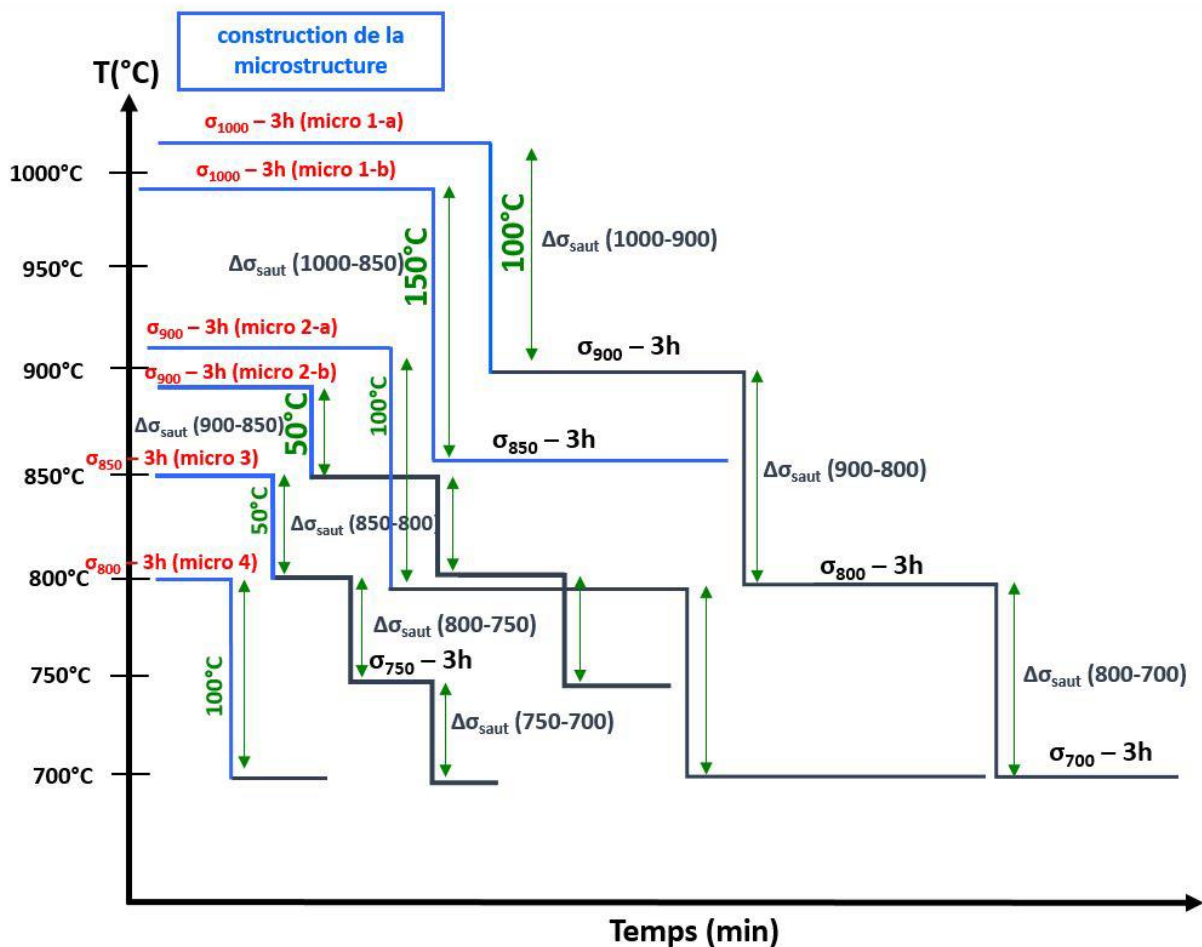


Figure IV.1 : conditions d'oxydation et de chargement thermique mises en œuvre.

Rappelons que les images de diffraction enregistrées à partir du détecteur bidimensionnel correspondent aux anneaux de Debye-Scherrer du système métal/oxyde. Pour toutes les images, le protocole de traitement des données implique une subdivision des anneaux en 128 secteurs  $\Upsilon$  ( $\Upsilon$  angle entre la projection verticale du faisceau direct sur le détecteur et une position sur ces anneaux, cf. chapitre 2, III.A.4.b, Fig. II.9.b). La position  $2\theta$ , l'intensité intégrée et la largeur intégrale des pics d'intérêt de la chromine ont ainsi été déterminées pour chacun de ces secteurs  $\Upsilon$ .

Les variations de  $2\theta$  en fonction de  $\Upsilon$  de ces pics permettent d'accéder aux niveaux de contraintes générés dans les films de chromine. Par ailleurs, l'évolution de l'intensité et celle de la largeur intégrale en fonction de  $\Upsilon$  permettent de trouver l'origine de  $\Upsilon$  pour laquelle l'intensité est maximale et la largeur intégrale associée minimale. Ainsi, le développement du volume de matière diffractant de la chromine sera relié à l'évolution de cette intensité maximale au cours de l'oxydation et la variation de la largeur intégrale correspondante permettra d'essayer de suivre la croissance des grains de chromine.

Pour des raisons de clarté, seuls les résultats issus de l'analyse du pic (110) sont présentés. Les analyses effectuées pour le pic (104), qui montrent des résultats similaires, sont



présentées en annexe E. Les résultats associés à l'analyse du pic (116) se sont malheureusement révélés peu satisfaisants, celui-ci étant trop proche d'un des pics du substrat (problème de déconvolution au cours de l'ajustement).

Ces analyses sont ensuite confrontées aux résultats obtenus par AFM.

## **II. Analyse par DRX et AFM**

La microstructure de départ et son développement au cours du temps et des différents stades d'oxydation constituent des données cruciales pour l'étude du fluage diffusion, étant donné leur rôle important sur la vitesse de déformation. Une étude qualitative des profils des raies de diffraction a donc été réalisée pour analyser les états microstructuraux des films de chromine. Elle sera complémentaire d'informations extraites par d'autres méthodes d'analyse.

### **A. Analyse par DRX**

#### **1. Intensité intégrée - Quantité de matière diffractante**

D'une manière générale, l'évolution de l'intensité intégrée (aire du pic de diffraction) peut renseigner sur la quantité de chromine formée et sur la vitesse d'oxydation des alliages NiCr, car elle est proportionnelle à la variation du volume de matière diffractant [145].

##### **a. Suivi de l'intensité intégrée - Oxydation isotherme sans sauts**

Pour chaque température  $T_c$  de départ, l'intensité intégrée a été suivie au cours de l'oxydation isotherme pour une durée de 7 h, pour les températures de 800°C, 900°C et 1000°C. L'analyse du pic (110) de la chromine conduit aux résultats de la figure IV.2.

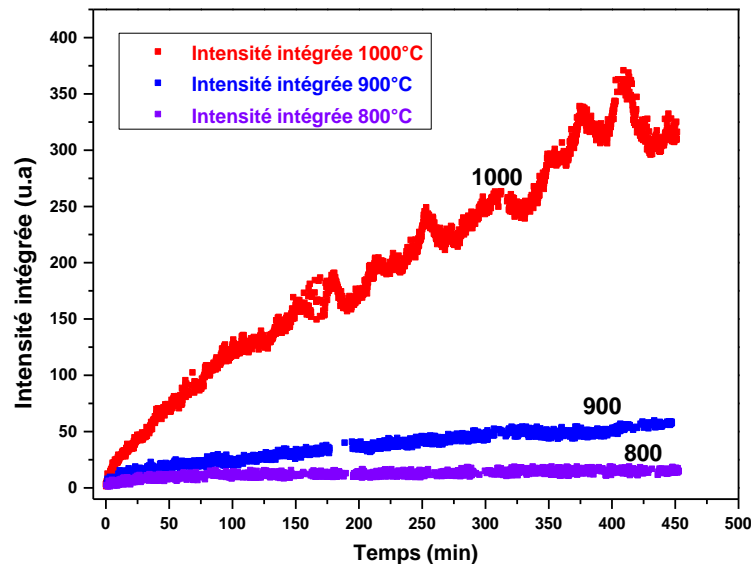


Figure IV.2 : évolution de l'intensité intégrée du pic (110) de la chromine au cours du temps pour les températures d'oxydation de 800°C, 900°C et 1000°C.

La figure IV.2 montre, pour chaque température, une évolution continue de l'intensité intégrée à rapprocher du développement continu de la couche de chromine correspondant à l'épaississement de celle-ci tout au long de l'oxydation. Le volume de matière diffractant évolue donc continuellement entre le début et la fin de l'oxydation. On peut également constater que ces courbes se comparent favorablement à celles obtenues à partir des cinétiques d'oxydation (allures paraboliques Chapitre 3, I.C.).

Notons que la forte dispersion des points expérimentaux observée pour la température de 850°C n'a pas permis de procéder à la même démarche. On peut toutefois s'attendre à ce que l'intensité intégrée suive la même évolution que celle des trois autres températures et, en toute logique, la courbe associée devrait s'intercaler entre celles obtenues à 800°C et 900°C.

L'épaisseur des films de chromine a par ailleurs été estimée à partir des courbes d'oxydation obtenues par analyse thermogravimétrique [32]. Pour les gammes de températures étudiées, l'épaisseur des couches d'oxyde formées reste faible et évolue entre 0,24  $\mu\text{m}$  et 2,27  $\mu\text{m}$ , pour des durées d'oxydation allant de 3 h à 7 h (cf. tableau IV.2).

T (°C)	e (3h) [ $\mu\text{m}$ ]	e (7h) [ $\mu\text{m}$ ]
800	0,24	0,4
900	0,42	0,72
1000	1,40	2,27

Tableau IV.2 : épaisseur des couches de chromine formées après 3h et 7h d'oxydation à 800°C, 900°C et 1000°C [32].

**b. Suivi de l'intensité intégrée - Oxydation isotherme avec sauts**

L'évolution des intensités intégrées a aussi été suivie pendant les différents sauts de température imposés (Fig. IV.1) aux différentes microstructures élaborées aux températures  $T_C$ . Des exemples de résultats, pour les microstructures 1-a ( $T_C = 1000^\circ\text{C}$ ), 2-a et 2-b ( $T_C = 900^\circ\text{C}$ ), sont présentés sur les figures IV.3.a, IV.3.b et IV.3.c respectivement.

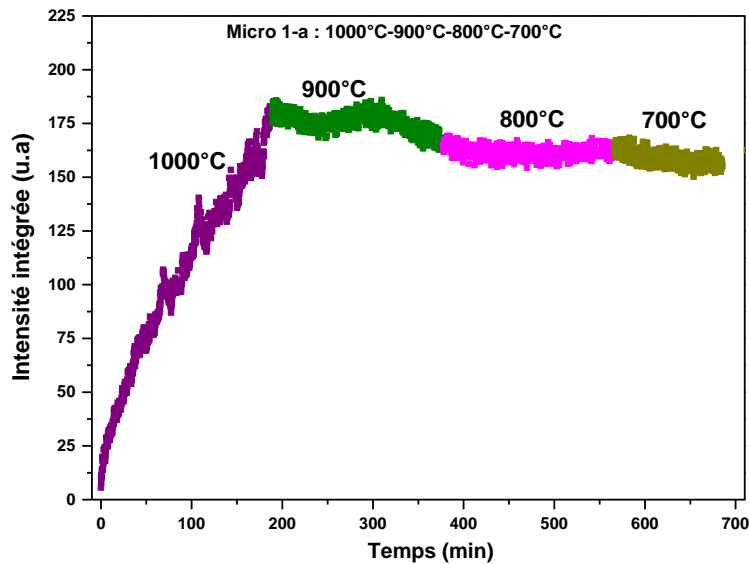


Figure IV.3.a : évolution de l'intensité intégrée en fonction du temps et après des sauts de température de  $100^\circ\text{C}$  vers le bas pour la microstructure 1-a :  $1000^\circ\text{C}$  ( $= T_C$ ),  $T_P = 900^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ .

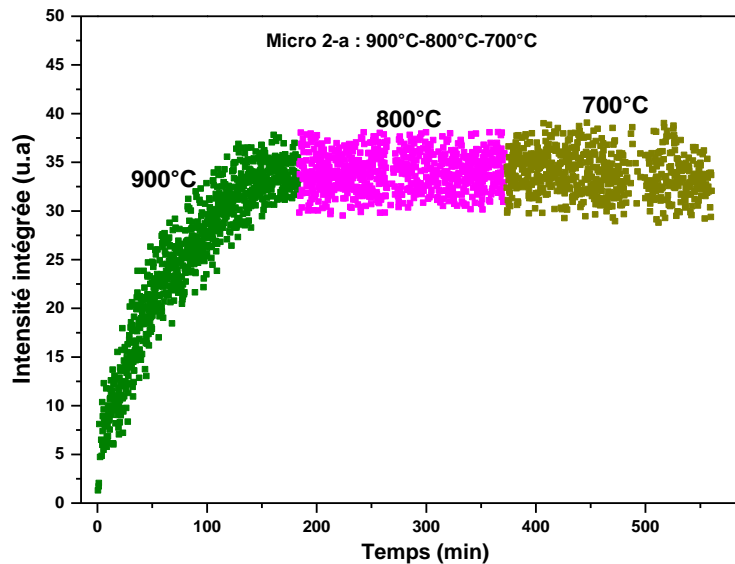


Figure IV.3.b : évolution de l'intensité intégrée en fonction du temps et après des sauts de température de  $100^\circ\text{C}$  vers le bas pour la microstructure 2-a :  $900^\circ\text{C}$  ( $= T_C$ ),  $T_P = 800^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ .

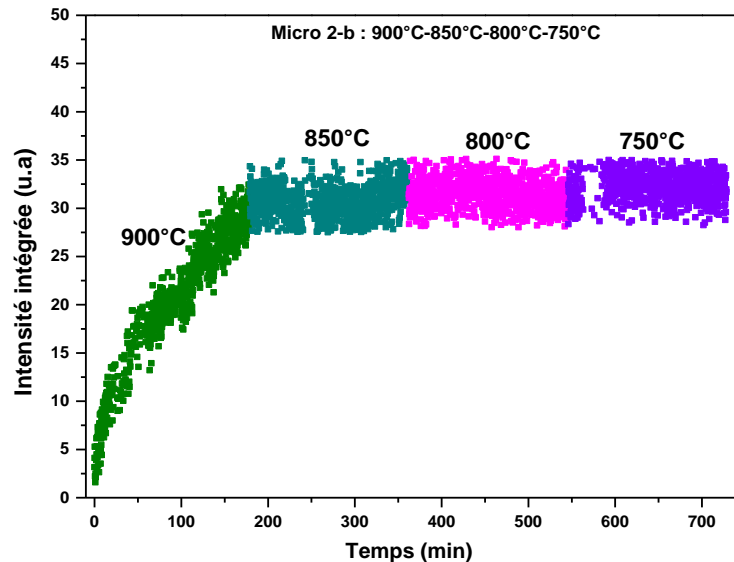


Figure IV.3.c : évolution de l'intensité intégrée en fonction du temps et après des sauts de température de 50°C vers le bas pour la microstructure 2-b : 900°C (=  $T_C$ ),  $T_P$  = 850°C, 800°C et 750°C.

Pour ces trois conditions d'oxydation, où la microstructure de départ a été construite à  $T_C = 1000^\circ\text{C}$  ou  $900^\circ\text{C}$ , l'intensité intégrée n'augmente que lors de la période initiale (3h) correspondant au développement de la couche d'oxyde. Au-delà, après chacun des sauts effectués vers des températures  $T_P$  inférieures, on constate que cette intensité n'évolue pratiquement plus tout au long des différents paliers, ce qui signifie que le volume de matière diffractant pourra effectivement être considéré comme constant. Les mêmes tendances ont été observées pour les autres conditions d'oxydation.

On doit aussi noter que la chromine présente, au tout début de sa croissance, des signes de texturation. En effet, une distribution hétérogène de l'intensité des anneaux de Debye-Scherrer a été observée, traduisant une orientation préférentielle des grains (cf. figures IV.4.a et IV.4.b) [143, 145]. Cette texture initiale qui s'estompe rapidement est vraisemblablement à mettre en relation avec le début de la croissance des grains de chromine, avant que ne s'établisse une couche réellement polycristalline et continue d'un point de vue mécanique.

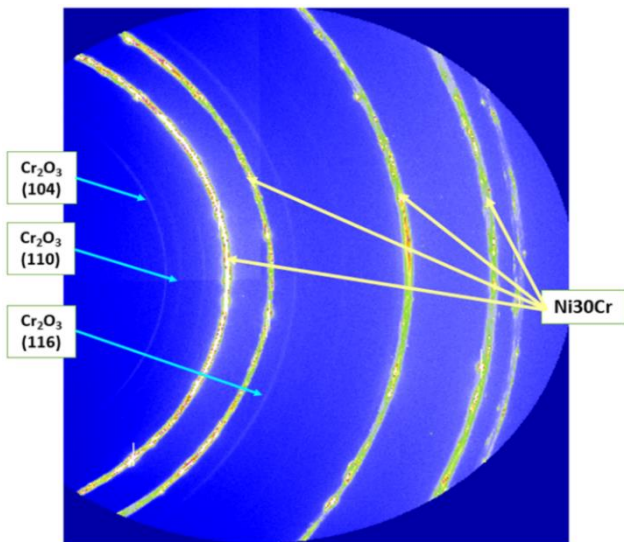


Figure IV.4.a : anneaux de Debye-Scherrer enregistrés après quelques minutes à 800°C.

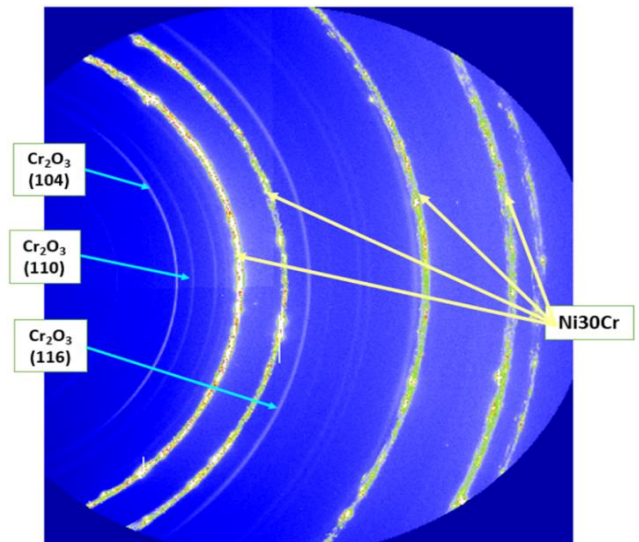


Figure IV.4.b : anneaux de Debye-Scherrer enregistrés après 10 minutes à 1000°C.

Sur les figures IV.4.a et b sont clairement observés les anneaux de Debye-Scherrer du substrat. Ces anneaux sont toujours présents après oxydation isotherme. Ceci conforte l'hypothèse que l'intensité intégrée des pics de la chromine est proportionnelle à l'épaisseur de la couche formée puisque celle-ci est entièrement traversée par les RX.

Afin de compléter l'analyse des profils des raies, la largeur intégrale des pics de diffraction a aussi été déterminée pour les mêmes conditions d'oxydation.

## **2. Largeur intégrale-Taille des domaines cohérents-Taille des cristallites**

La largeur intégrale  $\beta$  d'une raie de diffraction est définie par le rapport de l'aire du pic (intensité intégrée) à son intensité maximale [144].

Dans un premier temps (oxydation isotherme sans sauts) nous allons considérer la relation de Scherrer c'est-à-dire faire l'hypothèse que seul l'effet de taille des cristallites influence la largeur intégrale [157]. Plus cette taille est élevée, moins la contribution des cristallites sur l'élargissement des raies de diffraction est importante [145]. Dans un second temps, nous utiliserons la relation de Williamson-Hall [143] afin d'établir si il y a lieu ou non de tenir compte des microdéformations.

Dans cette étude, différentes conditions d'oxydation étant considérées, l'analyse de la largeur intégrale des pics de diffraction va donner des indications sur l'évolution de la taille des grains de la chromine en fonction des conditions d'oxydation.

### **a. Evolution de la largeur intégrale - Oxydation isotherme sans sauts**

La variation de la largeur intégrale  $\beta$  (degré) des pics de diffraction a dans un premier temps été suivie au cours de l'oxydation isotherme pour les températures  $T_c$  retenues (800°C,

850°C, 900°C et 1000°C). Les résultats issus de l'analyse du pic (110) de la chromine sont reportés sur la figure IV.5.a ci-dessous. En raison de la trop grande dispersion des points expérimentaux déjà mentionnée, les résultats correspondant à  $T_c = 850^\circ\text{C}$  n'y figurent pas.

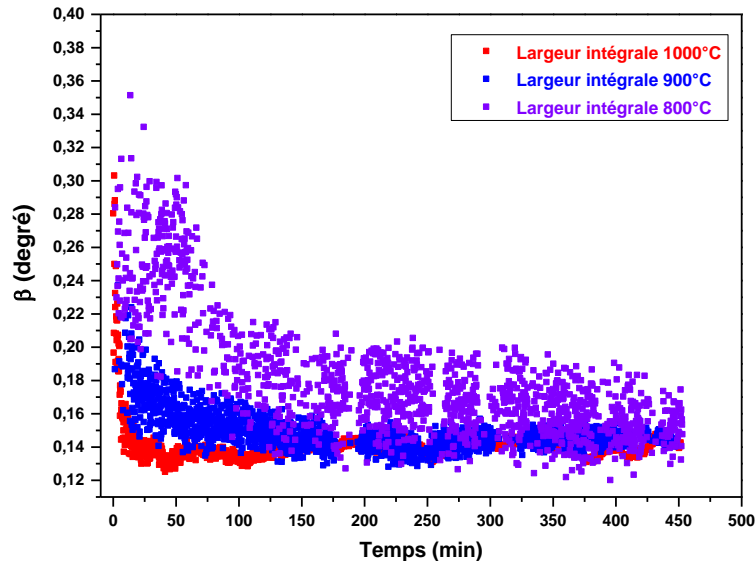


Figure IV.5.a : évolution de la largeur intégrale du pic (110) de la chromine au cours du temps pour les températures d'oxydation de 800°C, 900°C et 1000°C.

Compte-tenu de la dispersion des données correspondant aux températures de construction de 800°C et 900°C, un ajustement a été effectué afin de déterminer une tendance d'évolution de la largeur intégrale au cours du temps. Il s'avère qu'une loi de puissance de type  $f(x) = ax^n$  donne le meilleur résultat. Les résultats obtenus pour ces deux températures sont représentés sur la figure IV.5.b.

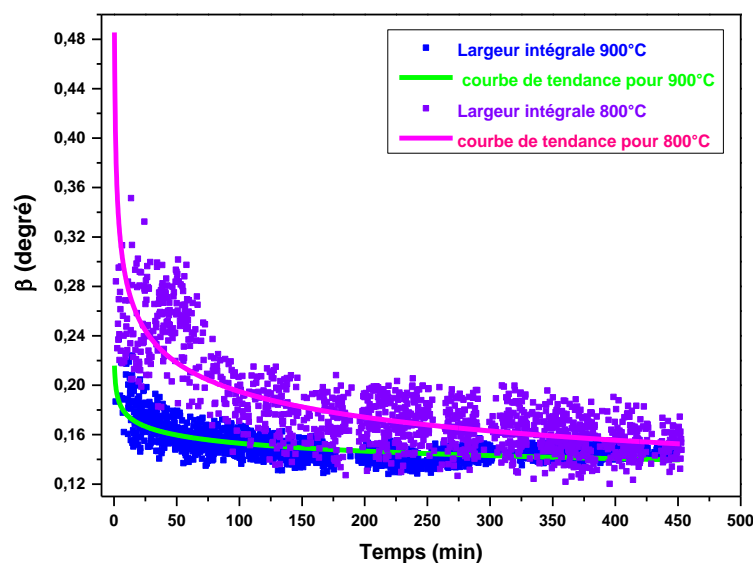


Figure IV.5.b : courbes de tendances de la largeur intégrale (pic (110) de la chromine) pour les températures d'oxydation de 800°C et 900°C.

La superposition de ces courbes de tendances aux données associées à la température de construction de 1000°C conduit aux résultats de la figure IV.5.c.

D'après cette figure, pour toutes les températures, la largeur intégrale décroît fortement pendant les premiers stades de croissance de la couche de chromine pour tendre vers une valeur proche d'une constante. A 800°C, cette constante correspond à une valeur de largeur de l'ordre de 0,15°, et quand la température augmente à 900°C puis 1000°C, elle passe de 0,14° à 0,13°. La valeur limite vers laquelle tend  $\beta$  diminue donc lorsque la température d'oxydation augmente. Par conséquent, cette décroissance rapide de la largeur correspond à une augmentation importante de la taille des grains de chromine au cours des premiers instants de l'oxydation.

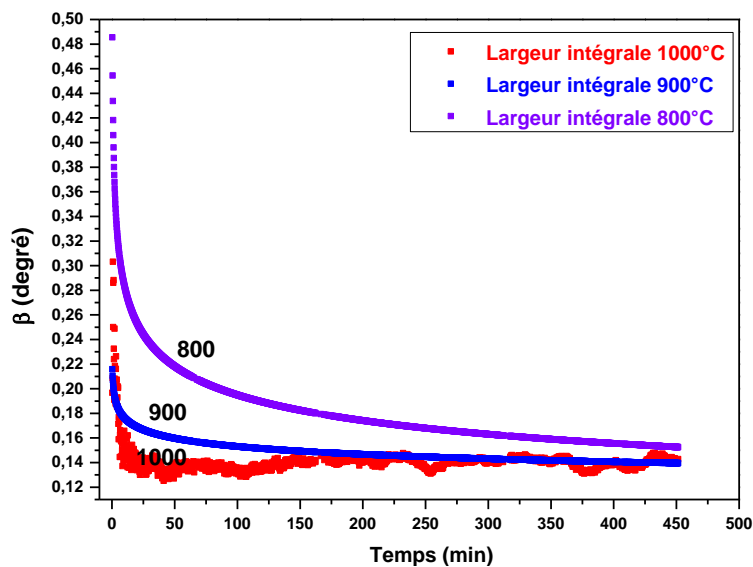


Figure IV.5.c : évolution de la largeur intégrale du pic (110) de la chromine pour les températures d'oxydation de 800°C, 900°C (après ajustement) et 1000°C.

A 1000°C, la taille des grains évolue fortement au cours des 25 premières minutes d'oxydation puis la microstructure se stabilise. A 900°C et 800°C, la même évolution est observée mais le temps d'inflexion correspondant augmente quand la température diminue pour atteindre 100 min et 150 min. Ceci est sans doute à mettre en relation avec la cinétique de croissance des grains qui est thermiquement activée. Au-delà de ce temps d'inflexion, la taille de grain se stabilise. Ainsi, pour ces gammes de températures, quelle que soit la durée d'oxydation, l'étape la plus importante de la croissance cristalline de la chromine intervient au cours des 2 ou 3 premières heures.

b. Evolution de la largeur intégrale - Oxydation isotherme avec sauts

i. Influence de l'effet de taille des cristallites

Comme pour l'intensité intégrée, la variation de la largeur intégrale a été analysée pendant les paliers bas suivant les sauts de températures, pour les mêmes microstructures : 1-a, 2-a et 2-b (Fig. IV.1), les résultats sont reportés sur les figures IV.6.a, IV.6.b, IV.6.c.

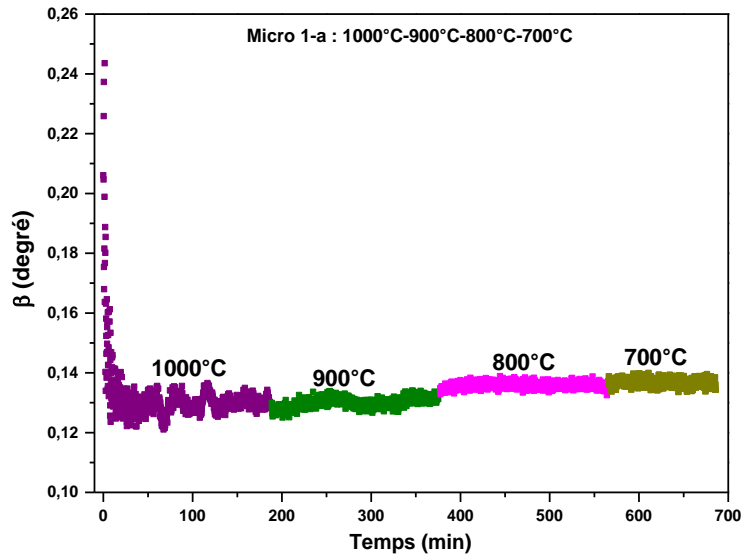


Figure IV.6.a : Evolution de la largeur intégrale en fonction du temps avant et après les sauts de température de 100°C vers le bas pour la microstructure 1-a : 1000°C (=  $T_C$ ),  $T_P$  = 900°C, 800°C et 700°C.

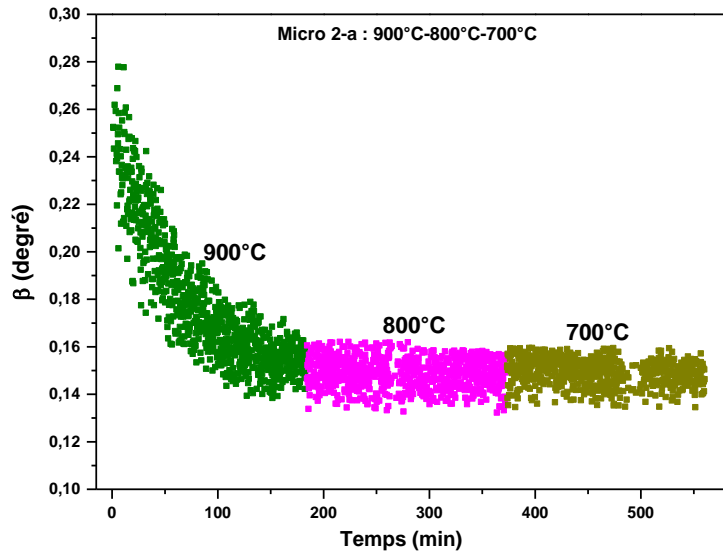


Figure IV.6.b : Evolution de la largeur intégrale en fonction du temps avant et après les sauts de température de 100°C vers le bas pour la microstructure 2-a : 900°C (=  $T_C$ ),  $T_P$  = 800°C et 700°C.



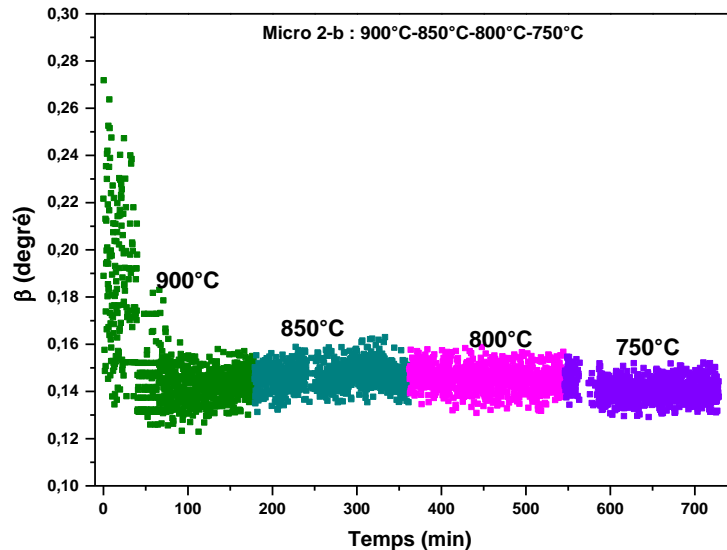


Figure IV.6.c : Evolution de la largeur intégrale en fonction du temps avant et après les sauts de température de 100°C vers le bas pour la microstructure 2-a : 900°C (=  $T_c$ ),  $T_p$  = 850°C, 800°C et 750°C.

Comme le montrent ces différentes figures, la largeur intégrale reste invariante pendant les paliers successifs vers le bas, ce qui implique qu'on peut considérer qu'aucune croissance cristalline significative ne se produit suite à un saut de température.

Notons que ce comportement est le même que celui de l'intensité intégrée. L'épaisseur du film d'oxyde et la taille des grains associés n'évoluent plus lorsque des sauts de températures vers des valeurs inférieures sont appliqués, en conséquence la microstructure des films de chromine reste inchangée. Au final, si on rassemble les résultats précédents, il apparaît que quelles que soient les températures  $T_c$  de départ auxquelles sont construites les différentes microstructures, c'est principalement pendant les étapes initiales des premiers paliers que cette construction se fait. Ensuite de quoi, la microstructure évolue de plus en plus lentement pour atteindre un état quasi-stationnaire où elle peut être considérée comme « figée ». On pourra alors faire l'hypothèse raisonnable de la conservation de la microstructure initiale de la chromine lorsqu'on s'intéressera notamment à sa réponse aux chargements thermiques.

## ii. Contribution instrumentale - Influence des microdéformations

Cependant, à partir des résultats présentés ci-dessus, il n'est pas simple de chercher à déduire pour chacune des microstructures la taille des grains de chromine. En effet, rappelons que les grandeurs déduites sont très sensibles par exemple à la qualité de l'ajustement des diagrammes de diffraction. De plus, l'élargissement total des raies de diffraction résulte de nombreux paramètres matériau ou instrumentaux. On peut citer :

- ✓ paramètres matériau : taille des cristallites, micro-distorsion du réseau ou microdéformation (présence de défauts), absorption du faisceau par le matériau,

- ✓ contribution instrumentale : influence de la longueur d'onde et divergence du faisceau (influence importante lorsque l'angle de diffraction est faible), ouverture angulaire du faisceau (atténuation de l'intensité par utilisation de fentes).

Afin d'avoir une meilleure précision sur l'analyse de profil des raies, il est donc indispensable d'essayer de découpler la contribution de chacun de ces paramètres et celle de l'instrument doit être la plus faible possible [144]. C'est pourquoi, dans ce travail, nous avons également entrepris l'analyse de Williamson-Hall en utilisant la relation (4.1) [143], pour déterminer la taille des domaines cohérents de diffraction de la chromine, en considérant qu'un ensemble de grains contribue à l'élargissement des raies :

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{L}\right)^2 + \left(2\sqrt{2\pi}\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} \frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (4.1)$$

où :

$\beta$  (en radian) : largeur intégrale issue de l'ajustement des pics de diffraction soit par une fonction Gaussienne ( $\beta^2 = \beta_{\text{mesurée}}^2 - \beta_{\text{instrument}}^2$ ), soit par une Lorentzienne ( $\beta = \beta_{\text{mesurée}} - \beta_{\text{instrument}}$ );  $\theta$  : angle de diffraction;  $L$  : taille des domaines cohérents de diffraction;  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (0,062 nm);  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  : moyenne quadratique des microdéformations du réseau cristallin.

La largeur intégrale doit être déterminée à partir du moment où la microstructure du film d'oxyde est stabilisée. Nous avons choisi de faire l'ajustement des raies de diffraction sur les anneaux de Debye-Scherrer enregistrés après le retour à l'ambiante du système métal/oxyde. Pour toutes ces microstructures, cinq familles de plans (hkl) de la chromine (cf. tableau IV.2) ont été étudiées afin de faire le tracé correspondant à :  $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = f\left[\left(2\sqrt{2\pi} \frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]$  [ $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2$  et  $\left(2\sqrt{2\pi} \frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$  sont homogènes à l'inverse d'un Angstrom au carré].

La pente associée permet de déduire la moyenne quadratique de la microdéformation et l'ordonnée à l'origine est liée à l'inverse de la taille des domaines cohérents. Si cette pente est pratiquement horizontale, alors les microdéformations ont peu d'influence sur la largeur intégrale dans les cristaux étudiés. Quand cette droite passe par l'origine, la taille des cristallites contribue faiblement à l'élargissement des raies.

Plans (hkl)	Position $2\theta$ (°)
(0 1 2)	9,75
(1 0 4)	13,25
(1 1 0)	14,21
(1 1 3)	15,60
(1 1 6)	21,23

Tableau IV.3 : positions initiales des différentes raies de diffraction de la chromine.

La correction instrumentale  $\beta_{\text{instrument}}$  a été effectuée à partir de l'analyse des profils des raies de la poudre de référence (silicium), elle vaut  $0,0804^\circ$  pour les petits angles ( $2\theta < 15^\circ$ ) et  $0,1338^\circ$  pour les grands angles ( $2\theta > 15^\circ$ ). Notons qu'elle possède elle-même une largeur intrinsèque. Les pics de diffraction de la chromine ont été ajustés à la fois par une fonction Gaussienne et une fonction Lorentzienne. Les résultats issus de la simulation Lorentzienne sont les plus satisfaisants. Ces derniers ont été utilisés pour tracer les courbes Williamson-Hall représentées sur les figures IV.7.a, IV.7.b, IV.7.c et IV.7.d.

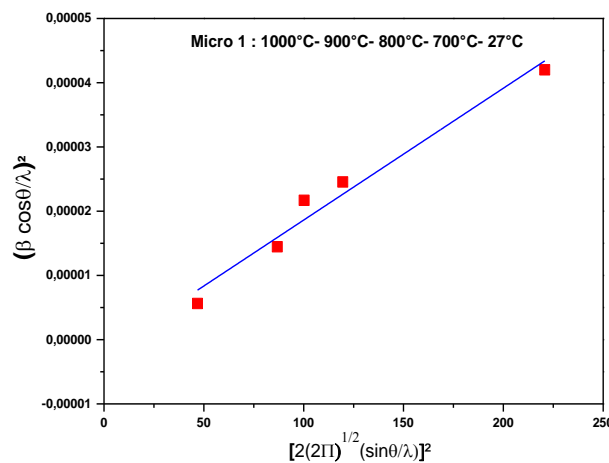


Figure IV.7.a : Tracé issu de la méthode de Williamson-Hall pour la microstructure 1.a.

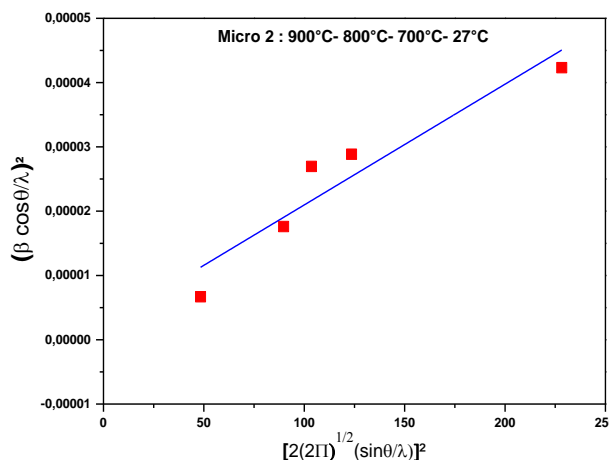


Figure IV.7.b : Tracé issu de la méthode de Williamson-Hall pour la microstructure 2.a.

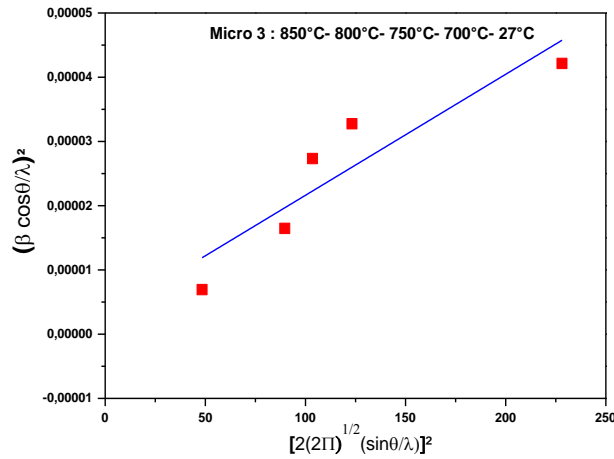


Figure IV.7.c : Tracé issu de la méthode de Williamson-Hall pour la microstructure 3.

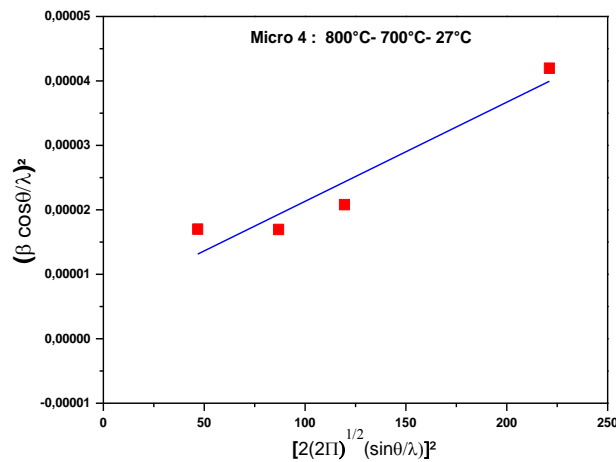


Figure IV.7.d : Tracé issu de la méthode de Williamson-Hall pour la microstructure 4.

Les valeurs des pentes des droites associées ( $=\langle \varepsilon^2 \rangle$ ) et les ordonnées à l'origine sont données dans le tableau IV.4. Pour la microstructure construite à 1000°C, la droite passe en-dessous de l'origine et la valeur de l'ordonnée à l'origine est alors négative. On peut admettre que la taille des grains de la chromine résultante est trop élevée pour cette température de construction et on doit considérer leur influence sur l'élargissement des raies de diffraction comme négligeable, ce qui limite l'utilisation de la relation de Williamson et Hall. Par ailleurs, pour les microstructures établies à  $T_c = 800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  les droites passent au-dessus de l'origine, la contribution de l'effet de taille sur l'élargissement des raies de diffraction peut donc être prise en compte. Les tailles des domaines cohérents varient entre  $0,04 \mu\text{m}$  et  $0,06 \mu\text{m}$  pour ces deux températures et la moyenne quadratique de la microdéformation est à peu près constante pour ces températures, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-7}$ .

Microstructure / T <sub>c</sub> (°C)	$\langle \varepsilon^2 \rangle$	$\left(\frac{1}{L}\right)^2 \left[\frac{1}{\text{Å}^2}\right]$	L [μm]
<b>4 / 800</b>	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,04
<b>3 / 850</b>	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	0,06
<b>2 / 900</b>	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,07
<b>1 / 1000</b>	$2 \cdot 10^{-7}$	$(-2 \cdot 10^{-6}) < 0$	

Tableau IV.4 : valeurs des microdéformations et de la taille des domaines cohérents, pour les microstructures 1, 2, 3 et 4.

### B. Analyse par AFM - Comparaison avec les résultats DRX

Afin de comparer ces tailles de domaines cohérents à la taille apparente des grains de chromine, des analyses topographiques de surface ont été réalisées par AFM sur les mêmes matériaux. Pour chaque microstructure, la méthode statistique définie dans le chapitre 3 a été appliquée. Les images topographiques à partir desquelles la mesure de la taille de grains a été effectuée sont représentées sur les figures IV.8.a à IV.8.d.

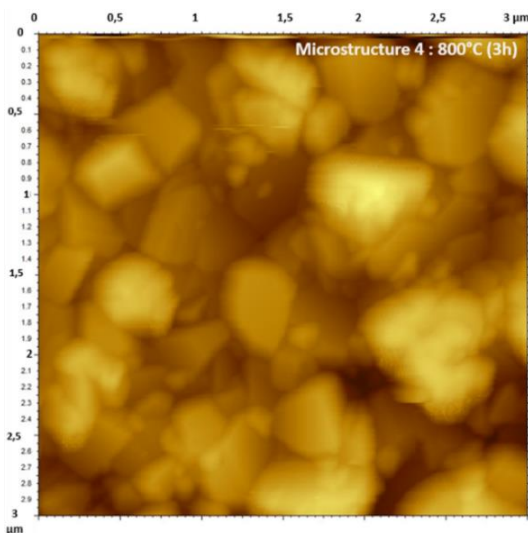


Figure IV.8.a : morphologie de surface (3 μm x 3 μm) de la microstructure construite à 800°C  
Taille moyenne apparente des grains environ 0,32 μm.

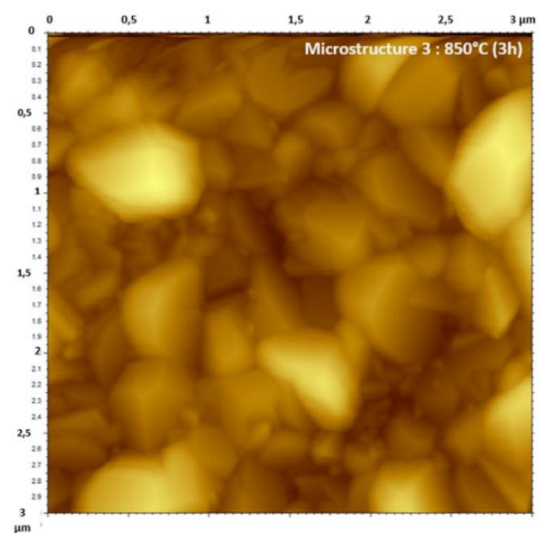


Figure IV.8.b : morphologie de surface (3 μm x 3 μm) de la microstructure construite à 850°C  
Taille moyenne apparente des grains environ 0,37 μm.

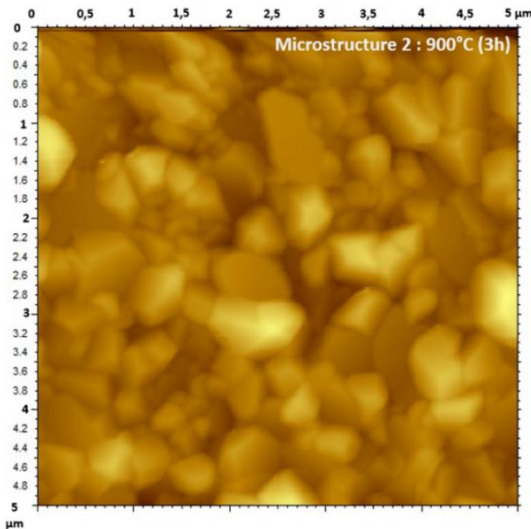


Figure IV.8.c : morphologie de surface (5 µm x 5 µm) de la microstructure construite à 900°C  
Taille moyenne apparente des grains environ 0,43 µm.

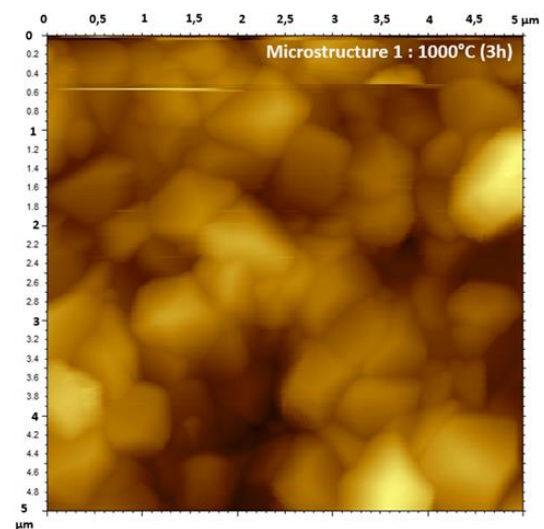


Figure IV.8.d : morphologie de surface (5 µm x 5 µm) de la microstructure construite à 1000°C  
Taille moyenne apparente des grains environ 0,70 µm.

Selon les figures IV.8, lorsque la température de construction  $T_c$  varie de 800°C à 1000°C, la taille apparente des grains augmente de 0,32 à 0,70 µm.

La comparaison de ces valeurs à celles du tableau IV.4 montre que les tailles des domaines cohérents déterminées sont 7 fois plus faibles que les tailles apparentes des grains. Ces résultats et cet écart sont en bon accord avec ceux qu'avaient obtenus Guérain dans des meilleures conditions de résolution instrumentale cependant.

En conclusion, nous pouvons noter que les volumes de matière diffractant pour chaque film de chromine élaboré augmentent continuellement avec la durée d'oxydation pendant les premiers paliers. Similairement, les valeurs associées de largeur intégrale font apparaître que la croissance des grains intervient principalement au cours des premiers instants de l'oxydation. Lorsque la température augmente, cette croissance devient aussi plus importante. Cette période de croissance rapide étant dépassée, la taille des grains peut être considérée comme stabilisée. L'application des sauts de température vers le bas conduit, lors des paliers consécutifs, à une situation où on peut admettre qu'il n'y a ni augmentation de la quantité de matière des couches de chromine, ni croissance des grains. Pour ces conditions d'oxydation, les épaisseurs des films de chromine formés (< 3 µm) et la taille apparente des grains (< 0,7 µm) restent faibles.

Dans la suite de ce chapitre, on s'intéresse à la réponse en contrainte/déformation de chacune de ces microstructures.

### **III. Réponses aux chargements thermiques des films de chromine**

#### **A. Mise en œuvre expérimentale**

La méthode des  $\sin^2\psi$  explicitée dans le chapitre 2 (III.A.1) (relation 2.15) a été utilisée pour accéder aux déformations et contraintes dans les films de chromine. Notons que la variation en température des coefficients élastiques radiocristallographiques associées à l'anisotropie cristalline des plans de diffraction a été prise en compte. Pour cela, la méthode des transitions d'échelle de Reuss et Voigt a été utilisée pour extrapoler la dépendance en température des constantes mécaniques de la chromine : module d'Young et coefficient de Poisson [158, 159]. Dans tous les cas, l'hypothèse qu'un éventuel gradient de contrainte puisse exister à l'intérieur des films de chromine a été négligée, l'épaisseur des couches formées restant relativement faible, n'excédant pas 3  $\mu\text{m}$  [30, 55]. Les contraintes ainsi obtenues peuvent être considérées comme une moyenne sur toute l'épaisseur traversée par les rayons X [145]. La détermination de ces contraintes et l'analyse de leur évolution en fonction des microstructures initiales, des sauts de températures et de la durée d'oxydation doit permettre de caractériser le comportement viscoplastique des films de chromine développés sur les substrats métalliques Ni<sub>30</sub>Cr et Ni<sub>28</sub>Cr.

Afin de prévenir une contribution importante des artéfacts mentionnés au chapitre 2 (III.A.4.d), une correction sur les valeurs de contraintes/déformations issues des mesures synchrotron a été effectuée. Pour cela, les contraintes résiduelles de tous les échantillons étudiés ont été déterminées une seconde fois par diffraction des rayons X conventionnelle en laboratoire. Les valeurs ainsi obtenues ont par la suite été utilisées afin d'effectuer cette correction.

En dépit de l'écart de 2% de la teneur massique en chrome, on considère que les couches monophasées de chromine formées sur ces substrats présentent des comportements mécaniques identiques.

#### **B. Evolution temporelle des déformations/contraintes**

L'évolution des déformations/contraintes dans les films de chromine a été suivie au cours du temps pour chacune des microstructures et des conditions de chargement thermique. Indépendamment des pics de diffraction analysés, les contraintes déterminées sont, pour toutes les conditions d'oxydation, de compression. Les résultats issus de l'analyse du pic (110) sont regroupés dans les figures IV.9.a à IV.9.f. On peut noter pour l'ensemble de ces mesures que les valeurs de contrainte/déformation obtenues s'inscrivent à l'intérieur de bandes de mesure dont la largeur varie entre 10 MPa (en début de bande) et 60 MPa (en fin de bande). Rappelons que pour un palier isotherme donné, le nombre d'images traitées est de l'ordre de

1000, i.e. que chaque bande est constituée d'environ 1000 points. L'incertitude sur les valeurs de contraintes déterminées est donc définie par la largeur de ces bandes.

### 1. Microstructure 1

La première microstructure, 1-a (cf. figure IV.9.a), a été élaborée à  $T_c = 1000^\circ\text{C}$  (3 heures) puis a été soumise à des sauts de température de  $100^\circ\text{C}$  vers le bas jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . L'amplitude de relaxation des contraintes correspondant au premier palier isotherme est de l'ordre de 850 MPa. Ensuite, à  $900^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , cette gamme de variation des contraintes décroît et varie entre 320 MPa et 150 MPa. A  $700^\circ\text{C}$ , la relaxation devient presque négligeable avec une amplitude de 50 MPa.

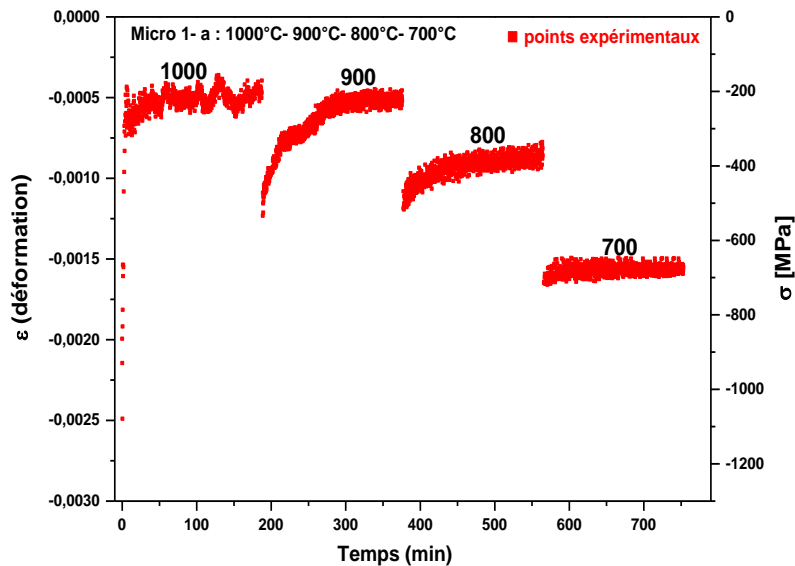


Figure IV.9.a : Contrainte/déformation élastique ( $\varepsilon_{11}$ ) en fonction du temps pour des sauts de température de  $100^\circ\text{C}$ , pour la microstructure 1-a :  $1000^\circ\text{C}$  ( $=T_c$ ),  $T_p=900^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ .

Une deuxième microstructure (1-b) a été construite à cette même température (cf. figure IV.9.b), mais un seul saut de  $150^\circ\text{C}$  a été appliqué pour atteindre la température de  $850^\circ\text{C}$ . L'amplitude de relaxation obtenue est comprise entre 900 MPa et 290 MPa pour ces deux paliers.



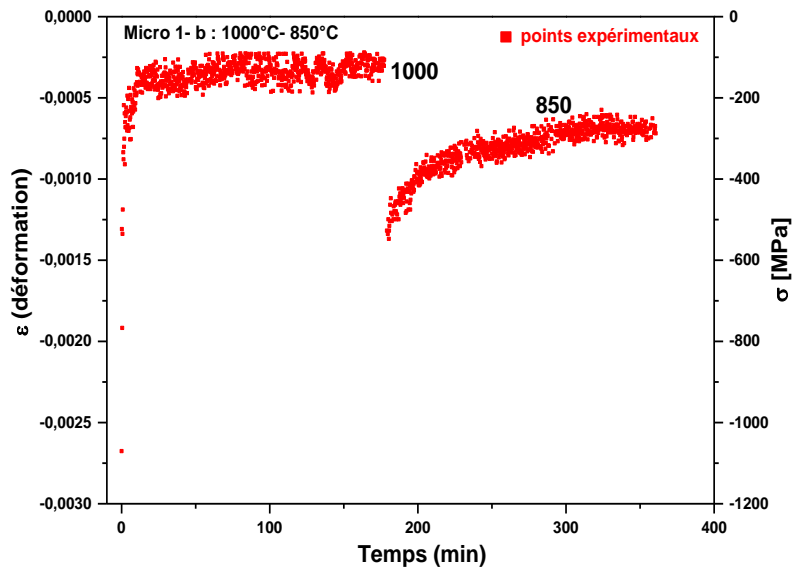


Figure IV.9.b : Contrainte/déformation élastique ( $\varepsilon_{11}$ ) en fonction du temps pour un saut de température de 150°C pour la microstructure 1-b : 1000°C ( $=T_c$ ),  $T_p= 850^\circ\text{C}$ .

On peut noter qu'à 1000°C, l'amplitude de relaxation des contraintes ainsi que l'allure des points expérimentaux sont comparables pour les deux microstructures 1-a et 1-b. En outre, la gamme de variation obtenue à 850°C correspond à une valeur intermédiaire qui peut s'intercaler entre celles obtenues pour les paliers isothermes à 900°C et 800°C de la microstructure 1-a.

## 2. Microstructure 2

La microstructure 2-a a, pour sa part, été construite à 900°C (3 heures) et des sauts de température de 100°C ont été également appliqués jusqu'à la température de 700°C (cf. figure IV.9.c). L'amplitude de relaxation à 900°C est inférieure à 1 GPa et elle diminue à 800°C (170 MPa), et 700°C (90 MPa).

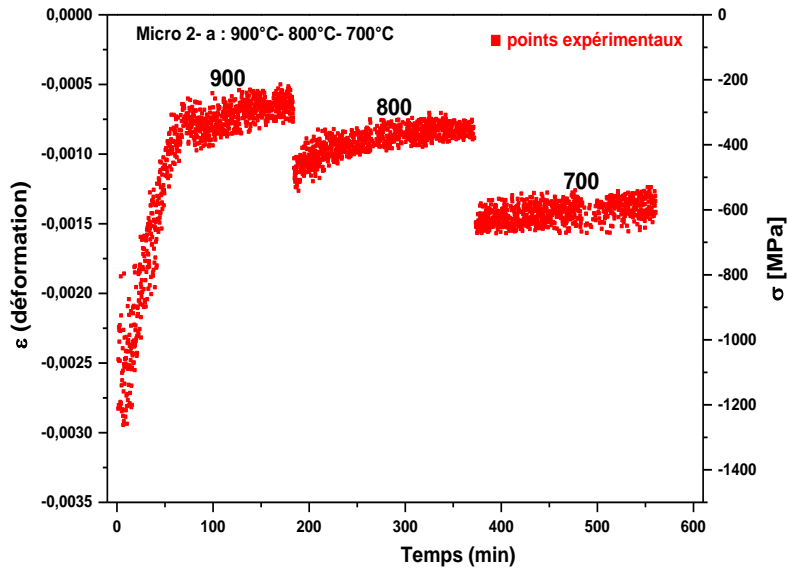


Figure IV.9.c : Contrainte/déformation élastique ( $\epsilon_{11}$ ) en fonction du temps et des sauts de température de 100°C vers le bas pour la microstructure 2-a : 900°C ( $=T_c$ ),  $T_p= 800^\circ\text{C}$  et 700°C.

Une autre microstructure (2-b) a été construite à cette même température de 900°C mais, pour celle-ci, des sauts de 50°C ont été appliqués jusqu'à 750°C (cf. figure IV.9.d). L'amplitude de relaxation à 900°C est voisine de 700 MPa, puis pour les paliers bas de 850°C, 800°C et 750°C, cette gamme de variation diminue et varie entre 160 MPa et 40 MPa.

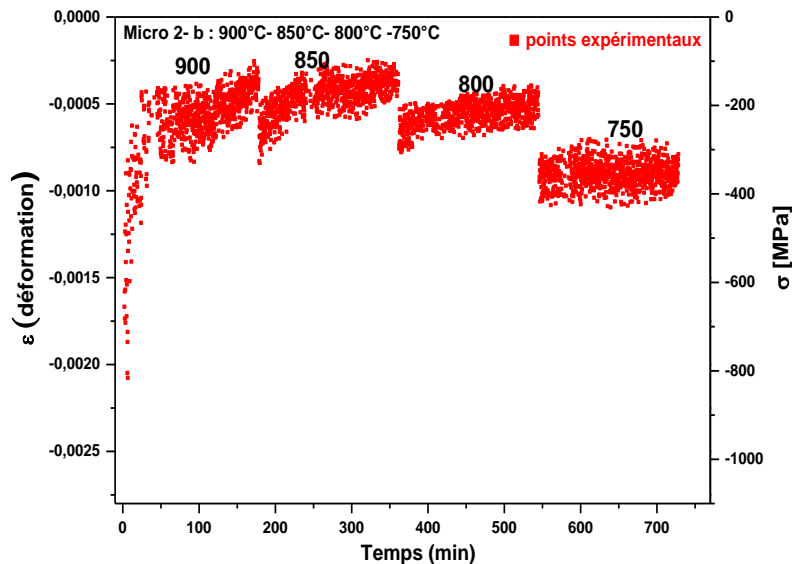


Figure IV.9.d : contrainte/déformation élastique ( $\epsilon_{11}$ ) en fonction du temps et des sauts de température de 50°C vers le bas pour la microstructure 2-b : 900°C ( $=T_c$ ),  $T_p= 850^\circ\text{C}$ , 800°C et 750°C.

On notera que pour cette microstructure 2-b, l'amplitude de relaxation déterminée à 900°C est plus faible que pour la microstructure 2-a, certains points correspondant au tout début du palier ont été rejetés en raison de la mauvaise qualité des images enregistrées. Néanmoins, compte tenu de l'allure des points expérimentaux, l'évolution des contraintes

reste très comparable pour ces deux paliers initiaux des microstructures 2a et 2b. Par ailleurs, ici aussi la comparaison entre les différents paliers bas semble indiquer que plus le saut est grand plus l'amplitude de relaxation est importante.

### 3. Microstructure 3

La microstructure 3 (cf. figure IV.9.e) a été construite à 850°C et des sauts de 50°C ont été appliqués jusqu'à 700°C. Pour le premier palier isotherme, l'amplitude de relaxation des contraintes est de 600 MPa et elle diminue à 800°C (110 MPa), puis varie peu entre 750°C (55 MPa) et 700°C (40 MPa). Il est important de noter que la majeure partie des points expérimentaux correspondant au dernier palier isotherme (700°C) n'a pas pu être traitée car la qualité des images associées est également insuffisante.

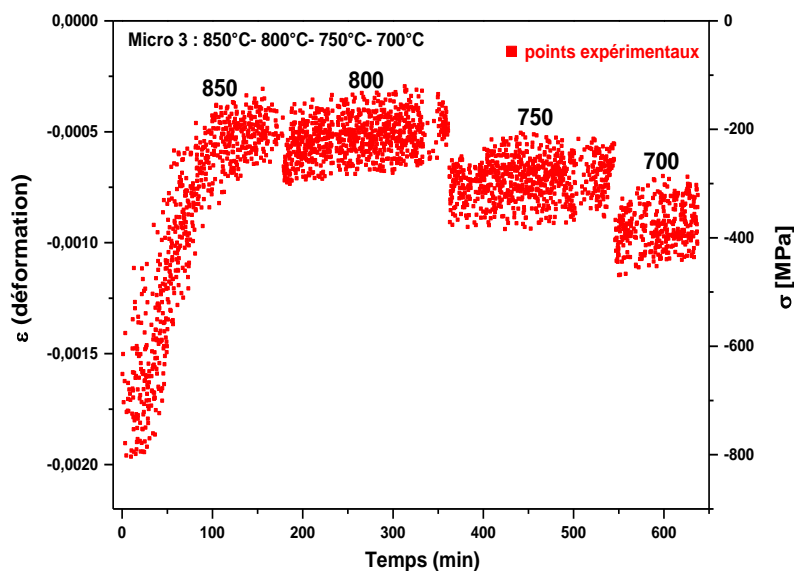


Figure IV.9.e : Contrainte/déformation élastique ( $\epsilon_{11}$ ) en fonction du temps et des sauts de température de 50°C vers le bas pour la microstructure 3 : 850°C ( $T_c$ ),  $T_p=$  800°C, 750°C et 700°C.

### 4. Microstructure 4

La microstructure 4 a été construite à 800°C et un saut unique de 100°C a été effectué (cf. figure IV.9.f).

Pour les deux paliers isothermes étudiés, l'amplitude de relaxation en contrainte évolue entre 335 MPa et 80 MPa.

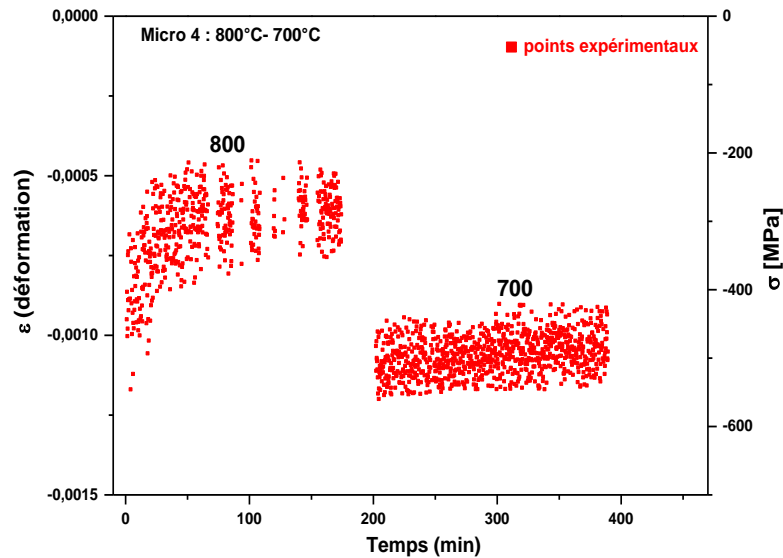


Figure IV.9.f : Contrainte/déformation élastique ( $\epsilon_{11}$ ) en fonction du temps et des sauts de température de 100°C vers le bas pour la microstructure 4 : 800°C ( $=T_c$ ),  $T_p= 700^\circ\text{C}$ .

### C. Synthèse

L'ensemble des résultats ci-dessus amène les commentaires suivants valables pour les quatre microstructures :

➤ Les sauts de contraintes résultant des sauts de températures appliqués peuvent être clairement distingués entre chaque palier isotherme, conformément à l'objectif initial [99]. Ces différents résultats confirment que les sauts de température induisent des contraintes thermiques supplémentaires de compression dans les films de chromine et, conformément à ce que l'on pouvait attendre, plus l'amplitude des sauts est grande, plus les contraintes thermiques générées sont importantes.

➤ Une relaxation des contraintes est clairement visible sur chacun des paliers isothermes, y compris les premiers. L'amplitude de celle-ci est d'autant plus importante que les températures sont élevées.

➤ L'analyse des intensités intégrées et des largeurs intégrales des pics de diffraction ayant montré que les différentes microstructures de chromine n'évoluent plus au cours des paliers isothermes qui succèdent à chaque premier palier, la relaxation observée correspond alors principalement à celle des suppléments de contraintes thermiques générées par les sauts de températures vers le bas. L'augmentation de l'amplitude de relaxation des contraintes avec la température pourrait ainsi être directement liée à l'effet de l'activation thermique sur la vitesse de déformation par fluage.

➤ En revanche, sur tous les premiers paliers, au début desquels sont construites les microstructures, on observe directement également une phase de relaxation. Il s'agit vraisemblablement de la relaxation faisant suite à l'accumulation d'énergie élastique pendant la phase de croissance. Toutefois, les points correspondant à la partie croissance (augmentation des niveaux de contrainte jusqu'à un maximum [31]) n'ont pas pu être identifiés ici. Ainsi, il s'est avéré impossible de définir pour chacune de ces microstructures le temps d'inflexion pour lequel les contraintes sont maximales et au-delà duquel la relaxation se produit. On peut supposer que ce maximum a été atteint au cours de la montée en température, avant même d'atteindre les températures de consigne. La température limite basse pour la formation de la chromine se situant aux alentours de 600°C [14], il est donc possible que les contraintes de croissances puissent être générées entre cette température basse et les températures de consigne du premier palier. Néanmoins, ces résultats amènent un commentaire particulier, étant donné les travaux antérieurs de Kemdehoundja sur un système équivalent. En effet, celui-ci a déterminé par spectrométrie Raman l'évolution des contraintes de croissance dans les couches de chromine dans la gamme de température (700-900°C). Ses résultats ont montré que ces contraintes de croissance atteignent un maximum pour un temps d'oxydation proche de 3h, ce temps semblant augmenter avec la température. Ainsi, la relaxation des contraintes de croissance dans les films de chromine ne se manifeste qu'au-delà de cette durée. Ces résultats apparaissent contradictoires avec ceux des figures IV.9.a à IV.9.f. où, comme signalé, les temps d'inflexion ne peuvent être déterminés. A ce sujet, il faut rappeler que les deux expériences n'utilisent pas le même dispositif d'oxydation. Dans le cas présent, un four à induction a en effet été couplé à la diffraction synchrotron. Ce système autorise un très bon contrôle des températures, grâce à la mise en place d'un thermocouple en contact direct avec le dos des échantillons et d'un pyromètre permettant de déterminer la température en surface. En revanche, dans le cas de l'analyse par Raman, le thermocouple (à l'intérieur du four) n'était pas au contact de l'échantillon et le fort rayonnement thermique de ce dernier pouvait fausser la mesure des températures. Au final, on peut supposer l'existence d'un décalage en température entre les deux systèmes utilisés, susceptible de modifier la cinétique de construction de la couche d'oxyde et, en conséquence, le régime d'établissement des contraintes de croissance (niveau maximum de contrainte, temps d'inflexion correspondant).

➤ Concernant les phases de relaxation, clairement visibles dans les deux études correspondant aux premiers paliers uniquement, l'amplitude des contraintes relaxées obtenue par Kemdehoundja varie de 500 MPa à un peu plus de 1 GPa lorsque la température évolue entre 800°C et 900°C. Ces ordres de grandeurs restent supérieurs à ceux que nous avons observés ici, mais comme expliqué ci-dessus nous ne pouvons être certains d'avoir eu accès au niveau de contrainte maximum correspondant aux temps d'inflexion (inflexion que

nous n'avons pas pu observer). Néanmoins, les ordres de grandeurs des amplitudes de contraintes relaxées restent très comparables entre ces deux études, en particulier leur niveau de variation avec les températures de construction des microstructures. Par exemple, les résultats de cette étude et ceux de Kemdehoundja s'accordent sur le fait que la relaxation des contraintes devient pratiquement négligeable à 700°C, température considérée comme limite basse pour la déformation par fluage.

➤ Finalement, pour ces premiers paliers pendant lesquels se construisent les microstructures, si on compare l'évolution des contraintes avec celle des intensités intégrées et des largeurs intégrales, il apparaît que les phases de relaxation de contrainte peuvent commencer à intervenir alors que les grains sont encore en train de grossir, et la couche d'oxyde d'épaissir. Ceci est d'autant plus vrai que la température de construction est faible, donc que les grains sont petits.

#### **IV. Contraintes résiduelles après retour à l'ambiante**

Les contraintes résiduelles déterminées à l'ambiante en fin des cycles de chargement thermique, correspondant à chacune des conditions d'oxydation, sont données dans le tableau IV.5. Elles sont comprises entre -1,75 GPa et -2,62 GPa. Ces contraintes résiduelles augmentent avec la température initiale de construction des microstructures, conformément au cumul des suppléments de contraintes thermiques lors des différents sauts de température vers le bas.

On note également que pour des microstructures de départ identiques, les valeurs obtenues sont bien reproductibles. Les ordres de grandeurs de ces contraintes se comparent également bien à celles des contraintes résiduelles obtenues dans le chapitre III pour le même système Ni30Cr/Cr2O3, et des conditions d'oxydation voisines.

<b>Microstructures</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>σ<sub>résiduelle</sub>[GPa]</b>
<b>Microstructure 1-a</b>	1000	-2,62
<b>Microstructure 1-b</b>	1000	-2,62
<b>Microstructure 2-a</b>	900	-2,20
<b>Microstructure 2-b</b>	900	-2,30
<b>Microstructure 3</b>	850	-1,93
<b>Microstructure 4</b>	800	-1,75

Tableau IV.5 : contraintes résiduelles pour chaque microstructure après retour à l'ambiante.

## V. Analyse des résultats

### A. Comparaison entre sauts de contraintes mesurés et contraintes thermiques calculées

Pour chacune des 4 microstructures, les sauts de contraintes mesurés entre les paliers isothermes sont comparés aux contraintes thermiques calculées correspondantes à ces mêmes sauts. Comme évoqué déjà au chapitre III, si des mécanismes de relaxation de contraintes interviennent également lors du refroidissement du système métal/oxyde donc lors des sauts de température vers le bas, la comparaison entre ces deux grandeurs donnera accès cette fois à l'amplitude de contraintes relaxées pendant les étapes de descente en température qui séparent les paliers successifs.

La relation (4.2) a été utilisée pour déterminer les sauts de contraintes mesurés entre chaque palier isotherme :

$$\Delta\sigma = \sigma_T - \sigma_{T-\Delta T} \quad (4.2)$$

Avec  $\sigma_T$  le niveau de contrainte correspondant à la fin d'un palier isotherme à une température  $T$ ,  $\sigma_{T-\Delta T}$  le niveau de contrainte déterminé au début du palier isotherme suivant à une température  $T-\Delta T$  avec  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  ou  $150^\circ\text{C}$ .

Les contraintes thermiques correspondantes à ces différents sauts ont par ailleurs été calculées en utilisant la relation (1.19) sachant que l'activation éventuelle de phénomènes de relaxation de contraintes lors de ces sauts n'est évidemment pas prise en compte dans cette relation purement élastique. Bien sûr, si aucune relaxation n'a lieu pendant les sauts vers le bas alors les sauts de contraintes mesurés doivent être très proches des contraintes thermiques calculées.

Les valeurs absolues des sauts de contraintes mesurés et des contraintes thermiques calculées correspondantes sont données dans le tableau IV.6, et la confrontation entre ces deux grandeurs est présentée sur la figure IV.10.

$\Delta T$ (°C)	$ \Delta\sigma $ [MPa] micro 1-b	$ \Delta\sigma $ [MPa] micro 1-a	$ \Delta\sigma $ [MPa] micro 2-a	$ \Delta\sigma $ [MPa] micro 2-b	$ \Delta\sigma $ [MPa] micro 3	$ \Delta\sigma $ [MPa] micro 4	$ \Delta\sigma $ [MPa] Calculé
1000-900		276					555
1000-850	440,62						825,23
900-850				165,93			270,20
900-800		304,62	319,20				535,54
850-800				220,86	136		265,33
800-750				227,75	219,10		279,95
800-700		370,06	388			350,46	516,04
750-700					223,61		255,60
850-27	2337,72						3373,50
750-27				1791			3247,70
700-27		2000,23	1869,90			1611,45	2992

Tableau IV.6 : Valeurs absolues des sauts de contraintes mesurés et des contraintes thermiques calculées correspondantes, pour toutes les conditions d'oxydation.

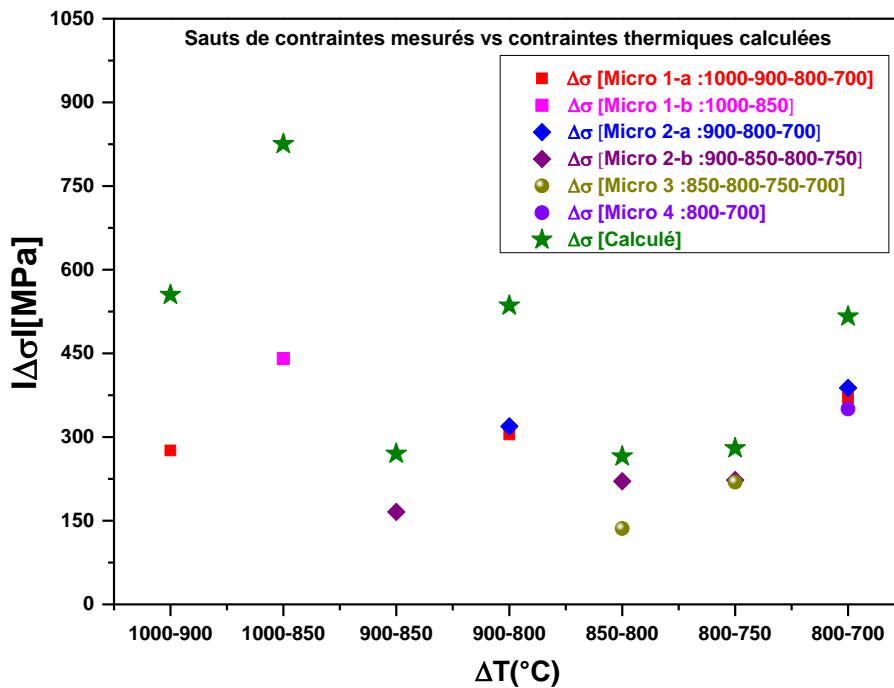


Figure IV.10 : Sauts de contraintes mesurés vs contraintes thermiques calculées.

Les contraintes thermiques calculées sont, quelles que soient les conditions d'oxydation, systématiquement supérieures aux sauts de contraintes mesurés; ces résultats montrent une fois de plus que les contraintes sont relaxées tout au long de la descente en température, pour chaque couple de paliers considéré.

Selon la valeur du saut considéré, l'écart entre les sauts de contrainte mesurés et les contraintes thermiques calculées varie entre 130 MPa et 1,6 GPa. A l'image de l'amplitude de relaxation de contraintes définie dans le précédent chapitre, plus le saut est grand, plus



l'amplitude de relaxation est élevée, ceci est visible par exemple en comparant l'écart obtenu entre  $\Delta\sigma(1000 - 900)$  (280 MPa) ou  $\Delta\sigma(1000 - 850)$  (360 MPa), avec  $\Delta\sigma(900 - 850)$  (104 MPa).

En outre, l'écart entre sauts de contraintes mesurés et contraintes thermiques est réduit en général lorsque la température décroît. La relaxation au refroidissement devient plus faible, dans ce cas également, à mesure que l'on se rapproche de la température limite basse pour l'activation du fluage. Ces résultats sont en accord avec l'activation thermique de la relaxation des contraintes par fluage, pendant le refroidissement cette fois.

Notons également que les sauts de contraintes mesurés sont égaux pour les paliers isothermes de températures identiques, ayant subi les mêmes sauts, mais pour lesquels la microstructure initiale est différente (par exemple :  $\Delta\sigma(900 - 800)$  microstructure 1-a et  $\Delta\sigma(900 - 800)$  microstructure 2-a ;  $\Delta\sigma(800 - 700)$  microstructure 1-a,  $\Delta\sigma(800 - 700)$  microstructure 2-a et  $\Delta\sigma(800 - 700)$  microstructure 4).

Ces résultats semblent montrer que les sauts de contraintes dépendent principalement de l'écart de température entre deux paliers successifs indépendamment de la microstructure initiale.

## **B. Méthode d'analyse suivie - Confrontation expérience/théorie**

Pour toutes les conditions d'oxydation, les résultats précédents ont montré que les contraintes sont relaxées aussi bien au cours de l'oxydation isotherme que lors des étapes de descente en températures. La déformation viscoplastique des films de chromine est probablement le mode principalement responsable de cette relaxation. Il reste à essayer de confronter ces résultats à une modélisation pour préciser les caractéristiques de ce mécanisme. Dans un matériau donné, pour pouvoir identifier le mécanisme de fluage associé à la déformation viscoplastique de celui-ci, on confronte les résultats expérimentaux à un modèle théorique judicieusement choisi en fonction du type de fluage que l'on souhaite mettre en évidence.

D'une manière générale, cette confrontation a pour but de déterminer les principaux paramètres caractéristiques de cette déformation à savoir :

- l'exposant de contrainte  $n$ , qui rend compte de la dépendance à la contrainte de la vitesse de déformation ;
- le coefficient de fluage  $J_{ox}$ , caractérisant la vitesse de relaxation par fluage ;
- l'énergie d'activation  $Q$ , qui est en relation avec le mécanisme élémentaire de diffusion prédominant pour le transport des espèces au cours de cette déformation.

Dans le cas des couches d'alumine, le fluage diffusion a pu être identifié en confrontant les résultats expérimentaux à une modélisation pour laquelle des valeurs de  $n \leq 2$  ont permis de décrire correctement l'évolution des contraintes/déformations observées [98, 99].

Pour les films de chromine, cette identification mérite encore d'être affinée avec l'objectif annoncé de séparer les influences microstructurales et thermiques. C'est pourquoi, les résultats obtenus précédemment sont traités, en fonction des microstructures initiales et des différents sauts de températures, selon l'approche déjà employée pour des couches minces d'alumine.

Dans toute cette analyse et étant donnée la durée relativement courte des expériences menées, la contribution de la déformation plastique ou viscoplastique des substrats à la relaxation des contraintes du système a été écartée en raison de la faible épaisseur des couches formées comparé au substrat. On peut en effet estimer la contrainte maximale dans le substrat à partir de la relation (1.24) telle que :

$$\sigma_m = -\sigma_{ox} \left( \frac{2h_{ox}}{h_m} \right)$$

L'épaisseur maximale de couche formée étant de  $h_{ox} = 3 \mu\text{m}$ , celle du substrat  $h_m = 4 \text{ mm}$  et le niveau de contrainte maximal déterminé dans les films d'oxyde étant de  $\sigma_{ox} = -1,3 \text{ GPa}$  sur les paliers isothermes, cela correspond à une valeur  $\sigma_m$  dans le métal autour du MPa. Ceci semble garantir que le métal ne se déforme pas. La modélisation complète du système qui est faite par ailleurs devra retrouver la validité de cette analyse.

### **1. Hypothèses considérées**

Les mêmes hypothèses que celles formulées dans les études de Veal et Paulikas [99] ou Panicaud [101] ont été adoptées (cf. Chapitre I).

En considérant un modèle de fluage diffusion avec un exposant de contrainte  $n=1$  et en supposant que ce fluage est gouverné par la diffusion des espèces aux joints de grains (fluage Coble  $p=3$ ), on peut appliquer la relation (1.23) (cf. chapitre 1 III.2) qui relie la vitesse de déformation à la contrainte, relation que l'on peut réécrire sous la forme :

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_{jg} \delta\Omega}{k_B T} \left( \frac{1}{L} \right)^3 \sigma \quad (4.3)$$

où :

- ✓ A : constante de Coble (= 47) sans dimension ;
- ✓  $D_{jg}$  : coefficient de diffusion tel que  $D_{jg} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  ;
- ✓ Q : énergie d'activation (notée Q pour alléger l'écriture ; au lieu de  $E_{jg}$  dans (1.23)) ;
- ✓ R : constante des gaz parfaits ;
- ✓ T : température (K) ;
- ✓ L : taille de grains ;
- ✓  $k_B$  : constante de Boltzmann ;

- ✓  $\delta$ : largeur ou épaisseur des joints de grains (conventionnellement prise de l'ordre du rayon atomique, c.a.d. 1 nm [100]) ;
- ✓  $\Omega$  : volume molaire du matériau (donc de la chromine en ce qui nous concerne).

Le coefficient de fluage de la couche d'oxyde peut être défini selon [30]:

$$J_{ox} = \frac{AD_0\delta\Omega}{k_B T} \left(\frac{1}{L}\right)^3 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.4)$$

où :

$$J_0 = \frac{AD_0\delta\Omega}{k_B T} \left(\frac{1}{L}\right)^3 = \frac{C^{te}}{k_B T} \quad (4.5)$$

Dans cette expression,  $J_0$  est un facteur pré-exponentiel qui est inversement proportionnel non seulement à la température mais également au cube de la taille de grains de la microstructure considérée. Or, les résultats obtenus par DRX (intensité intégrée et largeur intégrale) semblent montrer que cette taille est fonction de la température  $T_C$  à laquelle la microstructure a été construite. Si tel est le cas, la constante évoquée dans la relation (4.5) doit donc, à priori, être différente d'une microstructure à l'autre.

On notera également que la température intervenant de façon explicite dans (4.4) et (4.5) correspond, dans notre cas, à la température  $T_P$  des différents paliers que nous avons fait subir à chaque microstructure élaborée à une température  $T_C$ . D'où, compte tenu de la remarque précédente,  $J_0$  dépendrait non seulement de  $T_P$  mais également de  $T_C$  par le biais de la taille de grains, autrement dit de façon non explicite.

La relation (4.3) devient donc :

$$\dot{\varepsilon} = J_{ox}(-\sigma) \quad (4.6)$$

Dans cette équation, le signe moins (-) est lié à la nature des contraintes déterminées qui sont de compression pour les films de chromine [52, 101]. Pour la résoudre, nous allons considérer la démarche proposée par Veal et al. [98, 100] pour identifier le comportement viscoplastique des films d'alumine, et qui conduit à l'équation (4.7) :

$$\varepsilon = C_\varepsilon + A_\varepsilon \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_{ox}}\right) \quad ; \quad \sigma = C_\sigma + A_\sigma \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_{ox}}\right) \quad (4.7)$$

où :

- ✓  $C_\varepsilon$  (respectivement  $C_\sigma$ ): déformation (respectivement contrainte) minimale atteinte au cours de la relaxation ;

- ✓  $A_\varepsilon$  (respectivement  $A_\sigma$ ) : facteur pré-exponentiel défini par la gamme de variation des déformations (respectivement contraintes) tel que  $A_\varepsilon = \varepsilon_{\max} - C_\varepsilon$  (respectivement  $A_\sigma = \sigma_{\max} - C_\sigma$ )
- ✓  $t_0$  : temps d'inflexion pour lequel  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$  (respectivement  $\sigma = \sigma_{\max}$ );
- ✓  $\tau_{\text{ox}}$ : temps caractéristique de la relaxation par fluage de la couche d'oxyde, celui-ci détermine également la force de la relaxation et peut être relié au coefficient de fluage par [101] : 
$$\tau_{\text{ox}} = \left( \frac{1-\nu_{\text{ox}}}{E_{\text{ox}}} \right) \frac{1}{J_{\text{ox}}} \quad (4.8)$$

$E_{\text{ox}}$  et  $\nu_{\text{ox}}$  sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de la chromine (cf. annexe D).

Les déformations mesurées expérimentalement, qui provoquent les déplacements des pics de diffraction, sont supposées être des déformations élastiques. Ainsi, les déformations déterminées à partir de la méthode des  $\sin^2\psi$  sont des grandeurs élastiques alors que la vitesse de déformation par fluage  $\dot{\varepsilon}$  définie par les relations (4.3) et (4.6) résulte d'une déformation viscoplastique donc irréversible.

Par ailleurs, lors d'un essai conventionnel de fluage, la vitesse de déformation viscoplastique peut être déterminée en fixant la contrainte imposée, l'évolution de la déformation étant ensuite suivie au cours du temps [72, 87]. La vitesse de la déformation, de nature irréversible, dépend ainsi de la contrainte élastique imposée. Quand cette contrainte est faible, la vitesse de déformation est directement proportionnelle à la contrainte (cf. relation (4.6)).

Dans le cadre de ce travail, pour avoir une équivalence par rapport à cet essai de fluage, l'objectif est d'évaluer l'amplitude de la déformation viscoplastique des films de chromine en analysant l'évolution des déformations/contraintes au cours du temps et sous l'influence des sauts de températures (cf. figures IV.9.a à IV.9.f). Même si l'amplitude maximale des contraintes relaxées dans les couches de chromine peut atteindre jusqu'à 1 GPa, celle-ci correspond à une variation faible de la déformation de l'ordre de  $10^{-3}$ .

Théoriquement, pour pouvoir passer de la relation (4.6) à la relation (4.7), il est indispensable de séparer les variables élastiques des variables inélastiques. Les déformations élastiques déterminées expérimentalement résultent aussi de la relaxation en isotherme et au cours des étapes de descente en température [98, 99]. Cette relaxation peut même persister pour les longues durées d'oxydation car, du moment que l'oxydation se poursuit, la génération des contraintes continue jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire où celle-ci s'équilibre avec la relaxation viscoplastique. Dans la solution (4.7), cet état stationnaire peut être considéré via la constante  $C_\sigma$ .

Cependant, même si cette définition peut être évaluée du point de vue expérimental, elle est théoriquement incorrecte car l'utilisation de la solution (4.7) suppose que les déformations inélastiques sont équivalentes aux déformations élastiques. Ainsi, l'ajustement des courbes

expérimentales avec cette relation (4.7) reste une approche «*simplifiée*» qui va permettre de déduire un premier ordre de grandeur des coefficients de fluage des films de chromine.

## 2. Détermination des coefficients de fluage par simulation

La détermination des coefficients de fluage nécessite une simulation des différents paliers isothermes. Cette simulation a été menée en fixant les paramètres  $C_\varepsilon$  et  $A_\varepsilon$  ou, ce qui revient au même,  $C_\sigma$  et  $A_\sigma$  ainsi que  $t_0$ . La seule variable est donc  $\tau_{ox}$ . Elle permet de rendre compte de l'amplitude des inflexions observées sur les points expérimentaux sur les paliers isothermes. Quand l'inflexion des points est forte, alors  $\tau_{ox}$  associé est faible et, en conséquence, le  $J_{ox}$  correspondant est important (voir (4.8)). Dans le cas contraire, où cette inflexion est moins prononcée,  $\tau_{ox}$  devient grand et peut tendre vers l'infini lorsque l'inflexion présente une allure quasi-horizontale; le  $J_{ox}$  associé devient en effet de plus en plus faible.

Pour cette étape d'identification, les points correspondant à la relaxation des contraintes ont été considérés. Quelques résultats de courbes simulées sont donnés sur les figures IV.11.a, IV.11.b, IV.11.c, IV.11.d.

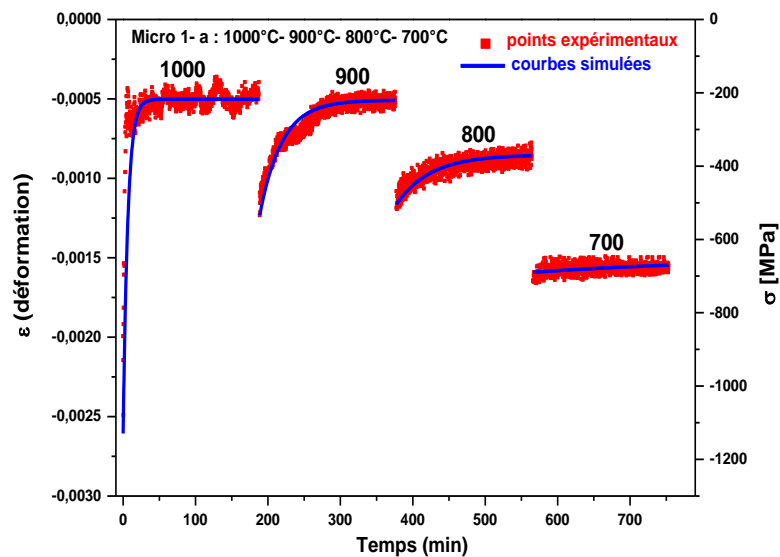


Figure IV.11.a : résultats des simulations des paliers isothermes pour la microstructure 1-a : 1000°C (=T<sub>c</sub>), T<sub>p</sub>= 900°C, 800°C et 700°C.

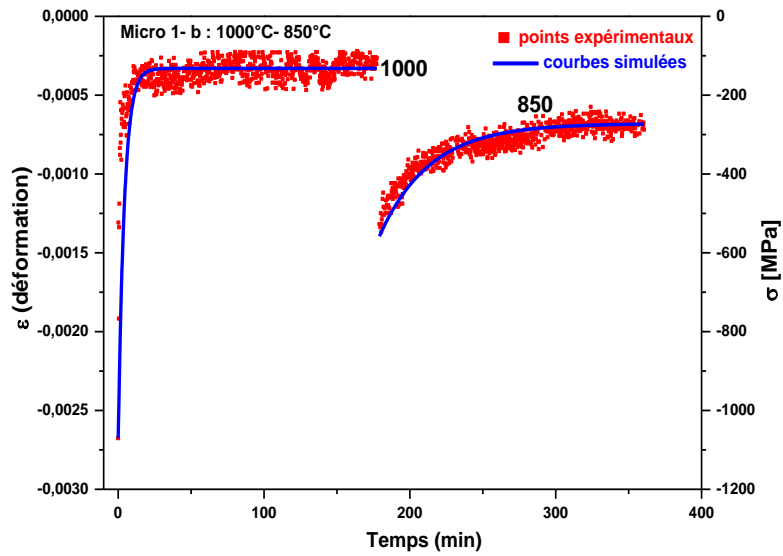


Figure IV.11.b : Résultats des simulations des paliers isothermes pour la microstructure 1-b : 1000°C (=T<sub>c</sub>) et T<sub>p</sub>= 850°C.

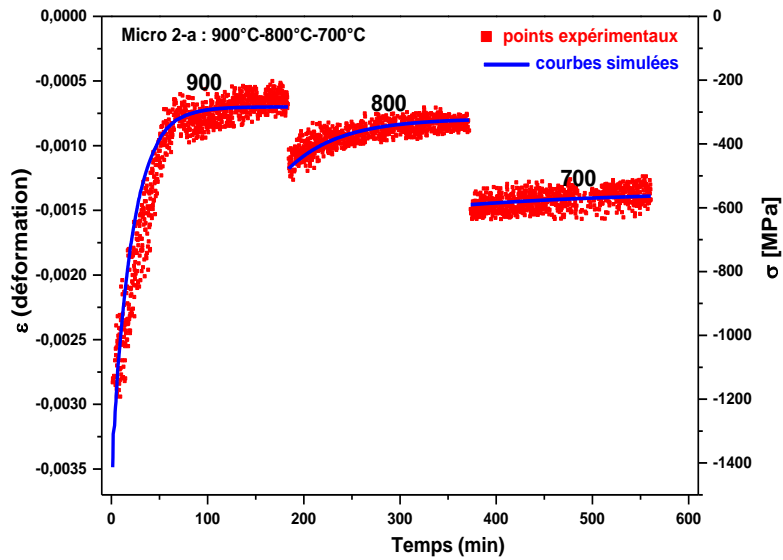


Figure IV.11.c : Résultats des simulations des paliers isothermes pour la microstructure 2-a : 900°C (=T<sub>c</sub>), T<sub>p</sub>= 800°C et 700°C.

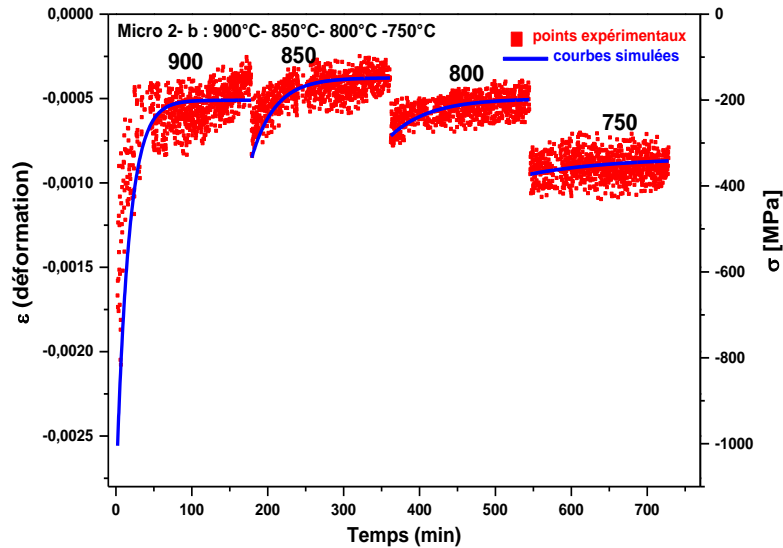


Figure IV.11.d : Résultats des simulations des paliers isothermes pour la microstructure 2-b : 900°C ( $=T_c$ ),  $T_p = 850^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ .

D'après ces différentes figures, les courbes simulées décrivent de manière satisfaisante les tendances des points expérimentaux; l'inflexion des bandes isothermes évolue également avec la température. La solution (4.7) correspondant à un modèle de fluage diffusion ( $n = 1$ ) permet de quantifier le comportement viscoplastique des films de chromine. Ainsi pour chacun de ces paliers isothermes,  $J_{ox}$  a été déduit à partir des valeurs de  $\tau_{ox}$  à l'aide de la relation (4.8) et en considérant aussi la dépendance en température des coefficients d'élasticité ( $E_{ox}$  et  $\nu_{ox}$ , cf. annexe D). Les valeurs de  $\tau_{ox}$  [s] et  $J_{ox}(T)$  [ $\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] obtenues sont résumées dans le tableau IV.7.

Microstructures	$\tau_{ox}$ [s]					
	$J_{ox}(T)$ [ $\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]					
	$T_p = 1000^\circ\text{C}$	$T_p = 900^\circ\text{C}$	$T_p = 850^\circ\text{C}$	$T_p = 800^\circ\text{C}$	$T_p = 750^\circ\text{C}$	$T_p = 700^\circ\text{C}$
<b>Micro 1-a</b> $T_c = 1000^\circ\text{C}$	520,25 $4,68 \cdot 10^{-15}$	1334,65 $1,48 \cdot 10^{-15}$		4024,65 $6,20 \cdot 10^{-16}$		17282,40 $1,45 \cdot 10^{-16}$
<b>Micro 1-b</b> $T_c = 1000^\circ\text{C}$	501,70 $4,85 \cdot 10^{-15}$		2258,52 $1,11 \cdot 10^{-15}$			
<b>Micro 2-a</b> $T_c = 900^\circ\text{C}$		1129,60 $2,23 \cdot 10^{-15}$		3383,30 $7,90 \cdot 10^{-16}$		13816,37 $1,90 \cdot 10^{-16}$
<b>Micro 2-b</b> $T_c = 900^\circ\text{C}$		1059,90 $2,40 \cdot 10^{-15}$	1789,24 $1,30 \cdot 10^{-15}$	3196,30 $7,70 \cdot 10^{-16}$	6215,76 $3,56 \cdot 10^{-16}$	
<b>Micro 3</b> $T_c = 850^\circ\text{C}$			1514,50 $1,52 \cdot 10^{-15}$	2649,95 $1,03 \cdot 10^{-15}$	5028,06 $4,16 \cdot 10^{-16}$	10424,40 $2,38 \cdot 10^{-16}$
<b>Micro 4</b> $T_c = 800^\circ\text{C}$				1649,76 $1,79 \cdot 10^{-15}$		6083,20 $4,10 \cdot 10^{-16}$

Tableau IV.7 : valeurs des coefficients de fluage  $J_{ox}$  pour les différentes microstructures de chromine, et pour chaque palier isotherme de température  $T_p$ .

D'après ce tableau pour une microstructure donnée,  $\tau_{ox}$  diminue quand la température  $T_p$  de palier augmente et donc  $J_{ox}(T)$  augmente avec la température. Ces résultats sont cohérents avec le fait que plus la température est élevée, plus la relaxation des contraintes est rapide, et donc plus l'inflexion est importante [31, 101].

Les ordres de grandeurs des coefficients de fluage obtenus ici se comparent bien à ceux obtenus par Panicaud et al. [101], bien que ces derniers reposent sur une première modélisation des courbes d'évolution des contraintes de croissance déterminées par Kemdéhoundja.

Les coefficients de fluage déterminés dans le présent travail seront utilisés par la suite comme paramètres entrants pour le modèle complet développé actuellement dans le cadre d'une thèse de l'UTT (Université de technologie de Troyes [160, 161]). Outre, la description mécanique complète du système, cette modélisation permettra par exemple d'envisager d'autres lois de fluage avec des exposants de contrainte  $n$  supérieurs à 1.

#### **a. Détermination de l'énergie d'activation**

L'évolution en fonction de la température des différents coefficients de fluage étant connue, nous nous proposons maintenant de vérifier si ces derniers sont effectivement thermiquement activés. Si tel est le cas, leur expression est donnée par la relation (4.4).

Afin de déterminer les énergies d'activation associées à chacune des microstructures, les tracés de  $\ln(J_{ox}k_B T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ont été effectués et sont reportés sur la figure IV.12. Si, pour toutes ces conditions, les courbes obtenues sont des droites, alors nous pourrions utiliser une équation de type Arrhenius telle que:

$$\ln(J_{ox}k_B T) = \ln(C^{te}) - \left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.9)$$

où :  $C^{te} = k_B T J_0 = AD_0 \delta \left(\frac{1}{L}\right)^3$

La pente de telles droites définit l'énergie d'activation ; plus cette énergie est faible plus le(s) mécanisme(s) de diffusion élémentaire(s) responsable(s) du transport de matière (en volume ou aux joints de grains) au cours de la déformation est (sont) facilement activé(s). L'ordonnée à l'origine permet de déterminer, dans un premier temps, la constante pour chaque microstructure construite à  $T_c$ , puis, dans un second temps, et si besoin est, de déduire le facteur pré-exponentiel  $J_0$  correspondant à la température  $T_p$ .

Sur la figure IV.12, on peut remarquer que, pour les microstructures construites à la même température  $T_c$  (microstructures (1-a et 1-b), (2-a et 2-b)), les valeurs de  $J_{ox}$  sur les



premiers paliers sont pratiquement identiques (cf. tableau IV.7), ce qui traduit une bonne reproductibilité de comportement du système métal/oxyde. Ceci est également confirmé par le fait que, pour une microstructure donnée, le tracé obtenu est identique.

L'activation thermique de la relaxation par fluage diffusion est également mise en évidence car les courbes obtenues sont effectivement des droites et ceci quelle que soit la microstructure considérée. Par conséquent, l'équation (4.9) peut être utilisée.

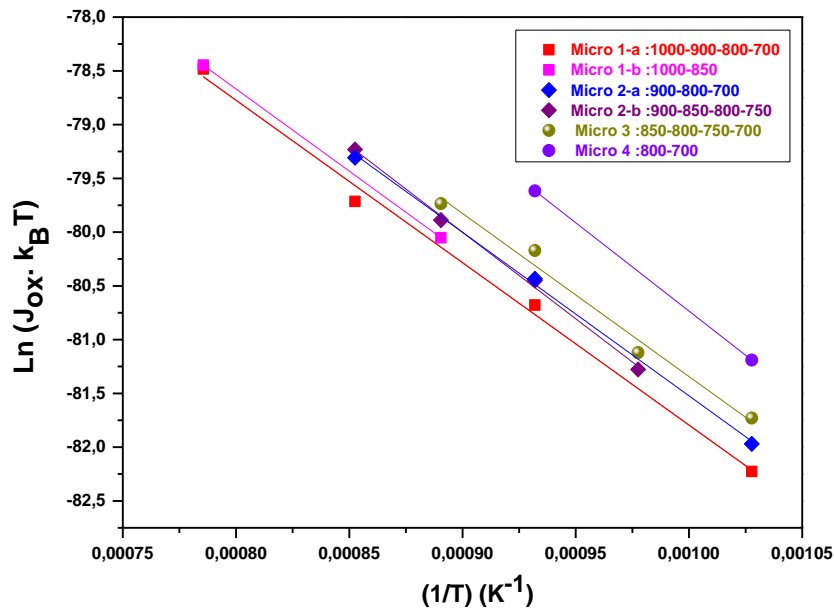


Figure IV.12 : tracés des courbes  $\text{Ln}(J_{\text{ox}} k_B T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour chaque microstructure, et chaque palier isotherme réalisé.

De plus, pour chaque microstructure, les tracés obtenus sont pratiquement parallèles entre eux, ce qui conduit à une même valeur de l'énergie d'activation. Ces résultats indiquent qu'un seul et même mécanisme élémentaire de diffusion opère tout au long de la déformation par fluage des couches de chromine pour ces gammes de températures. L'ordre de grandeur de cette énergie d'activation est de  $(130 \pm 5 \text{ kJ/mol})$ . Nous reviendrons plus avant sur cette valeur.

On notera également que l'ordonnée à l'origine des droites représentées sur la figure IV.12 augmente lorsque l'on passe des microstructures élaborées à  $T_c = 1000^\circ\text{C}$  à celle élaborée à  $T_c = 800^\circ\text{C}$ . La constante intervenant dans la relation (4.9) augmente donc lorsque  $T_c$  diminue ce qui est en accord avec une diminution de taille de grains lorsque la température d'élaboration diminue (voir (4.9)). D'où une influence de cette taille sur les valeurs de  $J_{\text{ox}}(T)$ .

Avant de déterminer cette constante pour les différentes températures de paliers et donc mettre en évidence ce phénomène, nous allons voir que l'observation du tableau IV.7 et de la figure IV.12 permet d'atteindre ce but.

En effet, l'influence de l'effet de la taille de grains associée à chacune des microstructures, sur les valeurs de  $J_{ox}(T)$  peut également être appréciée en fixant dans le tableau IV.7 une colonne donnée pour laquelle la température de palier  $T_p$  est constante et en lisant ensuite les valeurs de  $J_{ox}$  pour les différentes microstructures. De la même manière, sur la figure IV.12, on peut choisir une température donnée et suivre l'évolution de  $J_{ox}$  pour cette température de palier. Dans ces deux cas, il apparaît que  $J_{ox}$  augmente quand la température  $T_c$  de construction de la microstructure diminue, i.e. lorsque la taille de grains de la chromine devient faible. Si on prend l'exemple de la température de palier de 800°C, les valeurs de  $J_{ox}$  évoluent entre  $6,18 \cdot 10^{-16}$  ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $1,79 \cdot 10^{-15}$  ( $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) lorsque les microstructures initiales ont été construites à partir de  $T_c = 1000^\circ\text{C}$  jusqu'à  $T_c = 800^\circ\text{C}$ . Ces résultats confirment sans ambiguïté la dépendance à la taille de grains de la vitesse de déformation par fluage diffusion, à contrainte donnée.

Le tableau IV.8 regroupe les valeurs de la constante intervenant dans la relation (4.9) obtenues à partir des ordonnées à l'origine des droites représentées sur la figure IV.12. Le pré-facteur  $J_0$ , pour un palier donné, peut être obtenu en multipliant cette constante par l'énergie thermique correspondante mais n'est pas calculé ici.

Microstructure - $T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$C^{te} = AD_0\delta \left(\frac{1}{L}\right)^3$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
Micro 1-a - 1000	$C_1 = 1,09 \times 10^{-23}$
Micro 2-a - 900	$C_2 = 1,59 \times 10^{-23}$
Micro 3 - 850	$C_3 = 1,87 \times 10^{-23}$
Micro 4 - 800	$C_4 = 1,19 \times 10^{-22}$

Tableau IV.8 : valeurs de la  $C^{te}$  (rel. (4.9)) pour chaque microstructure des films de chromine.

Les valeurs indiquées dans le tableau confirment ce que l'on a déjà déduit de l'observation de la figure IV.12 : cette constante  $C_i$  ( $1 \leq i \leq 4$ ) varie en sens inverse de la température  $T_c$  de construction ce qui est conforme avec le fait que la taille de grains varie comme cette dernière.

### **b. Synthèse sur les coefficients de fluage**

Etant données les évolutions de  $J_{ox}(T)$  qui sont en accord avec l'influence de l'activation thermique et de la microstructure sur la vitesse de déformation par fluage diffusion, ces résultats confirment qu'il est possible de découpler ces deux aspects via les conditions d'oxydation du tableau II.3 et de la figure IV.1. En outre, la confrontation des courbes expérimentales à un modèle simple de fluage diffusion ( $n=1$ ) nous a permis d'extraire les premières valeurs des coefficients de fluage de films de chromine. En revanche, l'énergie d'activation déduite à partir de ce modèle mérite d'être encore discutée car, pour pouvoir identifier le mécanisme de diffusion, qui gouverne le transport des espèces au cours de cette

déformation, il est indispensable de déterminer les coefficients de diffusion associés à ces données de fluage et de confronter les résultats obtenus aux données de la littérature.

### 3. Détermination des coefficients de diffusion

L'énergie d'activation (130 kJ/mol) déduite à partir de la relation (4.9) correspond à une valeur apparente car, selon Cannon et Langdon [72], même si le module de cisaillement avait été éliminé dans l'équation (4.5), la valeur vraie de l'énergie d'activation devrait être déduite en traçant  $[(\dot{\epsilon}G^{n-1}T) = f(\frac{1}{T})]$ , celle-ci étant en théorie inférieure à cette énergie apparente. Néanmoins, lorsque  $n = 1$ , l'écart entre cette énergie d'activation vraie et l'énergie apparente devient moins significatif. On peut donc estimer que l'énergie d'activation vraie que nous sommes censés obtenir ici est proche de cette valeur de 130 kJ/mol.

Par ailleurs, comme les données sur la quantification du fluage diffusion dans les films de chromine sont, à notre connaissance, inexistantes, on se propose de comparer cette énergie à celles obtenues à partir des expériences de diffusion et des études cinétiques. Rappelons que pour les matériaux céramiques, étant donné que des flux d'espèces chargées (cations et anions) contribuent à la déformation par fluage, c'est la diffusion de l'espèce la plus lente via les chemins de diffusion les plus rapides qui constituera en principe l'étape limitante de cette déformation [1, 81]. Ainsi, si la cinétique de croissance des films de chromine se fait majoritairement par diffusion externe des cations de chrome via les joints de grains, alors le fluage devrait être gouverné par la diffusion des ions ou lacunes d'oxygène par ces mêmes chemins. Le plus judicieux semble donc de comparer cette énergie d'activation aux données issues des expériences de diffusion menées sur le même type de système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Comme les joints de grains constituent des chemins rapides pour la diffusion comparés à la diffusion en volume, les coefficients de diffusion aux joints de grains ( $D_{jg}$ ) correspondant à ces données de fluage peuvent être déterminés en utilisant la relation (1.23) correspondant à du fluage de type Coble, avec un exposant de taille de grains  $p=3$ .

De cette relation on en déduit alors l'expression de  $D_{jg}$  :

$$D_{jg} = \frac{L^3 k_B T \dot{\epsilon}}{47 \Omega \delta \sigma} \quad (4.10)$$

avec :

- ✓  $\delta$  : largeur ou épaisseur des joints de grains (conventionnellement prise de l'ordre de grandeur d'un rayon atomique, c.a.d. 1 nm) ;
- ✓  $\Omega$  : volume molaire du matériau (donc de la chromine en ce qui nous concerne) ;
- ✓  $L$  : taille des grains de la chromine.

La vitesse de déformation par fluage,  $\dot{\epsilon}$ , des films de chromine peut être calculée à partir de [101]:

$$\dot{\epsilon}(T) = - \left( \frac{E_{ox}}{1-\nu_{ox}} \right) J_{ox}(T) \epsilon \quad (4.11)$$

Le tableau IV.9 indique les valeurs des coefficients de diffusion aux joints de grains si on considère (par ex.) une contrainte de 200 MPa.

Microstructure	$D_{jg}(T) [cm^2s^{-1}]$					
	$T_p = 1000^\circ C$	$T_p = 900^\circ C$	$T_p = 850^\circ C$	$T_p = 800^\circ C$	$T_p = 750^\circ C$	$T_p = 700^\circ C$
<b>Micro 1-a</b> $T_c = 1000^\circ C$	$1,22.10^{-13}$	$3,56.10^{-14}$		$1,36.10^{-14}$		$2,90.10^{-15}$
<b>Micro 1-b</b> $T_c = 1000^\circ C$	$1,26.10^{-13}$		$2,54.10^{-14}$			
<b>Micro 2-a</b> $T_c = 900^\circ C$		$1,24.10^{-14}$		$4,02.10^{-15}$		$8,66.10^{-16}$
<b>Micro 2-b</b> $T_c = 900^\circ C$		$1,33.10^{-14}$	$6,93.10^{-15}$	$3,95.10^{-15}$	$1,73.10^{-15}$	
<b>Micro 3</b> $T_c = 850^\circ C$			$5,15.10^{-15}$	$3,33.10^{-15}$	$1,30.10^{-15}$	$7.10^{-16}$
<b>Micro 4</b> $T_c = 800^\circ C$				$3,75.10^{-15}$		$7,78.10^{-16}$

Tableau IV.9 : valeurs des coefficients de diffusion aux joints de grains dans les films de chromine déterminées pour chaque palier isotherme.

Dans la littérature, pour le même système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tsai-et Huntz ont réalisé des expériences de diffusion pour déterminer les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains du chrome et de l'oxygène dans les films de chromine à 800°C et 900°C. Les résultats correspondant aux coefficients de diffusion aux joints de grains sont reportés dans le tableau IV.10.

Ni30Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$D_{jg}^O [cm^2s^{-1}]$	$D_{jg}^{Cr} [cm^2s^{-1}]$
<b>900</b>	$1,6.10^{-12}$	$9,3.10^{-12}$
<b>800</b>	$5,9.10^{-13}$	$1.10^{-12}$

Tableau IV.10 : valeurs des coefficients de diffusion aux joints de grains de l'oxygène et du chrome obtenues par Tsai et Huntz [22] dans la chromine formée sur Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les coefficients de diffusion aux joints grains de l'oxygène et du chrome sont supérieurs aux coefficients de diffusion déterminés dans ce travail.

En traçant les Arrhenius  $\ln(D_{jg}(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , une confrontation entre les coefficients de diffusion aux joints de grains de l'oxygène et du chrome obtenus par Tsai-et Huntz avec les résultats du tableau IV.9 est reportée sur la figure IV.13, sachant que :

$$\ln(D_{jg}(T)) = \ln(D_0) - \left(\frac{Q}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (4.12)$$

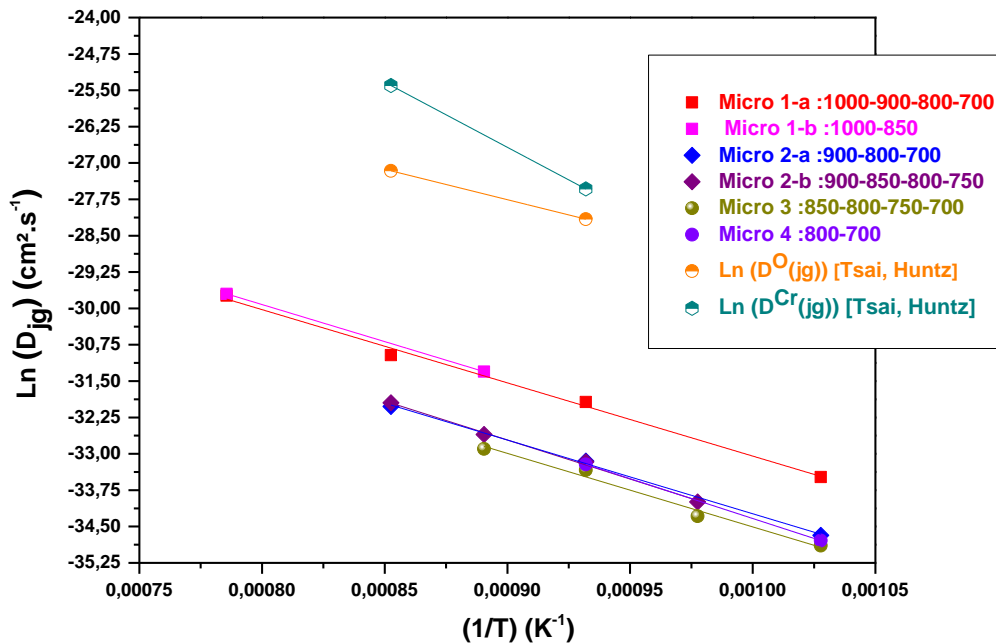


Figure IV.13 : Confrontation entre les  $(D_{jg}(T))$  issus des données de fluage, et les  $(D_{jg}^O(T))$  de l'oxygène et  $(D_{jg}^{Cr}(T))$  du chrome [22].

Sur la figure IV.13, l'énergie d'activation correspondant à la diffusion de l'oxygène aux joints de grains étant de 105 kJ/mol, d'après les données de [22] (courbe orange), il apparaît que la pente de cette droite est comparable à celles associées aux coefficients de diffusion du tableau IV.9. Ainsi, il se pourrait que l'énergie d'activation de 130 kJ/mol obtenue dans ce travail corresponde à un mécanisme de diffusion aux joints de grains des anions (interstitiels ou lacunes) d'oxygène. Les ordres de grandeurs des énergies d'activation étant proches entre ces différentes données.

En revanche, pour la diffusion du chrome, l'énergie d'activation est de l'ordre de 220 kJ/mol selon les résultats de [22] (courbe turquoise). Cette valeur est nettement supérieure à 130 kJ/mol, ce qui traduit d'après la figure IV.13, que la diffusion du chrome aux joints de grains n'est certainement pas le mécanisme limitant de la déformation par fluage dans les couches de chromine.

Finalement, il est vraisemblable que la déformation par fluage diffusion des films de chromine soit gouvernée dans le cas présent par des flux d'espèces chargées d'oxygène (principalement aux joints de grains).

*Le comportement viscoplastique des films de chromine croissant sur les substrats métalliques Ni30Cr et Ni28Cr a pu être caractérisé grâce à l'utilisation du Rayonnement Synchrotron.*

*L'analyse des profils des raies de diffraction nous a montré, d'une part, que le volume de matière diffractant des films de chromine se développe continuellement pendant les paliers initiaux et, d'autre part, qu'une croissance cristalline importante des grains ne se produit que pendant les premiers stades de l'oxydation, sur des durées variant entre 20 min et 3h. Par ailleurs, lorsque les températures ont été abaissées (génération des sauts de température), ni développement de la quantité de matière de chromine ni croissance des grains n'ont pu être mis en évidence. Ainsi, le fait de construire dans un premier temps la microstructure des films de chromine de manière à la « fixer », et d'appliquer ensuite des sauts de températures vers le bas, a permis de rendre compte indépendamment de l'influence de la température et de celle de la microstructure sur la vitesse de déformation par fluage.*

*Grâce aux suppléments de contraintes thermiques générées par l'application des différents sauts de température, il a été possible de mettre en évidence la relaxation des contraintes dans les couches minces de chromine à la fois au cours de l'oxydation isotherme et pendant les descentes en température ou refroidissements. Les sauts de températures sont en effet équivalents à des sauts de contraintes imposés. L'étude de l'évolution de l'amplitude des contraintes relaxées au cours de ces paliers isothermes et pendant les sauts a permis de démontrer que la relaxation des contraintes dans les films de chromine est thermiquement activée.*

*La confrontation des résultats expérimentaux à une première approche théorique correspondant à du fluage diffusion ( $n=1$ ) a permis d'identifier ce mode de relaxation des contraintes. Moyennant les différentes hypothèses adoptées, les courbes théoriques issues de ce modèle présentent un bon accord avec les allures expérimentalement observées. Pour la première fois, les coefficients de fluage des films minces de chromine caractérisant cette déformation ont pu être quantifiés et l'influence de la taille des grains a également été vérifiée.*

*De ces données il a été possible de déterminer l'énergie d'activation. Celle-ci a ensuite été comparée aux valeurs de la littérature, ce qui a permis de montrer que, pour les gammes de températures étudiées, la relaxation des contraintes par fluage diffusion dans les couches de chromine est vraisemblablement gouvernée par un mécanisme de diffusion aux joints de grains des ions d'oxygène (interstitiels et lacunes).*



**CHAPITRE V : EFFETS D'ÉLÉMENTS RÉACTIFS  
SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES  
COUCHES DE CHROMINE**



I. Cinétiques d'oxydation - système (Ni28Cr+ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	161
II. Contraintes résiduelles - système (Ni28Cr + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	163
III. Déformation par glissement aux joints de grains - système (Ni28Cr + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ...	165
A. Morphologie et microstructure .....	165
B. Taille de grains et différence de hauteur entre grains voisins. ....	167
C. Influence des éléments réactifs sur le glissement aux joints de grains .....	168
IV. Comportement viscoplastiques des films de chromine - systèmes Ni28Cr + (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Zr)/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	170
A. Microstructure.....	171
1. Intensité intégrée et quantité de matière diffractante .....	171
2. Largeur intégrale .....	173
B. Réponse aux chargements thermiques.....	176
1. Evolution des déformations/contraintes pour le système Ni28Cr + Zr/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	177
a. Ni28Cr + Zr 10 <sup>15</sup> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	178
b. Ni28Cr + Zr 5.10 <sup>15</sup> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	178
c. Ni28Cr + Zr 10 <sup>16</sup> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	179
2. Evolution des déformations/contraintes pour le système Ni28Cr + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	180
a. Ni28Cr + 10s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	180
b. Ni28Cr + 50s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	181
c. Ni28Cr + 100s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	182
3. Contraintes résiduelles.....	183
C. Analyse des résultats .....	183
1. Comparaison entre sauts de contraintes mesurés et contraintes thermiques calculées .....	183
2. Coefficients de fluage.....	185
3. Energie d'activation.....	189
4. Coefficients de diffusion.....	191

Les éléments réactifs sont introduits dans les alliages chromino-formeurs afin d'améliorer les propriétés protectrices des films minces de chromine. Il a été montré que ces éléments ségrégent aux joints de grains de l'oxyde et aussi à l'interface métal/oxyde. Il a également été mis en évidence que cette ségrégation provoque une inversion du mécanisme de croissance de la couche (celui-ci passant d'une croissance majoritairement par diffusion cationique externe à une croissance prédominante par diffusion interne des anions), induisant une réduction de la cinétique d'oxydation et, surtout, la disparition des phénomènes de décohésion locale à l'interface métal/oxyde. De plus, on a pu observer que les niveaux de contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde de chrome peuvent être abaissés [30, 67]. Certains auteurs ont alors suggéré que, en raison de cette ségrégation aux joints de grains, les modes de relaxation non destructeurs, notamment la déformation viscoplastique des films minces de chromine, seraient plus facilement activés [26]. Cependant, à notre connaissance, aucune mesure n'a été effectuée en vue de démontrer quantitativement l'influence des éléments réactifs sur les propriétés mécaniques des couches de chromine, ce qui nous a conduits à développer les travaux de ce cinquième chapitre.

Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le chapitre 3, les substrats métalliques Ni28Cr ont été les seuls retenus pour cette étude. Deux éléments réactifs ont été mis en œuvre sous deux formes différentes : l'yttrium sous forme d'oxyde ( $Y_2O_3$ ) et le zirconium.

L'oxyde d'yttrium a été déposé en surface des substrats par la technique du dépôt physique en phase vapeur (cf. chapitre 2, IV, A), avec trois quantités correspondant à des durées de dépôt de 10 s, 50 s et 100 s.

Le zirconium a, pour sa part, été introduit par implantation ionique (cf. chapitre 2, IV, B) et, tout comme pour  $Y_2O_3$ , trois fluences ont été retenues :  $10^{15}$ ,  $5.10^{15}$  et  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>. On parlera quelquefois de matériaux ou échantillons « dopés » pour ces substrats contenant des éléments réactifs.

En termes de propriétés mécaniques des couches de chromine, on s'intéresse à nouveau ici à la détermination des contraintes résiduelles et au comportement viscoplastique : fluage, glissement aux joints de grains. On cherchera à quantifier ces phénomènes en fonction de la nature et de la quantité de l'élément introduit. Parallèlement, les microstructures ont aussi été investiguées.

Il est à noter que les quantités d'éléments réactifs introduites, très faibles, n'ont pas pu être déterminées expérimentalement. En conséquence, on se référera uniquement aux durées des dépôts PVD ou bien aux doses d'implantation ionique.

Tous les résultats obtenus avec présence de ces éléments réactifs, en termes de cinétiques d'oxydation, de contraintes résiduelles, de glissement aux joints de grains et de comportement viscoplastique de la chromine, ont été confrontés aux résultats des précédents chapitres et à ceux de la littérature, lorsque cela s'est révélé possible.

Une première partie des expériences n'a été menée qu'avec  $Y_2O_3$ . Dans ce cas, une analyse thermogravimétrique a tout d'abord été effectuée de manière à déterminer les cinétiques de croissance des films de chromine pour les substrats revêtus. Pour chaque quantité déposée, les échantillons ont été oxydés à 900°C et 1000°C pour une durée de 24 heures.

Dans un second temps, toujours sur le même type de système ( $Ni_{28}Cr + Y_2O_3/Cr_2O_3$ ), des oxydations ex situ ont été réalisées pour des durées d'oxydation de 3 heures, 18 heures et 40 heures, à 800°C, 900°C et 1000°C (cf. tableau II.2.b). Les niveaux de contraintes résiduelles dans les films de chromine ont été déterminés par spectroscopie Raman, après refroidissement des systèmes, pour chaque dose d' $Y_2O_3$ .

Enfin, la microscopie à force atomique a été utilisée a posteriori pour déterminer les morphologies de surface des couches de chromine développées en présence d' $Y_2O_3$ . Lorsque les images topographiques enregistrées présentent une qualité suffisante, les mesures des différences de hauteurs entre grains voisins, ainsi que la taille moyenne apparente des grains, ont été exploitées afin d'évaluer le supplément de déformation par glissement aux joints de grains.

## I. Cinétiques d'oxydation - système (Ni28Cr+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'évolution au cours du temps de la variation de masse (rapportée à une unité de surface) des systèmes (Ni28Cr + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), liée au développement en surface des couches de chromine, est donnée sur les figures V.1.a et V.1.b. Ces courbes de croissance des films de chromine, obtenues après 24h d'oxydation à 900°C et 1000°C, présentent, quelle que soit la quantité d'oxyde d'yttrium introduite, des allures paraboliques. Il apparaît également que la présence initiale d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface conduit à une diminution des prises de masse.

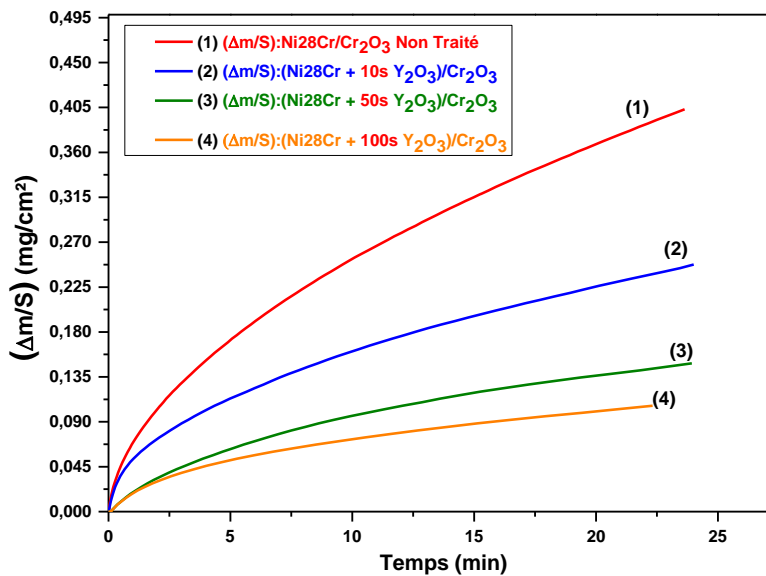


Figure V.1.a : cinétiques d'oxydation des systèmes (Ni28Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et (Ni28 + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtenues à 1000°C pour une durée d'oxydation de 24h.

A 1000°C, la croissance des films de chromine diminue clairement au fur et à mesure que la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée augmente. La prise de masse maximale, atteinte au bout des 24h d'oxydation, est en effet de l'ordre de 0,43 mg/cm<sup>2</sup> pour le système non revêtu. Cette valeur maximale est réduite d'un facteur 2 pour un dépôt d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10 s. Pour la quantité la plus élevée (100 s de dépôt de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la prise de masse est alors de 0,06 mg/cm<sup>2</sup>, soit environ 7 fois plus faible par rapport au système non traité [116].

En revanche, à 900°C, même si les prises de masse diminuent également avec l'augmentation de la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la variation est moins régulière. Ainsi, entre le système non revêtu et la quantité la plus faible déposée (10 s), les courbes obtenues restent proches l'une de l'autre, avec des prises de masse maximales respectives de 0,085mg/cm<sup>2</sup> et 0,08mg/cm<sup>2</sup>. Pour les dépôts de 50 s et 100 s, les courbes sont pratiquement confondues avec une prise de masse maximale de 0,033 mg/cm<sup>2</sup>, qui est environ 3 fois plus faible que celle du système brut.

Ce comportement est certainement lié au fait que la croissance des films de chromine est thermiquement activée. La réduction des cinétiques de croissance en présence de  $Y_2O_3$  apparaît alors plus marquée à  $1000^\circ C$  qu'à  $900^\circ C$  [162].

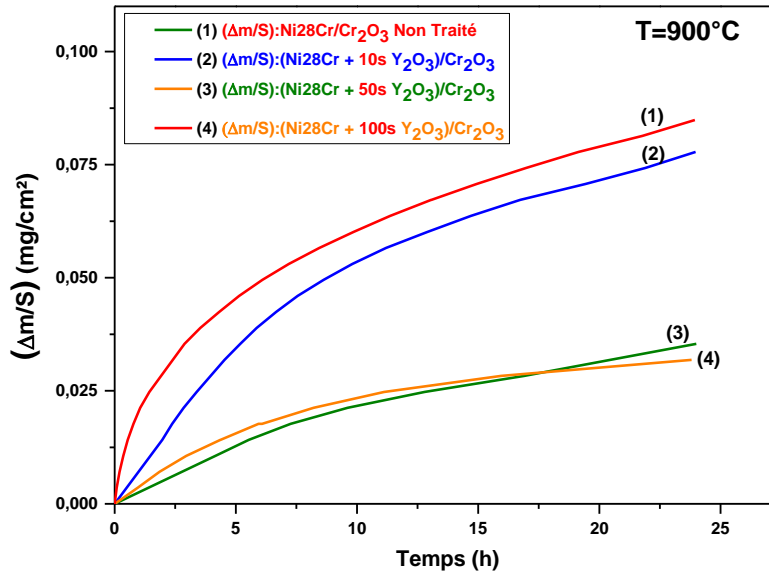


Figure V.1.b : cinétiques d'oxydation des systèmes  $(Ni28Cr/Cr_2O_3)$  et  $(Ni28 + Y_2O_3/Cr_2O_3)$  obtenues à  $900^\circ C$  pour une durée d'oxydation de 24h.

Les constantes de vitesse paraboliques  $k_p$  associées à chacune de ces courbes ont été déterminées en utilisant une loi complète (cf. chapitre 1 I.B.2 relation (1.10)) (ajustement des courbes au moyen d'un polynôme d'ordre 2). Les constantes cinétiques  $k_c$  ont ensuite été obtenues à partir de la relation (1.8). Les valeurs de  $k_p$  et  $k_c$  en fonction de la quantité d' $Y_2O_3$  et de la température sont données dans le tableau V.1 ci-dessous.

D'après ce tableau, à  $900^\circ C$ ,  $k_p$  varie entre  $7.10^{-14} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$  pour le système non revêtu et  $1.10^{-14} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$  pour un dépôt d' $Y_2O_3$  de 100 s. Les valeurs de  $k_c$  correspondantes sont comprises entre  $2,5.10^{-14} cm^2.s^{-1}$  et  $4,2.10^{-15} cm^2.s^{-1}$ . Pour  $1000^\circ C$ , les valeurs de  $k_p$  évoluent de  $2,2.10^{-12} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$  ( $Ni28Cr$  non revêtu) à  $1,4.10^{-13} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$  (dépôt  $Y_2O_3$  de 100 s). Les  $k_c$  correspondants varient de  $8.10^{-13} cm^2.s^{-1}$  à  $5.10^{-14} cm^2.s^{-1}$ .

Système	$k_p (g^2.cm^{-4}.s^{-1})$		$k_c (cm^2.s^{-1})$	
	$900^\circ C$	$1000^\circ C$	$900^\circ C$	$1000^\circ C$
$Ni28Cr/Cr_2O_3$	$6,8.10^{-14}$	$2,2.10^{-12}$	$2,5.10^{-14}$	$8.10^{-13}$
$Ni28Cr+10s Y_2O_3/Cr_2O_3$	$7.10^{-14}$	$7.10^{-13}$	$2,6.10^{-14}$	$2,5.10^{-13}$
$Ni28Cr+50s Y_2O_3/Cr_2O_3$	$1,7.10^{-14}$	$3.10^{-13}$	$6,2.10^{-15}$	$1.10^{-13}$
$Ni28Cr+100s Y_2O_3/Cr_2O_3$	$1.10^{-14}$	$1,4.10^{-13}$	$4,2.10^{-15}$	$5.10^{-14}$

Tableau V.1 : constantes de vitesse paraboliques et cinétiques des couches de chromine formées sur  $Ni28Cr$  non traité et  $Ni28Cr + Y_2O_3$ .

Les épaisseurs des films de chromine ont été déduites à partir de la relation (1.9) et les valeurs obtenues pour chaque température et les trois quantités de  $Y_2O_3$  déposées sont reportées dans le tableau V.2.

Système	e (3h) ( $\mu\text{m}$ )		e (18h) ( $\mu\text{m}$ )	
	900°C	1000°C	900°C	1000°C
Ni28Cr/ $Cr_2O_3$	0,16	1	0,4	2,3
Ni28Cr+10s $Y_2O_3/Cr_2O_3$	0,17	0,5	0,41	1,3
Ni28Cr+50s $Y_2O_3/Cr_2O_3$	0,08	0,34	0,2	0,83
Ni28Cr+100s $Y_2O_3/Cr_2O_3$	0,07	0,23	0,2	0,6

Tableau V.2 : épaisseur des films de chromine formés sur Ni28Cr non traité et Ni28Cr +  $Y_2O_3$ .

On peut noter que, quelle que soit la température d'oxydation, l'épaisseur des couches de chromine diminue fortement quand la quantité d'oxyde d'yttrium présente dans les systèmes augmente. A 900°C, au bout de 18 h d'oxydation, l'épaisseur de la chromine développée sur les systèmes dopés varie de 0,41  $\mu\text{m}$  pour le dépôt de 10s à 0,2  $\mu\text{m}$  pour celle de 100s. A 1000°C, l'épaisseur de la chromine passe de la même façon de 1,3  $\mu\text{m}$  à 0,6  $\mu\text{m}$ .

Ces différents résultats sont en bon accord avec les données de la littérature [22, 42, 67, 115] et confirment la réduction de l'épaisseur de la chromine en présence d'élément réactif. Toutefois, il est difficile d'aller plus avant dans la comparaison car les quantités d' $Y_2O_3$  introduites ne sont pas connues de façon précise ici.

## II. Contraintes résiduelles - système (Ni28Cr + $Y_2O_3/Cr_2O_3$ )

Les contraintes résiduelles générées dans les films de chromine ont été déterminées par spectroscopie Raman pour les différentes quantités de  $Y_2O_3$  introduites. Pour les températures de 800°C, 900°C et 1000°C, les valeurs absolues des contraintes résiduelles obtenues après 3 h, 18 h et 40 h d'oxydation pour chaque système (Ni28Cr + 10s  $Y_2O_3/Cr_2O_3$ , Ni28Cr + 50s  $Y_2O_3/Cr_2O_3$ , Ni28Cr + 100s  $Y_2O_3/Cr_2O_3$ ) sont regroupées dans les tableaux V.3.a à V.3.c.

T (°C)	Ni28Cr + 10s $Y_2O_3/Cr_2O_3$		
	l $\sigma$ l (3h) [GPa]	l $\sigma$ l (18h) [GPa]	l $\sigma$ l (40h) [GPa]
800	1,6	1,8	1,85
900	2,4	2,6	2,6
1000	2,8	2,8	3

Tableau V.3.a : valeurs absolues de contraintes résiduelles obtenues par spectroscopie Raman pour le système Ni28Cr + 10s  $Y_2O_3/Cr_2O_3$ .

T (°C)	Ni28Cr + 50s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	lσl (3h) [GPa]	lσl (18h) [GPa]	lσl (40h) [GPa]
800	1,4	1,5	1,8
900	2	2,2	2,2
1000	2,6	2,8	2,9

Tableau V.3.b : valeurs absolues de contraintes résiduelles obtenues par spectroscopie Raman pour le système Ni28Cr + 50s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T (°C)	Ni28Cr + 100s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	lσl (3h) [GPa]	lσl (18h) [GPa]	lσl (40h) [GPa]
800	1,6	1,7	1,8
900	1,8	1,8	2,25
1000	2,8	2,8	2,83

Tableau V.3.c : valeurs absolues de contraintes résiduelles obtenues par spectroscopie Raman pour le système Ni28Cr + 100s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les contraintes résiduelles dans les couches de chromine développées en présence d'élément réactif sont, quelle que soit la quantité déposée d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, également de compression. Les valeurs de ces contraintes augmentent avec la température, tout comme celles déterminées sur les systèmes Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non revêtus. En revanche, les contraintes déterminées sur ces systèmes « dopés » évoluent faiblement avec la durée d'oxydation. Pour la durée maximale de 40h, les niveaux de contraintes varient, indépendamment de la « dose », entre 1,8 GPa et 3 GPa lorsqu'on passe de 800°C à 1000°C. Cette évolution est liée à la génération de contraintes thermiques pendant les étapes de refroidissement. En revanche, entre les durées d'oxydation de 3 heures et 40 heures, selon la température et la « dose » d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'écart entre les contraintes est en moyenne compris entre 200 MPa et 400 MPa. Or, sur le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de référence, l'écart entre les niveaux de contraintes obtenus à 1000°C entre 3h et 18h d'oxydation était de 420 MPa. En ce qui concerne l'éventuelle influence de la « dose » d'élément réactif sur les niveaux de contraintes résiduelles, aucune tendance n'apparaît clairement à la lecture des tableaux ci-dessus. On notera également que ces valeurs de contraintes résiduelles restent équivalentes ou faiblement inférieures à celles déterminées sur le matériau brut de référence dans les mêmes conditions d'oxydation (chapitre 3).

Si la présence d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifie les mécanismes de croissance des films de chromine, on peut s'attendre à une évolution de la microstructure de cet oxyde. Les mécanismes de relaxation des contraintes doivent alors, très probablement, aussi être modifiés. Les processus initiaux de génération de contraintes dans les couches de chromine sont également en relation avec la croissance de la couche. Si le développement de la chromine est ralenti en présence d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors les processus de génération de contraintes doivent eux aussi être affectés. Autrement dit, la présence d'élément réactif étant susceptible de modifier à la fois les étapes de

génération et de relaxation des contraintes, il apparaît difficile, simplement à partir des valeurs de contraintes résiduelles obtenues après un temps donné, et après refroidissement, de mettre clairement en évidence le rôle joué par ces éléments réactifs.

Dans le paragraphe suivant, on cherchera à déterminer si la présence d' $Y_2O_3$  est également susceptible de faire évoluer le glissement des joints de grains de la chromine. Ce mode de relaxation sera quantifié en fonction de la quantité d' $Y_2O_3$  introduite.

### III. Déformation par glissement aux joints de grains - système (Ni28Cr + $Y_2O_3/Cr_2O_3$ )

#### A. Morphologie et microstructure

En suivant les démarches décrites dans le 3<sup>ème</sup> chapitre, des topographies de surface d'aires ( $5\mu m \times 5\mu m$ ) à ( $10\mu m \times 10\mu m$ ) ont été réalisées par AFM afin d'accéder à la morphologie des surfaces des films de chromine développés sur les systèmes « dopés ». Les figures V.2.a à V.2.i. donnent quelques exemples de telles images d'échantillons revêtus  $Y_2O_3$  après 18 h d'oxydation à  $800^\circ C$ ,  $900^\circ C$  et  $1000^\circ C$ .

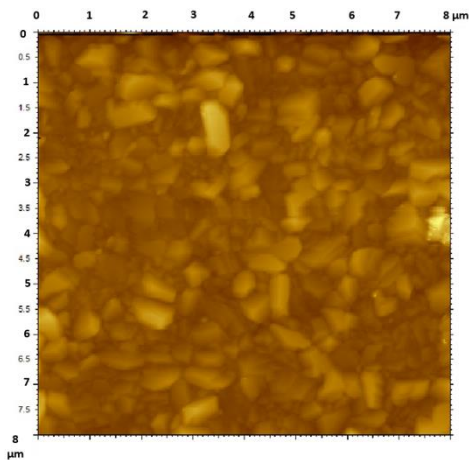


Figure V.2.a : morphologie de surface ( $8\mu m \times 8\mu m$ ) du film de chromine développé pour une dose de 10s à  $800^\circ C$ .

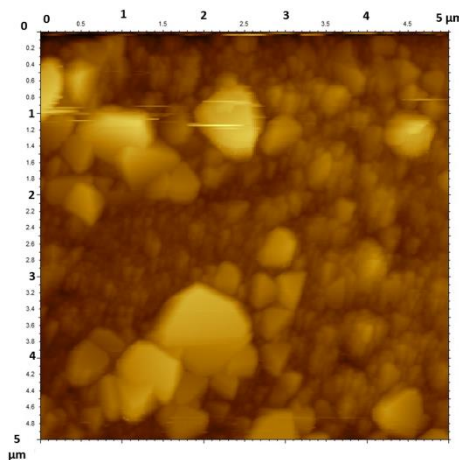


Figure V.2.b morphologie de surface ( $5\mu m \times 5\mu m$ ) du film de chromine développé pour une dose de 50s à  $800^\circ C$ .

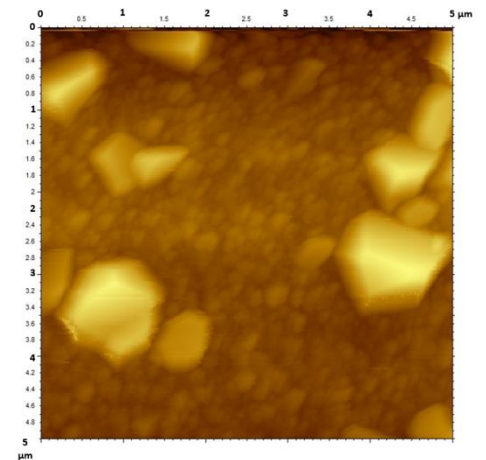


Figure V.2.c morphologie de surface ( $5\mu m \times 5\mu m$ ) du film de chromine développé pour une dose de 100s à  $800^\circ C$ .



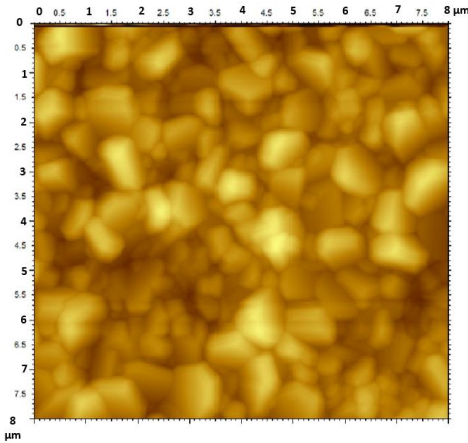


Figure V.2.d : morphologie de surface ( $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ ) du film de chromine développé pour une dose de 10s à  $900^\circ\text{C}$ .

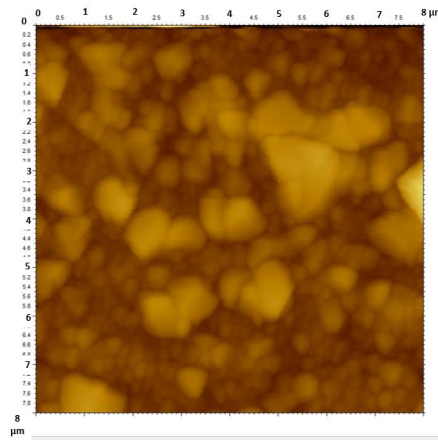


Figure V.2.e morphologie de surface ( $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ ) du film de chromine développé pour une dose de 50s à  $900^\circ\text{C}$ .

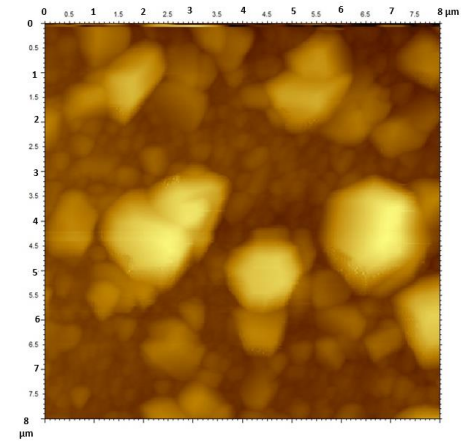


Figure V.2.f : morphologie de surface ( $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ ) du film de chromine développé pour une dose de 100s à  $900^\circ\text{C}$ .

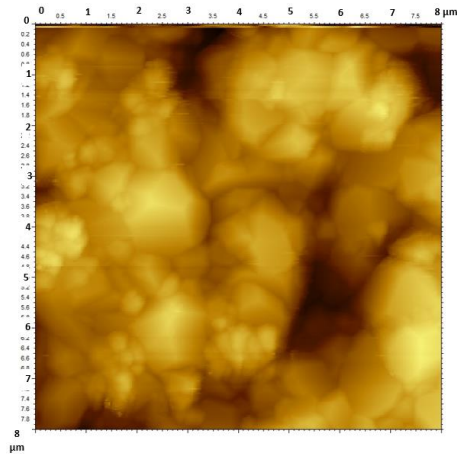


Figure V.2.g : morphologie de surface ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) du film de chromine développé pour une dose de 10s à  $1000^\circ\text{C}$ .

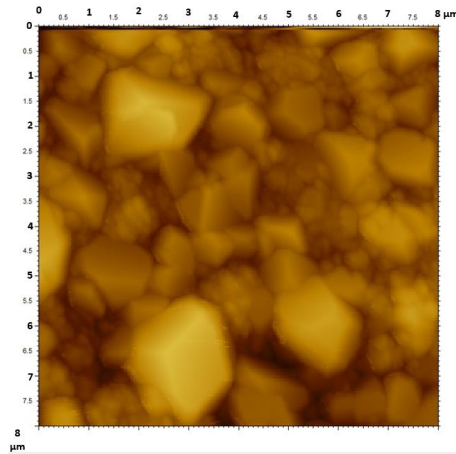


Figure V.2.h : morphologie de surface ( $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ ) du film de chromine développé pour une dose de 50s à  $1000^\circ\text{C}$ .

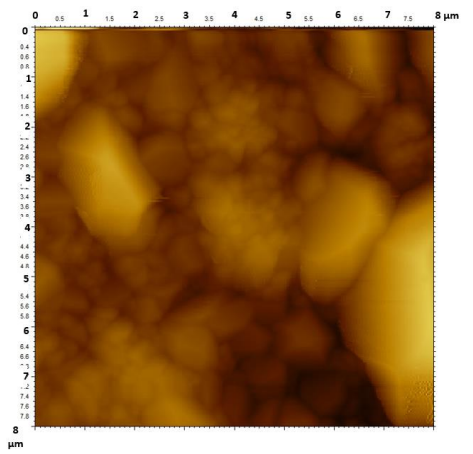


Figure V.2.i : morphologie de surface ( $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ ) du film de chromine développé pour une dose de 100s à  $1000^\circ\text{C}$ .

D'après ces images, la morphologie apparente des grains d'oxyde développés en présence d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  reste, pour toutes les températures, polygonale. De plus, on observe une double distribution de taille apparente des grains de chromine. Cependant, la population de grains la plus représentative statistiquement montre une réduction de la taille des grains avec l'augmentation de la quantité d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  déposée.

Cette observation est à relier aux caractéristiques des films d'oxyde élaborés par la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les profils de distribution dépendent en effet de la durée du dépôt : plus cette durée est courte, moins le dépôt est homogène (cf. chapitre 2 : en PVD, les atomes arrivant sur la surface des substrats sont très énergétiques et des défauts peuvent être générés suite à leur déplacement à la surface). Ainsi, après dépôt, la

surface peut présenter des îlots de particules d' $Y_2O_3$  séparés par des zones pauvres en de telles particules.

La double distribution de la taille apparente des grains de chromine pourrait donc découler de l'inhomogénéité initiale du dépôt d' $Y_2O_3$ , les particules riches en élément réactif constituant des sites préférentiels pour la croissance de la chromine, ce qui conduit à des grains de plus petite taille au niveau de ces zones les plus représentative statistiquement car les plus nombreuses. En revanche, on peut remarquer que, pour chaque température d'oxydation, la taille apparente des grains les plus gros s'avère comparable à celle obtenue sur un système non revêtu oxydé dans des conditions identiques, tandis que les petits grains présentent des tailles apparentes comprises entre 70 nm et 300 nm selon la température, bien inférieures à celles observées sur les échantillons non revêtus. Enfin, pour le temps de dépôt le plus court (10 s), les couches de chromine formées à 800°C et 900°C présentent, d'une manière générale, des morphologies de surface plutôt comparables à celles observées sur les systèmes non revêtus oxydés dans les mêmes conditions. En revanche, à 1000°C, la morphologie des grains est pratiquement homogène, ces grains étant plus groupés en amas en comparaison avec la morphologie des échantillons non revêtus.

En conséquence, en raison de cette double distribution de la taille apparente des grains pour les doses de 50s et 100s, une grande partie des données enregistrées ne sont pas facilement exploitables. Les mesures des différences de hauteurs entre grains voisins et de la taille moyenne des grains ont donc été réalisées uniquement sur le système dopé avec la quantité minimale d' $Y_2O_3$  (dépôt de 10 s). De plus, en raison de la distribution en forme d'amas des grains formés à 1000°C dans ce cas, les profils topographiques associés sont difficilement exploitables. Ainsi, les paramètres caractéristiques du glissement aux joints de grains n'ont pu être évalués que pour les températures de 800°C et 900°C.

### **B. Taille de grains et différence de hauteur entre grains voisins.**

L'évolution de la taille apparente des grains de chromine et celle de la différence de hauteur entre grains voisins (10 s de dépôt  $Y_2O_3$ ) sont données sur les figures V.3.a et V.3.b. Les valeurs de ces mêmes grandeurs obtenues pour le système de référence Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sont également reportées.

Il est important de noter que pour toutes les durées d'oxydation de 3 heures, 18 heures et 40 heures, la taille apparente des grains de chromine en présence d' $Y_2O_3$  évolue très peu entre chaque durée. Nous avons donc considéré comme dans le précédent chapitre (cf. chapitre 3 II.B) que cette grandeur reste constante sur l'intervalle de temps d'oxydation choisi. Ainsi d'après la figure V.3.a, pour la dose de 10s, entre 800°C et 900°C la taille de grains de la

chromine varie de 0,3  $\mu\text{m}$  à 0,5  $\mu\text{m}$ . On note au passage un facteur 2 entre ces valeurs et celles mesurées sur les systèmes non dopés.

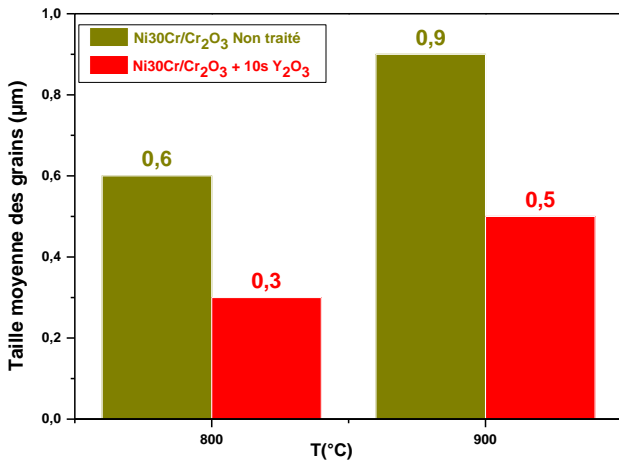


Figure V.3.a : taille moyenne des grains en fonction de la température (quelle que soit la durée d'oxydation) pour les systèmes Ni28Cr+ 10 s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni30Cr /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

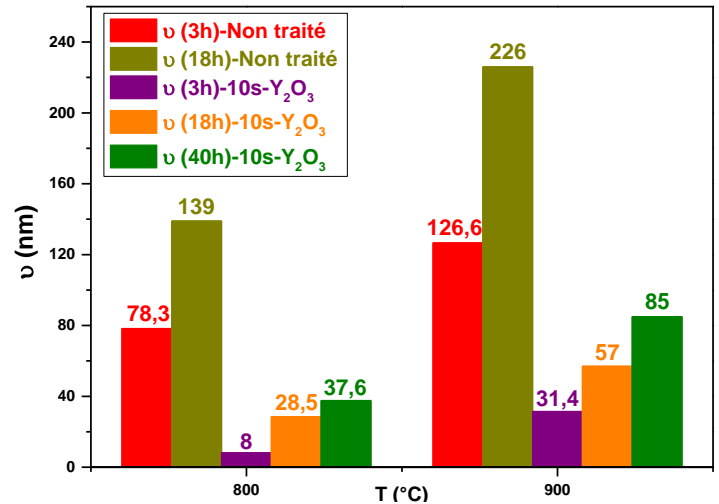


Figure V.3.b : moyenne des différences de hauteurs entre grains voisins en fonction des conditions d'oxydation pour les systèmes Ni28Cr+ 10 s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni30Cr /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, concernant les différences de hauteurs entre grains voisins pour les systèmes dopés (cf. figure V.3.b), quelles que soient la température et la durée d'oxydation, les ordres de grandeurs restent inférieurs à 100 nm, en relation sans doute avec les plus petites tailles de grains. A 800°C, la différence de hauteurs évolue de 8 nm à 37 nm entre les durées de 3 heures et 40 heures et, à 900°C, elle varie de 31 nm à 85 nm entre ces deux durées extrêmes. Ces ordres de grandeurs restent faibles comparés à ceux du système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de référence, où la différence de hauteurs maximale atteinte au bout de 18 h à 900°C est de 226 nm. Néanmoins, pour cette dose de 10 s, on met en évidence une faible augmentation de la différence de hauteurs entre chaque durée d'oxydation.

Les rugosités moyennes de surface mesurées sur ces systèmes "dopés" sont du même ordre de grandeur que la différence de hauteurs entre grains voisins. Ainsi, la surface des films de chromine formés en présence d'élément réactif présente une rugosité plus faible que celle obtenue sur les systèmes non traités.

### C. Influence des éléments réactifs sur le glissement aux joints de grains

Pour ces systèmes (Ni28Cr+ 10s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la relation (3.4) a été utilisée pour déterminer le supplément de déformation  $\Delta\varepsilon_T^{t-t'}$  dû au glissement aux joints de grains entre 3 h et 18 h et ensuite entre 3 h et 40 h. Pour être en adéquation avec les résultats du chapitre 3, nous avons supposé ici que le glissement aux joints est également activé au-delà de 3 heures d'oxydation.

La figure V.4 représente l'évolution de ce supplément de déformation en fonction de la température et de la durée d'oxydation pour le système (Ni28Cr+ 10s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

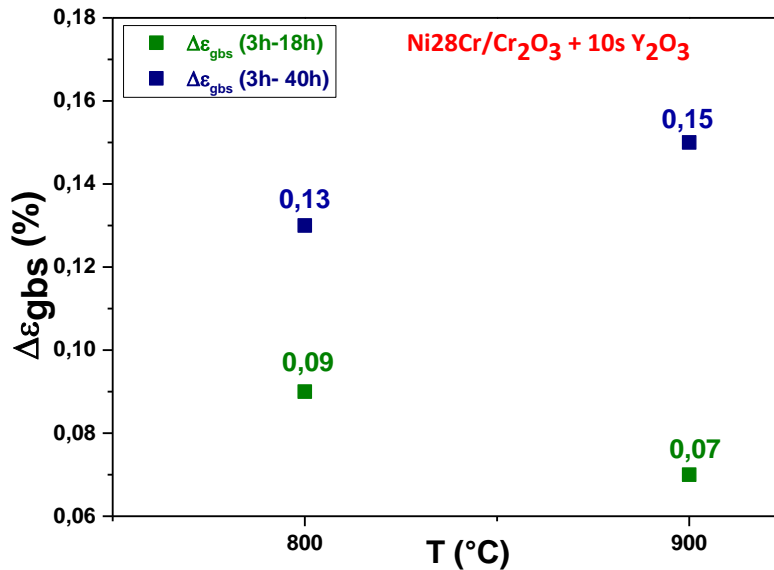


Figure V.4 : évolution de  $\Delta\epsilon_{gbs}$  (3 h-18 h) et  $\Delta\epsilon_{gbs}$  (3 h-40 h) en fonction de la température et de la durée d'oxydation pour Ni28Cr+ 10 s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

D'après cette figure, on observe que  $\Delta\epsilon_{gbs}$  (3 h-18 h) à 800°C est de 0,09% et de 0,07% à 900°C. Ces valeurs sont donc inférieures à celles déterminées sur le système non dopé pour les mêmes conditions d'oxydation (cf. Chapitre 3). En revanche, entre 3 h et 40 h, pour ces deux températures, les suppléments de déformation augmentent et atteignent des valeurs comparables (0,13% et 0,15%) à celles obtenues sur le système de référence Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 3 h et 18 h d'oxydation. D'après ces résultats, la déformation par glissement aux joints de grains semble être retardée en présence d'élément réactif, pour la dose la plus faible considérée ici. Etant donné que ces éléments ségrègent aux joints de grains de l'oxyde, il est possible que ce phénomène puisse freiner la mobilité des joints de grains et en conséquence leur aptitude à glisser [6, 126, 163]. Ainsi, pour l'intervalle de temps considéré ici, le glissement aux joints de grains de la chromine semble encore actif, mais la variation de déformation associée est atténuée comparée à celle observée pour le système non dopé Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par conséquent, pour les doses plus importantes de 50s et 100s, on peut se poser la question de savoir si la déformation par glissement aux joints de grains serait encore plus faible et si le glissement des joints serait freiné en proportion de la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ?

#### **IV. Comportement viscoplastiques des films de chromine - systèmes Ni<sub>28</sub>Cr + (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Zr)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Une autre partie des expériences a pu être conduite pour les deux éléments réactifs introduits dans l'alliage. Ainsi, tout comme pour les systèmes Ni<sub>30</sub>Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non traités de référence, la diffraction des rayons X sur Rayonnement Synchrotron a été mise en œuvre pour caractériser le comportement viscoplastique des couches minces de chromine en présence d'oxyde d'yttrium et aussi de zirconium. Pour ce faire, des conditions d'oxydation similaires à celles appliquées aux systèmes non revêtus (cf. chapitre 4) ont été adoptées. Celles-ci consistent à réaliser des sauts de températures vers des valeurs inférieures après construction initiale de la microstructure de la chromine. Pour tous ces systèmes dits « dopés » (Ni<sub>28</sub>Cr+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni<sub>28</sub>Cr+ Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la microstructure des films de chromine a été élaborée à la température de 1000°C pendant une durée d'oxydation de 3h. Nous avons retenu cette température de construction des microstructures pour plusieurs raisons. En particulier, il a été montré que c'est à 1000°C que les cinétiques d'oxydation en présence d'éléments réactifs sont le plus clairement modifiées. C'est aussi à cette température que la morphologie des couches d'oxyde semble la plus homogène. Au total, six microstructures différentes ont donc été construites (3 "doses" pour chaque élément, déjà évoqué dans l'introduction de ce chapitre) :

- dépôt PVD d'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; 3 durées de dépôt : 10, 50 et 100 secondes ;
- implantation ionique de zirconium (Zr) ; 3 fluences : 10<sup>15</sup>, 5x10<sup>15</sup> et 10<sup>16</sup> ions/cm<sup>-2</sup>.

Ainsi, une fois la microstructure construite, chaque système a subi des sauts de température successifs de 100°C vers le bas, jusqu'à atteindre 800°C, la durée de chaque palier isotherme étant de 3 h (cf. chapitre 2.III.A.4.c). Les échantillons ont ensuite été refroidis jusqu'à la température ambiante avec la même vitesse de refroidissement de 150°C/min que lors de la montée en température. Notons que le même montage expérimental a été conservé (cf. chapitre 2.III.A.4.b) avec non plus le détecteur bidimensionnel utilisé pour l'acquisition des anneaux de Debye-Scherrer mais un détecteur rectangulaire (FRELON) dont la dimension est donnée dans le chapitre 2.III.A.4.b.

Dans ce paragraphe, notre objectif est de mettre en évidence l'influence de l'oxyde d'yttrium et du zirconium sur le comportement des couches minces de chromine. Après avoir appliqué les conditions d'oxydation décrites ci-dessus, nous avons donc suivi les mêmes démarches et hypothèses que dans le chapitre 4 pour le traitement des données, l'extraction et l'analyse des paramètres importants, à savoir :

- microstructure des films de chromine : évolution temporelle de l'intensité intégrée et de la largeur intégrale, en fonction de la dose, et de l'élément,

- contraintes : évolution temporelle des déformations/contraintes au cours des paliers isothermes et détermination des contraintes résiduelles,
- analyse des résultats : confrontation entre sauts de contraintes mesurés et contraintes thermiques calculées. Comportement viscoplastique : coefficient de fluage, énergie d'activation et coefficient de diffusion.

Ces différents paramètres ont donc été quantifiés en fonction de la nature des éléments réactifs et des quantités respectives apportées. Les trois pics de diffraction (104), (110) et (116) de la chromine ont été analysés. En fonction de la qualité de l'ajustement obtenu, les pics (104) et (110) ont été exploités pour suivre l'évolution de la microstructure des films de chromine, tandis que le pic (116) a été retenu pour l'étude en contrainte/déformation dans les couches d'oxyde.

## **A. Microstructure**

Les informations sur le développement de la microstructure des films de chromine croissant à la surface des systèmes « dopés » ont été déduites à partir des études de profils de raies de diffraction.

### **1. Intensité intégrée et quantité de matière diffractante**

L'évolution de l'intensité intégrée, en fonction de la dose, au cours du palier initial de 1000°C, pour lequel la microstructure des films minces de chromine a été élaborée, est présentée sur les figures V.5.a et V.5.b pour chaque élément réactif.

Pour les systèmes dopés avec du zirconium (Ni<sub>28</sub>Cr+Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), les résultats sont issus de l'analyse du pic (110) de la chromine et ils sont donnés sur la figure V.5.a. Dans le cas des systèmes contenant de l'oxyde d'yttrium (Ni<sub>28</sub>Cr+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), les résultats obtenus correspondent à l'analyse du pic (104) et ils sont reportés sur la figure V.5.b.

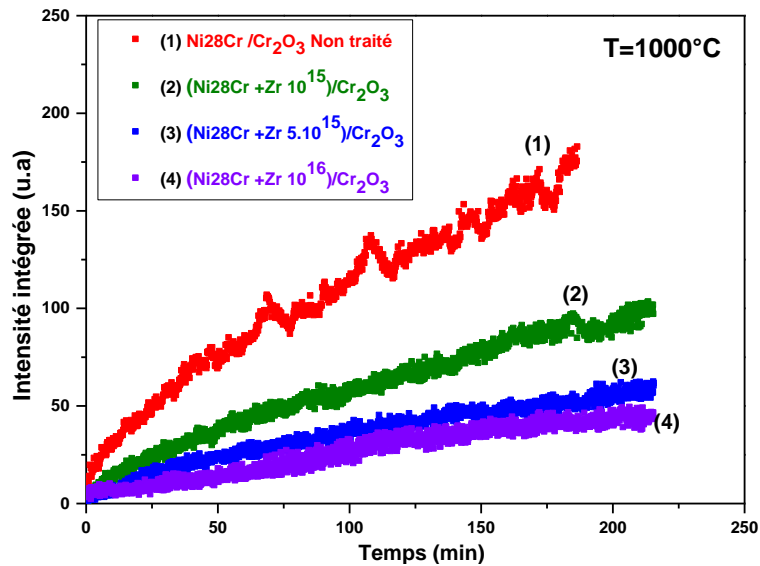


Figure V.5.a : évolution au cours du temps de l'intensité intégrée du pic (110) de la chromine pour les systèmes (Ni28Cr + Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1000°C.

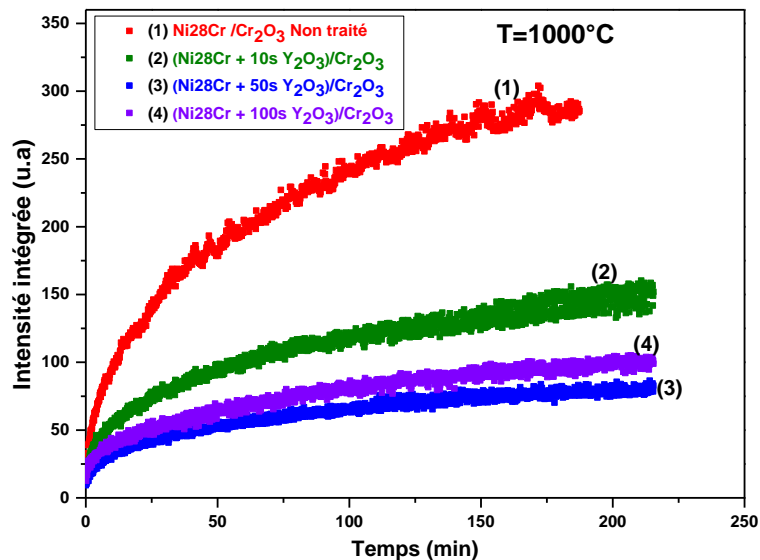


Figure V.5.b : évolution au cours du temps de l'intensité intégrée du pic (104) de la chromine pour les systèmes (Ni28Cr+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1000°C.

Quelle que soit la quantité d'élément réactif introduite dans chacun des systèmes, l'intensité intégrée croît de manière continue pendant ce premier palier, ce qui correspond logiquement à l'augmentation continue de la quantité de matière de chromine diffractant au cours de cette première étape d'oxydation (cf. chapitre 4), en accord avec les résultats obtenus avec les systèmes non "dopés" de référence. Pour toutes les doses, les courbes d'évolution de cette intensité sont toujours inférieures à celle obtenue sur le système non "dopé". De plus, lorsque la dose augmente, l'intensité évolue de manière ralentie, ce qui montre, implicitement, que la vitesse d'oxydation diminue. Pour les deux éléments réactifs, les courbes d'évolution d'intensité se rapprochent pour les doses les plus élevées. Par ailleurs,

indépendamment du pic analysé, l'allure de ces courbes est aussi en bon accord avec celles des cinétiques paraboliques obtenues dans la première section de ce chapitre.

Si on se réfère aux données du tableau V.2, estimées à partir des courbes cinétiques, l'évolution de l'intensité intégrée, donc de la quantité de matière diffractant, pendant les premiers paliers isothermes, est conforme à ce qu'on pouvait attendre.

En outre, nous avons constaté, systématiquement au cours de ces premiers paliers, que les signes de texturation observés au tout début de la croissance des films de chromine dans le cas des systèmes bruts de référence persistent également pour les couches développées sur les systèmes "dopés". Lorsque la dose augmente, la période d'existence de cette texture augmente également. Par ailleurs, pour tous les systèmes étudiés, l'évolution de l'intensité intégrée a été également suivie après les sauts de température de 100°C vers le bas. Un exemple correspondant au système (Ni28Cr+100s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est donné sur la figure V.6. Comme pour les systèmes non traités du chapitre 4, l'intensité intégrée, donc le volume de matière diffractant, reste dans tous les cas sensiblement constant après ces sauts de températures.

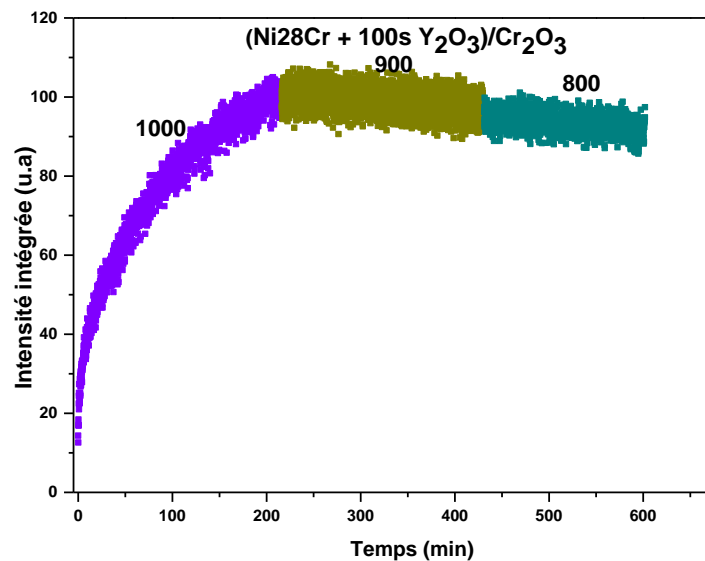


Figure V.6 : évolution de l'intensité intégrée en fonction du temps et après des sauts de température de 100°C vers le bas, pour le système (Ni28Cr+100s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 2. Largeur intégrale

La variation de la largeur intégrale  $\beta$  des pics (110) et (104) de la chromine au cours de chaque premier palier isotherme a été également suivie. Les résultats obtenus (pic (110)) pour les systèmes dopés avec du Zr sont reportés sur la figure V.7.a et ceux pour les systèmes dopés en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pic (104)) sont donnés sur la figure V.7.b.

Comme l'évolution de la largeur intégrale peut être associée, entre autres, à la variation de la taille des cristallites de chromine, il apparaît sur ces figures que la décroissance rapide



de la largeur observée pendant les premiers instants de l'oxydation de la chromine sur les systèmes non dopé est clairement moins marquée en présence d'élément réactif, ce qui signifie que la vitesse de croissance des grains de chromine est ralentie. En outre, le temps d'inflexion à partir duquel cette largeur, donc la taille de grains, se stabilise, augmente quand la quantité d'élément réactif introduite augmente. Les résultats suggèrent également une réduction de la taille de grains de chromine en présence de l'élément réactif, et lorsque la dose augmente.

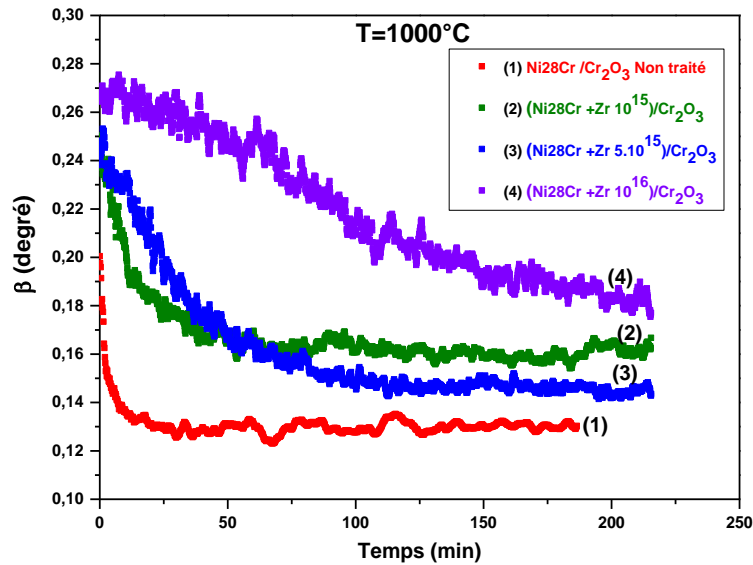


Figure V.7.a : évolution au cours du temps de la largeur intégrale  $\beta$  du pic (110) de la chromine pour les systèmes (Ni28Cr + Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1000°C.

Plus précisément, pour les systèmes dopés avec du Zr (cf. figure V.7.a), la taille des grains de chromine augmente uniquement au cours des 50 premières minutes de l'oxydation pour la fluence de 10<sup>15</sup> ions.cm<sup>-2</sup> ensuite la microstructure devient stable. Ce temps d'inflexion est atteint au bout de 100 minutes d'oxydation pour la fluence de 5.10<sup>15</sup> ions.cm<sup>-2</sup>. Pour la fluence la plus élevée, on constate que la microstructure de la couche d'oxyde n'est pas encore stabilisée et les grains de chromine continuent de croître tout au long de ce premier palier.

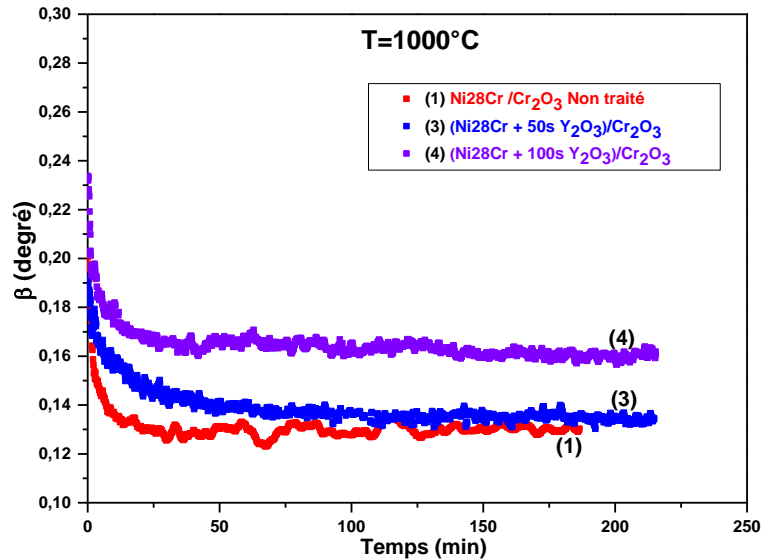


Figure V.7.b : évolution au cours du temps de la largeur intégrale  $\beta$  du pic (104) de la chromine pour les systèmes (Ni28Cr+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1000°C.

Concernant les systèmes "dopés" par Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seuls les résultats correspondant aux doses de 50 s et de 100 s sont présentés sur la figure V.7.b car les points expérimentaux pour le temps de dépôt de 10 s présentent une trop grande dispersion. Pour ces doses les plus élevées, le temps d'inflexion à partir duquel la microstructure se stabilise est atteint aux environs des 50 premières minutes d'oxydation. L'influence de la dose sur ce temps d'inflexion semble donc être moins marquée pour les systèmes dopés par Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On retrouve à nouveau une diminution de la taille de grains en présence de l'élément réactif.

Dans tous les cas, l'évolution de la largeur intégrale est complémentaire de celle de l'intensité intégrée. Par conséquent, comme pour les systèmes non dopés de référence, tout au long de ce premier palier isotherme, il y a d'une part une évolution en continu de la quantité de matière de chromine diffractant, dont la vitesse de développement diminue quand la dose augmente. D'autre part, même si la croissance des grains de la chromine s'effectue principalement au cours des premiers instants de l'oxydation, on observe une réduction importante de cette vitesse de croissance et aussi une diminution de la taille de ces grains lorsque la dose augmente.

L'évolution de la largeur intégrale  $\beta$  a également été suivie au cours des paliers successifs suivant les sauts de température vers le bas. Un exemple issu de l'analyse du système (Ni28Cr+100s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est donné sur la figure V.8. Tout comme pour l'intensité intégrée, aucune évolution significative de la largeur, donc de la taille de grains de la chromine, ne se produit après application de ces sauts de température.

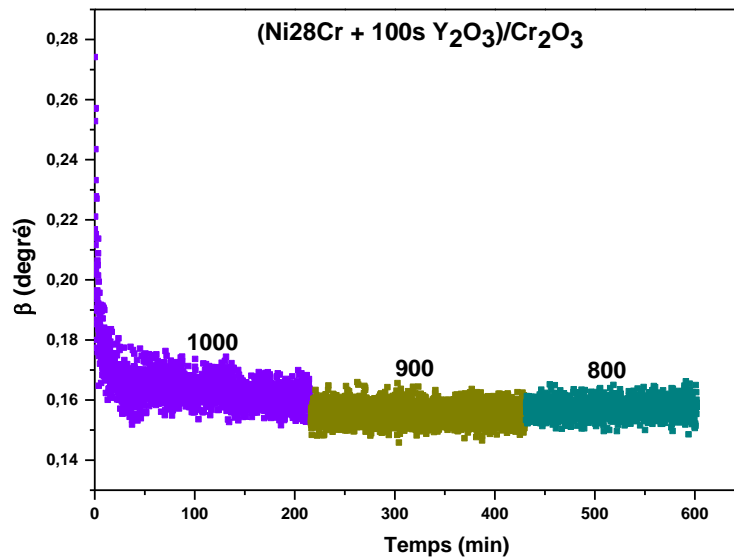


Figure V.8 : évolution de la largeur intégrale en fonction du temps et après des sauts de température de 100°C vers le bas pour le système  $(\text{Ni}_{28}\text{Cr}+100\text{s Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3)$ .

Dans le cas des systèmes dopés, aucune variation de la quantité de matière ni de la taille de grains de la chromine n'a donc été observée après l'application des sauts de température vers le bas. Nous pouvons ainsi faire à nouveau l'hypothèse de la conservation de la microstructure initiale des films de chromine, tout au long des paliers qui succèdent aux sauts de température vers le bas, lorsque l'on voudra mettre en valeur justement la réponse des films face aux chargements thermiques (cf. chapitre 4).

## B. Réponse aux chargements thermiques

En suivant les mêmes procédures d'analyse que dans le précédent chapitre, les déformations/contraintes générées dans les films de chromine en présence des éléments réactifs ont été déterminées. Dans cette analyse, nous avons également écarté l'existence d'un gradient de contraintes car, pour les conditions d'oxydation appliquées ici, l'épaisseur des couches de chromine formées reste inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Une correction sur les valeurs des déformations/contraintes obtenues au synchrotron a été effectuée après chaque expérience en adoptant la même procédure que pour les systèmes non dopés (cf. chapitre 4 III.A).

Ainsi, après chaque élaboration de la microstructure de la chromine à 1000°C, la variation temporelle des déformations/contraintes dans les couches d'oxyde, en réponse aux sauts de températures de 100°C vers le bas, a été suivie jusqu'à 800°C, pour chaque système dopé. Comme déjà indiqué, seuls les résultats issus de l'analyse du pic (116) de la chromine ont été reportés.

Les figures V.9.a à V.9.e montrent l'évolution des déformations/contraintes pour chaque système étudié en fonction de la dose et des conditions de chargement thermique.

D'une manière générale, quelle que soit la quantité en élément d'addition présente dans les systèmes, les contraintes sont toujours de compression.

Les valeurs de ces déformations/contraintes s'inscrivent également à l'intérieur de bandes de mesure (cf. chapitre 4 III.B) dont la largeur varie entre 10 MPa (début de bande) et 80 MPa (fin de bande). Comme le nombre total d'images enregistrées sur un palier isotherme d'une durée de 3 h est cette fois-ci de l'ordre de 2000, chaque bande est composée d'environ 2000 points. Cette largeur de bande définit a minima l'incertitude sur les valeurs de contraintes déterminées.

Avant de détailler la présentation des résultats pour chaque élément et chaque dose, plusieurs remarques peuvent être faites pour les couches de chromine développées en présence de Zr et de  $Y_2O_3$ , de la même façon qu'on l'avait observé pour les substrats bruts de référence :

- Les sauts de contraintes résultant des sauts de température imposés sont visibles entre chaque palier successif vers le bas et ils résultent de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du métal et de l'oxyde,
- La relaxation isotherme des contraintes peut aussi être identifiée sur chaque premier palier et sur les paliers suivant les sauts vers le bas. L'amplitude de cette relaxation augmente avec la température. Tout comme pour les systèmes non dopés, aucune évolution de la microstructure n'ayant été constatée à l'issue des sauts de températures imposés, la relaxation des contraintes sur ces paliers bas est principalement liée au supplément de contraintes thermiques générés pendant la descente en température.
- En outre, dans tous les cas et quelle que soit la température de palier, les gammes de variation en contraintes obtenues sur ces systèmes restent inférieures à celles déterminées sur les systèmes non traités où celles-ci évoluent entre 1 GPa (1000°C) et 150 MPa (800°C) pour les mêmes conditions d'oxydation. Les résultats vont précisément montrer que la présence de ces éléments dans les films minces de chromine conduit à une diminution d'une part des niveaux de contraintes, et d'autre part de leur amplitude de relaxation.

### **1. Evolution des déformations/contraintes pour le système Ni28Cr + Zr/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pour tous les systèmes dopés avec du Zr, l'évolution des contraintes sur chaque premier palier isotherme peut être divisée en deux parties :

- une partie croissance correspondant à une augmentation en valeur absolue de ces niveaux de contraintes jusqu'à atteindre une valeur maximale,
- une partie relaxation associée à la diminution en valeur absolue de ces contraintes au-delà de ce maximum.

La durée d'oxydation pour laquelle ce maximum est atteint correspond au temps d'inflexion défini dans le chapitre 1 (cf. chapitre 1 II A 5).

**a. Ni28Cr + Zr  $10^{15}$ / Cr $_2$ O $_3$**

Pour la fluence de  $10^{15}$  ions.cm $^{-2}$ , il apparaît, d'après la figure V.9.a, que sur le palier initial à 1000°C, les contraintes sont maximales au bout de 30 minutes d'oxydation, ce maximum correspondant à une valeur de -600 MPa. Ensuite, au-delà de cette durée, les niveaux de contraintes décroissent jusqu'à atteindre un état stationnaire correspondant à une valeur de -430 MPa. Ainsi, l'amplitude de relaxation de contrainte au cours de ce premier palier est de l'ordre de 170 MPa. Lors du deuxième palier à 900°C, l'ordre de grandeur de l'amplitude de relaxation est pratiquement conservé mais à 800°C cette gamme de variation diminue jusqu'à atteindre 90 MPa.

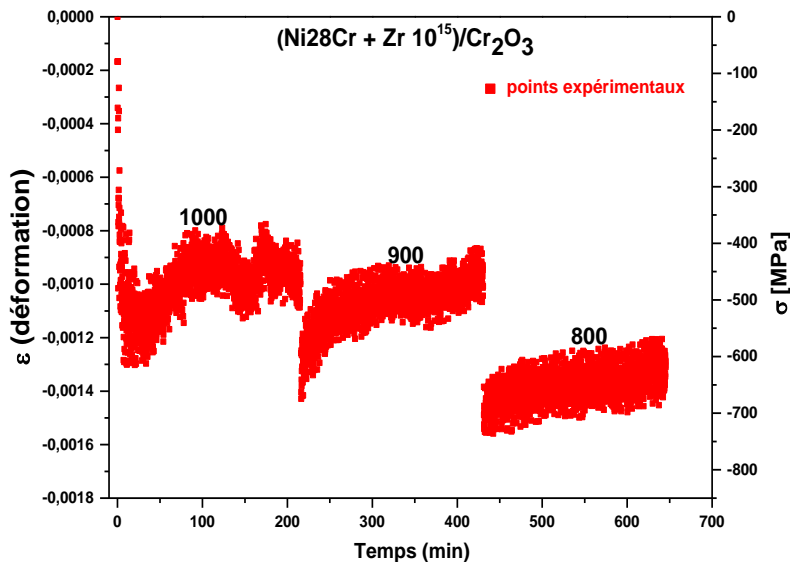


Figure V.9.a : contrainte/déformation élastique ( $\epsilon_{11}$ ) en fonction du temps lors des sauts de température de 100°C, pour le système (Ni28Cr + Zr  $10^{15}$ /Cr $_2$ O $_3$ ).

**b. Ni28Cr + Zr  $5.10^{15}$ / Cr $_2$ O $_3$**

Dans le cas de la fluence de  $5.10^{15}$  ions.cm $^{-2}$ , on observe sur le premier palier isotherme que le temps d'inflexion augmente et a été quasiment multiplié par 2. Les contraintes dans les films de chromine sont maximales au bout de 60 minutes d'oxydation. En revanche, le maximum de contrainte a baissé comparé à celui de la fluence de  $10^{15}$  ions.cm $^{-2}$ . Il se trouve autour de -470 MPa. Ensuite, l'établissement de l'état stationnaire se fait aux environs de -330 MPa. L'amplitude de relaxation de contrainte observée sur ce premier palier correspond donc à une valeur de 140 MPa, légèrement inférieure à la fluence de  $10^{15}$  ions.cm $^{-2}$ . Sur les paliers à 900°C et 800°C, les gammes de variation en contraintes restent comparables à la fluence de  $10^{15}$  ions.cm $^{-2}$ . Elles passent de 180 MPa à près de 70 MPa.

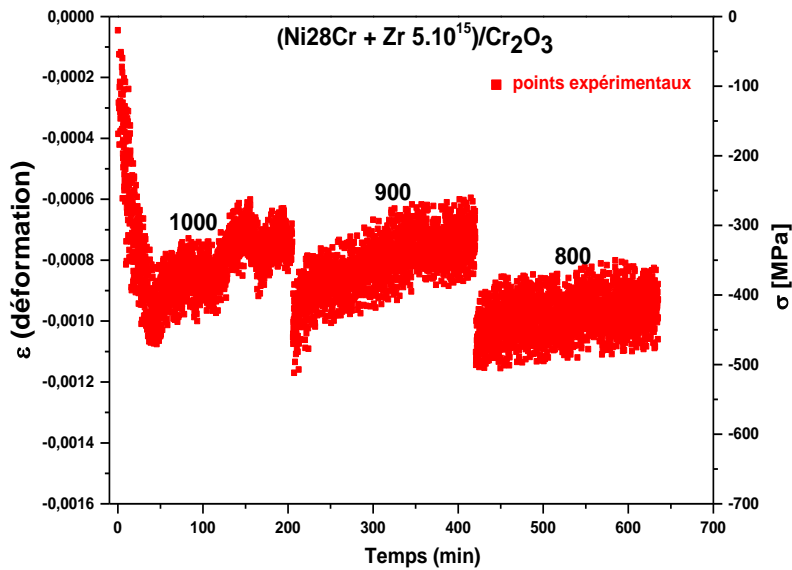


Figure V.9.b : contrainte/déformation élastique ( $\varepsilon_{11}$ ) en fonction du temps lors des sauts de température de 100°C, pour le système  $(\text{Ni28Cr} + \text{Zr } 5.10^{15})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**c. Ni28Cr + Zr  $10^{16}$  / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Lorsque la fluence en Zr est de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>, le temps d'inflexion se décale à nouveau vers les valeurs supérieures aux environs de 100 minutes sur le premier palier isotherme, et le maximum de contraintes associé est de l'ordre de -330 MPa. Cette fois-ci, d'après l'allure de la courbe, l'équilibre entre les phénomènes de générations de contraintes et les mécanismes de relaxation ne semble pas avoir encore eu le temps de s'établir et l'amplitude de contrainte relaxée est identique à celle constatée pour la fluence  $5.10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Sur le palier à 900°C, la gamme de variation en contraintes est légèrement supérieure à celles obtenues pour les deux plus faibles fluences. En revanche, à 800°C, la relaxation est pratiquement négligeable, la gamme de variation en contrainte étant de l'ordre de seulement 40 MPa.

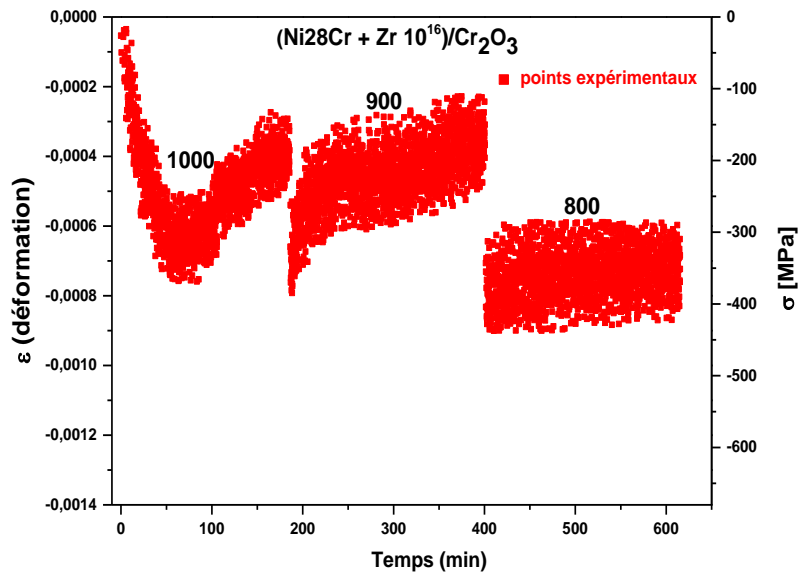


Figure V.9.c : contrainte/déformation élastique ( $\varepsilon_{11}$ ) en fonction du temps lors des sauts de température de  $100^\circ\text{C}$ , pour le système  $(\text{Ni}28\text{Cr} + \text{Zr } 10^{16})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ainsi, d'après ces résultats, il apparaît que le temps d'inflexion augmente avec la quantité en Zr, alors que le maximum des contraintes associé diminue en valeur absolue. Cette tendance peut être liée au fait que si la croissance des couches est ralentie par la présence des éléments réactifs, alors les mécanismes de génération de contrainte sont également modifiés. Pour que ce maximum de contrainte soit atteint, il faut sans doute que les couches de chromine développées acquièrent une certaine épaisseur critique, et en même temps que la relation devienne prépondérante. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la dose augmente. En outre, sur les paliers isothermes post saut vers le bas, à  $900^\circ\text{C}$ , la gamme de variation en contraintes reste comparable pour chaque fluence. A  $800^\circ\text{C}$ , l'amplitude de relaxation est identique pour les deux premières fluences et elle devient pratiquement négligeable pour la fluence la plus élevée.

## 2. Evolution des déformations/contraintes pour le système $\text{Ni}28\text{Cr} + \text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Dans le cas des systèmes dopés avec du  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , les parties croissance et relaxation sont également visibles sur les premiers paliers isothermes à  $1000^\circ\text{C}$ , ceci quelle que soit la dose.

### a. $\text{Ni}28\text{Cr} + 10\text{s } \text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Pour les films de chromine formés pour la dose la plus faible (dépôt de 10 s de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), l'augmentation des contraintes entre l'instant initial et le temps d'inflexion se fait de manière très rapide sur le premier palier à  $1000^\circ\text{C}$  (cf. figure. V.9.d). Le maximum de contrainte correspond à 550 MPa en valeur absolue et est atteint au cours des 6 premières minutes de l'oxydation. La relaxation des contraintes se manifeste immédiatement après. L'état stationnaire correspond à un niveau de contraintes de -280 MPa et l'amplitude de relaxation

associée est de 260 MPa. Cette valeur est supérieure à celles déterminées sur les premiers paliers pour les systèmes dopés Zr. Ensuite, à 900°C et 800°C, les ordres de grandeurs de cette gamme de variation en contrainte sont comparables à ceux des systèmes dopés Zr. Ils évoluent entre 180 MPa et 100 MPa.

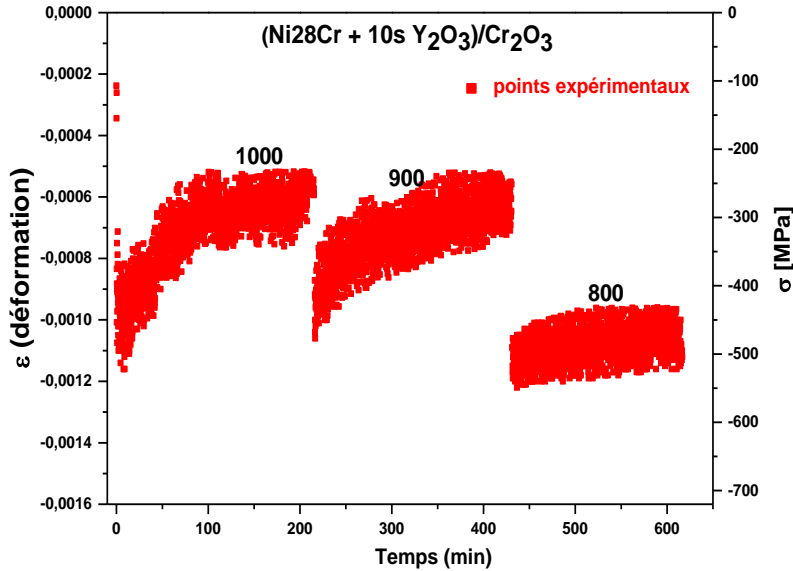


Figure V.9.d : contrainte/déformation élastique ( $\varepsilon_{11}$ ) en fonction du temps lors des sauts de température de 100°C, pour le système  $(\text{Ni}28\text{Cr} + 10\text{s Y}_2\text{O}_3)/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### b. $\text{Ni}28\text{Cr} + 50\text{s Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Pour la dose de 50s, on observe sur le palier isotherme initial que le temps d'inflexion augmente également avec la dose et que le maximum de contrainte associé diminue (cf. figure V.9.e). Ainsi, la valeur maximale, de l'ordre de -430 MPa, est atteinte après 20 à 30 minutes d'oxydation. L'apparition d'un plateau correspondant à l'établissement de l'état stationnaire est moins nette mais les contraintes sont relaxées jusqu'à une valeur de -320 MPa, ce qui donne une amplitude de relaxation de 90 MPa, largement inférieure à celle déterminée pour la dose la plus faible. Cependant, à 900°C et 800°C, les ordres de grandeurs de cette gamme de variation en contrainte restent identiques à ceux observés pour la dose précédente.



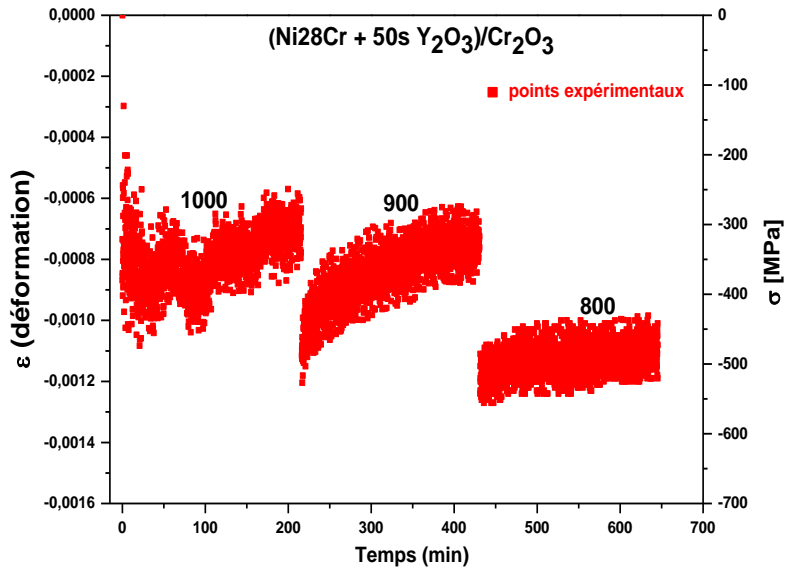


Figure V.9.e : contrainte/déformation élastique ( $\varepsilon_{11}$ ) en fonction du temps lors des sauts de température de 100°C, pour le système (Ni28Cr + 50s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**c. Ni28Cr + 100s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En augmentant la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduite dans le système (temps de dépôt de 100 s), le temps d'inflexion est observé sur le premier palier d'oxydation à 1000°C est de 90 minutes (fig. V.9.f). La valeur absolue de la contrainte maximale est 400 MPa. Cette contrainte est ensuite relaxée jusqu'à un niveau de -305 MPa et, tout comme pour Zr, l'état stationnaire n'a pu être atteint. L'amplitude de relaxation est voisine de 100 MPa, identique à celle de la dose de 50 s. Lorsque la température décroît, l'amplitude de relaxation pour le palier à 900°C est de l'ordre de 130 MPa et à 800°C elle devient presque négligeable, d'environ 45 MPa.

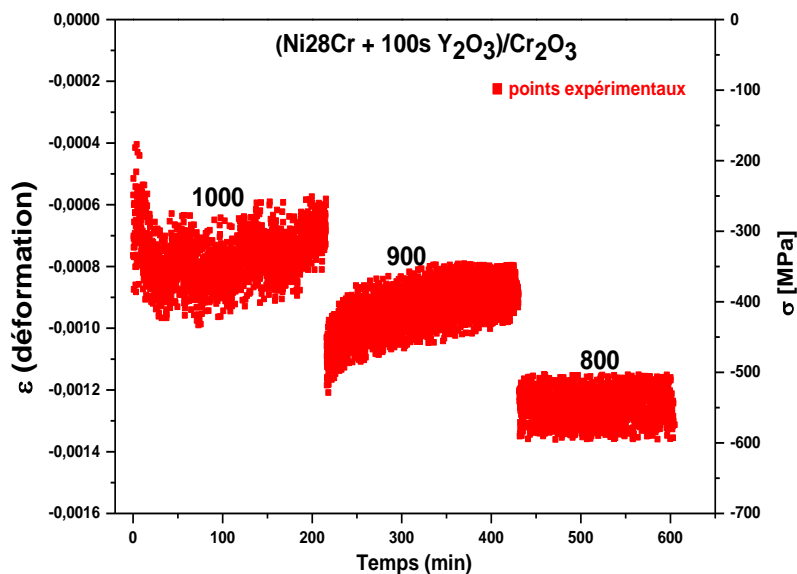


Figure V.9.f : contrainte/déformation élastique ( $\varepsilon_{11}$ ) en fonction du temps lors des sauts de température de 100°C, pour le système (Ni28Cr + 100s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 3. Contraintes résiduelles

A la fin de chaque cycle de chargement thermique (soit après environ 9 heures d'oxydation), les valeurs de contraintes résiduelles dans les films de chromine en fonction de la dose en Zr et  $Y_2O_3$  ont été déterminées. Elles sont données dans le tableau V.4.

Systèmes	$\sigma_{\text{résiduelle}}$ [GPa]
Ni28Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Microstructure 1-a)	-2,62
(Ni28Cr + Zr $10^{15}$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-2,33
(Ni28Cr + Zr $5 \cdot 10^{15}$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-1,85
(Ni28Cr + Zr $10^{16}$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-2
(Ni28Cr+ 10s $Y_2O_3$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-2,15
(Ni28Cr+ 50s $Y_2O_3$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-1,9
(Ni28Cr+ 100s $Y_2O_3$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-1,9

Tableau V.4 : contraintes résiduelles obtenues pour les systèmes dopés.

D'après ce tableau, il apparaît tout d'abord que les niveaux de contraintes résiduelles déterminés en présence de Zr et  $Y_2O_3$  sont systématiquement inférieurs à ceux déterminés sur le système sans élément réactif. Ces contraintes résiduelles varient en fonction de la dose, aussi bien pour  $Y_2O_3$  que pour Zr. Pour les systèmes dopés Zr, les niveaux de contraintes varient entre -2,33 GPa ( $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>) et -1,85 GPa ( $5 \cdot 10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>). En ce qui concerne  $Y_2O_3$ , les valeurs des contraintes résiduelles sont comprises entre -2,15 GPa (10 s de dépôt) et -1,9 GPa (100 s de dépôt). Quel que soit l'élément réactif, l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la "dose" est à rapprocher de celle des contraintes de croissance déterminées sur chaque premier palier isotherme à 1000°C, où la contrainte maximale diminue quand la dose augmente. Ces résultats semblent être cohérents avec le fait qu'une augmentation de la dose ralentisse d'autant plus la croissance des films de chromine et ait pour conséquence une moindre génération de contraintes.

### C. Analyse des résultats

#### 1. Comparaison entre sauts de contraintes mesurés et contraintes thermiques calculées

En utilisant la relation (4.3) définie au chapitre 4, pour chaque matériau dopé, les sauts de contraintes séparant chaque palier isotherme ont été déterminés en fonction de la dose. Les valeurs ainsi obtenues ont été comparées à celles des contraintes thermiques calculées (cf. chapitre 1 relation (1.19)). Les résultats sont reportés sur les figures V.10.a et V.10.b. et dans le tableau V.5.

$\Delta T$ (°C)	$I\Delta\sigma$ [MPa] (Ni28Cr + Zr $10^{15}/Cr_2O_3$ )	$I\Delta\sigma$ [MPa] (Ni28Cr + Zr $5.10^{15}/Cr_2O_3$ )	$I\Delta\sigma$ [MPa] (Ni28Cr + Zr $10^{16}/Cr_2O_3$ )	$I\Delta\sigma$ [MPa] (Ni28Cr+ 10s $Y_2O_3/Cr_2O_3$ )	$I\Delta\sigma$ [MPa] (Ni28Cr+ 50s $Y_2O_3/Cr_2O_3$ )	$I\Delta\sigma$ [MPa] (Ni28Cr+ 100s $Y_2O_3/Cr_2O_3$ )	$I\Delta\sigma$ [MPa] Calculé
1000-900	206,3	168,33	178	175,2	192,3	206	555
900-800	247,7	207	248,3	278	228	217,4	535,54
800-27	1720	1416	1696,4	1677	1383,3	1354	3508

Tableau V.5 : valeurs absolues des sauts de contraintes mesurés et des contraintes thermiques calculées correspondantes, en fonction de la dose, de l'élément dopant, et des conditions d'oxydation.

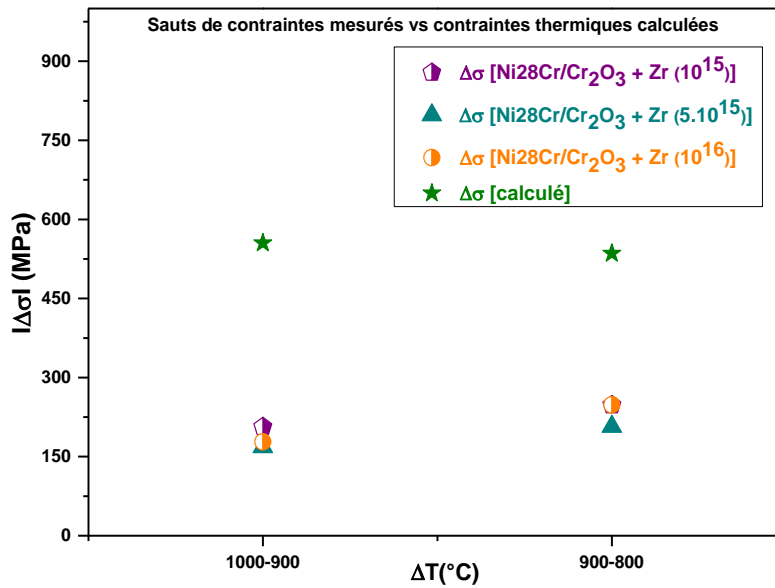


Figure IV.10.a : sauts de contraintes mesurés vs contraintes thermiques calculées pour les systèmes (Ni28Cr + Zr /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

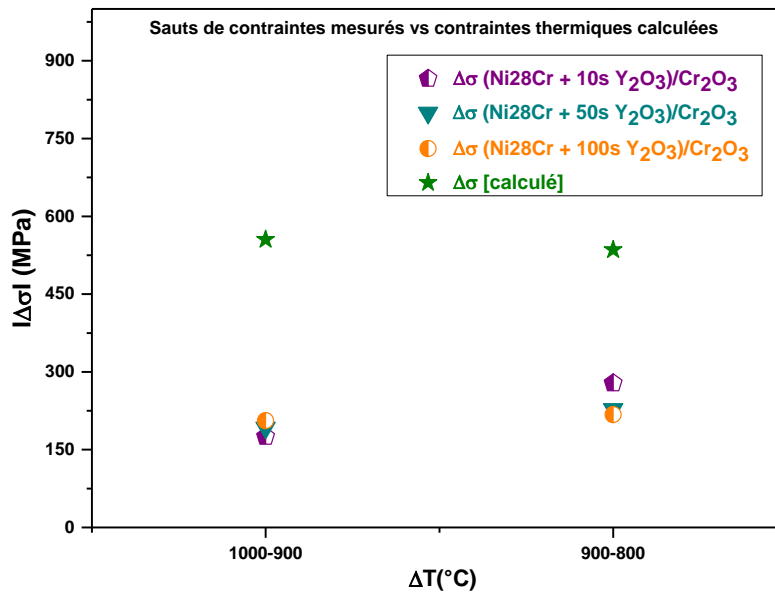


Figure IV.10.b : sauts de contraintes mesurés vs contraintes thermiques calculées pour les systèmes (Ni28Cr + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Tout comme pour les systèmes sans élément réactif, les sauts de contraintes mesurés sur les systèmes dopés sont systématiquement inférieurs aux contraintes thermiques calculées, quel que soit l'élément réactif et la dose introduite. Ces résultats sont donc cohérents avec l'action des mécanismes de relaxation de contrainte au cours de la descente en température.

En ce qui concerne l'amplitude de relaxation de contraintes définie par l'écart entre ces deux grandeurs, pour toutes les doses, celle-ci est un peu plus importante entre 1000°C et 900°C qu'entre 900°C et 800°C. Ainsi, à l'image de ce qu'on a vu dans le chapitre précédent, la relaxation au cours des étapes de descente en température est probablement aussi thermiquement activée.

En revanche, la dose ne semble exercer aucune influence appréciable sur cette amplitude de relaxation de contrainte.

## **2. Coefficients de fluage**

La même démarche que celle entreprise au Chapitre 4 a été reproduite pour les matériaux dopés. Ainsi, à partir des mêmes hypothèses, c'est-à-dire que la relaxation se fait principalement par fluage diffusion dans l'oxyde, ce mécanisme étant gouverné par le transport des espèces aux joints de grains, la relation (4.9) a été utilisée pour ajuster les courbes expérimentales des figures V.9.a à V.9.e [98, 99, 101]. Bien sûr, seuls les points expérimentaux associés à la phase de relaxation des contraintes ont été considérés pour la simulation. En outre, pour les deux doses les plus élevées, i.e.  $5 \cdot 10^{15}$  et  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> pour Zr et 50s et 100s de dépôt pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seuls les paliers isothermes à 900°C et 800°C situés après les sauts de température ont été simulés. En effet, pour ces doses les plus élevées, l'amplitude de relaxation des contraintes sur les premiers paliers isothermes à 1000°C s'avère inférieure à celle mesurée sur le palier suivant à 900°C. Ceci est vraisemblablement lié au fait que dans ces cas, comme on l'a vu, l'état stationnaire entre génération et relaxation n'est pas encore atteint. On a donc choisi de ne pas simuler ce premier palier car les phénomènes de relaxation n'y sont alors pas prépondérants. La modélisation complète du système devrait permettre de rendre compte de ces évolutions.

Les courbes simulées obtenues pour chaque élément et chaque dose sont reportées sur les figures V.11.a à V.11.f.

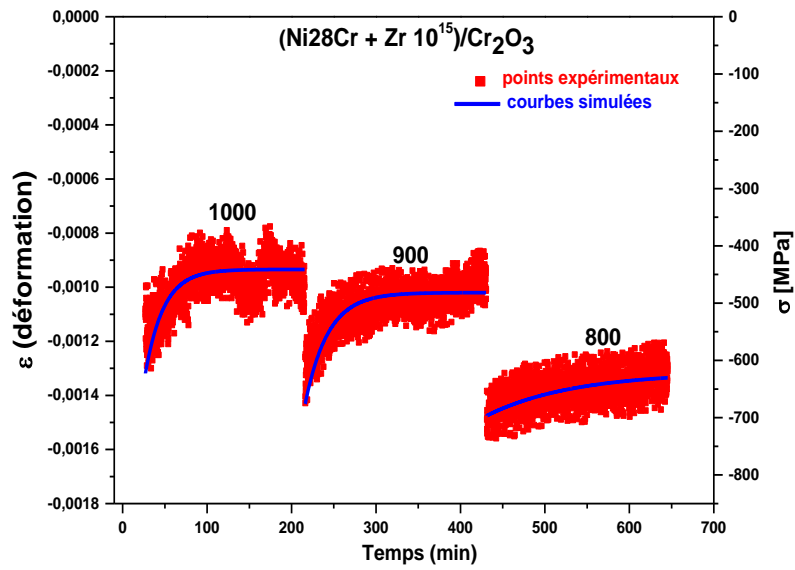


Figure V.11.a : résultats des simulations des paliers isothermes pour le système (Ni28Cr + Zr 10<sup>15</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

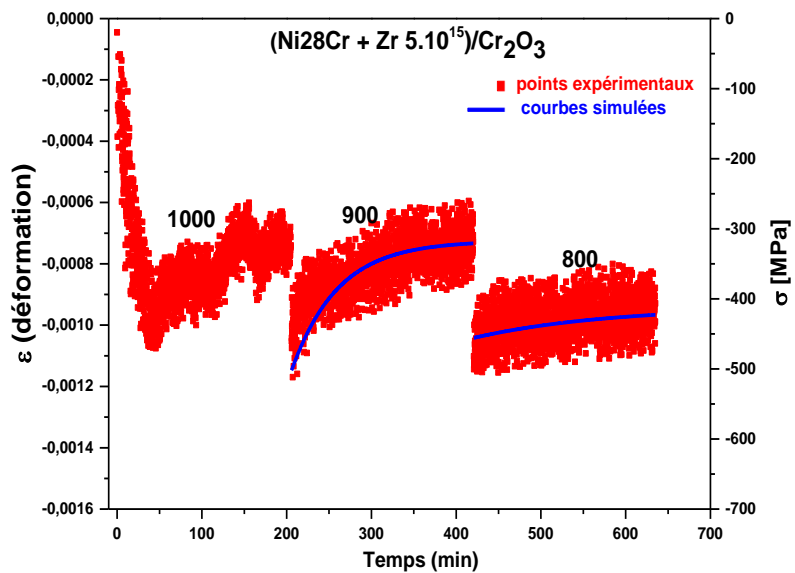


Figure V.11.b : résultats des simulations des paliers isothermes pour le système (Ni28Cr + Zr 5.10<sup>15</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

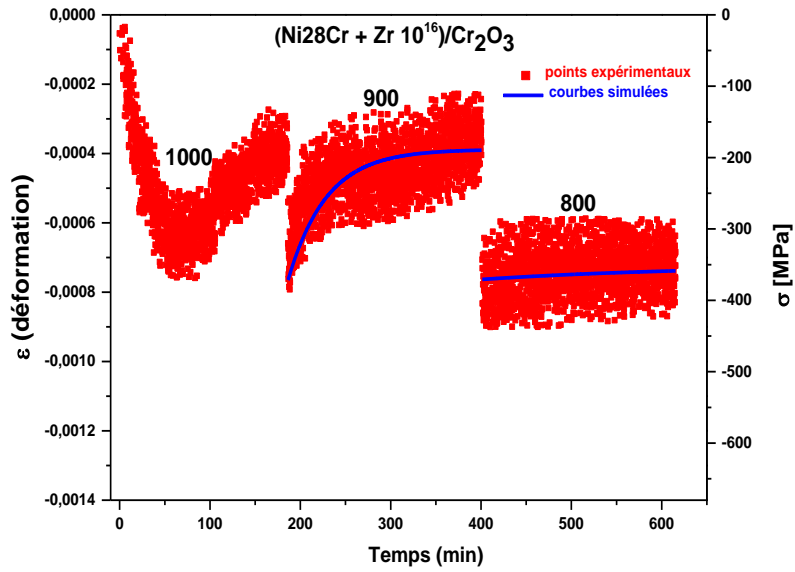


Figure V.11.c : résultats des simulations des paliers isothermes pour le système  $(\text{Ni}_{28}\text{Cr} + \text{Zr } 10^{16})/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

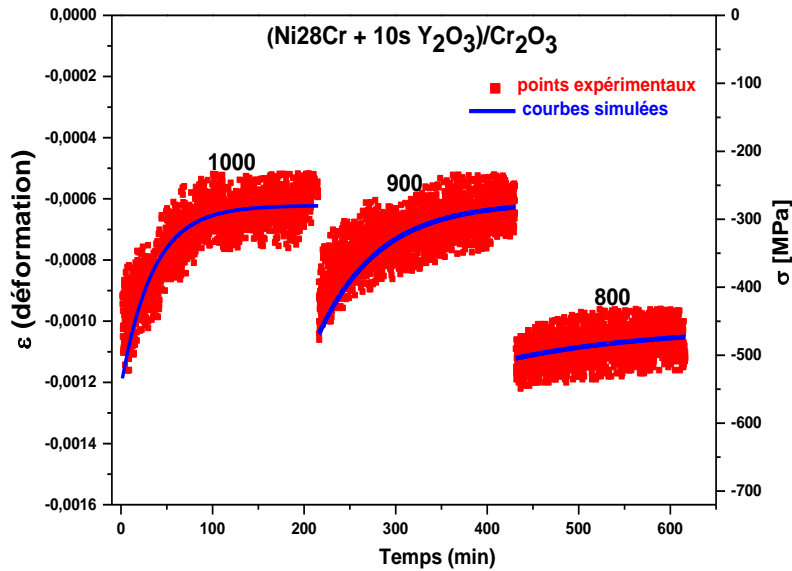


Figure V.11.d : résultats des simulations des paliers isothermes pour le système  $(\text{Ni}_{28}\text{Cr} + 10\text{s } \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

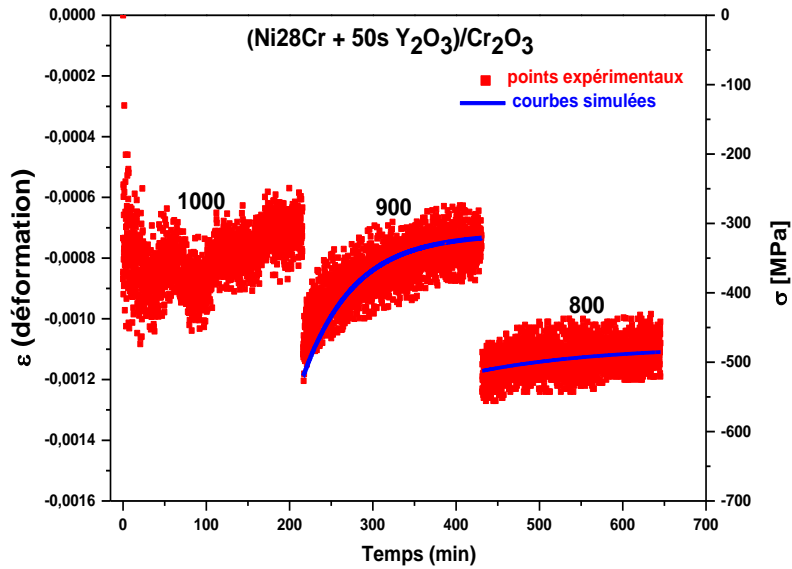


Figure V.11.e : résultats des simulations des paliers isothermes pour le système (Ni28Cr+ 50s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

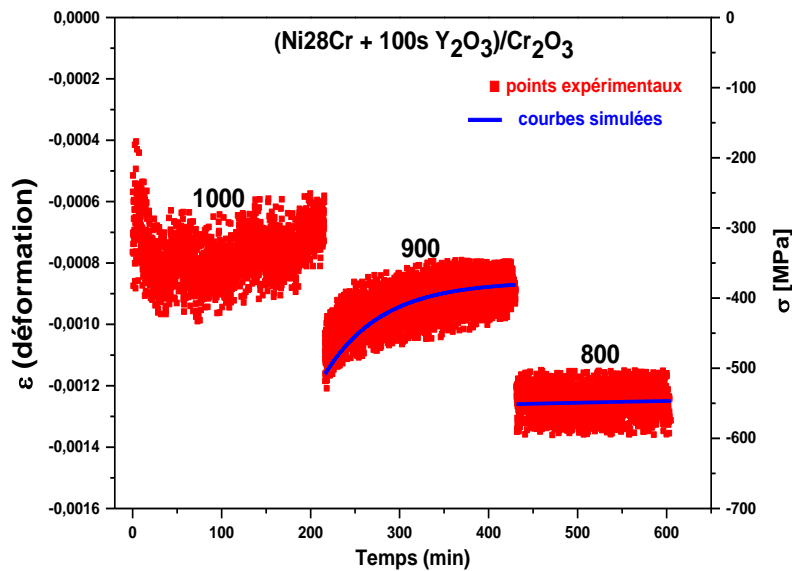


Figure V.11.f : résultats des simulations des paliers isothermes pour le système (Ni28Cr+ 100s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

On observe, d'après l'allure des courbes simulées, un plutôt bon accord avec l'évolution des points expérimentaux. De même que pour les systèmes bruts de référence, la relaxation des contraintes en présence d'élément réactif dans les couches d'oxyde de chrome, au cours de ces paliers isothermes, peut être décrite de manière satisfaisante par une modélisation correspondant à un comportement du type fluage diffusion. Les valeurs des coefficients de fluage des films de chromine,  $J_{Ox}$ , extraits à partir du temps caractéristique de la relaxation,  $\tau_{Ox}$ , ont été quantifiées en fonction de la dose de chaque élément, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.6.

D'une manière générale, pour le chargement thermique (1000°C-900°C-800°C) appliqué sur ces systèmes dopés, on constate que les  $J_{Ox}(T)$  sont inférieurs à ceux obtenus avec le

système brut de référence pour des conditions de chargement thermique identiques. Ainsi, les coefficients de fluage des films de chromine diminuent en présence d'élément réactif. Cela pourrait traduire que la présence de ces éléments conduit à un ralentissement du mécanisme de relaxation par fluage diffusion. Par ailleurs, pour chaque dose étudiée et donc pour chaque microstructure,  $J_{ox}(T)$  augmente avec la température, ce qui permet de vérifier l'activation thermique de ce mode de relaxation de contraintes. En outre, quel que soit l'élément étudié, entre la dose minimale (10s et  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>) et la dose intermédiaire (50s et  $5.10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>),  $J_{ox}$  diminue quand la dose augmente. En revanche,  $J_{ox}$  augmente entre la dose intermédiaire et la dose la plus élevée pour l'élément Zr, alors que pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le coefficient de fluage diminue légèrement entre la dose intermédiaire et la dose maximale de 100s. Nous verrons plus avant à quoi pourrait correspondre une telle évolution.

Systèmes	$\tau_{ox}$ [s]		
	$J_{ox}(T)$ [Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]		
	1000	900	800
Ni28Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Microstructure 1-a)	520,25 $4,68.10^{-15}$	1334,65 $1,5.10^{-15}$	4024,65 $6,20.10^{-16}$
(Ni28Cr + Zr $10^{15}$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1307,8 $1,86.10^{-15}$	1611,8 $1,5.10^{-15}$	6144,5 $3,9.10^{-16}$
(Ni28Cr + Zr $5.10^{15}$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		3267,7 $7,4.10^{-16}$	9501 $2,5.10^{-16}$
(Ni28Cr + Zr $10^{16}$ /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		2541 $9,5.10^{-16}$	14556 $1,7.10^{-16}$
(Ni28Cr+ 10s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2076 $1,2.10^{-15}$	4000 $6.10^{-16}$	9539 $2,5.10^{-16}$
(Ni28Cr+ 50s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		3667,2 $6,7.10^{-16}$	9205 $2,6.10^{-16}$
(Ni28Cr+ 100s Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		3879,5 $6,26.10^{-16}$	20811,2 $1.10^{-16}$

Tableau V.6 : valeurs des coefficients de fluage  $J_{ox}$  des films de chromine associées à chaque palier isotherme, en fonction de la dose, pour chaque élément.

### 3. Energie d'activation

Les énergies d'activation associées à chaque film de chromine développé en fonction de la dose, pour chacun des éléments réactifs introduits, ont été également extraites à partir de la relation (4.11). Ainsi les tracés correspondants à  $\ln(J_{ox}k_B T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  sont reportés sur la figure V.12.a pour les systèmes (Ni28Cr+ Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et sur la figure V.12.b pour les systèmes (Ni28Cr+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Il est important de noter que, dans certains cas, deux températures seulement ont pu être considérées. **Il est donc clair que les pentes associées ne sont ici qu'indicatives et demandent à être confirmées.** Ces pentes ne sont pas identiques pour chaque dose et/ou chaque élément introduit. On peut faire l'hypothèse que le processus



élémentaire de diffusion responsable du transport des espèces au cours de la déformation pourrait être affecté en présence de ces éléments réactifs.

Pour les systèmes (Ni28Cr+ Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d'après la figure V.12.a, la pente de l'Arrhenius obtenue pour la dose la plus faible (10<sup>15</sup> ions.cm<sup>-2</sup>) correspond à une énergie d'activation de l'ordre de 100 kJ/mol. Ensuite lorsque la dose augmente (5.10<sup>15</sup> ions.cm<sup>-2</sup>) l'énergie d'activation augmente également et atteint la valeur de 120 kJ/mol. Néanmoins ces valeurs sont proches de la valeur de 130 kJ/mol obtenue pour les systèmes non traités de référence. En revanche, pour la dose la plus élevée de 10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup>, une augmentation significative de la pente et donc de l'énergie d'activation est observée. Cette dernière vaut environ 200 kJ/mol. Ce comportement pourrait indiquer un changement du mécanisme de transport des espèces pour cette dose maximale, ce qui conduirait à faire l'hypothèse que tant que la dose reste inférieure à 10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup>, la déformation par fluage diffusion reste principalement gouvernée par un processus de transport des espèces identique au système non dopé de référence.

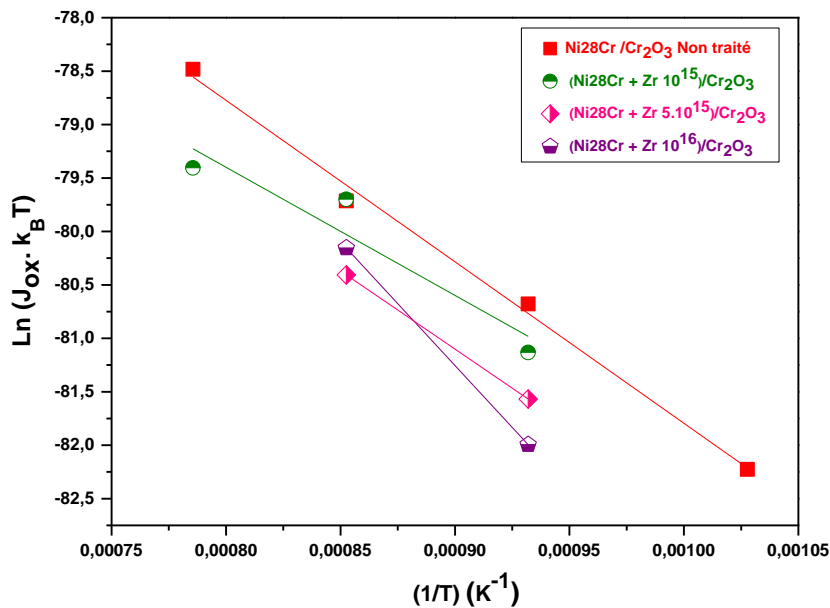


Figure V.12.a : tracés des courbes  $\text{Ln}(J_{\text{ox}} \cdot k_B T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour chaque système (Ni28Cr+ Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et chaque palier isotherme réalisé.

Pour les systèmes (Ni28Cr+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (cf. figure V.12.b), un comportement identique est obtenu. Les pentes associées aux doses de 10s et 50s sont quasi-identiques. L'énergie d'activation correspondante est de l'ordre de 100 kJ/mol et est comparable à celle du système brut. Avec la dose la plus élevée (dépôt de 100s) en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on peut également noter une déviation de la pente et donc de l'énergie d'activation. La valeur associée correspond à 200 kJ/mol. Par conséquent, tout comme pour Zr, ce comportement pourrait être le résultat d'une

modification des mécanismes dominant le transport des espèces au cours de la déformation associée à la relaxation.

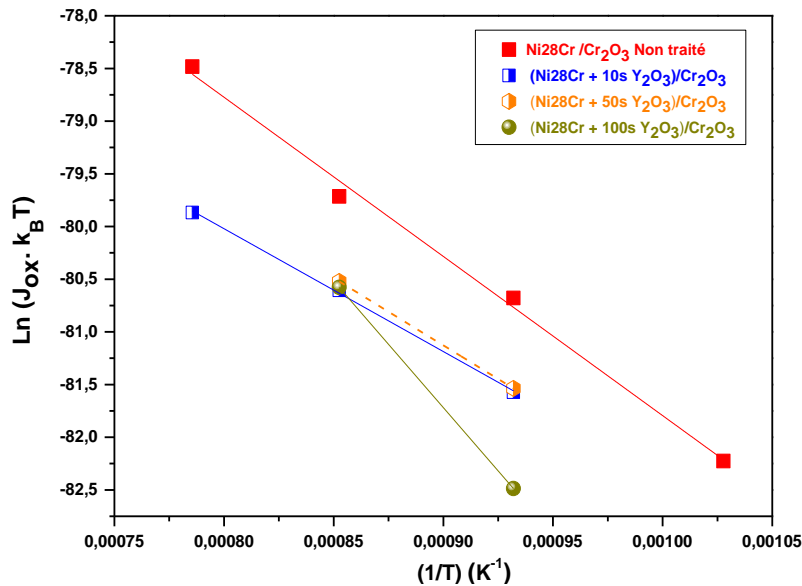


Figure V.12.b : tracés des courbes  $\text{Ln}(J_{\text{ox}} k_B T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour chaque système (Ni28Cr+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et chaque palier isotherme réalisé.

#### 4. Coefficients de diffusion

On a reproduit là encore la démarche du chapitre 4 afin d'essayer d'identifier les mécanismes élémentaires qui pourraient être associés au comportement viscoplastique des couches de chromine en fonction des différents éléments réactifs introduits et pour les différentes doses. Les coefficients de diffusion aux joints de grains associés aux coefficients de fluage  $J_{\text{ox}}$  ont été déterminés à partir de la relation (4.12). Les résultats obtenus ont été directement confrontés aux données de la littérature, issues d'expériences de diffusion menées par Tsai et Huntz mais, cette fois, sur un système dopé (Ni30Cr + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10<sup>17</sup> ions. cm<sup>-2</sup> /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [22]. Les droites correspondant à  $\text{Ln}(D_{\text{jg}}(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ont été tracés pour chacune des doses et des éléments considérés. Tout d'abord, sur la figure V.13.a est représentée les comparaisons entre nos coefficients de diffusion aux joints de grains dans les films de chromine développés sur les systèmes (Ni28Cr+ Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et les coefficients de diffusion aux joints de grains de l'oxygène et du chrome obtenus par Tsai et Huntz sur le système (Ni30Cr + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10<sup>17</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La figure V.13.a montre que les pentes des droites obtenues pour les deux doses en Zr de 10<sup>15</sup> et 5.10<sup>15</sup> ions.cm<sup>-2</sup> sont comparables avec celle de Tsai et Huntz pour la diffusion aux joints de l'oxygène (énergie d'activation associée 146 kJ/mol). Ce mécanisme de diffusion aux

jointes de grains de l'oxygène, pourrait donc être, comme dans le cas du matériau non dopé de référence, prédominant dans le transport des espèces au cours de la déformation. En revanche, pour la dose maximale en Zr de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>, on retrouve la déviation de la pente qui augmente. D'après cette figure, il semble justement que la pente associée à cette dose maximale soit plutôt comparable à celle correspondant à la diffusion aux joints de grains du chrome. L'énergie d'activation associée étant de 227 kJ/mol.

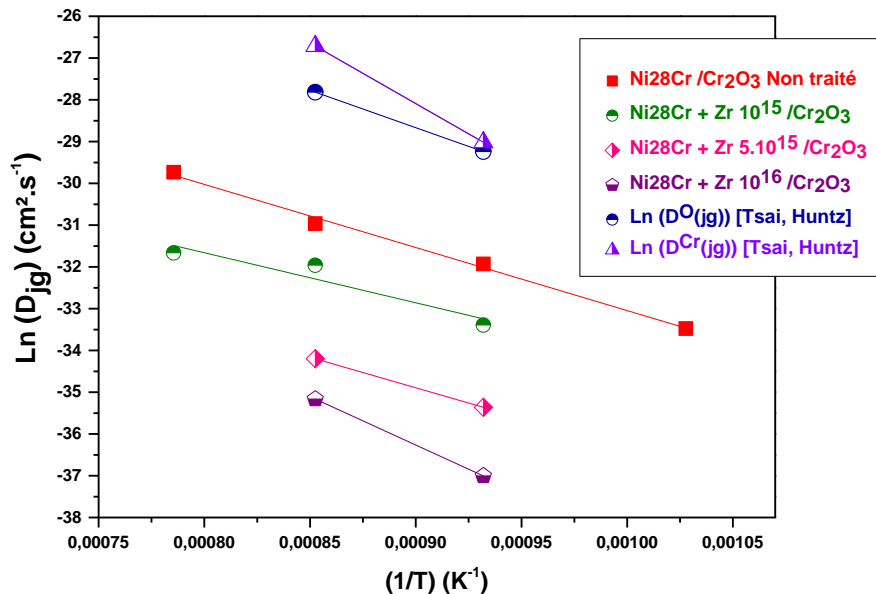


Figure V.13.a : confrontation entre les  $(D_{jd}(T))$  issus des coefficients de fluage obtenus sur les systèmes (Ni28Cr+ Zr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et les  $(D_{jg}^O(T))$  de l'oxygène et  $(D_{jg}^{Cr}(T))$  du chrome [22].

La même tendance (cf. figure V.13.b) est clairement observée sur les systèmes (Ni28Cr+ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), où le comportement viscoplastique des couches d'oxyde de chrome développées pour les deux plus faibles doses en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, semble aussi être gouverné par la diffusion aux joints de grains de l'oxygène, comme pour le système de référence. Au contraire, pour la dose maximale en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la relaxation pourrait être gouvernée par un mécanisme impliquant la diffusion du chrome aux joints de grains de l'oxyde.

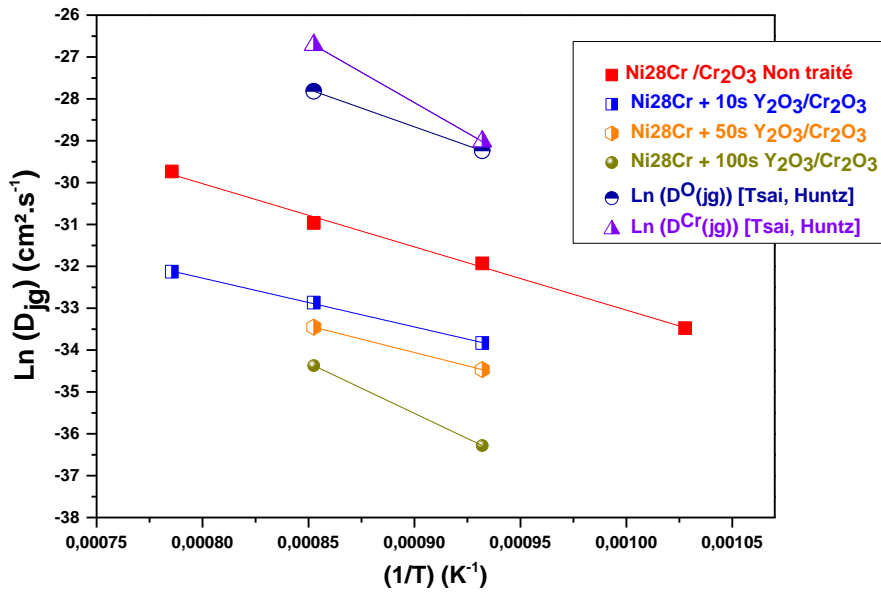


Figure V.13.b : confrontation entre les  $(D_{jd}(T))$  issus des coefficients de fluage obtenus sur les systèmes  $(Ni28Cr + Y_2O_3/Cr_2O_3)$  et les  $(D_{jg}^O(T))$  de l'oxygène et  $(D_{jg}^{Cr}(T))$  du chrome [22].

Au final, si le processus de croissance des films minces de chromine devient progressivement anionique en présence d'éléments réactifs, alors celle-ci est gouvernée par la diffusion interne de l'oxygène le long des courts-circuits de diffusion (joints de grains). La relaxation des contraintes par fluage diffusion des films de chromine développés en présence de ces éléments devrait alors être contrôlée par la diffusion aux joints de grains du chrome. Or, les résultats ci-dessus suggèrent que ce dernier mécanisme pourrait devenir prédominant lorsque la dose en élément réactif introduit dans le système atteint ici la valeur maximum. L'inversion du mécanisme de croissance s'effectuerait au-delà d'une certaine dose critique mais pas pour les doses les plus faibles ici. Il est possible que la ségrégation de ces éléments aux joints de grains des couches d'oxyde de chrome réduise la diffusion des cations le long de ces courts-circuits mais ne bloque pas complètement leur transport vers l'interface externe oxyde/gaz. Par conséquent, la réduction des cinétiques d'oxydation observée pour les doses les plus faibles et intermédiaires étudiées ici pourrait correspondre à une diminution de la diffusion externe du chrome et non pas nécessairement à une inversion du mécanisme de transport dominant. Dans le cas présent, c'est seulement lorsqu'une quantité d'élément réactif suffisante ( $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> pour Zr, et dépôt de 100s pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a été introduite dans l'alliage Ni28Cr qu'une inversion des mécanismes dominant la croissance de la couche, mais aussi la relaxation viscoplastique associée, serait susceptible de se produire. Ces éléments de discussion restent bien sûr à être confirmés à partir, a minima, d'expériences complémentaires.

Ce chapitre a permis d'obtenir un certain nombre de résultats concernant les alliages NiCr contenant les éléments réactifs yttrium et zirconium.

La première partie des expériences n'a été menée que sur les alliages dopés avec de l'yttrium (sous forme d'oxyde). En faisant varier la dose d' $Y_2O_3$  introduite en surface (temps de dépôt de 10s, 50s et 100s), nous avons d'une part pu montrer, conformément aux données de la littérature, que les cinétiques de formation des couches d'oxyde de chrome sont ralenties en présence de cet élément, ce ralentissement étant particulièrement net à 1000°C. Un renforcement de cet effet lié à l'augmentation de la quantité d' $Y_2O_3$  introduite a par ailleurs pu être mis en évidence. D'autre part, pour ce système (Ni28Cr +  $Y_2O_3$ )/ $Cr_2O_3$ , les contraintes résiduelles présentes dans les films de chromine, une fois le retour à l'ambiante réalisé, ont été déterminées en fonction des trois doses d' $Y_2O_3$ . Quelle que soit la dose, ces contraintes résiduelles augmentent avec la température d'oxydation. Cependant, l'influence de la durée d'oxydation sur les niveaux de contraintes apparaît moins marquée et aucun effet net de la dose introduite sur les valeurs de ces contraintes n'a été constaté pour ces premières mesures. En outre, pour toutes les doses, les images topographiques de surface ont montré que les grains apparents des couches de chromine conservent une morphologie polygonale et que leur taille évolue avec la température. En revanche, une double distribution de la taille de grains a été observée avec les doses les plus élevées. Pour la température de 1000°C, la morphologie des surfaces est modifiée avec l'apparition de grains groupés en amas, même si globalement ces surfaces semblent plus homogènes. De façon à s'affranchir de la double distribution observée pour les doses les plus élevées et du changement de morphologie constaté à 1000°C, les différences de hauteurs entre grains voisins ont été mesurées pour les systèmes dopés avec la plus faible quantité d' $Y_2O_3$  (10s de dépôt) et oxydés aux températures de 800°C et 900°C. Ces mesures ont permis d'établir que, en présence d'élément réactif, le mécanisme de glissement aux joints de grains semble également être activé. Toutefois, l'amplitude du supplément de déformation déterminée sur un tel système (Ni28Cr + 10s  $Y_2O_3$ / $Cr_2O_3$ ) est plus faible ou bien décalée suivant la durée d'oxydation, comparée au matériau de référence. Cependant, dans notre cas, la recherche de corrélation avec la non-évolution des contraintes résiduelles en présence de l'yttrium n'est pas facile. De plus, ces constatations n'ont pu être faites que pour la dose la plus faible et on peut s'interroger sur ce qui pourrait se passer avec les doses plus élevées.

La deuxième partie des expériences a été réalisée avec une approche similaire à celle définie dans le chapitre 4, en étudiant cette fois l'effet sur le comportement en fluage des films de chromine des deux éléments réactifs introduits, yttrium et zirconium. Pour les systèmes étudiés (Ni28Cr +  $Y_2O_3$ )/ $Cr_2O_3$  et (Ni28Cr + Zr)/ $Cr_2O_3$ , la microstructure de la chromine a dans tous les cas été construite par oxydation à 1000°C puis des sauts de température de 100°C vers le bas ont été appliqués jusqu'à 800°C. L'analyse des profils des raies de diffraction a permis

de retrouver, lors des premiers paliers d'oxydation, une évolution en continu de la quantité de matière de chromine diffractant. Comme dans le cas des courbes paraboliques obtenues par ATG sur les systèmes dopés avec  $Y_2O_3$ , on constate, par rapport au système de référence, un retard grandissant de l'augmentation de cette quantité de matière avec l'accroissement de la quantité des éléments introduits. En parallèle, on retrouve une diminution de la taille des grains lorsque la quantité d'élément réactif augmente. De plus, la présence de zirconium ou d'yttrium n'induit aucune variation de la microstructure des couches de chromine lors de l'application des sauts de température vers le bas.

En ce qui concerne l'évolution des déformations/contraintes au cours du temps et des paliers vers le bas, on a pu à nouveau observer, pour tous les systèmes, l'équivalence sauts de températures / sauts de contraintes, puis l'apparition de phases de relaxation des contraintes lors des paliers isothermes. En revanche, dans le cas des systèmes dopés, un décalage du temps d'inflexion et une diminution des maxima de contraintes associés ont été observés avec l'augmentation de la quantité d'Y ou de Zr introduite. Indépendamment de l'élément introduit, les maxima de contraintes déterminés sur ces systèmes dopés n'atteignent jamais ceux obtenus sur le système de référence. Par conséquent, les amplitudes de contraintes relaxées sont plus faibles et aucun effet notable de la dose sur cette amplitude n'a été constaté. De plus, les contraintes résiduelles déterminées après les cycles de chargement thermique sont systématiquement plus faibles que celles obtenues avec le système non traité et aucune influence significative de la dose n'a été mise en évidence. La confrontation des sauts de contrainte mesurés aux contraintes thermiques calculées a à nouveau laissé supposer qu'une relaxation intervient pendant le refroidissement mais aucune influence appréciable de la dose n'a été constatée. Par ailleurs, les coefficients de fluage des films de chromine déterminés en présence des éléments réactifs diminuent et ils restent thermiquement activés. Une fois de plus, l'augmentation de la quantité introduite n'a aucune influence significative sur les valeurs de ces coefficients. Une analyse de ces résultats est toutefois proposée même si elle reste conditionnée à la confirmation d'un certain nombre d'entre eux. Les valeurs obtenues pour les énergies d'activation et les coefficients de diffusion et leur confrontation aux données de la littérature suggèrent que, comme dans le cas des mécanismes de croissance des couches de chromine en présence d'élément réactif, le mécanisme dominant le comportement en fluage diffusion pourrait s'inverser. De plus, l'évolution observée avec celle de la dose suggère l'existence d'un seuil critique à atteindre pour observer cette inversion. En-dessous d'un tel seuil, i.e. pour des quantités d'élément réactif assez faibles, le mécanisme de diffusion dominant ce mode de relaxation des contraintes pourrait rester le même que sur le matériau de référence avec, toutefois, un ralentissement du transport des espèces associées.

Finalement, il est remarquable que l'introduction d'un élément réactif conduise à la fois à une réduction de la cinétique, de la taille de grains, des niveaux de contraintes (de croissance et résiduelles) et aussi des coefficients de fluage des films de chromine. Cependant, même si

*l'évolution des déformations/contraintes montre des décalages au niveau des temps d'inflexion et, a priori, des vitesses de déformation associées plus faibles, il ne semble pas nécessaire d'avoir atteint des épaisseurs de couches et/ou des niveaux de contraintes maximum équivalents à ceux déterminés sur le système brut de référence pour que la relaxation puisse être activée. En ce sens, la présence d'un élément réactif pourrait favoriser la déformation par fluage diffusion et faciliter la relaxation. Autrement dit, dans le cas des systèmes dopés, la déformation commence plus tard et se fait plus lentement que sur le système brut mais elle se produit aussi pour des épaisseurs plus faibles des couches d'oxyde et pour des niveaux de contrainte maximum atteint également moindres.*







## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de caractériser les mécanismes de relaxation des contraintes dans les couches d'oxyde de chrome développées en oxydation à haute température sur les alliages modèles : Ni30Cr et Fe47Cr, sans (systèmes bruts) et en présence d'éléments réactifs (systèmes dopés), et plus particulièrement en lien avec leur comportement viscoplastique. Les conditions d'oxydation explorées sont globalement celles appliquées dans les travaux précédemment menés par Kemdehoundja et Guérain. D'une manière générale, ces couches d'oxyde ont été développées entre 700°C et 1000°C pour des durées d'oxydation variant de 3 heures à 40 heures selon les systèmes étudiés. La vitesse de refroidissement a été fixée à 150°C/min de façon, au départ, à minimiser l'activation des mécanismes de relaxation de contraintes au cours de ces étapes de refroidissement. L'accès aux mécanismes de relaxation, que ce soit à l'échelle du grain de chromine ou à une échelle plus macroscopique, nécessite la connaissance des niveaux de contraintes ou déformations générées dans les couches de chromine au cours de l'oxydation isotherme et pendant ou après les étapes de refroidissement. D'après les travaux antérieurs, il était entendu que les paramètres importants, qui influent sur les modes de relaxation non destructeurs, sont notamment la température d'oxydation et la taille des grains de chromine, qui agissent a priori en sens inverses l'un de l'autre sur la vitesse de déformation par fluage.

➤ A l'échelle du grain, la microscopie à force atomique a été utilisée pour pouvoir quantifier le glissement aux joints de grains des couches de chromine accompagnant la déformation, en fonction des conditions d'oxydation et de la nature du système étudié. Après oxydation à 700, 800, 900 et 1000°C, pour des durées de 3 heures et 18 heures, sur les systèmes bruts Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la spectroscopie Raman a été mise en œuvre afin de déterminer les contraintes résiduelles dans les films de chromine. Celles-ci sont de compression, toujours inférieures aux contraintes thermiques calculées, ce qui laisse supposer l'activation de mécanismes de relaxation pendant l'oxydation et/ou lors du refroidissement. Une évolution monotone de ces contraintes résiduelles en fonction de la température et de la durée d'oxydation a été constatée pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et corrélée à l'évolution des contraintes thermiques. En revanche, pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les contraintes

résiduelles ne suivent pas la même évolution que les contraintes thermiques, ces dernières diminuant par exemple avec la durée d'oxydation. En fonction des conditions d'oxydation, l'analyse des amplitudes de relaxation de contraintes et les mesures des morphologies de surface, donnant accès aux déformations par glissement aux joints de grains de chromine, ont conduit à l'identification de deux principaux mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : un glissement aux joints de grains, qui accompagnerait du fluage diffusion, et des phénomènes de délamination. Le glissement aux joints de grains serait prédominant pour les basses températures (800°C et 900°C), i.e. lorsque les grains sont de petites tailles, et les phénomènes de délamination plus importants pour la température la plus élevée (1000°C) et des durées courtes d'oxydation. Par contre, pour le système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la contribution des deux précédents mécanismes ne semble plus suffisante pour expliquer l'évolution des contraintes résiduelles. De plus, l'analyse des courbes cinétiques d'oxydation obtenues pour ce système suggère l'action d'un troisième mode de relaxation de contraintes. Ce mécanisme pourrait correspondre à de la fissuration à l'intérieur des films d'oxyde, d'autant plus importante lorsque la température est élevée. La contribution de ces 3 modes de relaxation est en bon accord avec l'évolution des contraintes résiduelles dans ce système et permet de comprendre que ces niveaux de contraintes sont systématiquement inférieurs à ceux déterminés pour le système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Toujours en suivant uniquement les contraintes résiduelles et en réalisant en parallèle des mesures à l'échelle du grain, certains systèmes dopés (élément yttrium déposé sur les alliages Ni30Cr) ont été analysés. Les résultats issus de ces études ont montré que les cinétiques d'oxydation et la taille apparente des grains de chromine ont été fortement réduites en présence d'yttrium. Ces effets sont d'autant plus marqués que la dose augmente. En revanche, les contraintes résiduelles apparaissent comparables ici au matériau brut. Elles sont toujours de compression et suivent aussi la même évolution que les contraintes thermiques. Par ailleurs, l'apparition d'une double distribution de tailles de grains a été constatée lorsque la quantité en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente, et une modification de la morphologie des grains a eu lieu à 1000°C. L'étude du glissement aux joints de grains a été par conséquent réduite uniquement aux systèmes dopés contenant la dose la plus faible, et oxydés à 800°C et 900°C. Il a été établi que pour ces grains de plus petite taille, conduisant à des valeurs de différences de hauteurs entre grains voisins plus faibles, le glissement aux joints de grains semble persister. Cependant, pour les mêmes conditions d'oxydation, l'amplitude reste

inférieure à celle mesurée sur le système non traité. Ainsi, la présence d'élément réactif pourrait entraîner une activation plus faible et/ou décalée dans le temps de la relaxation des contraintes par glissement aux joints de grains.

➤ A une échelle plus macroscopique, la diffraction sur Rayonnement Synchrotron couplée avec un four à induction a été principalement mise en œuvre pour réaliser des mesures en continu au cours de l'oxydation en température des déformations/contraintes dans les couches de chromine. L'utilisation d'un tel dispositif était obligatoire car le volume de matière diffractant de la chromine est faible au départ, et la variation des déformations/contraintes au cours de l'oxydation en température peut se faire de manière rapide. Un faisceau de haute énergie permet de sonder une profondeur importante de volume de matière diffractant et un détecteur 2D, caractérisé par des temps d'acquisition courts, permet le suivi au cours du temps de ces déformations. Le comportement viscoplastique de ces films d'oxyde a été quantifié en suivant l'évolution des déformations/contraintes au cours du temps et en fonction des conditions d'oxydation choisies. Ces conditions correspondent à une construction initiale de la microstructure de la couche de chromine à une température supérieure, puis à une diminution de cette température par application de sauts vers le bas jusqu'à une limite basse pour l'activation du fluage diffusion.

Dans le cas des systèmes Ni30Cr bruts, l'étude du comportement viscoplastique des films de chromine à partir du suivi des déformation/contraintes a permis de clairement dissocier les influences respectives de la température et de la microstructure sur la vitesse de déformation par fluage. Dans ce but, plusieurs états microstructuraux correspondant à des tailles de grains différentes ont été élaborés. L'analyse de l'intensité, de la largeur intégrale et des positions des anneaux de Debye Scherrer de la chromine, a permis d'extraire d'une part des informations sur l'évolution de ces microstructures (quantité de matière diffractante, et taille des domaines cohérents) et d'autre part sur les niveaux de contraintes générées dans les films de chromine. Il a été montré à partir des profils des raies que la quantité de matière diffractante se développe continuellement au cours des premiers paliers correspondant à la construction de la microstructure. Par contre, en ce qui concerne la taille de grains, une croissance significative de cette grandeur se produit uniquement au cours des premiers instants de l'oxydation et, au-delà, la microstructure se stabilise. En outre, il a été également possible de mettre en évidence que la microstructure des films de chromine est conservée

tout au long des paliers isothermes successifs. Il a été vérifié que l'application des sauts de température induit des sauts de contraintes dans le système métal/oxyde en rapport avec la différence entre les coefficients de dilation thermique du métal et de la chromine. Suite à ces sauts de contraintes, une relaxation isotherme se produit, celle-ci étant thermiquement activée. Il a été également montré que les contraintes sont relaxées pendant les étapes de descente en températures car les sauts de contrainte mesurés sont systématiquement inférieurs aux sauts de contraintes thermiques calculés. A partir de ces données, moyennant certaines hypothèses, les valeurs des coefficients de fluage des films de chromine ont pu être déduits en simulant les courbes expérimentales obtenues avec une loi théorique correspondant à du fluage diffusion aux joints de grains. L'analyse de ces résultats a permis de vérifier à la fois l'activation thermique de la déformation par fluage mais, aussi, l'effet de la microstructure sur cette déformation. En parallèle, pour toutes les microstructures étudiées, le fluage diffusion semble être gouverné par le même mécanisme de transport caractérisé par une énergie d'activation de 130 kJ/mol. La comparaison de cette valeur aux coefficients de diffusion aux joints de l'oxygène et du chrome déterminés dans le même type de système a permis d'identifier que le fluage diffusion serait, dans le cas présent, contrôlé par le transport des anions d'oxygène (lacunes et interstitiels) le long des joints de grains de l'oxyde.

Dans un deuxième temps, la même démarche expérimentale, mettant en œuvre la diffraction synchrotron, a été entreprise pour les systèmes Ni28Cr dopés à l'oxyde d'yttrium ou par le zirconium. Tout d'abord, l'analyse des profils des raies montre une évolution de la microstructure des films de chromine similaire à celle déterminée sur le système de référence. Une réduction de la vitesse de croissance de la quantité de matière diffractant et de la taille des grains d'oxyde ont cependant été constatée avec l'introduction des éléments réactifs avec, aussi, un effet net de la quantité introduite. Par ailleurs, quel que soit l'élément introduit, les niveaux de contrainte déterminés sur ces systèmes dopés sont toujours inférieurs à ceux obtenus sur le système brut de référence. De plus, dans le cas présent, des phases de croissance suivies par de la relaxation des contraintes ont pu être clairement observées sur les premiers paliers isothermes, lors desquels la microstructure des couches d'oxyde a été construite. Cette phase de croissance est caractérisée par un temps d'inflexion pour lequel les contraintes sont maximales (en valeur absolue). Un décalage de ce temps d'inflexion vers de plus grandes valeurs a été aussi noté lorsque la dose en élément réactif augmente. De plus,

les maximums de contrainte associés à ces temps d'inflexion ont été également abaissés, conduisant à une réduction de l'amplitude de contraintes relaxées sur ces paliers initiaux. Ce résultat semble plus visible sur les systèmes dopés avec du zirconium. Les sauts de température appliqués vers le bas ont conduit également à des sauts de contraintes dans les films d'oxyde, suivis par des phases de relaxation isotherme. Les coefficients de fluage de l'oxyde ont été déterminés en présence de ces éléments réactifs. Ils sont plus faibles comparés à ceux du système de référence, et restent activés thermiquement. A partir de l'analyse de ces résultats, qui restent à être confirmés pour certains, il a été proposé une inversion du mécanisme élémentaire contrôlant le fluage diffusion, ceci lorsque la dose augmente. En effet, l'énergie d'activation tirée de la variation des coefficients de fluage pourrait varier avec la dose. Alors, pour les deux doses les plus faibles, la déformation par fluage semblerait être gouvernée par le même mécanisme élémentaire de diffusion que celui du système brut. En revanche, pour les doses les plus élevées, les résultats semblent suggérer cette fois la prédominance d'un mécanisme de diffusion du chrome aux joints de grains au cours de la déformation par fluage. Ces constatations ont été faites pour les deux éléments introduits. On peut donc imaginer l'existence d'un seuil critique au-delà duquel cette inversion de mécanisme élémentaire se met en place.

Si on se réfère à la fois aux résultats obtenus à l'échelle du gain sur l'évolution de la déformation par glissement aux joints, et aux coefficients de fluage macroscopiques de l'oxyde, dans les deux cas en présence d'éléments réactifs, il semblerait que la ségrégation de ces éléments réactifs aux joints de grains de la chromine, bien décrite par ailleurs dans la littérature, conduise en réalité à un ralentissement ou une moindre amplitude de la déformation viscoplastique des couches de chromine. Ceci semble a priori en contradiction avec la littérature, qui suggère une déformation de l'oxyde facilitée. Or, pour que ce mode de relaxation puisse devenir prépondérant dans un matériau donné, un niveau critique bien défini de contrainte et d'épaisseur de couche semble requis. Sur les systèmes bruts, à 1000°C, ce mode de relaxation devient dominant pour une épaisseur critique d'environ 3  $\mu\text{m}$  et un niveau de contraintes de l'ordre de 1GPa, alors que pour les systèmes dopés, il apparaît que cette phase de relaxation peut se produire pour des épaisseurs de couche en dessous du micron et des niveaux de contraintes de l'ordre de 300 MPa. En ce sens, la présence d'éléments réactifs pourrait favoriser la déformation viscoplastique des films d'oxyde.

## PERSPECTIVES

A l'issue de ce travail, un certain nombre de perspectives peuvent être évoquées.

Tout d'abord, afin de préciser ou confirmer des comportements mis en évidence ou suggérés, il pourrait s'avérer utile de conduire des analyses complémentaires. Par exemple, il serait intéressant de réaliser in situ en température les mesures associées au glissement aux joints de grains, en couplant si possible un four à un microscope à force atomique, afin de déterminer la différence de hauteur effective  $v_0$  pour laquelle le glissement aux joints de grains n'est pas encore activé. Par ailleurs, pour les systèmes dopés en éléments réactifs, dans la mesure où les morphologies et microstructures des films d'oxyde semblent dépendre aussi de l'homogénéité du film déposé, il serait intéressant de quantifier localement la quantité introduite, avec une résolution suffisante pour préciser la répartition spatiale.

Toujours pour les systèmes dopés, il serait sans doute intéressant de pouvoir mener, en parallèle des mesures de déformation/contrainte, nos propres expériences de détermination des coefficients de diffusion pour s'assurer qu'on travaille bien sur des systèmes équivalents dans les deux cas. Cela faciliterait sans aucun doute la mise en évidence de l'influence de la dose dans cette modification du mécanisme de transport dominant.

Augmenter la quantité d'élément réactif est aussi une expérience à mener de manière à vérifier si l'inversion de mécanisme est bien confirmée pour des doses plus élevées.

Pour affiner cette étude pour les matériaux dopés, il serait également judicieux d'augmenter le nombre de paliers isothermes qui suivent le palier initial de construction de la microstructure. Cela permettrait de réaliser des tracés d'Arrhenius à partir de plus de deux valeurs de  $J_{ox}$  pour une même microstructure. Des sauts de température de seulement 50°C vers le bas devraient permettre d'atteindre cet objectif et donc d'accéder à des valeurs plus fiables des énergies d'activation.

En parallèle de cette approche expérimentale, on peut aussi chercher à modéliser de façon plus réaliste la réponse aux chargements thermiques des systèmes métal/oxyde, avec ou sans élément réactif au départ. Relativement à cet aspect, un travail de thèse est, comme déjà signalé, actuellement en cours à l'Université de Technologie de Troyes, les résultats

expérimentaux du présent travail étant confrontés à ceux obtenus par modélisation. Cette dernière devra notamment considérer les différentes sources possibles de déformation et prendre en compte l'équilibre mécanique du système en vue de décrire et/ou retrouver les comportements observés ici. Par exemple, on peut citer la nécessité de considérer, dans la loi de Norton, des exposants de contrainte non nécessairement égaux à 1 pour optimiser la description des courbes expérimentales. Il conviendra toutefois de vérifier la compatibilité avec un mécanisme de fluage diffusion.

De façon plus large, on peut aussi envisager d'étendre la présente étude du comportement viscoplastique des couches d'oxydes à d'autres matériaux d'intérêt aux hautes températures. Toutefois, de même que pour la modélisation, l'approche expérimentale se doit de considérer au départ toutes les sources potentielles de déformation, tant dans le métal que dans la couche d'oxyde, et leurs poids relatifs en fonction de l'avancement de l'oxydation.





## Références bibliographiques

- [1] P. KOFSTAD, High temperature corrosion, Elsevier Applied Science, Londres (1988) 558.
- [2] M. SCHÜTZE, Protective Oxide Scales and Their Breakdown, The Institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection, Chichester UK (1997).
- [3] H. J. T. ELLINGHAM, J. Soc. Chem. Ind. 16 (1944) 12.
- [4] A. M. HUNTZ and B. PIERAGGI, Oxydation des matériaux métalliques, Lavoisier, Paris (2003).
- [5] F. BALBAUD, C. DESGRANGES, C. DUHAMEL, L. MARCHETTI, L. MARTELLI, R. MOLS, S. PERR, and F. ROUILLARD, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presse des mines, Paris (2011).
- [6] L. PRIESTER, Joints de grains et plasticité cristalline, Hermès Science Paris (2011).
- [7] P. SARRAZIN, A. GALERIE, and J. FOULETIER, Les mécanismes de la corrosion sèche. Une approche cinétique, EDP Sciences, Paris (2000).
- [8] D. R. CLARKE, Current Opinion Sol. State and Mat. Sci. 6 (2002) 237.
- [9] C. WAGNER, J. Electrochem. Soc 99 (1952) 369.
- [10] S. CHEVALIER, Traitements de surface et nouveaux matériaux : quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température ? Dijon: Ed. Universitaires de Dijon, (2007).
- [11] K. P. LILLERUD and P. KOFSTAD, Oxid. Met. 17 (1982) 127.
- [12] P. BERTHOD, Oxid. Met. 64 (2005) 236.
- [13] D. CAPLAN and M. COHEN, J. Electrochem. Soc 108 (1961) 438.
- [14] G. CALVARIN, Corrélation entre cinétique d'oxydation, microstructure et comportement mécanique. Application à du feuillard Ni-20Cr, Thèse de Doctorat, Université Paris XI ORSAY (1998).
- [15] P. KOFSTAD and K. P. LILLERUD, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology 127 (1980) 2410.
- [16] A. ATKINSON and R. I. TAYLOR, Transport Nonstoichiometric Compounds, Plenum Press, New-York (1985).
- [17] M. J. GRAHAM, J. I. ELDRIDGE, D. F. MITCHELL, and R. J. HUSSEY, Mater. Sci. Forum 43 (1989) 207.
- [18] S. C. TSAI, A. M. HUNTZ, and C. DOLIN, Oxid. Met. 43 (1995) 581.
- [19] A. M. HUNTZ, J. Phys. III France 5 (1995) 1729.
- [20] R. E. LOBNIG, H. P. SCHMIDT, K. HENNESEN and H. J. GRABKE, Oxid. Met. 37 (1992) 81.
- [21] S. CHEVALIER, G. BONNET, G. BORCHARD, J. C. COLSON, and J. P. LARPIN, Ceramics, 61, Polish Ceramic Bulletin (2000) 177-187.
- [22] S. C. TSAI, A. M. HUNTZ, and C. DOLIN, Mat. Sci. Eng. A 212 (1996) 6.
- [23] H. V. ATKINSON, Oxid. Met. 24 (1985) 177.
- [24] B. PIERAGGI and R. A. RAPP, Acta Mat. 36 (1988).
- [25] B. PIERAGGI and R. A. RAPP, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2844.
- [26] J. STRINGER, J. Mater. Sci. Eng.: A 120-121, Part 1 (1989) 129.

- [27] A. M. HUNTZ, J. BALMAIN, S. C. TSAÏ, K. MESSAOUDI, M. K. LOUDJANI, B. LESAGE and J. LI, *Scr. Mater.* 37 (1997) 651.
- [28] P. MOULIN, A. M. HUNTZ, G. BERANGER, and P. LACOMBRE, *Scr. Met.* 11 (1977) 533.
- [29] G. CALVARIN, R. MOLINS, and A. M. HUNTZ, *Oxid. Met.* 53 (2000) 25.
- [30] 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).
- [31] M. KEMDEHOUNDJA, Analyse par microscopie Raman de l'évolution des contraintes de croissance et résiduelles au cours de la formation de films de chromine sur l'alliage Ni-30Cr. Conséquence sur les mécanismes d'endommagement, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, (2008).
- [32] M. GUERAIN, Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelles par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle (2012).
- [33] F. I. WEI and F. H. STOTT, *Corros. Sci.* 29 (1989) 839.
- [34] G. C. WOOD, *Corros. Sci.* 2 (1961) 173.
- [35] G. C. WOOD and D. P. WHITTLE, *Corros. Sci.* 4 (1964) 263.
- [36] D. CAPLAN and M. COHEN, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 471.
- [37] E. J. FELTEN, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 490.
- [38] F. H. STOTT, *The Role of Active Elements on the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys*, Springer Netherlands (1989) 3.
- [39] D. CAPLAN, A. HARVEY, and M. COHEN, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 134.
- [40] P. KOFSTAD and K. P. LILLERUD, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980).
- [41] J. MOUGIN, Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques : étude des contraintes et de l'adhérence, Thèse de Doctorat, INP Grenoble (2001).
- [42] S. CHEVALIER, C. VALOT, G. BONNET, J. C. COLSON, and J. P. LARPIN, *Mater. Sci. Eng. A* 343 (2003) 257.
- [43] A. C. S. SABIONI, A. M. HUNTZ, J. PHILIBERT, B. LESAGE, and C. MONTY, *Mater. Sci.* 27 (1992) 4782.
- [44] J. P. RAPPAZ, M. BELLET, and M. DEVILLE, *Traité des matériaux*, 10 Romandes (1998) 568.
- [45] J. P. HENRY, *Cours d'élasticité*, Dunod Université (1982).
- [46] N. B. PILLING and R. E. BEDWORTH, *J. St. Met.* 29 (1923).
- [47] M. V. SPEIGHT and J. E. HARRIS, *Acta Metall.* 26 (1978) 1043.
- [48] F. N. RHEES and J. S. WOLF, *Metallurgical transactions* 1 (1970) 1701.
- [49] V. K. TOLPYGO, J. R. DRYDEN, and D. R. CLARKE, *Act. Mat.* 46 (1998) 927.
- [50] D. R. CLARKE, *Act. Mat.* 51 (2003) 1393.
- [51] B. PANICAUD, J. L. GROSSEAU-POUSSARD and J. F. DINHUT, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5700.
- [52] B. PANICAUD, J. L. GROSSEAU-POUSSARD, and J. F. DINHUT, *Comp. Mat. Sci.* 42 (2008) 286.

- [53] B. PANICAUD, Contraintes “de croissance” et cinétiques d’oxydation dans des couches d’oxydes thermiques de Fer et de Nickel : étude in situ par Diffraction des rayons X et modélisation, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, (2004).
- [54] P. KOFSTAD, *Oxid. Met.* 24 (1985) 265.
- [55] A. M. HUNTZ, A. PIANT, J. L. LEBRUN, and S. DAGHIGH, *Mater. Sci. Eng. A* 248 (1998) 44.
- [56] D. ZHU, J. H. STOUT, and D. A. SHORES, *Mater. Sci. Forum*, 251-2 (1997) 333.
- [57] A. P. PAULIKAS, J. LINTON, G. JENNINGS, and B. W. VEAL, Argonne National Laboratory report, Materials Science/Condensed-Matter Physics, (2003).
- [58] J. BIRNIE, C. CRAGGS, D. J. GARDER, and P. R. GRAVES, *Corros. Sci.* 33 (1991) 1.
- [59] J. MOUGIN, A. GALERIE, M. DUPEUX, G. LUCAZEAU, N. ROSMAN, A. M. HUNTZ, and L. ANTONI, *Mater. Corros.* 53 (2002) 486.
- [60] M. KEMDEHOUNDJA, J. F. DINHUT, J. L. GROSSEAU-POUSSARD, and M. JEANNIN, *Mater. Sci. Eng. A* 435–436 (2006) 666.
- [61] P. Y. HOU, A. P. PAULIKAS, and B. W. VEAL, *Mater. Sci. Forum* 522-523 (2006) 433.
- [62] P. Y. HOU, A. P. PAULIKAS, and B. W. VEAL, *Mater. Sci. Forum* 461-464, (2004) 671.
- [63] A. M. HUNTZ, *Mater. Sci. Eng. A* 201 (1995) 211.
- [64] J. J. BARNES, J. G. GOEDJEN, and D. A. SHORES, *Oxid. Met.* 32 (1989) 3.
- [65] J. G. ZHAO, A. M. HUNTZ, P. COUFF, and J. L. BARON, *Acta Metall.* 34 (1986) 1351.
- [66] P. Y. HOU, J. AGER, J. MOUGIN, and A. GALERIE, *Oxid. Met.* 75 (2011) 229.
- [67] G. CALVARIN, A. M. HUNTZ, A. H. LE GOFF, S. JOIRET, and M. C. BERNARD, *Scr. Mater.* 38 (1998) 1649.
- [68] J. MOUGIN, T. L. BIHAN, and G. LUCAZEAU, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 553.
- [69] J. MOUGIN, G. LUCAZEAU, A. GALERIE, and M. DUPEUX, *Mater. Sci. Eng. A* 308 (2001) 118.
- [70] H. E. EVANS and M. P. TATLOCK, *Surf. Coat. Technol.* 94–95 (1997) 27.
- [71] J. STRINGER, *Corros. Sci.* 10 (1970) 513.
- [72] W. R. CANNON and T. G. LANGDON, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 1.
- [73] A. H. HÜER, R. M. CANNON, and N. J. TIGHE, *Ultrafine-Grain Ceramics*, Springer US, 15 (1970) 339.
- [74] R. M. CANNON and R. L. COBLE, Plenum press, New Work (1975) 100.
- [75] D. FRANCOIS, A. PEAU, and A. ZAOUI, *Comportement mécanique des matériaux, Elasticité et Plasticité*, ED Hermès(1993).
- [76] D. J. BAXTER and K. NATESAN, *Reviews on high temperature materials*, 5 (1983) 149.
- [77] J. P. POIRIER, *Creep of crystals: high-temperature deformation processes metals, ceramics, and minerals*, Cambridge University Press, New-York (1985).
- [78] D. DELAUNEY and A. M. HUNTZ, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 2027.
- [79] C. HERRING, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 437.
- [80] R. L. COBLE, *J. Appl. Phys.* 34 (1963)
- [81] A. G. EVANS and T. G. LANGDON, *Prog. Mat. Sci.* 21 (1976).
- [82] T. G. LANGDON, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 597.

- [83] I. M. LIFSHITZ, Soviet Phys. JETP. 17 (1963) 909.
- [84] R. RAJ and M. F. ASHBY, Metallurgical transactions 2 (1971) 1113.
- [85] M. KINI and A. H. CHOKSHI, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1725.
- [86] H. J. FROST and M. F. ASHBY, Pergamon press, (1982).
- [87] W. R. CANNON and T. G. LANGDON, J. Mater. Sci. 23 (1988) 1.
- [88] A. H. CHOKSHI, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 2469.
- [89] T. G. LANGDON, R. W. CANNON, J. Mater. Sci. 18 (1983) 1.
- [90] W. R. CANNON and O. D. SHERBY, Creep behaviour and grain-boundary sliding in polycrystalline  $Al_2O_3$ , Stanford University, California (1977).
- [91] A. H. CHOKSHI, J. Mater. Sci. 25 (1990) 3221.
- [92] L. CLARISSE, A. BATAILLE, Y. PENNEC, J. CRAMPON, and R. DUCLOS, Ceramics International 25 (1999) 389.
- [93] L. CLARISSE, F. PETIT, J. CRAMPON, and R. DUCLOS, Ceramics International 26 (2000) 295.
- [94] R. N. STEVENS, Surf. Sci. 31 (1972) 543.
- [95] T. WATANABE, J. Mater. Sci. 46 (2011) 4095.
- [96] B. N. KIM and K. HIRAGA, Scr. Mater. 42 (1999) 451.
- [97] P. Y. HOU, A. P. PAULIKAS, and B. W. VEAL, Mater. Sci. Forum 522-523 (2006) 433.
- [98] B. W. VEAL, A. P. PAULIKAS, B. GLEESON, and P. Y. HOU, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 608.
- [99] B. W. VEAL, A. P. PAULIKAS, and P. Y. HOU, Applied Physics Letters 90 (2007).
- [100] B. W. VEAL and A. P. PAULIKAS, J. Appl. Phys. 104 (2008) 093525.
- [101] B. PANICAUD, J. L. GROSSEAU-POUSSARD, M. KEMDEHOUNDJA, and J. F. DINHUT, Comp. Mat. Sci. 46 (2009) 42.
- [102] V. K. TOLPYGO and D. R. CLARKE, Oxid. Met. 42 (1998) 187.
- [103] M. SCHÜTZE, P. F. TORTORELLI, and I. G. WRIGHT, Oxid. Met. 73 (2010) 389.
- [104] H. E. EVANS, Oxid. Met. 79 (2013) 1.
- [105] H. E. EVANS, A. T. DONALDSON, and T. C. GILMOUR, Oxid. Met. 52 (1999) 379.
- [106] P. HANCOCK and J. R. NICHOLLS, Mat. Sci. Technol. 4 (1988).
- [107] V. K. TOLPYGO and D. R. CLARKE, J. Mater. Sci. Eng. A 278 (2000) 142.
- [108] P. Y. HOU and J. STRINGER, Oxid. Met. 38 (1992) 323.
- [109] E. LANG, The role of active elements the oxidation behaviour of high temperature metals and alloys, London and New-York (1989).
- [110] G. BONNET, G. AGUILAR, J. C. COLSON, and J. P. LARPIN, Corros. Sci. 35 (1993) 893.
- [111] K. N. STRAFFORDT and J. M. HARRISON, Oxid. Met. 10 (1976) 347.
- [112] P. Y. HOU, Mater. Sci. Forum 696 (2011) 39.
- [113] M. J. BENNETT and D. P. MOON, The role of active element on the oxidation behaviour of high temperature metals and alloys, Brussel and Luxembourg, (1989).
- [114] D. P. WHITTLE, M. E. EL-DAHSHAN, and J. STRINGER, Corros. Sci. 17 (1977) 879.
- [115] P. Y. HOU and J. STRINGER, J. Mater. Sci. Eng. A 202 (1995) 1.

- [116] P. Y. HOU and J. STRINGER, *Oxid. Met.* 29 (1988) 45.
- [117] K. PRZYBYLSKI and G. J. YUREK, *J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology* (1988) 517.
- [118] H. YEDONG and F. H. STOTT, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1869.
- [119] T. A. RAMANARAYANAN, R. AYER, R. PETKOVIC-LUTON, and D. P. LETA, *Oxid. Met.* 29 (1988) 446.
- [120] R. J. HUSSEY and M. J. GRAHAM, *Oxid. Met.* 45 (1996) 349.
- [121] M. F. STROOSNIJDER, J. F. NORTON, V. GUTTMANN, and M. J. BENNETT, *Mater. Sci. Eng. A* 116 (1989) 103.
- [122] S. CHEVALIER, G. BONNET and J. P. LARPIN, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 125.
- [123] S. CHEVALIER, G. BONNET, K. PRZYBYLSKI, and J. C. COLSON, *Oxid. Met.* 54 (2000) 527.
- [124] A. GIL, S. MROWEC, J. JEDLINSKI, and G. BORCHARDT, *Solid State Ionics* 58 (1992) 13.
- [125] M. J. BENNETT, H. E. BISHOP, P. R. CHALKER, and A. T. TUSON, *Mater. Sci. Eng. A* 90 (1987) 177.
- [126] B. A. PINT, *Oxid. Met.* 45 (1996) 1.
- [127] X. PENG, Y. GUAN, Z. DONG, C. XU, and F. WANG, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1954.
- [128] K. PRZYBYLSKI, A. J. GARRATT, and G. J. YUREK, *J. Electrochem. Soc.: Solid -State Science and Technology* (1988 ).
- [129] M. F. STROOSNIJDER, J. D. SUNDERKOTTER, M. J. CRISTOBAL, H. JENETT, K. ISENBUGEL, and M. A. BAKER, *Surf. Coat. Technol.* 83 (1996) 205.
- [130] S. CHEVALIER, G. BONNET, G. BORCHARDT, J. C. COLSON, and J. P. LARPIN, *Mat. Sci. Forum* (2001) 369.
- [131] R. J. HUSSEY, G. I. SPROULE, and M. J. GRAHAM, *Colloque C9, Journal de physique IV, Supplément au Journal de physique III*, 3 (1993).
- [132] C. M. COTELL, G. J. YUREK, R. J. HUSSEY, and D. F. MITCHELL, *Oxid. Met.* 34 (1990) 173.
- [133] S. CHEVALIER, *Mater. Corros.* 65 (2014) 109.
- [134] S. CHEVALIER and J. P. LARPIN, *J. Mater. Sci. Eng.: A* 363 (2003) 116.
- [135] D. DELAUNAY, A. M. HUNTZ, and P. LACOMBE, *Scr. Met.* 13 (1979) 419.
- [136] P. Y. HOU and J. STRINGER, *Acta Metal. Mater.* 39 (1991) 841.
- [137] G. CALVARIN, A. M. HUNTZ, A. H. LE GOFF, S. JOIRET, and M. C. BERNARD, 38 (1998) 1649.
- [138] C. T. NGUYEN, H. BUSCAIL, R. CUEFF, C. ISSARTEL, F. RIFFARD, S. PERRIER, and O. POBLE, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9480.
- [139] D. P. MOON and M. J. BENNETT, *The effect of reactive elements on oxide coating on the oxidation behavior of metals and alloys at high temperature*, *Mat. Sci. Forum* 43 (1989)289.
- [140] S. CHEVALIER, G. STREHL, H. BUSCAIL, G. BORCHARDT, and J. P. LARPIN, *Mater. Corros.* 55 (2004) 352.
- [141] S. CHEVALIER, A. P. D. TANKEU, H. BUSCAIL, C. ISSARTEL, G. BORCHARDT and J. P. LARPIN, *Mater. Corros.* 55 (2004) 610.

- [142] W. AL-KHOURY, Etude structurale 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 équi-atomique, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2006).
- [143] R. GUINEBRETIERE, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Hermès science Paris (2002).
- [144] V. HAUKE, Structural and residual stress analysis by non-destructive methods, Elsevier (1997).
- [145] I. C. NOYAN and J. B. COHEN, Residual stress: measurement by diffraction and Interpretation, Springer-Verlag (1992) 276.
- [146] L. CASTEX, J. L. LEBRUN, G. MAEDER, and J. M. SPRAUEL, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers : publications scientifiques et techniques (1981) 206.
- [147] H. DÖLLE, J. App. Crystallogr. 12 (1979) 489.
- [148] M. FRANCOIS, J. App. Crystallogr. 41 (2008) 44.
- [149] D. FAURIE, G. GEANDIER, P. O. RENAULT, E. L. BOURHIS, and D. THAUDIERE, Thin Solid Films 530 (2013) 25.
- [150] A. REDDY, D. B. HOVIS, A. H. HEUER, A. P. PAULIKAS, and B. W. VEAL, Oxid. Met. 67 (2007) 153.
- [151] A. HUGOT-LE-GOFF, La spectrométrie Raman. Application aux études de corrosion : Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Eyrolles, Paris (1988).
- [152] Q. MA and D. R. CLARKE, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1433.
- [153] L. GRABNER, J. Appl. Phys. 49 (1978) 580.
- [154] G. P. DE, J. GURAUSKIS, L. MICELE, and G. PEZZOTTI, J. Mater. Sci. 41 (2006) 3781.
- [155] M. RAPOSO, Q. FERREIRA, and P. A. RIBEIRO, A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter, Modern Research and Educational Topics in Microscopy (2007).
- [156] M. LENCI and K. WOLSKI, J. Mater. Sci. Eng.: A 556 (2012) 775.
- [157] A. R. WEST, Solid State Chemistry and its Application (Wiley, Ed.), New-York, 1974.
- [158] A. REUSS, Zeitschrift für angewandte mathematik und mechanik 49 (1928) 49.
- [159] W. VOIGT, Lerrbuch der kristallphysik (1910).
- [160] Z. TAO, F. RAKOTOVAO, J. L. GROSSEAU-POUSSARD, and B. PANICAUD, Adv. Mat. Research 996 (2014) 896.
- [161] Z. TAO, F. RAKOTOVAO, J. L. GROSSEAU-POUSSARD, B. PANICAUD, G. GEANDIER, P. O. RENAULT, N. BOUDET, and N. BLANC, Mater. Sci. Forum (2016) in press.
- [162] G. BONNET, De la synthèse organométallique à la protection des matériaux métalliques à haute température, H. D. R. Université de Bourgogne, (1999).
- [163] F. WAKAI, T. Nagano, and T. IGA, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2361.
- [164] J. KIEFFER, D. KARKOULIS, PyFAI, a versatile library for azimuthal regrouping, J. Phys : Conference Series, IOP Publishing, 425, 202012 (2013).
- [165] A. P. HAMMERSLEY, S. O. THOMPSON, A. GRAAFSMA, H. KVICK, A. & Moy, J. P. : Calibration and correction of distortions in two-dimensional detector systems Review of Scientific Instrument, 66, 2729-2733 (1995).

# **Annexes**



## A.Méthode de Dölle : détermination des composantes du tenseur des contraintes par DRX

Pour la définition du repère considéré, des différents angles utilisés, ainsi que pour les relations évoquées, se reporter au chapitre 2 III.A.1.

### 1. Contexte

Si on suppose que les contraintes s'exerçant à la surface du matériau (de normale  $\vec{e}_z$ ) sont purement tangentielles, alors  $\sigma_{33} = 0$  en tout point de la surface. La mesure par diffraction étant, de plus, superficielle, on peut négliger la présence d'un éventuel gradient de contrainte ( $\parallel \vec{e}_z$ ) et donc considérer que cette composante du tenseur des contraintes est nulle dans tout le volume sondé. La forme du tenseur des contraintes est alors donnée par la relation (2.13) et la loi des «  $\sin^2\psi$  » en déformations rationnelles par (2.12). Il est alors possible de déterminer les différents  $\sigma_{ij}$  non nuls en séparant les termes en  $\sin^2\psi$  (pair) des termes en  $\sin 2\psi$  (impair). Pour cela, il faut déterminer l'angle de Bragg  $\theta$  pour plusieurs valeurs de  $\psi > 0$  ( $\psi^+$ ) ainsi que pour les  $\psi < 0$  ( $\psi^-$ ) correspondant. Cette opération doit être répétée au moins trois fois en se donnant trois valeurs de  $\varphi$  judicieusement choisies ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ ).

### 2. Méthode de Dölle

La méthode exposée ici est celle proposée par Dölle [144, 147] en faisant successivement la demi-somme ( $A^+$ ), puis la demi-différence ( $A^-$ ) entre (2.12) avec  $\psi = \psi^+$  et avec  $\psi = \psi^-$ . On obtient ainsi :

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

et :

$$\begin{aligned} A^- &= \frac{1}{2} \left[ \ln \left( \frac{1}{\theta(\psi^+)} \right) - \ln \left( \frac{1}{\theta(\psi^-)} \right) \right] \\ &= \frac{S_2(\text{hkl})}{2} (\sigma_{13} \cos \varphi + \sigma_{23} \sin \varphi) \sin 2|\psi| \end{aligned} \quad (\text{A. 2})$$

où :

$\theta(\psi^+)$  (respectivement  $\theta(\psi^-)$ ) désigne le sinus de l'angle de Bragg  $\theta$  obtenu pour  $\psi^+$  (respectivement  $\psi^-$ ).

Posons successivement  $\varphi = 0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$  dans (A.1), on a alors :

$$A_{\varphi=0^\circ}^+ = \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \sigma_{11} \sin^2 \psi + S_1(\text{hkl})(\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \ln(\sin \theta_0) \quad (\text{A. 3. a})$$

$$A_{\varphi=45^\circ}^+ = \frac{S_2(\text{hkl})}{4} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + 2\sigma_{12}) \sin^2 \psi + S_1(\text{hkl})(\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \ln(\sin \theta_0) \quad (\text{A. 3. b})$$

$$A_{\varphi=90^\circ}^+ = \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \sigma_{22} \sin^2 \psi + S_1(\text{hkl})(\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \ln(\sin \theta_0) \quad (\text{A. 3. c})$$

Si on trace ces trois quantités en fonction de  $\sin^2 \psi$ , on obtient trois droites dont chaque pente dépend d'au moins un  $\sigma_{ij}$ . Les trois pentes étant connues, on obtient un système de trois équations à 3 inconnues ( $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{12}$ ) qu'il est aisé de résoudre. On notera également que les trois ordonnées à l'origine doivent être identiques et peuvent ensuite être utilisées pour faire une estimation de  $\theta_0$  et donc de  $d_0$  (angle de Bragg et distance inter réticulaire de la famille de plans considérée et libre de contrainte).

Si maintenant on pose successivement  $\varphi = 0^\circ$ ,  $45^\circ$ , et  $90^\circ$  dans (A.2) on obtient :

$$A_{\varphi=0^\circ}^- = \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \sigma_{13} \sin 2|\psi| \quad (\text{A. 4. a})$$

$$A_{\varphi=45^\circ}^- = \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \frac{\sqrt{2}}{2} (\sigma_{13} + \sigma_{23}) \sin 2|\psi| \quad (\text{A. 4. b})$$

$$A_{\varphi=90^\circ}^- = \frac{S_2(\text{hkl})}{2} \sigma_{23} \sin 2|\psi| \quad (\text{A. 4. c})$$

De même, si on trace ces trois quantités en fonction de  $\sin 2|\psi|$ , on obtient à nouveau trois droites. Celles-ci passent par l'origine et leur pente dépend d'au moins un  $\sigma_{ij}$ . On a alors un système de trois équations à 2 inconnues ( $\sigma_{13}$  et  $\sigma_{23}$ ). Comme deux suffisent, la troisième peut alors être utilisée pour vérifier le résultat.

C'est cette méthode que nous nous proposons d'utiliser afin de justifier les hypothèses simplificatrices que nous avons utilisées. Ces dernières consistent à considérer un état de contrainte caractérisé par un tenseur des contraintes équi-biaxial donné par (2.14). La loi des «  $\sin^2 \psi$  » en déformations rationnelles (relation (2.12)) prend alors la forme simplifiée (2.15).

### 3. Exemple

Une détermination des contraintes par RX (méthode des «  $\sin^2 \psi$  » ; diffractomètre INEL) a été réalisée à l'ambiante sur un échantillon oxydé. Cette détermination a été effectuée trois fois de suite pour trois valeurs de l'angle  $\varphi$  ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ , et  $90^\circ$ ).

La méthode de Dölle est ensuite appliquée en analysant le pic (116) de la chromine. Les résultats associés à  $A^+$  et  $A^-$  pour chaque valeur de  $\varphi$  sont reportés sur les figures A.1.a et A.1.b respectivement.

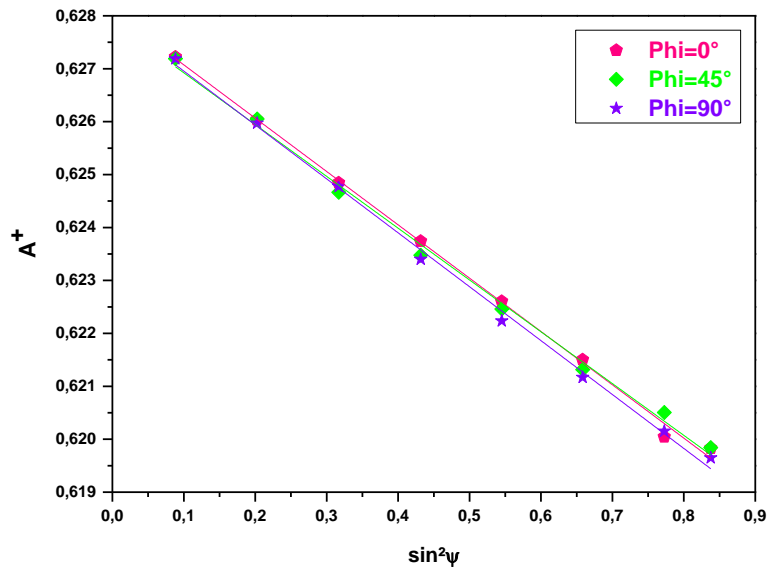


Figure A.1.a : tracé de  $A^+$  en fonction de  $\sin^2\psi$  pour  $\varphi=0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ .

D'après la figure A.1.a, on voit que, pour chaque valeur de  $\varphi$ , les points sont bien alignés. De plus, les trois droites ainsi obtenues sont pratiquement confondues.

Les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine associées sont donc du même ordre de grandeur, voire identiques. Ces quantités sont résumées dans le tableau A.1

$A^+$	Pente	Ordonnée à l'origine $S_1(hkl) (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \ln(\sin\theta_0)$
$\varphi=0^\circ$	- 0,01008	0,6280
$\varphi=45^\circ$	-0,00979	0,6279
$\varphi=90^\circ$	-0,01019	0,6279

Tableau A.1 : pentes et ordonnées à l'origine correspondant aux tracés  $A^+ = f(\sin^2\psi)$  pour  $\varphi = 0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ .

Pour le pic(116) de la chromine, on a :  $E_{ox} = 334,51$  GPa et  $\nu_{ox} = 0,264$  (à  $T = 27^\circ\text{C}$ ; voir annexe D) d'où des valeurs de l'ordre de  $3,78 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$  pour  $S_2(116)/2$  ( $= (1+\nu_{ox})/E_{ox}$ ) et  $-7,89 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$  pour  $S_1(116)$  ( $= -\nu_{ox}/E_{ox}$ ).  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{12}$  sont ensuite déduits de ces différentes pentes (relations (A.3)). Les résultats sont résumés dans le tableau (A.2) ci-dessous.

Composantes	Valeurs [GPa]
$\sigma_{11}$	-2,67
$\sigma_{22}$	-2,7
$\sigma_{12}$	0,09

Tableau A.2 : valeurs de  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{12}$ .

Les valeurs indiquées dans le tableau A.2 confirment ce que la figure A.1.a suggérait déjà, à savoir que  $\sigma_{11} \sim \sigma_{22} \sim -2,7$  GPa et que la composante de cisaillement  $\sigma_{12} \sim 90$  MPa peut être négligée.

L'ordonnée à l'origine étant de  $\sim 0,628$ , cela mène à une estimation de  $32,4^\circ$  pour  $\theta_0$  soit un  $d_0$  de l'ordre de  $1,669$  Å (tube au cobalt  $\lambda = 1,78897$  Å), ce qui est très proche de la distance interréticulaire de la famille des plans (116) rencontrée dans la littérature (fiche PDF-ICDD n°38-1479 ;  $\sim 1,6724$  Å).

Comme l'indique la figure A.1.b, les tracés de  $A^-$  en fonction de  $\sin^2|\psi|$  ne sont pas des droites. Cette figure montre surtout que cette quantité est pratiquement nulle ( $<10^{-3}$  en valeur absolue) quel que soit  $\varphi$ . On a donc  $\ln\left(\frac{1}{\theta(\psi^+)}\right) \sim \ln\left(\frac{1}{\theta(\psi^-)}\right)$  quel que soit  $\psi$ , ce qui entraîne que les composantes de cisaillement  $\sigma_{13}$  et  $\sigma_{23}$  peuvent être considérées comme nulles.

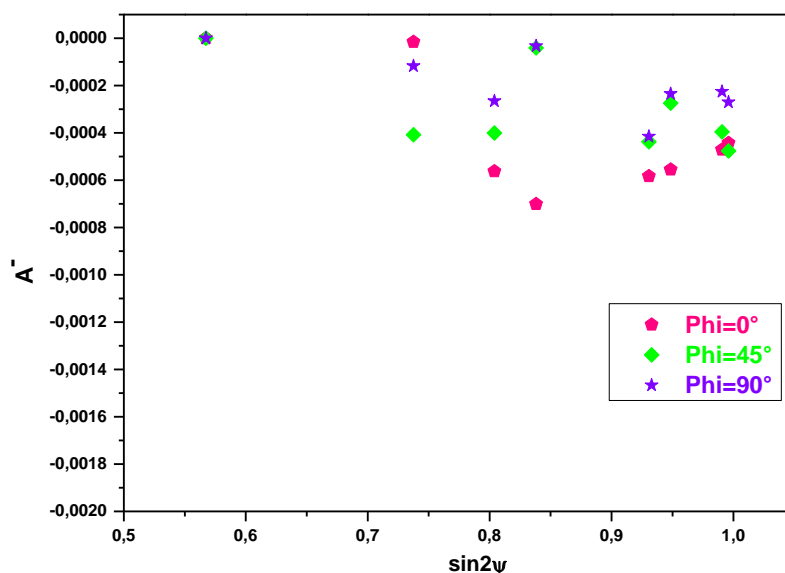


Figure A.1.b : tracé de  $A^-$  en fonction de  $\sin^2\psi$  pour  $\varphi=0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ .

On peut donc en conclure que le cisaillement est effectivement négligeable (voire nul, c'est-à-dire  $\sigma_{ij} = 0$  pour tout  $i \neq j$  et ceci quels que soient  $i$  et  $j$ ). Seuls  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  sont différents de zéro et, de plus, ces deux composantes sont égales.

On a donc bien un état de contrainte caractérisé par un tenseur des contraintes équi-biaxial donné par (2.14). La loi des «  $\sin^2\psi$  » en déformations rationnelles (relation (2.12)) prend alors la forme simplifiée (2.15).

#### 4. Détermination de $\psi$ selon le montage utilisé

La relation généralisée à partir de laquelle l'angle  $\psi$  peut être déterminé est définie par [148]:

$$\cos\psi = \cos\gamma \cos\theta \cos\chi \cos\omega + \sin\gamma \cos\theta \sin\chi + \sin\theta \cos\chi \sin\omega$$

Dans le cas du détecteur courbe équipant le diffractomètre INEL :  $\gamma=0$

$$\cos\psi = \cos\theta \cos\chi \cos\omega + \sin\theta \cos\chi \sin\omega = \cos(\theta - \omega) \cos\chi$$

Dans le cas du détecteur bidimensionnel utilisé au synchrotron :  $\chi = 0$

$$\cos\psi = \cos\gamma \cos\theta \cos\omega + \sin\theta \sin\omega$$

## B. Ajustement des pics de diffraction par une fonction Pearson VII.

Supposons que la raie  $K_{\alpha 1}$  puisse être décrite à l'aide d'une fonction  $f(x)$  alors la raie  $K_{\alpha 2}$  (supposée de même profil) peut être décrite par  $r.f(x-\delta)$ . En effet, la raie  $K_{\alpha 2}$  est décalée d'un angle  $\delta$  (pouvant être obtenu par différenciation de la loi de Bragg) par rapport à la raie  $K_{\alpha 1}$  et d'intensité relative  $r$  ( $0 < r < 1$  et généralement prise égale à  $1/2$ ).

Il faut également tenir compte du bruit de fond à l'aide d'une fonction  $g(x)$ . La simulation étant faite sur un petit intervalle en  $x$  (bien inférieur à  $-2 < x < +2$ ), on peut décrire le bruit de fond à l'aide d'une fonction linéaire :  $g(x) = px + q$ .

Si la raie  $K_{\alpha 2}$  n'est pas supprimée à l'aide d'une optique adaptée, un pic de diffraction est alors constitué de la superposition des deux raies  $K_{\alpha}$  et du bruit de fond. Pour simuler ce pic, la fonction  $F(x)$  à considérer est donc de la forme :  $F(x) = f(x) + r.f(x-\delta) + g(x)$ . Il reste à se donner la fonction  $f(x)$ .

La fonction Pearson VII (7<sup>ème</sup> fonction de Pearson) normée et centrée sur  $d$  est définie par :

$$P_{VII}(x) = k \left[ 1 + \frac{(x-d)^2}{b^2 m} \right] \quad (\text{B. 1. a})$$

Où  $m$  est le facteur de forme qui est toujours strictement supérieur à  $1/2$ , plus ce facteur est élevé, plus le pic est étroit. Quand  $m = 1$ , on retrouve une Lorentzienne (ou fonction de Cauchy) et, lorsque  $m$  tend vers l'infini, on retrouve une Gaussienne. Lorsque  $m < 1$ , le profil est dit "Super-Lorentzien" ; pour  $m = 2$  on parle de "Lorentzienne modifiée". Le coefficient  $b$  caractérise, avec  $m$ , la largeur à mi-hauteur  $H (= 2b [m(2^{1/m} - 1)]^{1/2})$ .

$k$  est le facteur de normalisation tel que :

$$k = \frac{\Gamma(m)}{\sqrt{\pi} \sqrt{m} b \Gamma(m - \frac{1}{2})} \quad (\text{B. 1. b})$$

Avec  $\Gamma(z)$  : fonction Gamma ( $= (z-1)!$  si  $z$  entier  $>1$ ) qui est définie par

$$\Gamma(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (\text{B.1.c})$$

Avant de simuler les pics (courbes  $I = I(2\theta)$ ), ceux-ci sont tout d'abord transformés en une courbe  $y = y(x)$  où  $y = I(2\theta)/I_{\max}$  et  $x = 2\theta - 2\theta_{\max}$ . La courbe ainsi obtenue a alors l'avantage d'avoir un maximum égal à 1 et situé en  $x = 0$ . C'est cette courbe que l'on cherche à simuler à l'aide de la fonction  $F(x)$  définie précédemment et où  $f(x)$  est en fait proportionnelle à  $P_{VII}(x)$  puisque telle que :

$$f(x) = \frac{a}{k} P_{VII}(x) = a \left[ 1 + \frac{(x-d)^2}{b^2 m} \right]^{-m} \quad (\text{B.2})$$

Cette fonction est choisie centrée sur  $x = 2\theta - 2\theta_{\max} = d$  (paramètre variable) et non pas sur zéro car la position de la raie  $K_{\alpha 1}$  n'est pas forcément égale à  $2\theta_{\max}$ .

Les différents paramètres (dont  $d$ ,  $b$  et  $m$ ) étant connus, on en déduit (entre autres) :

- ✓ la position de la raie  $K_{\alpha 1}$  :  $2\theta_{\alpha 1} = 2\theta_{\max} + d$  ;
- ✓ la largeur à mi-hauteur FWHM ou simplement  $H = 2b [m(2^{1/m} - 1)]^{1/2}$ .

Quant à la largeur intégrale  $\beta$  du pic (donnée par l'aire du pic divisée par le maximum) elle est telle que :

$$\beta = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = \frac{1}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} P_{VII}(x) dx = \frac{1}{k} \quad (\text{B.3})$$

puisque la 7<sup>ème</sup> fonction de Pearson est normée.

## C. Essais de dilatation thermique

Avant d'effectuer une mesure DRX, il faut s'assurer que la surface de l'échantillon soit située au centre du goniomètre quel qu'il soit. Une fois ce réglage effectué, il n'est plus nécessaire de le modifier pendant toute la durée de la mesure si la température reste constante (ex : ambiante). Par contre, si l'on fait varier la température, il se produit un phénomène de dilatation thermique (échantillon, porte échantillon, etc...). La surface de l'échantillon n'est plus, par conséquent, au centre du goniomètre, ce qui induit un décalage des pics de diffraction. Il s'avère donc indispensable de modifier ce réglage à chaque changement de température. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer, au préalable, des essais de dilatation thermique.

Ces essais ont été réalisés pour toutes les mesures DRX en température effectuées au synchrotron. Ceux-ci consistent à faire varier la température puis, au fur et à mesure que le phénomène de dilatation se produit, à ajuster la position en hauteur (notée  $z$ ) de l'échantillon de manière à maintenir la surface de celui-ci au centre du goniomètre. Comme la dilatation thermique induit une augmentation de cette hauteur, celle-ci doit donc être diminuée d'une certaine quantité  $\Delta z$  afin de ramener la surface à sa position initiale. Les valeurs de  $\Delta z$  (en prenant comme origine des  $z$  la position de la surface à température ambiante) associées à chaque température d'oxydation considérée sont données dans le tableau C.1 ci-dessous.

Température (°C)	$\Delta z$ (mm)
700	-0,320
750	-0,350
800	-0,370
850	-0,395
900	-0,410
950	-0,452
1000	-0,486

Tableau C.1 : valeurs de  $\Delta z$  associées aux températures d'oxydation.

## D. Evolutions en température du module d'Young et du coefficient de Poisson de la chromine

	Plan (hkl)	T (°C)				
		27	700	800	900	1000
$E_{ox}$ [GPa]	104	330,14	317,24	316,36	315,47	314,57
	110	297,37	285,33	284,78	284,23	283,68
	116	334,51	321,62	320,66	319,69	318,71
$\nu_{ox}$	104	0,268	0,262	0,261	0,259	0,257
	110	0,285	0,288	0,286	0,284	0,283
	116	0,264	0,259	0,257	0,256	0,254

Tableau D.1 : coefficients mécaniques de la chromine en fonction de la température.

## E. Résultats issus de l'analyse du pic (104) de la chromine

### 1. Evolution des déformations/contraintes au cours du temps pour la microstructure 1-a construite à 1000°C

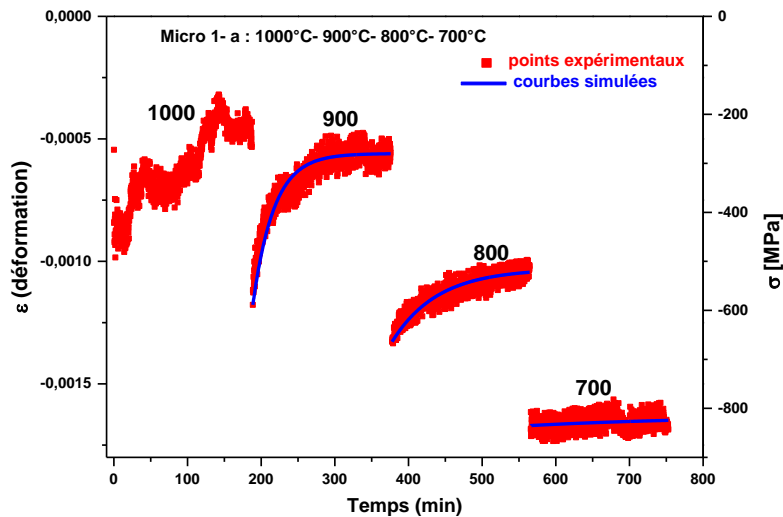


Figure E.1 : contrainte/déformation en fonction du temps correspondant à l'analyse du pic (104) de la chromine ; sauts de température de 100°C ; microstructure 1-a : 1000°C ( $=T_c$ ),  $T_p=900^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ .



## 2. Evolution des déformations/contraintes au cours du temps pour le système Ni28Cr+ 50s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

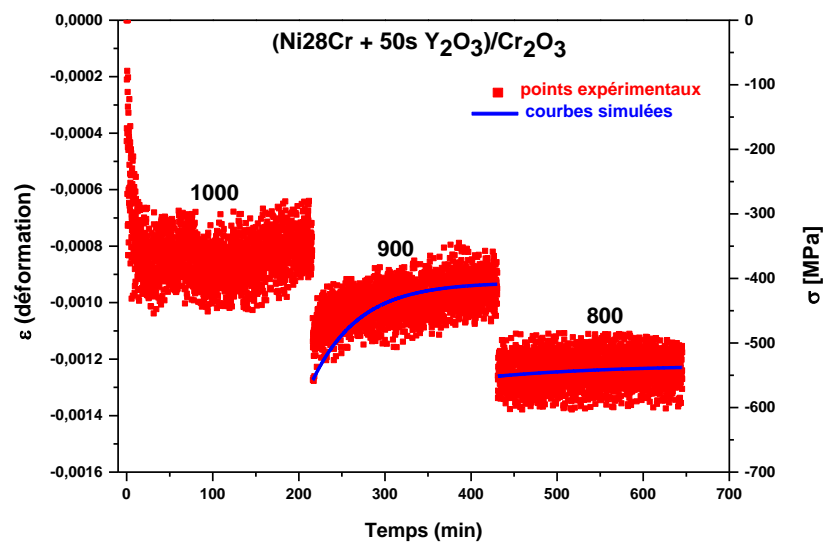


Figure E.2 : contrainte/déformation en fonction du temps associée à l'analyse du pic (104) de la chromine lors des sauts de température de 100°C pour le système (Ni28Cr + 50s Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 3. Evolution des déformations/contraintes au cours du temps pour le système Ni28Cr+ Zr 10<sup>16</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

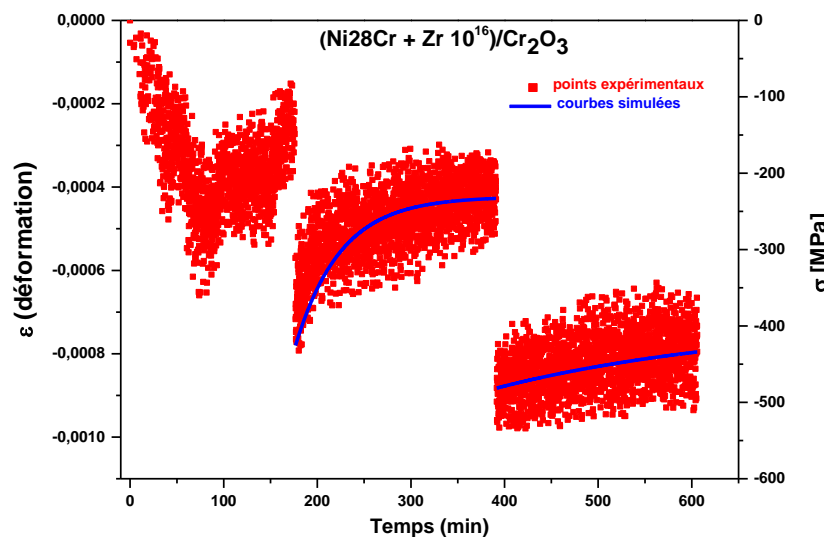


Figure E.3 : contrainte/déformation en fonction du temps associée à l'analyse du pic (104) de la chromine, lors des sauts de température de 100°C, pour le système (Ni28Cr + Zr.10<sup>16</sup> /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).







**Relaxation des contraintes dans les couches de chromine développées sur alliages modèles (NiCr et Fe47Cr). Apport de la diffraction in situ à haute température sur rayonnement Synchrotron à l'étude du comportement viscoplastique. Effets d'éléments réactifs.**

L'intégrité des couches protectrices d'oxyde thermiques se développant à haute température à la surface des matériaux métalliques dépend des niveaux de contraintes générées et de leurs mécanismes de relaxation. Le comportement des films de chromine formés sur les alliages modèles NiCr et Fe47Cr a ici été étudié. Les contraintes résiduelles générées après oxydation des substrats à différentes températures (700°C-1000°C) et durées d'oxydation (3h et 18h) ont été déterminées par spectroscopie Raman. Ces contraintes évoluent avec les conditions d'oxydation de manière monotone (système Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou non (système Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les variations de déformation à l'échelle du grain ont aussi été suivies par AFM. Pour le premier système, relaxation non destructive par fluage de l'oxyde et délamination sont plus ou moins activées en bon accord avec l'évolution des contraintes résiduelles. Dans le second cas, un mode supplémentaire de relaxation des contraintes par fissuration doit également entrer en jeu. Les propriétés viscoplastiques des couches de chromine formées sur Ni30Cr et Ni28Cr ont pu être caractérisées par diffraction in situ à haute température sur rayonnement Synchrotron, en découplant les effets liés à l'activation thermique de ceux liés à la taille de grain. Le type de fluage intervenant dans la relaxation des contraintes générées dans les couches de chromine a pu être mis en évidence en confrontant les résultats obtenus à un modèle théorique de fluage diffusion. La valeur de l'énergie d'activation associée (130 kJ/mol) a montré, par comparaison avec les données de la littérature, que ce mode non destructeur de relaxation est gouverné par le transport des anions d'oxygène aux joints de grains de l'oxyde. L'ajout d'un élément réactif (Y ou Zr) au substrat Ni28Cr provoque, avec l'augmentation de la quantité introduite, un ralentissement croissant de la cinétique de formation des films de chromine. Cependant, cette quantité introduite ne semble exercer aucun effet significatif sur les niveaux de contraintes résiduelles. A l'échelle microscopique, on constate en général une diminution de la taille des grains avec la présence d'éléments réactifs, une double distribution ayant aussi été observée pour les quantités élevées. Les résultats issus des mesures par diffraction in situ et ceux obtenus par AFM (glissement aux joints de grains de l'oxyde) ont montré que la capacité des films de chromine à relaxer les contraintes grâce à leur comportement viscoplastique pourrait être retardée et/ou diminuée en présence des éléments yttrium et zirconium. Toutefois, ce mécanisme pourrait opérer pour des épaisseurs plus faibles des films de chromine.

**Mots clés :** oxydation à haute température, Ni30Cr, Fe47Cr, couche de chromine (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), éléments réactifs, spectroscopie Raman, contraintes résiduelles, diffraction sur Rayonnement Synchrotron, fluage diffusion, microscopie à force atomique, glissement aux joints de grains

**Stress release in chromia scales formed on model alloys (NiCr and Fe47Cr). Contribution of in situ diffraction at high temperature using Synchrotron radiation in investigating their viscoplastic behaviour. Effects of reactive elements.**

Integrity of protective oxide scales developing at the metallic alloys surface at high temperature depends on the stress generation and their relaxation mechanisms. In this work, the behaviour of chromia scales formed on NiCr and Fe47Cr model alloys has been investigated. Raman spectroscopy was used to determine the residual stress level in chromia thin films after oxidation at different temperatures (700°C-1000°C) for 3 h and 18 h. A monotonous evolution of residual stresses with oxidation conditions was noted for the Ni30Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system but not for the Fe47Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> one. The strain variations at microscopic scale was also determined by using atomic force microscopy. For the first studied system, nondestructive relaxation by creep of the oxide and buckling can be more or less activated, in agreement with the residual stresses evolution. And a third additional stress release mode by intrafilm cracking could take place for the second system. In situ high temperature oxidation coupled with Synchrotron X-rays diffraction was also used to characterize the viscoplastic properties of chromia scales grown on Ni30Cr and Ni28Cr, with dissociating the effects related to thermal activation and grain size. The creep mechanism responsible of stress release in chromia scales has been evidenced by comparing experimental results with a diffusional creep model. Confrontation of the obtained activation energy (130 kJ.mol<sup>-1</sup>) with literature results has shown that this nondestructive relaxation mode was likely governed by grain boundary transport of oxygen species. When a reactive element (Y or Zr) was added to the metallic substrate Ni28Cr, an important decrease of the oxidation rate was noted when increasing the amount of introduced element. No significant effect of this quantity on the residual stress level was however observed. At microscopic scale, a reduction of grain size has been also noted and two distinguished grains distribution appeared for the higher quantities. Results of in situ Synchrotron diffraction measurements and those of atomic force microscopy (grain boundary sliding) showed that the ability of chromia films to release stress thanks to their viscoplastic properties could be delayed and/or decreased with the presence of an active element. However, this mechanism could operate for smaller chromia films thicknesses.

**Key words:** high temperature oxidation, Ni30Cr, Fe47Cr, chromia scale (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), reactive element, Raman spectroscopy, residual stresses, Synchrotron Radiation, diffusion creep, atomic force microscopy, grain boundary sliding



Université de La Rochelle



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement UMR 7356 CNRS

Bât. Marie Curie, Av. Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cedex