



**HAL**  
open science

# Influence d'un dépôt de chrome sur la réactivité de surface à haute température d'aciers inoxydables austénitiques et ferritiques chromino-formeurs : Etude chimique, microstructurale et mécanique des couches d'oxyde

Mohammed Allam

## ► To cite this version:

Mohammed Allam. Influence d'un dépôt de chrome sur la réactivité de surface à haute température d'aciers inoxydables austénitiques et ferritiques chromino-formeurs : Etude chimique, microstructurale et mécanique des couches d'oxyde. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI094 . tel-03591272

**HAL Id: tel-03591272**

**<https://theses.hal.science/tel-03591272>**

Submitted on 28 Feb 2022

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Mohammed ALLAM**

Thèse dirigée par **Valérie Parry**

préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

# **Influence d'un dépôt de chrome sur la réactivité de surface à haute température d'aciers inoxydables austénitiques et ferritiques chromino-formeurs : Étude chimique, microstructurale et mécanique des couches d'oxyde**

Thèse soutenue publiquement le **1er décembre 2021**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Bruno Gilles**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, Président

**Monsieur Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD**

PROFESSEUR, Université de La Rochelle, Rapporteur

**Monsieur Benoit PANICAUD**

PROFESSEUR, Université de Technologie Troyes, Rapporteur

**Madame Ioana POPA**

MAITRE DE CONFERENCES, Université de Bourgogne, Examinatrice

**Madame Valérie PARRY**

MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes, Directrice de thèse





## Remerciements

J'aimerais commencer par adresser mes remerciements aux membres de mon jury, qui ont consacré du temps pour évaluer mes travaux de thèse. Merci M Bruno Gilles d'avoir présidé ce jury, à M Benoit Panicaud et M Jean-Luc Grosseau-Poussard, rapporteurs dont vos remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous de nouvelles perspectives et à Mme Ioana Popa en tant qu'examinatrice dont l'échange était très riche.

Un merci qui vient du cœur pour ma directrice de thèse Valérie Parry, Merci pour ton investissement, ta disponibilité et ta réactivité. Avec toi et pendant ces trois ans j'ai développé mon esprit critique pour les choses et pousser les interrogations le plus loin possible pour mieux comprendre. Tu m'as soutenu tout au long, tu m'as toujours encouragé (et aussi supporté mes idées fous pour les manips). J'adresse également mes remerciements les plus sincères à toute l'équipe avec qui j'ai travaillé tout au long ; je pense particulièrement à Bruno, Patricia, Muriel B, Guillaume P et Céline. Ce travail n'aurait jamais pu avoir lieu sans vous. Vous étiez toujours prêts à m'écouter, me répondre et me proposer des idées et grâce à vous je suis devenu pluridisciplinaire.

Je tiens à remercier toute l'équipe de CMTC pour leur bonne humeur et leur précieuse aide. Merci Gilles pour les magnifiques images TEM-ASTAR dont nous avons longuement discuté ensemble mais pas que. Merci à Frédéric, Rachel, Francine et Joëlle pour le temps que vous avez accordé à m'expliquer tout ce qui est relatif au MEB et m'assisté quand j'avais besoin. Stéphane et Thierry quoi vous dire ?! Avec vous j'ai découvert tout un univers qui s'appelle la DRX dont vous êtes les maîtres. Par la même occasion j'aimerais remercier également Alexandre pour ses expertises Raman et Grégory pour sa patience à l'XPS.

Sans oublier Jacqueline, Jean-Jacques, Magalie et Sylvie. La roue du labo ne crèvera jamais en votre présence. Toujours prêts à nous faciliter les tâches les plus compliquées. Comme je lis toujours sur la porte de Sylvie « Le possible est déjà fait, l'impossible est en cours et les miracles prévoir 48h de délai » c'est vraiment vous.

Je souhaite remercier vivement les membres de l'équipe PM : Rafael c'était un plaisir notre coloc à la Rochelle, Muriel V toujours aussi active et tes conseils sont très précieux, Marc V j'avais toujours besoin d'un petit moment après nos échanges pour digérer les informations et les idées que tu me proposes. Florance, tes chocolats nous ont toujours boosté pour travailler efficacement.

Bien évidemment, je tiens à remercier tous les stagiaires, doctorants et post-doctorants que j'ai croisé tout au long de ces trois années, et qui ont fait la vie du labo telle que je l'ai connue : Chaymaa, Ali, Imad, Melek, Morgan, Damien, Carolina, Thibault, Lucie, Lucile, Léo, Matthieu, Maxence, Thomas, Pierre, Déborah, Lorenzo, Aseem, Solène, Manon, Galy,

Je remercie tous mes amis, pour les beaux instants passés ensemble à Grenoble ou ailleurs, et qui ont suivis d'un œil bienveillant l'avancée de cette thèse pas toujours simple à suivre.

Je tiens également à remercier ma famille, pour leurs encouragements. Vous m'avez toujours soutenu jusqu'au bout vous êtes ma source inépuisable d'énergie. Vous étiez toujours fières de moi et vous l'êtes encore...

Enfin, mes derniers remerciements vont à Sarah, source infatigable de soutien, d'amour et de rire depuis 5 ans. Et pourtant, tu sais mieux que quiconque à quel point je peux être fatiguant !





# Table des matières

Liste des acronymes	vii
Introduction Générale	1
<b>I État de l'art</b>	<b>9</b>
I.1 Oxydation haute température des aciers inoxydables . . . . .	9
I.1.1 Généralités sur les aciers . . . . .	9
a) système FeCr et FeCrNi . . . . .	9
i) Propriétés des aciers Austénitiques . . . . .	12
ii) Propriétés des aciers Ferritiques . . . . .	13
b) Diffusion des éléments d'alliage (Cr, Mn, Ni, Si, Ti, Nb...) . . . . .	13
I.1.2 Oxydes . . . . .	15
a) Équilibre thermodynamique de formation des oxydes . . . . .	15
b) Les principaux oxydes rencontrés Chromine / Hematite / Magnétite . . . . .	18
c) Les oxydes d'éléments mineurs : SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , MnO . . . . .	21
d) Cinétique d'oxydation . . . . .	22
i) Lois cinétiques . . . . .	22
ii) Données expérimentales de cinétique de croissance des couches d'oxydes . . . . .	25
iii) Données expérimentales de diffusion du Cr, Fe et Mn dans la chromine . . . . .	28
e) Mécanisme de croissance . . . . .	31
i) Adsorption . . . . .	31
ii) Germination première couche d'oxyde . . . . .	32
iii) Croissance de l'oxyde . . . . .	32
f) Sens de croissance de l'oxyde . . . . .	34
i) Marqueurs inertes . . . . .	34
ii) Marqueurs naturels . . . . .	35
I.2 Contraintes dans les systèmes métal/oxyde . . . . .	36
I.2.1 Contraintes de croissance . . . . .	36
a) Rapport Pilling et Bedworth . . . . .	37

b)	Effet d'épitaxie métal/oxyde . . . . .	37
c)	Forme des pièces . . . . .	38
I.2.2	Contraintes thermiques . . . . .	38
I.3	Relaxation des contraintes . . . . .	40
I.4	Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) (dépôt de chrome par PVD $\delta$ -A15 ) .	41
I.4.1	Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique . . . . .	42
I.4.2	Mode DC-magnétron . . . . .	42
i)	Production des espèces à déposer . . . . .	43
ii)	Transport de la cible vers la surface du substrat . . . . .	44
iii)	Formation du revêtement . . . . .	44
I.4.3	Les dépôts de chrome par Pulvérisation cathodique magnétron . . . . .	45
<b>II</b>	<b>Méthodes et techniques expérimentales</b>	<b>49</b>
II.1	Aciers inox étudiés (316L, 309N, 441X, 409) . . . . .	49
II.1.1	Composition chimique . . . . .	49
II.1.2	Préparation des échantillons et états de surface . . . . .	50
a)	Pour les essais d'oxydation . . . . .	50
b)	Pour le test gonflement décollement inversé ( <i>inversed bulge-blister-test</i> ) . . . . .	51
II.2	Dispositifs expérimentaux . . . . .	51
II.2.1	Bâti de dépôt : Pulvérisation cathodique magnétron . . . . .	51
a)	Vide et pression imposée . . . . .	53
b)	Décharge DC-magnétron . . . . .	53
II.2.2	Traitements thermiques . . . . .	54
a)	Oxydations . . . . .	54
b)	Recuit en atmosphère réductrice . . . . .	56
II.2.3	Mesure des Courbures . . . . .	57
a)	Principe et montage . . . . .	58
II.2.4	Test gonflement décollement inversé ( <i>inversed bulge-blister-test</i> ) . . . . .	60
a)	Principe . . . . .	60
b)	Montage expérimental . . . . .	61
c)	Equations régissant le <i>bulge-blister-test</i> . . . . .	63
i)	Equation régissant le gonflement ( <i>bulge</i> ) . . . . .	63
ii)	Equation régissant le décollement ( <i>blister</i> ) . . . . .	64
II.3	Descriptif des techniques de caractérisation . . . . .	64
II.3.1	Diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	64
a)	Diffraction en Incidence Rasante . . . . .	65
b)	Réfectivité des Rayons-X . . . . .	66
II.3.2	Spectroscopie Raman . . . . .	66
II.3.3	Microscopie électronique . . . . .	66

a)	Microscopie électronique à balayage MEB . . . . .	66
b)	Microscopie électronique en transmission TEM . . . . .	67
i)	ACOM-TEM . . . . .	67
ii)	STEM-EDS . . . . .	68

**III Élaboration, diffusion et caractérisation des films minces de Cr déposés par**

<b>PVD</b>	<b>71</b>
III.1 Élaboration des films minces de Cr . . . . .	71
III.1.1 Calcul de la vitesse de pulvérisation du Cr . . . . .	71
III.1.2 Simulation du système de pulvérisation du Cr . . . . .	74
III.1.3 Mesure expérimentale de la vitesse de dépôt de Cr . . . . .	76
III.2 Caractérisation des films minces de Cr . . . . .	78
III.2.1 Morphologie des films . . . . .	78
III.2.2 Structure du chrome déposé . . . . .	79
III.2.3 Microstructure des films . . . . .	81
III.3 Stabilité de la phase $\delta$ -A15 du chrome . . . . .	85
III.3.1 Paramètres d'élaboration . . . . .	85
III.3.2 Contraintes résiduelles . . . . .	88
a)	Par la technique de courbure . . . . . 88
b)	Par Diffraction des Rayon X . . . . . 89
III.4 Traitement de diffusion . . . . .	91
III.5 Conclusion . . . . .	96

**IV Impact du dépôt de chrome sur l'oxydation de l'acier inox 316L et modélisation des contraintes dans l'oxyde** **99**

IV.1 Résultats d'oxydation de l'acier inox 316L . . . . .	99
IV.1.1 Premiers instants d'oxydation : (entre 15 min - 2 h) . . . . .	100
a)	Analyse globale . . . . . 100
b)	Nature des oxydes formés . . . . . 102
c)	Microstructure de la couche d'oxyde . . . . . 104
IV.1.2 Temps courts : (entre 2 h - 48 h) . . . . .	107
a)	Morphologie de la couche d'oxyde . . . . . 107
b)	Nature des oxydes formés . . . . . 108
c)	Microstructure de la couche d'oxyde . . . . . 110
IV.1.3 Temps long : (entre 48 h - 1000 h) . . . . .	112
a)	Morphologie de la couche d'oxyde . . . . . 112
b)	Nature des oxydes formés . . . . . 114
c)	Microstructure de la couche d'oxyde . . . . . 116
IV.1.4 Cinétique d'oxydation de l'acier inox 316L Poli . . . . .	118
IV.2 Impact du dépôt de chrome sur la tenue à l'oxydation . . . . .	120

IV.2.1	Impact sur la morphologie de la couche d'oxyde et la cinétique d'oxydation . . . . .	120
a)	Temps courts . . . . .	120
b)	Temps longs . . . . .	121
c)	Cinétique d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu . . . . .	124
IV.2.2	Impact sur la composition de l'oxyde . . . . .	127
a)	Premiers instants d'oxydation . . . . .	127
b)	Stade protecteur sensible au refroidissement . . . . .	128
c)	Stade protecteur long terme . . . . .	129
d)	Bilan d'oxydation de l'acier 316L Revêtu de chrome . . . . .	131
IV.2.3	Impact sur la microstructure de l'oxyde . . . . .	132
a)	Premiers instants d'oxydation . . . . .	132
b)	Stade protecteur sensible aux contraintes thermique . . . . .	133
c)	Stade protecteur long terme . . . . .	138
IV.2.4	Impact sur la tenue mécanique de la couche d'oxyde . . . . .	140
a)	Énergie d'adhérence : <i>blister test inversé</i> . . . . .	140
IV.4	Modélisation des cloques observées après refroidissement . . . . .	143
IV.4.1	Modèle mécanique pour la couche d'oxyde et implémentation numérique	143
IV.4.2	Modèle de flambage élastique . . . . .	145
IV.4.3	Modèle de flambage élasto-plastique . . . . .	147
IV.3	Discussion sur l'impact de la température d'oxydation . . . . .	157
a)	Évolution de la morphologie de surface . . . . .	157
b)	Données expérimentales de la cinétique de croissance d'oxyde	159
IV.4	Discussion sur l'impact de la composition du substrat . . . . .	161
<b>V</b>	<b>Impact du dépôt de chrome sur l'oxydation des aciers inox ferritiques</b>	<b>169</b>
V.1	Oxydation de l'acier inox 441X à 850 °C sous $O_2$ . . . . .	169
V.1.1	Temps courts entre 15 min et 12 h . . . . .	169
a)	Morphologie de la couche d'oxyde . . . . .	169
b)	Nature des oxydes . . . . .	170
c)	Microstructure de la couche d'oxyde . . . . .	173
V.1.2	Temps intermédiaires entre 24 h et 100 h . . . . .	174
a)	Morphologie de la couche d'oxyde . . . . .	174
b)	Nature des oxydes . . . . .	174
c)	Microstructure de la couche d'oxyde . . . . .	177
V.1.3	Temps longs entre 150 h et 2000 h . . . . .	177
a)	Nature et morphologie de la couche d'oxyde . . . . .	177
b)	Microstructure de la couche d'oxyde . . . . .	181
V.1.4	Cinétique d'oxydation de l'acier inox 441X . . . . .	182

V.2	Oxydation de l'acier inox 441X avec un dépôt de 100 nm de Chrome à 850 °C	
	sous $O_2$ . . . . .	183
V.2.1	Morphologie des couches d'oxyde . . . . .	183
	a) Temps courts . . . . .	183
	b) Temps intermédiaires . . . . .	184
	c) Temps longs . . . . .	184
V.2.2	Cinétique d'oxydation . . . . .	186
V.2.3	Microstructure des couches d'oxyde . . . . .	187
	a) Premiers instants d'oxydation . . . . .	187
	b) Microstructure A . . . . .	188
	c) Microstructure B . . . . .	191
	d) Discussion sur les deux microstructures obtenues . . . . .	193
	i) 1er scénario : . . . . .	194
	ii) 2ème scénario : . . . . .	194
V.2.4	Impact sur la tenue mécanique de la couche d'oxyde . . . . .	195
	a) Énergie d'adhérence . . . . .	195
	b) Observations microstructurales de l'interface métal/oxyde . . . . .	195
V.3	Discussion sur l'impact de la composition du substrat . . . . .	197
V.3.1	Morphologie et nature des oxydes . . . . .	199
V.3.2	Cinétique d'oxydation . . . . .	201
V.4	Discussion sur l'impact d'une diffusion du dépôt avant oxydation . . . . .	203
<b>Conclusion Générale &amp; Perspectives</b>		<b>205</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>215</b>



# Liste des acronymes

**ACOM** Automated Crystal Orientation Mapping ou outil d'indexation automatique d'orientation et de phase.

**AFM** Microscope à Force Atomique.

**BSE** détecteur d'électrons retrodiffusés.

**CC** cubique centré.

**CFC** cubique à faces centrées.

**DC** direct current.

**DC-magnetron** direct current-magnetron.

**DRX** diffraction des rayons X.

**EDS** energy dispersive spectroscopy.

**EMC** épaisseur moyenne de la couche d'oxyde.

**EMCSN** épaisseur moyenne de la couche d'oxyde sans tenir compte des nodules.

**FEM** Finite Element Method.

**FIB** Focused ion beam.

**GI-XRD** Grazing incidence X Ray Diffraction.

**HC** hexagonal compact.

**ICDD** The International Centre for Diffraction Data.

**KAM** Kernel Average Misorientation.

**LPM** libre parcours moyen.

**MEB** microscope électronique à balayage.

**MET** microscope électronique à transmission.

**MOSS** Multi-beam Optical Stress Sensor.

**PVD** physical vapor deposition.

**RF** radiofrequency.

**RF-magnetron** direct current-radiofrequency.

**SE** électrons secondaires.

**STEM** Scanning Transmission Electron Microscope (microscopie électronique en transmission à balayage).

**TEM** Transmission Electron Microscopy.

**XPS** X-Ray photoelectron spectroscopy.

**XRR** X-ray reflectivity.

# Introduction Générale



# Introduction Générale

Le développement durable repose sur 3 piliers essentiels (l'économie, l'écologie et le social) qui a pour but de répondre le plus efficacement possible aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs.

Face à la crise écologique et sociale que connaît actuellement notre monde (réchauffement climatique, raréfaction des ressources énergétiques, exploitation intensive des ressources naturelles, accroissement des inégalités...), le développement durable est devenu une urgence et préoccupation mondiale. La réponse à ce besoin demande à relever des défis sur tous les plans, parmi lesquels l'amélioration de la durabilité des matériaux, tient une place importante.

Nombreux sont les secteurs concernés par ce point (l'automobile, la pétrochimie, les énergies renouvelables, nucléaire et fossile), où les alliages métalliques tels que les aciers inoxydables sont largement utilisés. Dans le cadre d'une volonté de développement durable, la tenue en service de ces alliages qui sont naturellement exposés à des dégradations rapides notamment dans des conditions extrêmes, est un enjeu majeur pour limiter leurs coûts tout en assurant la sécurité des installations.

Pour les matériaux métalliques, la résistance à l'oxydation haute température est une composante essentielle. Elle est assurée grâce à la formation d'une couche d'oxyde protectrice en surface qui agit comme une barrière, et ralentit l'oxydation du métal sous-jacent. Pour que la couche d'oxyde formée soit qualifiée de protectrice, elle doit être compacte, continue et stable chimiquement pour jouer son rôle de barrière, mais elle doit également présenter une bonne résistance mécanique afin de rester continue et adhérente au substrat dont elle assure la protection. C'est le cas en particulier pour les couches d'oxyde de chrome formées sur les matériaux métalliques chrominoformeurs tels que les aciers inoxydables. En plus, la modification de la composition d'un matériau métallique modifie son comportement à l'oxydation haute température.

L'objectif de ce travail est de modifier localement la composition en extrême surface par l'élaboration des films minces de 100 nm d'épaisseur sur deux nuances d'aciers inoxydables qui font l'objet de cette étude (austénitique 316L et ferritique 441X) et dans un second temps d'évaluer l'impact de ces dépôts de chrome sur le comportement en oxydation haute

température des deux nuances choisies, dont les vitesses de diffusion du chrome dans le métal sont différentes. Nous nous intéresserons particulièrement aux premiers stades de croissance des couches d'oxyde qui définissent par la suite le caractère protecteur ou non protecteur de la couche d'oxyde à long terme.

Cette thèse a aussi pour but d'affiner la compréhension des phénomènes et des mécanismes à l'origine de l'oxydation des aciers inoxydables en conditions extrêmes. Affiner également la compréhension des relations existantes entre la composition, la microstructure et la réactivité chimique des matériaux métalliques en milieu oxydant.

Plusieurs thèses ont été menées sur l'oxydation haute température des aciers inoxydables austénitiques et ferritiques [1–6]. Cette thèse se démarque des autres par la présence d'un film fin (100 nm) de chrome sur les aciers étudiés. Sa présence agit sur les premiers stades de croissance des couches d'oxyde liées à la composition de la surface pendant les premiers instants d'oxydation.

Le présent manuscrit s'articule autour de cinq chapitres, dont une brève description est donnée ci-après :

Le **chapitre I** est consacré à la présentation de l'état d'art relatif aux thèmes clés abordés dans le présent manuscrit. Une première partie de ce chapitre synthétise les données bibliographiques sur les aciers inoxydables et l'effet des éléments d'alliage. La seconde partie présente les notions thermodynamiques et cinétiques nécessaires à la compréhension des phénomènes d'oxydation à haute température. L'aspect mécanique des couches d'oxyde est également décrit. La dernière partie décrit la technique de pulvérisation cathodique magnétron en résumant les discussions et les conclusions des auteurs à propos de la phase métastable du chrome produite par cette technique.

Le **chapitre II** présente les matériaux étudiés et les protocoles de préparation des échantillons. Ensuite une description détaillée des dispositifs expérimentaux utilisés pour les dépôts PVD, les oxydations et les tests d'adhérence. Les principales techniques de caractérisation employées (MET, Raman, DRX, etc.) y sont également développées.

Le **chapitre III** concerne l'élaboration des dépôts PVD de chrome par la technique de pulvérisation cathodique magnétron. Dans une première partie, un calcul théorique de la vitesse de pulvérisation a été réalisé, puis associé à une simulation du dispositif utilisé en tenant compte des paramètres géométriques et opératoires afin de déduire une vitesse de dépôt théorique que nous comparerons à celle mesurée expérimentalement. La seconde partie est consacrée à la caractérisation morphologique, structurale et microstructurale des dépôts de Chrome élaborés. L'influence des paramètres opératoires sur la stabilité de la phase  $\delta$ -15

est aussi décrite. Le chapitre s'intéresse également à l'évaluation des contraintes résiduelles générées pendant la croissance. La dernière présente les profils de pénétration du chrome après un traitement de diffusion dans une atmosphère réductrice.

Les **chapitre IV et V** sont dédiés respectivement aux résultats d'oxydation des aciers inoxydables 316L et 441X à 850 °C. Ils présentent dans un premier temps les caractérisations physico-chimiques réalisées sur les couches d'oxyde formées sur chacun. Ils s'intéressent notamment aux cinétiques d'oxydation, à la nature chimique des oxydes formés et les mécanismes de croissance mis en jeu. Ils mettent en avant la compréhension des premiers stades de croissance des oxydes qui s'appuient sur les observations microstructurales réalisées par la technique d'ACOM-TEM. Dans un second temps, les deux chapitres présentent respectivement les résultats d'oxydation des aciers 316L et 441X Revêtu d'un film de chrome 100 nm d'épaisseur déposé par PVD. L'impact du film de chrome déposé sur la morphologie, la composition microstructure et la tenue mécanique des oxydes formés à court et à long terme est mis en évidence. Le **chapitre IV** discute en plus l'impact de température et de la composition du substrat sur la résistance à l'oxydation haute température. Il présente également une modélisation numérique par FEM du processus de flambage des cloques observées afin de mieux comprendre les mécanismes possibles qui conduisent à la formation des cloques observées expérimentalement sur l'acier 316L Revêtu. Les effets de la plasticité sur la morphologie des cloques sont également présentés, tandis que le **chapitre V** discute l'impact du traitement de diffusion du dépôt de chrome avant oxydation sur l'amélioration de la tenue mécanique des couches d'oxyde formées.



# Chapitre I : État de l'art



# Chapitre I

## État de l'art

### I.1 Oxydation haute température des aciers inoxydables

#### I.1.1 Généralités sur les aciers

Les aciers sont classés selon cinq familles : ferritique, austénitique, martensitique, duplex<sup>1</sup> et durci par précipitation. Les quatre premières familles se distinguent par leur structure cristallographique caractéristique : phase ferritique, austénitique, martensitique et duplex ( $\alpha+\gamma$ ). La cinquième famille, les aciers durcis par précipitation, est caractérisée par le type de traitement thermique utilisé [7–10]. Ce travail ne considère que les aciers inoxydables austénitiques et ferritiques, aussi, les autres familles ne seront pas abordées dans cet état de l'art.

Les aciers inoxydables sont utilisés pour des applications haute température dans des secteurs industriels variés tels que l'automobile, l'industrie pétrolière, la chimie ou encore l'industrie nucléaire. En raison de leur résistance élevée à l'oxydation, ils sont choisis pour leurs bonnes propriétés mécaniques. Ils possèdent une ductilité et une ténacité élevées sur une large plage de température tout en présentant une excellente résistance à l'oxydation dans des conditions sévères de température et d'atmosphère 400-950°C [7–13].

Les aciers inoxydables chrominoformeurs sont des alliages à base de Fe avec une teneur de Cr d'au moins 11-12 m%. Le Cr est l'élément clé de la résistance à l'oxydation. Il peut être ajouté en quantité relativement importante, sans toutefois dépasser une limite supérieure, qui peut conduire à la formation d'une phase indésirable  $\sigma$  pendant le refroidissement.

#### a) système FeCr et FeCrNi

On distingue trois grandes familles d'aciers inoxydables qui se distinguent par de leurs phases cristallographiques (ferritiques ( $\alpha$ ), austénitiques ( $\gamma$ ) et martensitiques ( $\alpha'$ )). La stabilisation de ces phases dépend de la teneur en chrome ainsi que de la présence de certains éléments d'alliage.

---

1. Aciers biphasés et multiphasés

La famille des aciers ferritiques est composée majoritairement de Fe et de Cr, le chrome entraîne la stabilisation de la phase ferritique  $\alpha$  (cubique centré). L'augmentation de la teneur en chrome agrandit le domaine de stabilité la phase  $\alpha$ . Cet effet qualifie le chrome comme étant un élément alphagène. La Figure I.1 montre le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  en fonction de la teneur en chrome, à partir de  $\approx 12\%$  massique en Cr le domaine  $\gamma$  n'existe plus. La présence d'autres éléments en faible teneur (Ti, Nb, Al..) peut contribuer à stabiliser la ferrite par leur caractère alphagène.

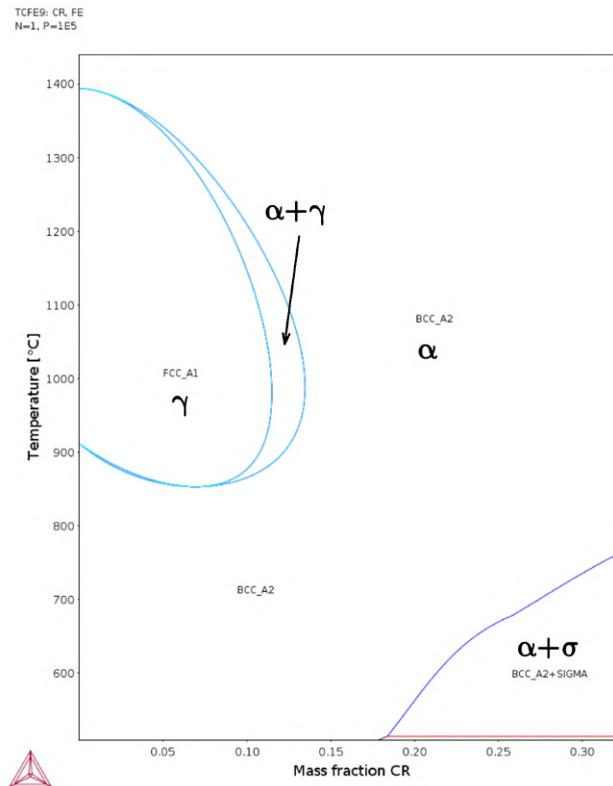


FIGURE I.1 – Diagramme de phase Fer-Chrome. Thermocalc.

A l'inverse des aciers ferritiques, les aciers austénitiques comportent des éléments gamma-gènes, notamment le Ni. Une teneur massique supérieure à 8% assure la stabilité de la phase austénitique  $\gamma$ . D'après le diagramme de phase Fe-Ni (Figure I.2), le domaine de stabilité de la phase austénitique s'élargit avec l'augmentation de la teneur en Ni. Le principal inconvénient des aciers austénitiques est leur prix en lien avec le cours du nickel, qui peut être soumis à de fortes variations.

Les aciers inoxydables austénitiques sont des alliages ternaires Fe-Cr-Ni dont les compositions en Cr équivalent (domaine alphagène) et Ni équivalent (domaine gammagène) ont été optimisées afin d'obtenir une structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) quelle que soit la température considérée. La Figure I.3 présente l'évolution du domaine  $\gamma$  dans le diagramme de phase Fe-Cr en fonction de la concentration en nickel. L'augmentation de la teneur en Ni augmente la stabilité de la phase  $\gamma$  pour des teneurs de chrome plus im-

portantes. Par conséquent, il est possible d'obtenir une phase austénitique à forte teneur de Cr.

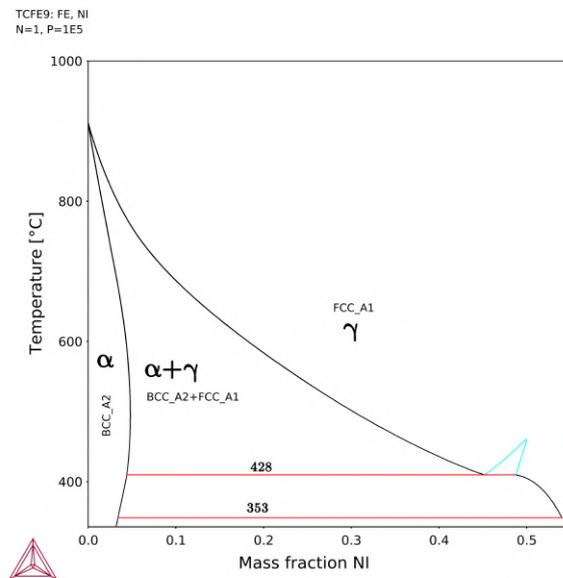


FIGURE I.2 – Diagramme de phase Fer-Ni. Thermocalc.

Les aciers austénitiques sont résistants à l'oxydation à haute température, avec une résistance mécanique supérieure à celle des aciers inoxydables de nuances ferritiques. Par contre les aciers austénitiques sont plus susceptibles à l'oxydation catastrophique que les aciers ferritiques en raison de la diffusivité plus faible du Cr dans la phase  $\gamma$  que dans la phase  $\alpha$ , ce qui limite leur température de fonctionnement.

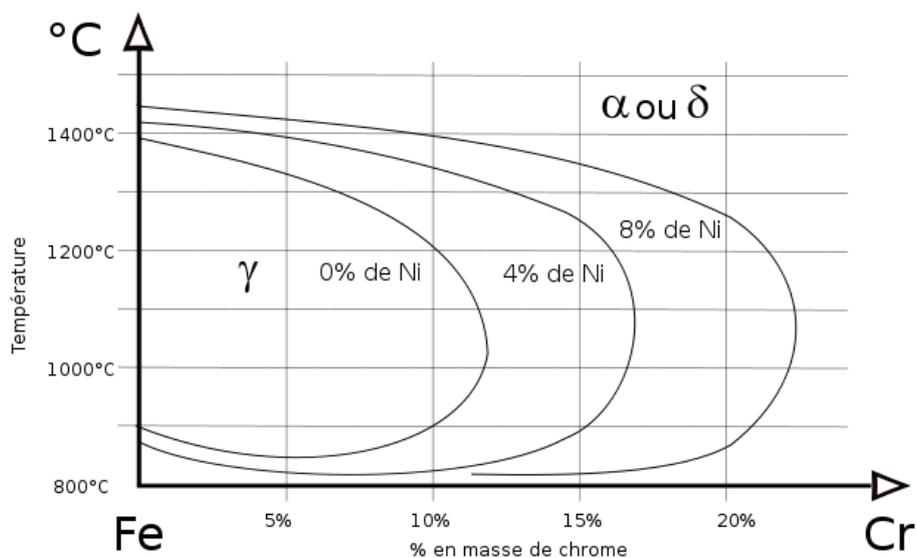


FIGURE I.3 – Diagramme de phase Fe-Cr-Ni [14].

Les aciers inoxydables martensitiques peuvent contenir entre 12% et 18% massique de Cr. Ce sont, à la base des aciers austénitiques à haute température, durcis par trempe. Ces alliages ont des propriétés mécaniques supérieures (dureté, résistance à la rupture et limite d'élasticité). Ils sont caractérisés par leur température de transformation martensitique ( $M_s$ ). Cette température de transformation peut être diminuée en augmentant la concentration en éléments d'alliages<sup>2</sup> permettant de stabiliser la martensite. La formule empirique d'Irvine permet de déterminer la température de transformation martensitique ( $M_s$ ) en fonction de la teneur des éléments d'alliage [15].

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 571 - 474(\%C) - 17(\%Cr) - 17(\%Ni) - 33(\%Mn) - 21(\%Mo) - 11(\%W) - 11(\%Si) \quad (\text{Eq. I.1})$$

Tout comme les aciers ferritiques et austénitiques, il est possible d'améliorer certaines propriétés telles que la ductilité, la résistance à la corrosion par l'ajout d'éléments d'alliage qui peuvent affecter la microstructure en la rendant partiellement martensitique.

**i) Propriétés des aciers Austénitiques** Les aciers inoxydables austénitiques sont principalement composés de Fe, de Cr et stabilisé par du Ni. Ils ont une structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) notée  $\gamma$ . Il s'agit de la famille d'acier la plus couramment utilisée dans l'industrie et qui compte le plus grand nombre d'alliages. Les aciers inoxydables austénitiques sont résistants à la corrosion dans des atmosphères humides<sup>3</sup>. Ils ont également une bonne résistance à l'oxydation haute température dans des atmosphères sèches [7, 8]. Ils possèdent aussi une bonne résistance au fluage et une excellente ductilité et ténacité sur une large plage de températures [7, 9, 10, 16–18]. Les aciers inoxydables austénitiques ont une limite d'élasticité faible mais un taux d'écrouissage relativement élevé par rapport aux autres familles d'aciers inoxydables [9, 10, 19]. Ils ne présentent pas de température de transition ductile-fragile, à l'exception des aciers inoxydables austénitiques riches en azote à basse température [20, 21]. Les aciers inox austénitiques peuvent généralement contenir une teneur massique en Cr de 16 à 26%, 8 à 25% de Ni et 0 à 6% de Mo, tout en restant entièrement austénitiques bien en dessous de la température ambiante jusqu'à la température de fusion [8–10]. Ces alliages sont non ferromagnétiques, en raison de leur structure cristallographique, et ont une plus grande capacité calorifique et une plus grande dilatation thermique, mais une conductivité thermique inférieure à celle des autres nuances d'aciers inoxydables [9].

---

2. A l'exception du cobalt qui a un effet inverse (augmente  $M_s$ )

3. Neutre et acide.

**ii) Propriétés des aciers Ferritiques** Ces nuances sont les plus simples à fabriquer. Elles sont principalement composées de Fe et Cr et leur microstructure est cubique centrée (CC) comme le Fe à température ambiante.

En règle générale, la résistance mécanique des aciers inoxydables ferritiques est plus faible que celle des aciers austénitiques. Après recuit, leurs limites d'élasticité sont de l'ordre de 275 à 500 MPa [22,23]. Les avantages des aciers inoxydables ferritiques sont la résistance à la corrosion sous contrainte en milieu chlorure [22] et à la corrosion atmosphérique. La teneur en Cr dans les aciers inoxydables ferritiques peut varier entre 11 à 30 % massique de Cr.

Les teneurs en Cr les plus faibles (11 m%) correspondent à des applications peu spécifiques ne nécessitant qu'une résistance modérée à la corrosion ou à l'oxydation.

Les teneurs en Cr intermédiaires (16-18 %) correspondent aux alliages AISI 430 et AISI 434 qui sont utilisés pour les garnitures automobiles et les ustensiles de cuisine.

Les alliages à haute teneur en Cr (19-30%) tels que l'AISI 442 et l'AISI 446, dit aciers superferritiques, sont utilisés dans les applications en environnement agressif [24]. Ces alliages contiennent très peu de C avec l'ajout habituel de Mo ou d'Al. Des techniques spécifiques de fusion lors de leur fabrication permettent de contrôler les très faibles teneurs en C et N dans les alliages. De plus, leur domaine de stabilité et leur soudabilité peuvent être améliorées en ajoutant des éléments stabilisants tels que Ti et Nb [25].

## **b) Diffusion des éléments d'alliage (Cr, Mn, Ni, Si, Ti, Nb...)**

La teneur en chrome dans un acier inoxydable, aussi bien austénitique que ferritique est un bon indicateur de sa résistance à l'oxydation. Mais elle ne permet pas à elle seule d'anticiper la nature protectrice ou non des couches d'oxyde formées. La vitesse de diffusion du Cr dans l'acier est également une donnée cruciale pour pouvoir appréhender la résistance à l'oxydation et la durabilité en service de cet acier .

Un taux en chrome élevé assure une réserve suffisante pour la formation de la couche d'oxydes. Le chrome, présent à la surface et consommé en premier, laisse place à un gradient de concentration en Cr dans l'acier sous la couche d'oxyde naissante. Ce gradient est caractéristique à la diffusion plus lente du Cr depuis le cœur de l'alliage jusqu'à l'interface métal/oxyde. Une vitesse de diffusion lente entraînera un appauvrissement en Cr du sub-strat sous l'oxyde. Le taux de chrome l'interface métal/oxyde peut chuter, jusqu'à franchir le seuil nécessaire permettant d'assurer une croissance d'une couche d'oxyde protectrice pour le métal. Lobb [26] a déterminé un taux de chrome de 14% massique comme nécessaire à la formation d'une couche protectrice après 2 h d'oxydation à 850°C dans une atmosphère de CO<sub>2</sub> par des expériences sur des aciers ferritiques et austénitiques contenant différents taux

de chrome. En dessous de 14% massique de Cr à 850°C, la teneur en Cr ne permet plus la formation d'une couche d'oxyde protectrice.

La structure cristalline de l'acier inoxydable impacte la vitesse de diffusion du chrome dans la matrice d'acier. La Figure I.4 présente les tracés d'Arrhenius des données de diffusion de chrome en volume pour les aciers inoxydables austénitiques et ferritiques. Les valeurs de diffusion en volume des aciers austénitiques sont les plus bas. La phase  $\alpha$  (CC) des aciers ferritiques favorise la diffusion du chrome avec un coefficient moyen d'environ  $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 850°C, supérieur de deux ordres de grandeur à celui de la phase  $\gamma$  (CFC), qui est d'environ  $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à la même température [27].

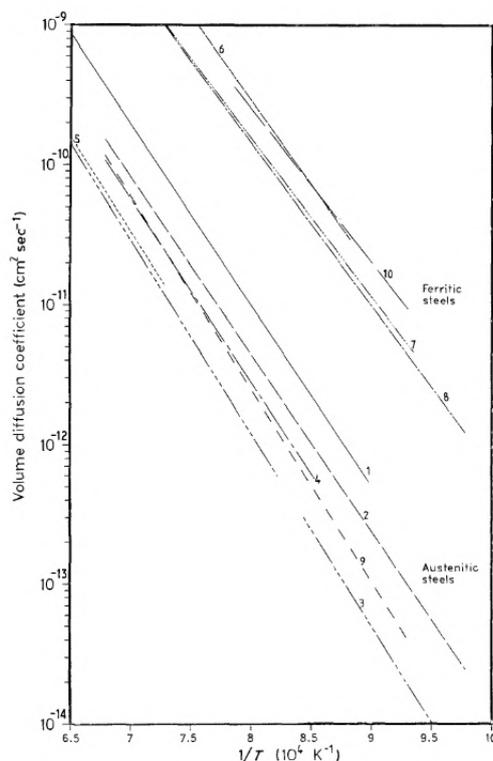


FIGURE I.4 – Les tracés d'Arrhenius des données de diffusion de chrome en volume pour les aciers inoxydables austénitiques et ferritiques [27].

(1) Fe-20Cr-25Ni-Nb; (2) Fe-17Cr-12Ni; (3) Fe- 17Cr-12Ni; (4) Fe-16Cr-14Ni-1Si; (5) Fe-0à27Cr; (6) Fe-12Cr; (7) Fe-19Cr; (8) Fe-0à27Cr; (9) Fe 27Cr 19Ni; (10) Fe 27Cr.

La formation d'une couche d'oxyde protectrice dépend de la cinétique de la réaction d'oxydation et de la diffusion du chrome. L'étape la plus lente contrôle la vitesse de croissance de l'oxyde. Dans le cas où la formation de l'oxyde est l'étape limitante, la teneur en Cr à l'interface métal/oxyde est considérée invariante par rapport à celle du cœur (pas de gradient). Cependant la consommation du chrome peut conduire à une déchromisation qui s'étend progressivement. Dans le cas de feuillards le taux de chrome peut ainsi baisser au cœur de l'échantillon allant jusqu'à la modification des propriétés structurales et mécaniques d'origine. Si l'étape limitante est la diffusion du Cr, la teneur interfaciale de chrome décroît

rapidement avec le temps. Sans approvisionnement suffisant en chrome, l'oxyde formé ne peut plus assurer la protection de l'alliage et conduit à une oxydation accélérée du fer et donc une dégradation rapide du matériau.

## I.1.2 Oxydes

### a) Équilibre thermodynamique de formation des oxydes

La réaction d'oxydation d'un métal M peut s'écrire :



À température et pression constantes, la stabilité d'un oxyde est caractérisée par la variation enthalpie libre  $\Delta_r G_r$ . Celle-ci est définie par

$$\Delta_r G_r = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) \quad (\text{Eq. I.3})$$

Où Q est le monôme des activités. L'enthalpie

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 + T \Delta_r S^0 \quad (\text{Eq. I.4})$$

Où  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont l'enthalpie et l'entropie standard, respectivement. On les suppose indépendants de la température T.

A l'équilibre pour une température T,  $\Delta_r G_r = 0$ , l'équation Eq. I.3 peut donc s'écrire

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K) \quad (\text{Eq. I.5})$$

Avec K le monôme des activités à l'équilibre.

$$K = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_{O_2} \cdot a_M^{2x/y}} \quad (\text{Eq. I.6})$$

En supposant le gaz parfait, on assimile son activité à sa pression partielle. Le monôme s'écrit :

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (\text{Eq. I.7})$$

L'équation Eq. I.5 peut s'écrire alors

$$\Delta_r G^0_T = RT \ln(P_{O_2}) \quad (\text{Eq. I.8})$$

Les tracés des variations d'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0 = f(T)$  permettent de comparer la stabilité relative d'oxydes métalliques comme le montre la Figure I.5. On peut également déterminer la pression partielle à l'équilibre de  $P_{O_2} \text{ eq}$ , pour un couple métal/oxyde particulier

en traçant une ligne droite à partir du point "0" (à  $\Delta G^0 = 0$ ,  $T = 0$  K) sécante à la droite caractéristique de l'équilibre thermique, du couple souhaité à la température souhaitée, jusqu'à intersection avec l'axe des ordonnées  $P_{O_2}$ . En suivant cette procédure on estime par exemple pour le couple ( $Cr/Cr_2O_3$ ), à  $1000^\circ\text{C}$  une pression partielle d'équilibre  $P_{O_2}ep=10^{-17}\text{Pa}$ .

Pour une température et une pression partielle en oxygène  $P_{O_2}$  données, tous les couples dont la droite d'équilibre se situe en dessous de la  $P_{O_2}$  considérée peuvent s'oxyder (Figure I.5). Dans un alliage donné, différents éléments sont présents (Fe, Cr, Ni, Mn, Ti, Nb, Si...), les oxydes remplissant cette condition pourront se former. Ainsi plus la droite d'équilibre d'un couple métal/oxyde se situe plus bas dans le diagramme, plus l'oxyde sera stable ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ). A l'opposé plus la droite d'équilibre d'un couple métal/oxyde se situe haut, moins stable sera l'oxyde ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ). Les droites d'équilibre des couples des éléments présents dans les aciers testés dans le cadre de ce travail sont rapportés sur la Figure I.5. La stabilité réactive des oxydes est également indiquée.

L'approche thermodynamique permet d'anticiper si un élément d'alliage pourra s'oxyder à une température et pression données, mais ne permet pas de rendre compte de la vitesse de la réaction d'oxydation. Afin de compléter l'information et comprendre un système, il faut étudier sa cinétique d'oxydation. Cette partie sera abordée dans la sous-section I.1.2 d).

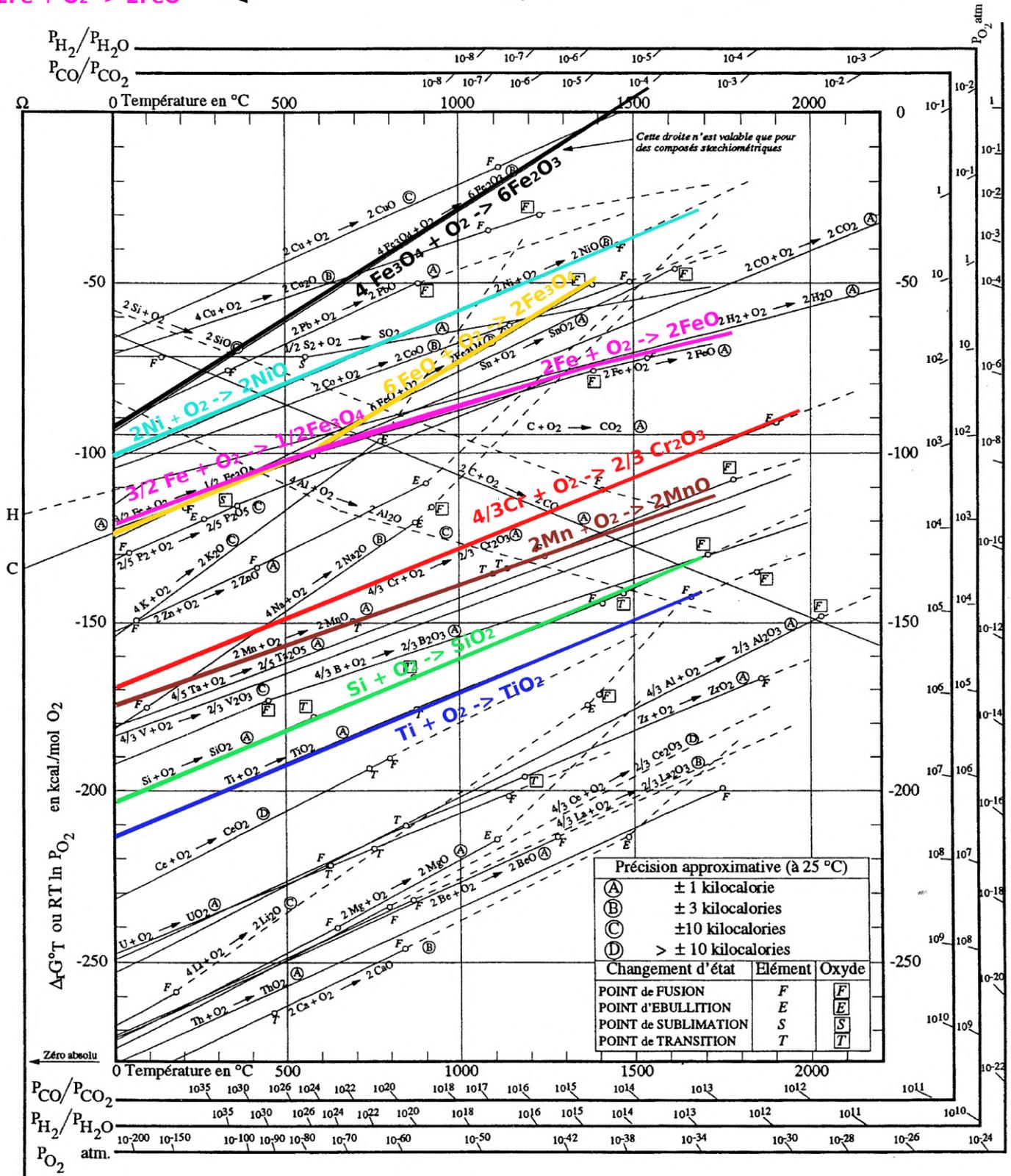
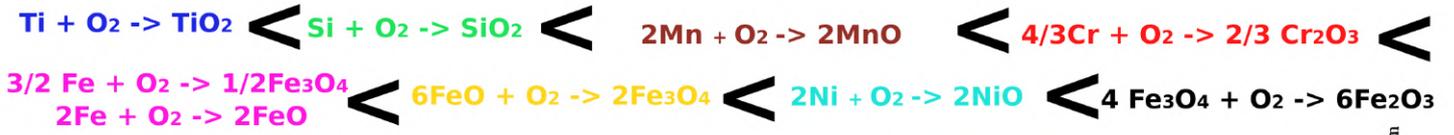


FIGURE I.5 – Diagramme d'Ellingham pour des oxydes métalliques [28] .

## b) Les principaux oxydes rencontrés Chromine / Hematite / Magnétite

Deux structures cristallines sont couramment rencontrées lors de l'oxydation des aciers inoxydables. La première est la structure corindon  $M_2O_3$ , adoptée par l'hématite ( $Fe_2O_3$ ) ou encore la chromine ( $Cr_2O_3$ ) ainsi que la solution solide  $(Fe, Cr)_2O_3$ . La deuxième est la structure spinelle ( $M_3O_4$ ). On la retrouve dans des composés ne contenant qu'un seul type d'ion métallique, comme la magnétite ( $Fe_3O_4$ ). Ici le Fer est à la fois di et trivalent. La structure spinelle peut également être rencontrée dans des composés avec deux (voire trois mais plus rare) types d'ions métalliques différents tel que le spinelle manganèse-chrome ( $MnCr_2O_4$ ). Le Mn est divalent et le Cr trivalent. Il est possible que la stœchiométrie soit variable (Exemple  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ ), tant que l'électronéutralité du composé est respectée.

La Figure I.6 schématise les structures d'oxyde, corindon (I.6a) et spinelle. Cette dernière peut se présenter sous deux formes : spinelle normal (I.6b) ou spinelle inverse (I.6c). La structure corindon est rhomboédrique avec empilement hexagonal compact (HC) d'ions oxygène, dont les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les cations métalliques (le Cr dans l'exemple du  $Cr_2O_3$ ). La structure spinelle est cubique à faces centrées (CFC). Les cations divalents  $M^{2+}$  et trivalents  $M^{3+}$  se partagent une partie des sites octaédriques et tétraédriques ménagés par l'empilement des ions oxygène. Dans le cas d'un spinelle normal les cations divalents  $M^{2+}$  occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations trivalent  $M^{3+}$  la moitié des sites octaédriques. Dans le cas du spinelle inverse, les cations trivalents  $M^{3+}$  remplissent la moitié des sites octaédriques et l'ensemble des sites tétraédriques. Les cations divalents  $M^{2+}$  occupent la moitié restante des sites octaédriques.

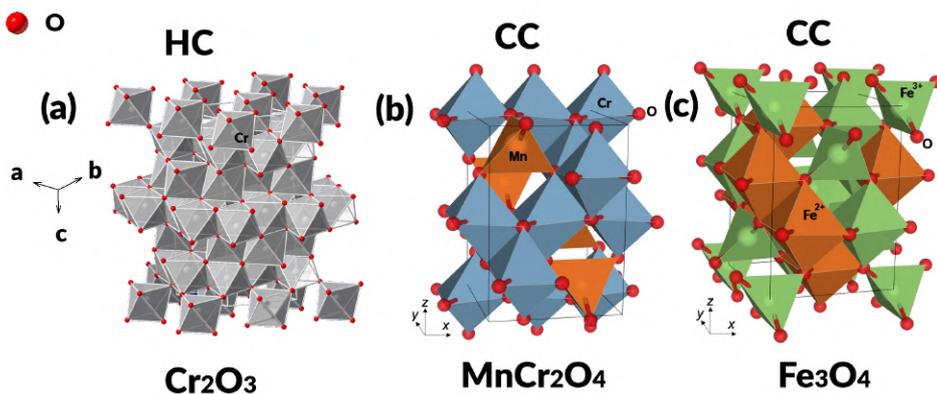


FIGURE I.6 – Schéma de la structure cristalline du (a) corindon ( $Cr_2O_3$ ) d'après [29], (b) spinelle normal ( $MnCr_2O_4$ ) et (c) spinelle inverse ( $Fe_3O_4$ ) d'après [30].

**$Cr_2O_3$**  Le Cr est l'élément clé de la résistance à l'oxydation d'acier inoxydable en raison de la valeur (parmi les plus négatives) de l'enthalpie libre standard  $\Delta G^0$  de formation son oxyde ( $Cr_2O_3$ ). L'oxyde de chrome se forme selon la réaction :



La morphologie de l'oxyde de chrome formé sur les alliages chromino-formeurs change en fonction de la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ . Sous oxygène pur, la morphologie d'oxyde révèle des petits grains facettés [3, 31–33]. A basse pression d'oxygène, la chromine prend une morphologie vermiculaire. Cette dernière a été également observée par Polman [34] et Mougin [2] après une oxydation dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau (Figure I.7b).

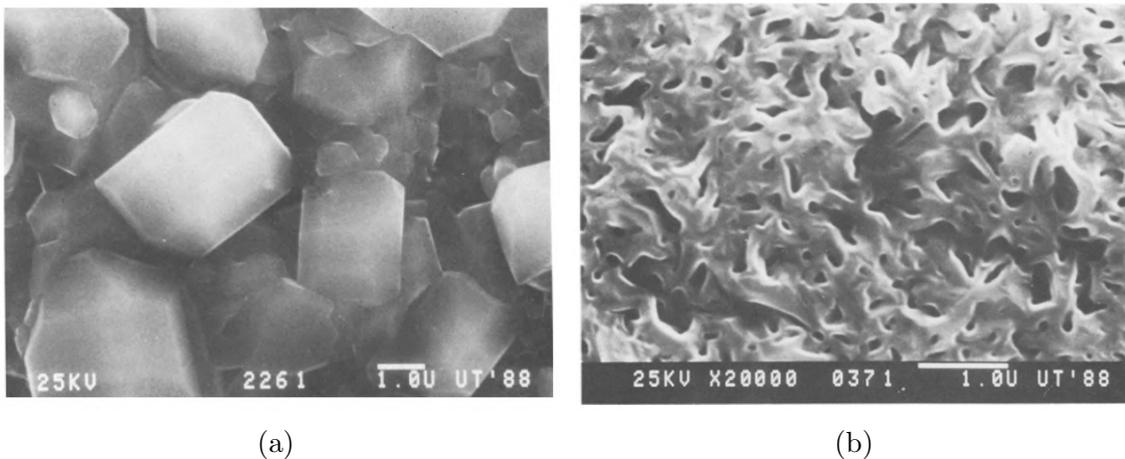


FIGURE I.7 – Morphologie de surface du chrome pur oxydé à 900°C pendant 15 h sous a) O<sub>2</sub> pur, Grains facettés b) sous un mélange gazeux H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, Morphologie vermiculaire [34].

D'autres auteurs reportent également la présence de whiskers (Figure I.8) lors d'oxydation dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau [2, 32, 34, 35], mais également sous air [36]. Mougin [2] suggère que la vapeur d'eau favorise plutôt la formation de chromine vermiculaire, mais pour de basses pressions en vapeur d'eau, les whiskers se forment en surface. Le mécanisme de croissance des whiskers repose sur la diffusion des cations de chrome le long d'un tunnel au centre des aiguilles. Ces tunnels sont liés à des dislocations vis émergeant à la surface. La croissance latérale des whiskers par diffusion en volume demeure faible [37]. D'autres atmosphères telles que CO/CO<sub>2</sub> permettent une croissance de chromine avec une morphologie mixte vermiculaire/whiskers [34].

Concernant la microstructure de l'oxyde, différentes observations dans la littérature ont été faites sur la couche de chromine. Hindam et Whittle [38] ont étudié la microstructure des couches de chromine formées sur du chrome pur à 1000°C sous atmosphère CO/CO<sub>2</sub>. Les couches de chromine formées présentent une microstructure à grains équiaxes sur la totalité de l'épaisseur de la couche.

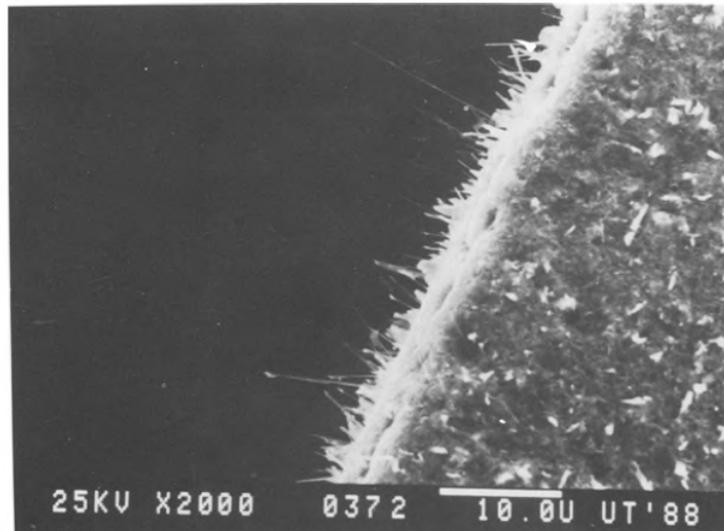


FIGURE I.8 – Morphologie whiskers de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formés par oxydation de Cr pur,  $900^\circ\text{C}$ , 15 h,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ [34].

La croissance de deux couches, de composition identique selon deux directions opposées est également rapportée. Sur des études récentes, certains auteurs [33,39] signalent l'existence d'une morphologie duplex. La sous-couche extérieure est formée de gros grains colonnaires, tandis que les grains de la sous-couche interne sont équiaxes. Cette morphologie duplexe a été observée dans la littérature dans le cas d'oxydation du chrome pur [40] oxydé sous faible pression partielle d'oxygène mais également observée sur un alliage base Nickel [41] oxydé sous air.

**$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$**  La valeur d'enthalpie libre standard de formation  $\Delta G^0$  des oxydes de fer est relativement supérieure des autres oxydes plus susceptibles de se former. Cependant, en cas d'absence d'éléments d'alliage plus oxydables, le Fer entre en réaction afin d'assurer l'équilibre thermodynamique par la formation d'un oxyde de Fe sous l'un des trois formes, la wüstite ( $\text{FeO}$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Le domaine de stabilité des trois oxydes dépend de la température comme le montre le diagramme de phase Fer-Oxygène (Figure I.9). Thermodynamiquement la wüstite ( $\text{FeO}$ ) n'est stable qu'au-dessus de  $570^\circ\text{C}$ .

A forte teneur en oxygène, la wüstite peut coexister avec la magnétite, comme la magnétite avec l'hématite. Dans le fer pur on peut observer la formation concomitante des trois oxydes à la fois.

Il est difficile de différencier par diffraction des rayons X, deux oxydes de même structure (corindon ou spinelle) et dont les ions métalliques sont proches dans le tableau périodique. Les deux composés auront des paramètres de mailles proches et donc difficiles à discerner par cette technique. La spectroscopie Raman permet de différencier ces composés mais présente des limites, notamment dans le cas d'identification des spinelles.

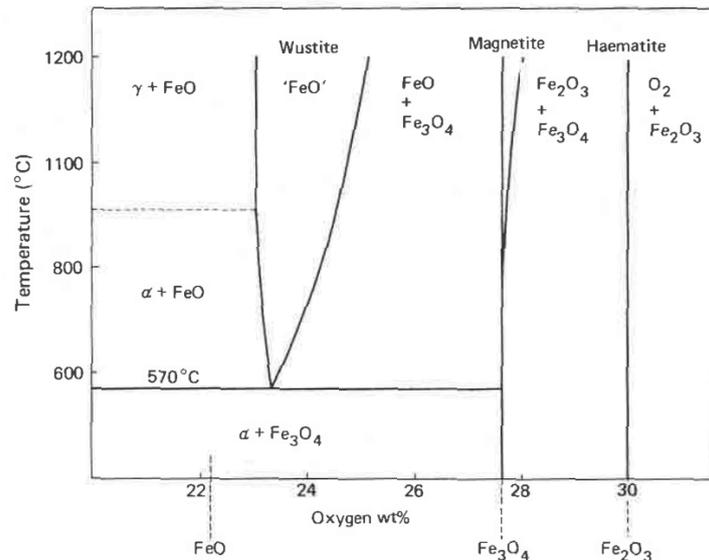


FIGURE I.9 – Diagramme de phases Fer-Oxygène.

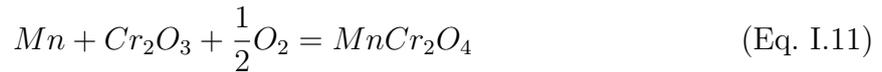
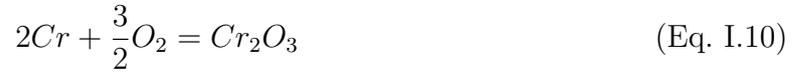
### c) Les oxydes d'éléments mineurs : $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{MnO}$

Plusieurs éléments d'alliage sont présents dans les aciers inoxydables destinés à des utilisations à haute température. Certains éléments sont ajoutés pendant le procédé de fabrication de l'alliage. Ainsi le Silicium Si, est utilisé pour désoxyder les aciers, le Manganèse Mn est utilisé pour piéger le soufre. D'autres sont volontairement ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés d'usage de l'alliage. Le Titane est ajouté pour améliorer la soudabilité ou pour piéger le carbone en formant des carbures. On peut trouver également des éléments qui proviennent de la matière première de fabrication, le Cuivre est omniprésent dans la ferraille qui sert de matière première dans le cas d'aciers recyclés. Actuellement il ne peut être éliminé à grand échelle [42, 43]. Ces éléments mineurs ont un impact sur la croissance de la couche d'oxyde protectrice notamment sur la chromine [44].

**$\text{SiO}_2$**  La silice est beaucoup plus stable que la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), et se localise sous la chromine sous forme de précipités internes dans l'alliage [45], et en une couche continue à l'interface métal/oxyde si la teneur du Silicium est suffisamment élevée. Cette couche peut jouer le rôle de barrière de diffusion pour le chrome, ralentit la croissance de la chromine et apporte une protection supplémentaire contre l'oxydation pour l'alliage [46, 47]. Cependant, une couche de silice relativement épaisse peut rendre la couche d'oxyde formée plus susceptible à l'écaillage.

**$\text{MnO}$**  L'oxyde ( $\text{MnO}$ ) est plus stable que ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Contrairement à la silice il ne se forme pas de sous-couche sous la chromine mais forme avec elle un spinelle stable par rapport au monoxyde de manganèse ( $\text{MnO}$ ) [48]. D'autre part le manganèse présente une solubilité

dans la chromine qui peut aller jusqu'à 1,6% à 1000°C [49]. Lobnig explique la formation du spinelle chrome manganèse au dessus de la chromine par la diffusion rapide du manganèse aussi bien intergranulaire que extragranulaire dans la chromine [40]. La structure du spinelle chrome manganèse se forme suivant les réactions :



La formation du spinelle chrome manganèse est connue pour limiter la sublimation de la chromine en atmosphère riche en vapeur d'eau [50]. Néanmoins sa formation augmente l'épaisseur de la couche d'oxyde ce qui la rend plus sujette à l'écaillage [44].

**TiO<sub>2</sub>** L'oxyde de titane (*TiO<sub>2</sub>*) possède une stabilité comparable à celle de l'alumine (*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*). Il peut former également des carbures et des sulfures très stables. Le (*TiO<sub>2</sub>*) se forme aussi bien dans le métal sous forme de précipités internes, qu'en surface de la couche d'oxyde, ce qui indique que le Titane diffuse dans la chromine. Naoumidis et al [49] ont mesuré la solubilité du Titane dans la chromine. Celle ci atteint 18% atomique à 1000°C. Bien qu'à notre connaissance, aucune donnée ne soit disponible sur la diffusivité du Ti dans le (*Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*), les fortes concentrations de titane dissous suggèrent une diffusion efficace du Ti et la formation des oxydes riches en titane à l'interface externe. Swalin et al [51] estiment un coefficient de diffusion de Ti dans la chromine de  $D_{Ti}=2.32 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Pour cela ils se basent sur d'autres métaux de transition de la quatrième période, très similaires, et choisissent le Mn comme approximation la plus proche. L'oxydation interne du Ti, renforce les propriétés mécaniques de l'alliage situé sous l'interface métal/oxyde et prévient la formation d'ondulations qui peuvent conduire à une diminution de la tenue mécanique de la couche d'oxyde [6].

#### d) Cinétique d'oxydation

Les lois cinétiques permettent de décrire l'évolution de l'avancement d'une réaction (d'oxydation) avec le temps. Elles renseignent sur la vitesse de la réaction et sur le comportement protecteur ou non de la couche d'oxyde mais elles ne permettent pas d'interpréter des mécanismes d'oxydation complexes.

#### i) Lois cinétiques

**Loi parabolique** La cinétique d'oxydation parabolique, décrit une vitesse de réaction qui diminue avec le temps (Figure I.10 courbe 3). Elle caractérise un régime d'oxydation limité par la diffusion des espèces à l'état solide à travers la couche d'oxyde [52]. Dans le cas de ce travail il s'agit de la formation d'un oxyde protecteur en surface, majoritairement composé d'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) qui agit comme une barrière de diffusion et ralentit l'oxydation du métal sous-jacent [53]. Ce régime parabolique s'exprime comme suit :

$$W^2 = k_p \cdot t \quad (\text{Eq. I.12})$$

Où  $W$  est l'avancement de la réaction d'oxydation,  $t$  le temps et  $k_p$  la constante de vitesse parabolique. L'avancement de l'oxydation peut être décrit en fonction de différents paramètres, le plus courant est celui de variation de masse par unité d'aire en ( $g\ m^{-2}$ ), ou en fonction de l'épaisseur (m). Selon les cas la constante de vitesse est en  $g^2\ m^{-4}\ s^{-1}$  ou en  $m^2\ s^{-1}$

**Loi linéaire** La cinétique d'oxydation linéaire, décrit une vitesse d'oxydation constante dans le temps (Figure I.10 courbe 1 et 5), définie par :

$$W = k_l \cdot t \quad (\text{Eq. I.13})$$

Avec  $k_l$  la constante de vitesse linéaire. Le régime linéaire croissant ( $k_l > 0$ ) correspond à la croissance d'une couche d'oxyde poreuse. Le transport des espèces est assuré par diffusion à l'état gazeux, la croissance est alors contrôlée par les réactions rapides aux interfaces, comme l'adsorption, la dissociation, et l'ionisation de l'oxygène. Le régime linéaire décroissant ( $k_l < 0$ ) correspond à une sublimation d'oxyde formé.

**Loi logarithmique** La cinétique d'oxydation logarithmique, décrit une vitesse d'oxydation d'abord élevée pour ensuite chuter et devenir très faible voire négligeable. Ce régime est caractéristique des tout premiers instants d'oxydation et des basses températures (<300-400°C).

Ce comportement peut être décrit par une loi logarithmique directe :

$$W = k_{log} \cdot \log(A \cdot t + 1) \quad (\text{Eq. I.14})$$

ou une loi logarithmique inverse :

$$\frac{1}{W} = B - k_{inv} \cdot \log(t) \quad (\text{Eq. I.15})$$

Avec  $k_{log}$  et  $k_{inv}$  respectivement la constante de vitesse logarithmique directe et inverse. A et B sont des constantes.

**Loi cubique** L'oxydation de certains métaux (cuivre [54], nickel [55], zirconium [56]) obéit à une loi cubique, définie par :

$$W^3 = B - k_c \cdot \log(t) \quad (\text{Eq. I.16})$$

Avec  $k_c$  la constante de vitesse cubique de la réaction. Ce régime intègre l'apport de la diffusion des espèces à l'état solide aux joints de grains de l'oxyde formé [57].

En résumé, une cinétique linéaire représente la croissance d'un oxyde non protecteur. Tandis que les cinétiques d'oxydation parabolique, cubique et logarithmique impliquent la formation d'une couche d'oxyde protectrice capable de ralentir la dégradation du métal.

**Loi mixte** La cinétique d'oxydation d'un matériau, peut obéir à une seule loi tout au long de la durée de l'essai d'oxydation, mais elle peut aussi être composée d'une succession de régimes. On peut observer une évolution d'un régime initial à caractère protecteur vers un nouveau régime moins protecteur ou inversement. Quelques exemples de lois cinétiques à régime unique et régimes multiples, sont présentés dans la Figure I.10. Les courbes 2 et 4 présentent un régime initial parabolique indiquant une croissance lente d'une couche protectrice qui se transforme en un régime quasi linéaire, rapide, croissant si une accélération brutale de la prise de masse est annoncée (on parle d'une oxydation catastrophique), décroissant si l'oxyde s'écaille ou se sublime avec une vitesse de transformation de l'oxyde en gaz supérieure à la vitesse de formation de l'oxyde [58].

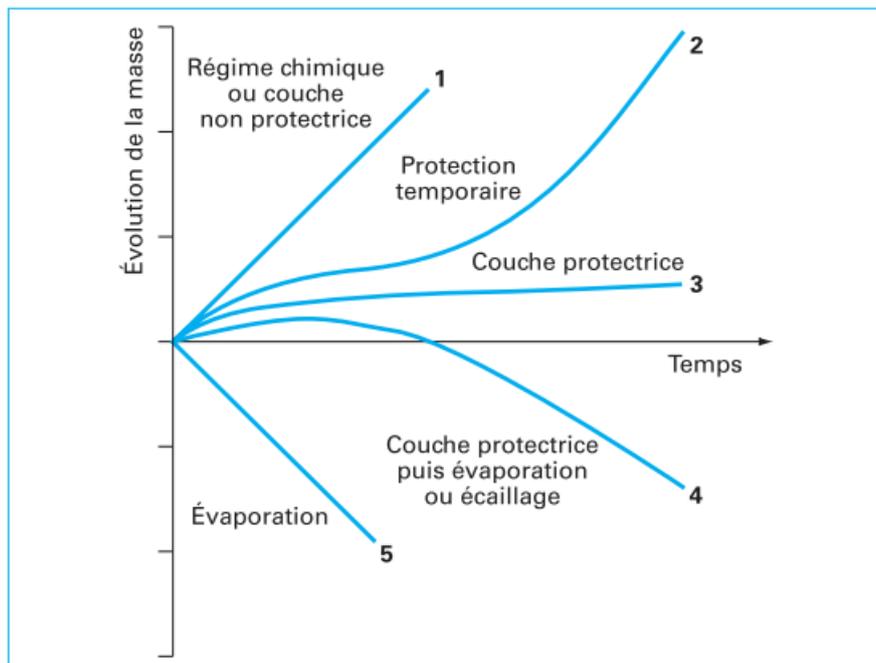


FIGURE I.10 – Représentation schématique des divers types de lois cinétiques observables en corrosion à haute température [12].

**ii) Données expérimentales de cinétique de croissance des couches d'oxydes**

Le contrôle de la cinétique d'oxydation peut être régi par plusieurs phénomènes. On en distingue principalement deux types : le phénomène réactionnel et le phénomène de transport. L'avancement de la réaction d'oxydation peut donc être contrôlé par le régime cinétique correspondant au phénomène physique. Il est d'usage d'utiliser les valeurs  $k_p$ ,  $k_l$  et  $k_{log}$  des constantes de vitesse parabolique, linéaire et logarithmique, respectivement, extraites des courbes de suivi de la prise de masse ou de l'épaisseur de couche d'oxyde au cours du temps. Ces valeurs ne sont pas comparables entre elles.

Le régime réactionnel est associé à une loi linéaire caractérisée par une vitesse d'oxydation constante. Le régime diffusionnel est associé à une loi parabolique. Il est limité par un phénomène de diffusion des espèces à l'état solide. Ce régime diffusionnel est souvent adopté par les alliages chromino-formeurs, en raison de la diminution de la vitesse d'oxydation avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de chromine. La comparaison des caractères protecteurs des oxydes se fait sur la base de la comparaison des constantes paraboliques  $k_p$ , établie par Hindam et Whittle [38].

Le Tableau I.1 regroupe les constantes paraboliques  $k_p$  recensées dans la littérature [4, 6, 33–35, 41, 53, 59–64, 64, 65], caractéristiques de la croissance de la chromine sur différents types d'alliages chromino-formeurs : les aciers inoxydables, le chrome pur et les alliages base Ni. Les tracés d'Arrhenius représentant les valeurs de  $k_p$  recensées sont présentés dans la Figure IV.51.

Compo	T(°C)	Atm	Durée (h)	$k_p$ ( $10^{-12} \cdot \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Ref
<b>Les aciers inox</b>					
Fe-15Cr				300	
Fe-15Cr-0.5C				6.8	
Fe-15Cr-0.4C-1.0Si-1.0Ni	850	O <sub>2</sub>	100-300	1,4	[66]
Fe-15Cr-0.5C-1.0Si				1,3	
Fe-15Cr-0.5C-3.0Mo				14	
AISI 316L	650-750	air	20	0.068-7.2	[4]
		air		0.21-1.4	
AISI 304 (Fe-18Cr-8Ni)	850-950	air+H <sub>2</sub> O	50	0.09-1.5	[59]
		Ar/H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O		0.16-0.64	
		O <sub>2</sub>		0.13-1.1	
		air		0.4-3	
AISI 439 (Fe-17Cr)	850-950	air+H <sub>2</sub> O	50	0.41-3.2	[59]
		Ar/H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O		0.29-2.6	
		O <sub>2</sub>		0.32-2.5	
<b>Chrome pur</b>					
	700-1100	O <sub>2</sub>	6	0.0085-52.8	[62]
	900-1100	air+H <sub>2</sub> O	100	15-100	[35]
	1000-1200	O <sub>2</sub>	100	0.4-600	[63]
	980-1200	O <sub>2</sub>	100	0.09-3	[53]
99%Cr	950	O <sub>2</sub>	0.5-6	52	[64]
		O <sub>2</sub>		11	
	900	CO/CO <sub>2</sub>	15	21	[34]
		H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>		15	
	800-900	O <sub>2</sub>	1	100-900	[33]
<b>Base Ni</b>					
Ni-30Cr				2.8-64	
Ni-30Cr-0.2C	1000-1200	air	50	5.9-77	[61]
Ni-30Cr-0.8C				8.7-177	
Ni-25Cr	1000-1300	air	48	4.82-236	[60]
		air+H <sub>2</sub> O		3.51-170	

TABLEAU I.1 – Valeurs de  $k_p$  recensées de la littérature pour différents alliages chromino-formeurs (aciers inoxydables, chrome pur et alliage base Ni) et différentes conditions d'oxydations.

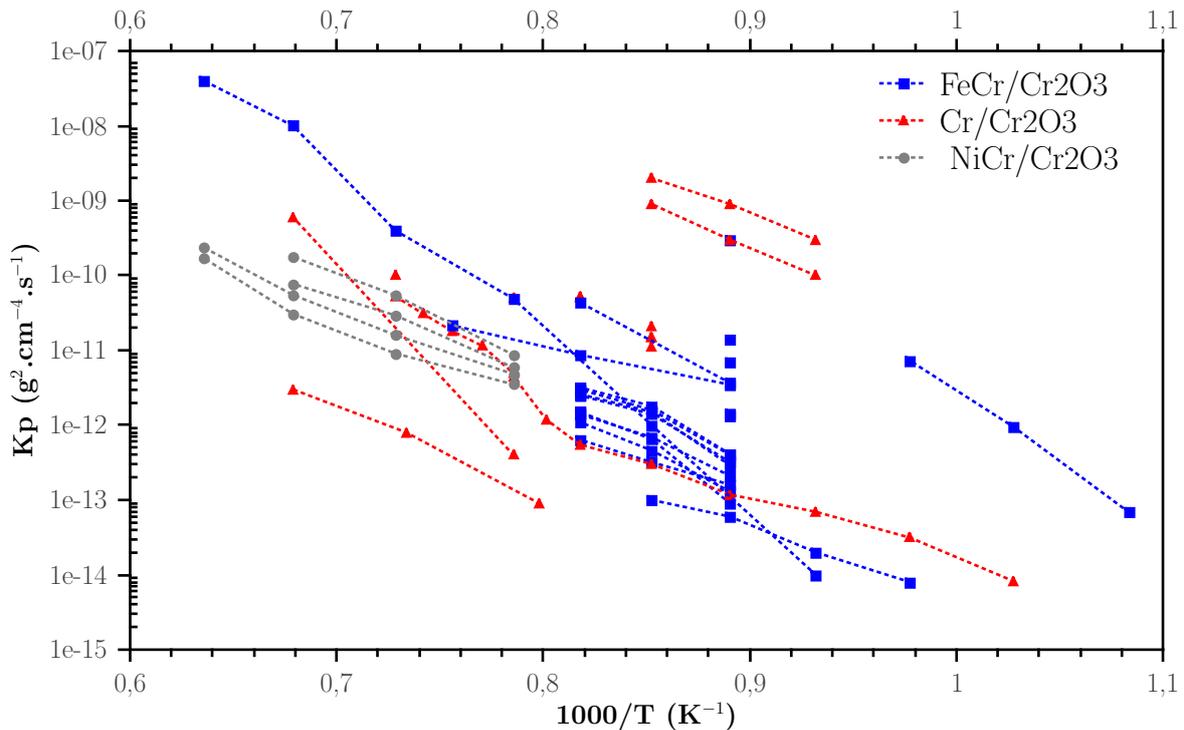


FIGURE I.11 – Graphe d'Arrhenius représentant les valeurs de  $k_p$  caractéristique de la croissance de la chromine sur des substrats d'aciers, de chrome pur et d'alliage NiCr recensés de la littérature [4, 6, 33–35, 41, 53, 59–64, 64, 65].

Pour le chrome pur, on note une importante dispersion des valeurs de  $k_p$  jusqu'à quatre ordres de grandeur pour une même gamme de température. Les valeurs de  $k_p$  correspondant à la formation de chromine sur les alliages base Fer et base Nickel sont moins dispersées, sur deux ordre de grandeur et un ordre de grandeur, respectivement. Quel que soit l'alliage chromino-formeur oxydé, on constate une influence prépondérante de la température sur la cinétique d'oxydation. Cette tendance suit une loi d'Arrhenius dont il est possible d'extraire une énergie d'activation. Ainsi l'énergie d'activation relative à l'oxydation des alliages base Nickel est de l'ordre de  $210 \text{ kJ mol}^{-1}$ , tandis que pour l'oxydation du chrome pur et les aciers inoxydables, les énergies sont plus importantes, de l'ordre de  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour le chrome pur et  $260 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour les aciers.

La présente comparaison des valeurs de constante cinétique a pour objet de positionner l'acier inoxydable par rapport aux autres alliages chromino-formeurs. Au final ils possèdent un comportement global similaire à celui du chrome pur et les alliages base nickel.

Les paramètres impactant la cinétique d'oxydation, ont été largement étudié dans la littérature, en particulier, l'influence de l'atmosphère. De nombreuses études [36, 59, 68, 69] rapportent des valeurs de  $k_p$  plus importantes sous une atmosphère d'air que sous oxygène. Lillerud [31] et Tsai [70] constatent que l'augmentation de la pression partielle d'oxygène augmente la cinétique. En revanche les travaux de Schmucher [71] [72], Polman [34] ne révèlent

pas une dépendance particulière de la vitesse d'oxydation avec de la pression partielle de l'oxygène.

Concernant l'effet d'une atmosphère humide, Mougin [2] et Michalik [69] montrent que la cinétique est plus rapide en présence de la vapeur d'eau. Cependant les travaux de Huntz [59] et Sabioni [73] montrent que la cinétique d'oxydation se révèle n'être pas sensible à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante.

### iii) Données expérimentales de diffusion du Cr, Fe et Mn dans la chromine

De nombreuses études portent sur la diffusion des éléments dans la chromine [40, 67, 70, 74–78] en particulier sur les différences entre diffusion dans les grains de la chromine et les joints de grains. Des valeurs de coefficient de diffusion  $D_b$  et  $D_{gb}$ , respectivement, ont été alors déterminées. Le Tableau I.2 présente quelques valeurs de coefficient de diffusion intergranulaire ( $D_{gb}$ ) et intragranulaire ( $D_b$ ) du fer, chrome, manganèse et d'oxygène dans la chromine en grain et aux joints de grains. Les évolutions des coefficients de diffusion du fer, chrome, manganèse et d'oxygène avec la température sont reportées sur la Figure I.12

Coeff de diffusion		Fer Fe		Chrome Cr		Manganèse Mn		Oxygène O	
Ref	T°C	$D_b$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{gb}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_b$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{gb}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_b$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{gb}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_b$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{gb}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
[67]	750	$6.9 \cdot 10^{-18}$	$4.9 \cdot 10^{-14}$	$1.7 \cdot 10^{-19}$	$2.8 \cdot 10^{-14}$			$5.7 \cdot 10^{-20}$	$4.8 \cdot 10^{-15}$
	800	$1 \cdot 10^{-17}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$2.2 \cdot 10^{-18}$	$4.4 \cdot 10^{-14}$			$1.8 \cdot 10^{-19}$	$1.7 \cdot 10^{-14}$
	850			$5.8 \cdot 10^{-18}$	$8.7 \cdot 10^{-14}$			$3 \cdot 10^{-19}$	$5.3 \cdot 10^{-14}$
	900			$8 \cdot 10^{-17}$	$5.4 \cdot 10^{-13}$			$5.2 \cdot 10^{-18}$	$4.4 \cdot 10^{-14}$
[40]	900	$4 \cdot 10^{-15}$	$1.42 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$2.85 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2.85 \cdot 10^{-10}$		
	700					$6.23 \cdot 10^{-18}$	$1.53 \cdot 10^{-13}$		
[75]	766					$1.39 \cdot 10^{-17}$	$6.55 \cdot 10^{-13}$		
	832					$5.73 \cdot 10^{-17}$	$2.9 \cdot 10^{-12}$		
	900					$3.07 \cdot 10^{-16}$	$4.71 \cdot 10^{-11}$		
	720		$1.2 \cdot 10^{-19}$						
[74]	800		$1.7 \cdot 10^{-18}$						
	900		$11 \cdot 10^{-17}$						
[70]	800			$5.9 \cdot 10^{-18}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$			$2.6 \cdot 10^{-18}$	$5.9 \cdot 10^{-13}$
	900			$2 \cdot 10^{-17}$	$9.3 \cdot 10^{-12}$			$4.4 \cdot 10^{-17}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$

TABLEAU I.2 – Valeurs de coefficient de diffusion intergranulaire ( $D_b$ ) et intragranulaire ( $D_{gb}$ ) du fer, chrome, manganèse et d'oxygène dans la chromine disponibles dans la littérature.

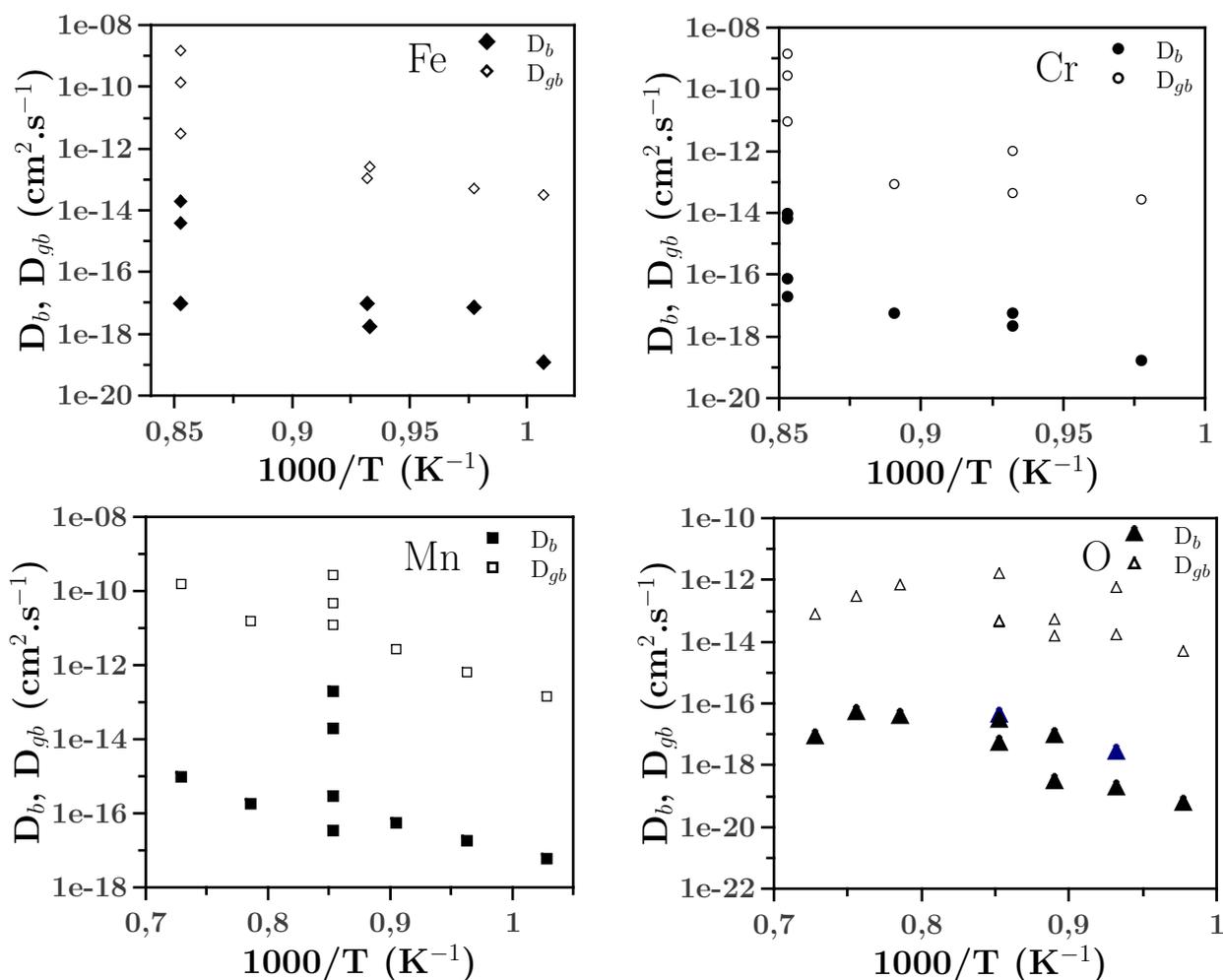


FIGURE I.12 – Représentation d'Arrhenius des coefficients de diffusion issus de la littérature déterminés pour fer, chrome, manganèse et d'oxygène [40, 67, 70, 74–78]. Symboles ouverts = intergranulaire et symboles pleins = intragranulaire.

Parmi les premiers travaux sur la croissance de la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), les mécanismes correspondants ont été étudiés par Kofstad [76], qui a conclu que les couches de chromine croissent par diffusion du chrome vers l'extérieur. La diffusion du chrome [78] et de l'oxygène [77, 78] le long des joints de grains est beaucoup plus efficace que la diffusion dans les grains. Kofstad [79] montre que la diffusion de chrome est supérieure de trois ordres de grandeur à celle de l'oxygène. Cependant Tsai [70] et Sabioni [67] ne notent pas d'écart remarquable entre les coefficients de diffusion du chrome et de l'oxygène.

Young [45] suggère que la croissance de la chromine sur des alliages binaires simple est principalement le fait de la diffusion du chrome avec une contribution de la diffusion d'oxygène au transport de matière globale.

Les valeurs des coefficients de diffusion dans la chromine du Fer et du chrome dans l'étude de Lobnig [26] correspondent à un alliage Fe-20Cr. Young [45] suggère de pré-oxyder l'alliage à basse pression d'oxygène pour que ( $\text{FeO}$ ) soit instable et que l'oxydation sélective du chrome

soit assurée. La couche de chromine formée qui ne contient pas de Fer peut assurer son rôle de barrière de diffusion pour l'alliage. Sa mise en service se fera généralement une valeur de pression plus élevée. En effet une pression d'oxygène très élevée impose un gradient d'activité d'oxygène dans l'alliage qui constituera une force motrice pour la diffusion du fer à travers la couche de chromine en vue de former de l'oxyde de fer.

Pour que le spinelle ( $MnCr_2O_4$ ) se développe au-dessus de la couche de chromine, le manganèse doit également diffuser au travers de la couche de chromine ( $Cr_2O_3$ ). Lobnig et al. [40] ont étudié la diffusion de Fe, Mn et Cr déposés sous vide dans des couches de chromine (1-2  $\mu\text{m}$ ) formées sur des alliages Fe-20Cr ou Fe-20Cr-10Ni. L'analyse des profils de pénétration, révèlent des coefficients de diffusion de Mn supérieurs à ceux du Fe et Cr. Ce résultat a été confirmé par plusieurs auteurs [75,80,81]. Tout comme le chrome, la diffusion du manganèse est plus rapide aux joints de grains que dans les grains. La diffusion plus efficace du manganèse explique sa présence en surface sous forme de spinelle ( $MnCr_2O_4$ ) plutôt que sous forme de monoxyde de manganèse (MnO) en dessous de la chromine en raison de sa stabilité thermodynamique supérieure.

#### e) Mécanisme de croissance

La croissance de la couche d'oxyde est composée de 3 grandes étapes. La première étape est l'adsorption du gaz oxydant. il s'en suit une étape de germination de la première couche d'oxyde. Puis une fois la couche d'oxyde continue, la diffusion conduit à la croissance de la couche.

**i) Adsorption** La première étape d'adsorption décrit l'interaction des espèces du gaz oxydant avec la surface du matériau. Selon la force de l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface du matériau, on distingue l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Dans le cas d'une physisorption, les interactions sont de type Van der Waals avec des énergies de liaison comprises entre 10 et 20  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Ce processus de fixation est réversible<sup>4</sup>. Dans ce type d'interaction, plusieurs couches adsorbées sont autorisées à se former en surface du matériau.

Dans le cas de la chimisorption, l'interaction suppose un échange électronique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les énergies de liaison sont comprises entre 40 et 600  $\text{kJ mol}^{-1}$ , ce qui rend l'interaction irréversible. Dans ce cas, l'espèce adsorbée est chimiquement liée avec la surface et donc un nouveau produit (MO) figure à la surface du métal.

---

4. Les molécules peuvent s'y attacher et s'en détacher.

ii) **Germination première couche d'oxyde** L'étape de germination décrit la formation de la toute première couche d'oxyde sur la surface du matériau. Suite à la chimisorption des atomes d'oxygène à la surface, des germes se forment et leur croissance latérale permet la formation d'un film mince continu d'oxyde métallique (MO). Cette couche constitue une première barrière entre le métal et l'oxygène.

iii) **Croissance de l'oxyde** La couche d'oxyde comporte des défauts ponctuels dans son réseau cristallin. Ces derniers constituent les moyens d'échange et de transport du métal et de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Les défauts ponctuels mettent en jeu des sites normaux (cationiques ou anioniques) ou des sites interstitiels. La Figure I.13 présente les défauts ponctuels présents dans le réseau cristallin de l'oxyde de type (MO) suivant la notation de Kröger-Vink [82] défini dans le Tableau I.3. Les lettres dans la notation désignent ;élément métallique (M), élément oxygène (O), lacune(V), élément cationique étranger (X) et élément anionique étranger (Y). Les exposants (x), (•) et (') désignent une charge nulle, positive et négative, respectivement.

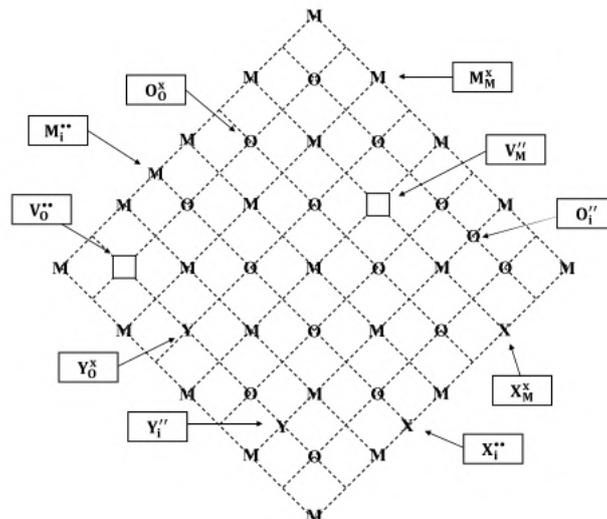


FIGURE I.13 – Représentation schématique des défauts ponctuels présents dans le réseau cristallin de l'oxyde de type MO [33].

Dans la suite on s'intéressera uniquement aux éléments normaux et aux défauts intrinsèques.

Dans le cas d'oxyde stœchiométrique, afin d'assurer l'électroneutralité du système, les défauts s'associent par paire. Lorsqu'un atome quitte sa position normale pour se placer en position interstitielle, on parle d'un désordre de Frenkel qui peut se formuler par ( Eq. I.17). Dans le cas où deux atomes dans chacun du sous-réseau cationique et anionique quittent leurs position pour migrer en surface ( interface...), on parle d'un désordre Schottky selon la réaction ( Eq. I.18). La Figure I.14 représente les désordres de Frenkel et de Schottky.

	Site Métal (M)	Site oxygène (O)	Site interstitiel (i)
<b>Éléments normaux</b>	$M_M^x$ : M présent sur site normal	$O_O^x$ : O présent sur site normal	
<b>Défauts intrinsèques</b>	$V_M''$ : Lacune cationique	$V_O^{\bullet\bullet}$ : Lacune anionique	$M_i^{\bullet\bullet}$ : M présent sur site interstitiel $O_i''$ : O présent sur site interstitiel
<b>Défauts extrinsèques</b>	$X_M^x$ : X présent sur site M	$Y_O^x$ : X présent sur site M	$X_i^{\bullet\bullet}$ : X présent sur site interstitiel $Y_i''$ : Y présent sur site interstitiel

TABLEAU I.3 – Les éléments de structure dans les oxydes.

Un troisième type de désordre appelé électronique, décrit la formation d'électron et de trou d'électron  $h^\bullet$ .  $h^\bullet$  est un trou d'électron dans la bande de valence, laissé par un électron lors de son passage dans la bande de conduction. Le désordre peut alors se formuler par ( Eq. I.19).

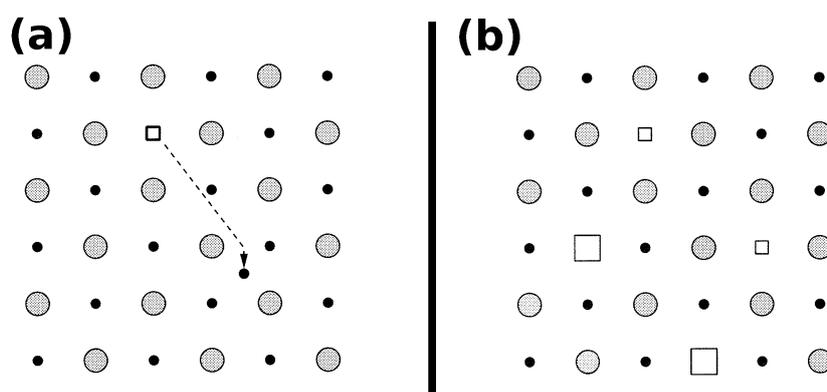


FIGURE I.14 – Représentation schématique des défauts ponctuels par désordre (a) Frenkel (b) Schottky.

Les oxydes peuvent être également non stœchiométriques. Ils sont alors caractérisés par un défaut ponctuel majoritaire. Quatre cas sont possibles :

- Un ratio métal/oxyde inférieur à 1 correspond à un oxyde contenant majoritairement des lacunes de métal ou des interstitiels d'oxygène. Exemple :

$$\text{Pour } M_{(1+x)}O \quad \text{avec } x = [M_i^{\bullet\bullet}] \quad \frac{M}{O} = \frac{1+x}{1} > 1 \quad (\text{Eq. I.20})$$

$$\text{Pour } MO_{(1-x)} \quad \text{avec } x = [V_O^{\bullet\bullet}] \quad \frac{M}{O} = \frac{1}{1-x} > 1 \quad (\text{Eq. I.21})$$

- Un ratio métal/oxyde supérieur à 1 correspond à un oxyde contenant majoritairement des lacunes de métal ou des interstitiels d'oxygène. Exemple :

$$\text{Pour } M_{(1-x)}O \quad \text{avec } x = [V_M^{\prime\prime}] \quad \frac{M}{O} = \frac{1-x}{1} < 1 \quad (\text{Eq. I.22})$$

$$\text{Pour } MO_{(1+x)} \quad \text{avec } x = [O_i^{\prime\prime}] \quad \frac{M}{O} = \frac{1}{1-x} < 1 \quad (\text{Eq. I.23})$$

#### f) Sens de croissance de l'oxyde

Dans le cas d'oxyde non stœchiométrique, la nature des défauts ponctuels majoritaires définit le sens de croissance de l'oxyde. Le processus de croissance commence par une adsorption du gaz à la surface de l'oxyde. Dans le cas de défauts cationiques (anioniques), les défauts créés à l'interface oxyde/gaz sont les lacunes métalliques  $V_M^{\prime\prime}$  (les oxygènes interstitiels  $O_i^{\prime\prime}$ ) (Figure I.15a-d). Les défauts créés à l'interface métal/oxyde sont des lacunes d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$  et des interstitiels métal  $M_i^{\bullet\bullet}$  (Figure I.15b-c). Les défauts formés diffusent jusqu'à l'interface interne pour ( $V_M^{\prime\prime}$  &  $O_i^{\prime\prime}$ ) et l'interface externe pour ( $V_O^{\bullet\bullet}$  &  $M_i^{\bullet\bullet}$ ) où ils seront consommés par une réaction conduisant à une croissance interne dans le cas ( $V_O^{\bullet\bullet}$  &  $O_i^{\prime\prime}$ ) (Figure I.15c-d) et une croissance externe dans le cas ( $V_M^{\prime\prime}$  &  $M_i^{\bullet\bullet}$ ) (Figure I.15a-b).

**i) Marqueurs inertes** L'expérience des marqueurs inertes est mise en œuvre afin de déterminer la direction de la croissance d'une couche d'oxyde. Elle consiste à déposer sur la surface de l'échantillon à oxyder des particules de métal inerte de taille nanométrique. L'échantillon est alors oxydé dans les conditions voulues et préparé pour une observation en coupe transverse. La localisation des particules par rapport à l'oxyde permet de conclure totalement ou partiellement le sens de la croissance de l'oxyde. Si les marqueurs sont localisés à l'interface métal/oxyde, la croissance est externe donc cationique. Si les marqueurs sont localisés à l'interface oxyde/gaz, la croissance est probablement interne donc anionique (Figure I.16). Un troisième cas est possible ; la présence des marqueurs dans l'oxyde indique la croissance d'au moins deux couches dans deux directions opposés. Cependant Parsa [33] a mis en évidence qu'en présence de marqueurs inertes les propriétés semiconductrices de la chromine étaient modifiées et donc son mécanisme de croissance.

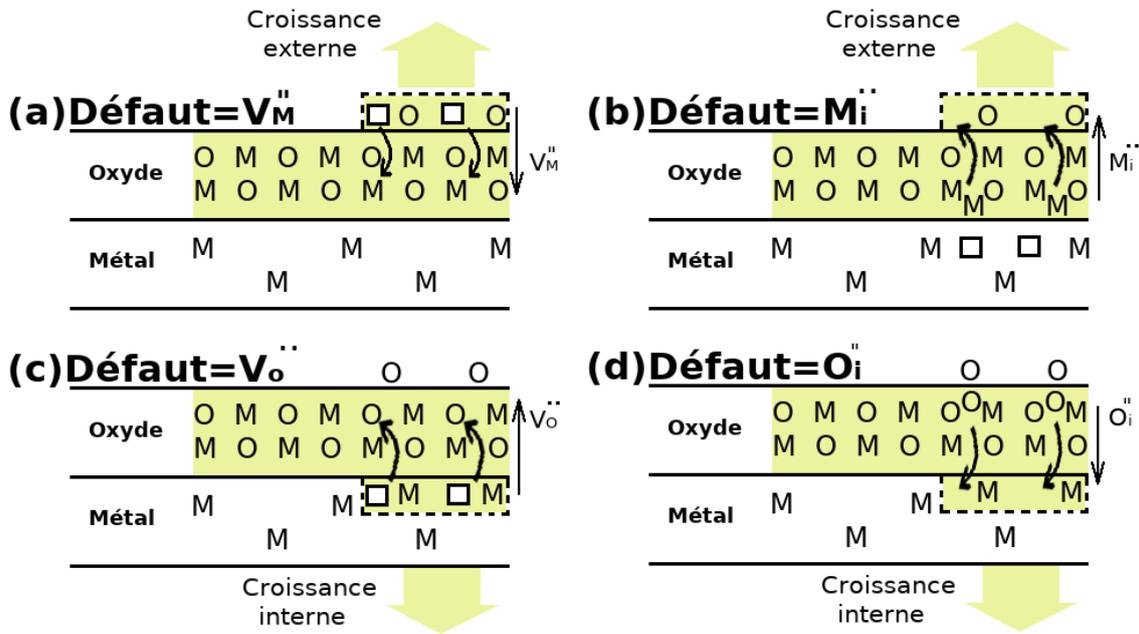


FIGURE I.15 – Représentation schématique des sens de croissance selon la nature du défaut (a) lacunes métalliques (b) interstitiels métalliques (c) lacunes d'oxygène (d) interstitiels d'oxygène.

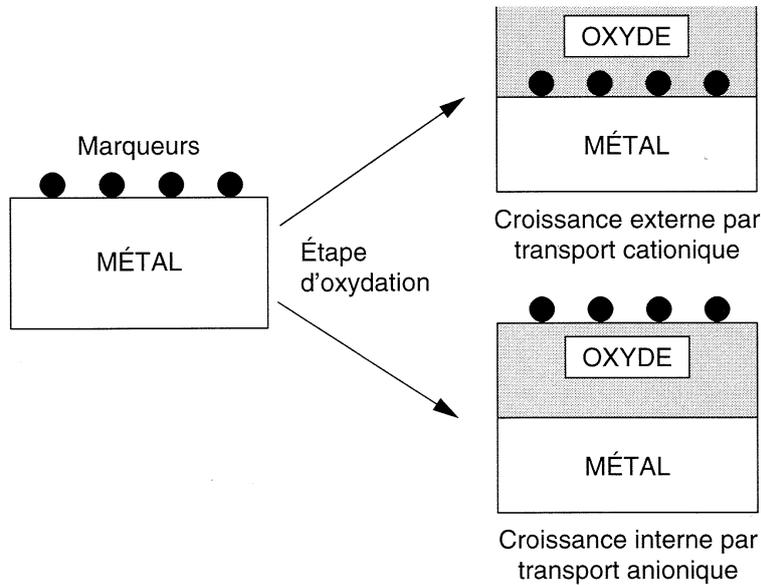


FIGURE I.16 – Représentation schématique du principe de l'expérience des marqueurs inertes.

ii) **Marqueurs naturels** L'observation de la microstructure de l'oxyde pour des durées d'oxydation très courtes permet parfois d'identifier une interface plane qui correspondrait à la surface initiale de l'échantillon avant oxydation. Après une oxydation très courte (3 min) du chrome, et la reconstruction d'une carte d'orientation par indexation avec la technique ACOM-TEM, Parsa [33] a pu mettre en évidence l'identification d'une interface rectiligne (Figure I.17) qui traverse les premiers grains formés et qui représente la surface initiale du

substrat. La caractéristique principale de cette première couche formée qu'elle est majoritairement orientée selon l'axe  $c$  de la chromine, compatible avec le réseau cristallin du substrat de chrome orienté  $\langle 111 \rangle$ .

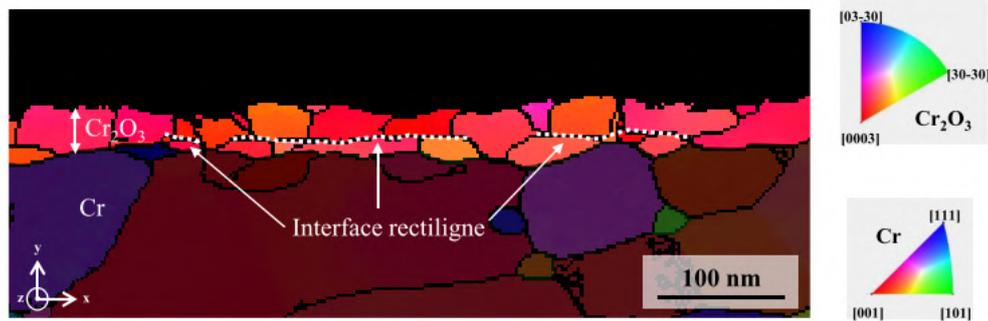


FIGURE I.17 – Cartographie ACOM-TEM de la couche l'oxyde formée après oxydation de Cr pur,  $900^{\circ}\text{C}$ , 3 min,  $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$  atm. Orientation selon la direction  $y$  [33].

## I.2 Contraintes dans les systèmes métal/oxyde

Les processus de fabrication des matériaux peuvent être à l'origine de contraintes résiduelles dans les matériaux. L'environnement d'utilisation du matériau constitue également un facteur influant sur l'état de contrainte. La durée de vie d'un matériau doit être estimée à partir des conditions d'utilisations externes mais également en tenant compte des contraintes résiduelles initiales qui peuvent impacter sur sa durée de vie.

Dans la suite de cette partie, on va s'intéresser aux contraintes générées dans le système métal/oxyde. La formation d'une couche d'oxyde sur un alliage métallique à haute température, génère des contraintes internes. Ces contraintes ont des effets sur la vitesse de diffusion des espèces et donc la cinétique d'oxydation. Elles peuvent également conduire à la décohésion, à la fissuration et même à l'écaillage de la couche d'oxyde formée. Par conséquent, la génération de contraintes en lien avec l'oxydation est étroitement liée à la durée de vie de la couche d'oxyde.

On peut classer les contraintes liées au processus d'oxydation selon leurs origines ; les contraintes de croissance générées lors de la formation de l'oxyde et les contraintes thermiques générées lors du refroidissement.

### I.2.1 Contraintes de croissance

Les sources des contraintes générées durant la croissance isotherme de la couche d'oxyde sont nombreuses. On peut citer : le rapport de Pilling et Bedworth, la formation d'un nouvel oxyde, la dissolution de l'oxygène dans le métal, les effets d'épitaxie, la forme de la pièce

métallique, etc. Certains des paramètres ne seront abordés que brièvement.

### a) Rapport Pilling et Bedworth

L'oxydation de l'alliage métallique provoque des changements de volume. Le volume molaire des oxydes formés est souvent plus grand que celui du métal oxydé. Pilling et Bedworth [83] considèrent que la différence entre ces volumes spécifiques génère des contraintes de croissance dans la couche d'oxyde. Si par exemple la croissance se produit par diffusion de lacune d'oxygène et que le rapport des volumes molaires<sup>5 6</sup> ( $V_{ox}/V_m$ ) est supérieur à 1, l'oxyde est couvrant et son expansion le mettrait en compression. Si le rapport était inférieur 1, l'oxyde serait en tension et discontinu en surface. Les déformations engendrées par le changement du volume accompagnant la formation des oxydes est exprimé par :

$$\varepsilon_{ox} = [(PBR)^{1/3} - 1] \quad (\text{Eq. I.24})$$

Avec PBR le rapport du volume molaire équivalent de l'oxyde et celui du substrat.

$$PBR = \frac{V_{ox}}{V_m} \quad (\text{Eq. I.25})$$

En pratique et dans la plupart des cas, le ratio ( $V_{ox}/V_m$ )  $>1$ . Si on considère que la couche d'oxyde croît par diffusion anionique d'oxygène, le PBR devrait être une origine importante des contraintes [84]. Cependant, si on considère que la croissance de la couche se produit à l'interface externe, impliquant une diffusion des cations métalliques, le modèle ne peut être appliqué.

Si on considère que l'oxyde subit uniquement des contraintes liées au changement du volume, et que le comportement de l'oxyde est complètement élastique on peut exprimer la contrainte de croissance par :

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \varepsilon_{ox} \quad (\text{Eq. I.26})$$

Avec  $E_{ox}$  le module de Young et  $\nu_{ox}$  le module de Poisson de l'oxyde.

### b) Effet d'épitaxie métal/oxyde

L'épitaxie est un phénomène d'interface, ce mécanisme ne génère donc des contraintes importantes à l'interface métal/oxyde que pour une fine couche d'oxyde. Ces contraintes sont soit de traction soit de compression selon la relation d'épitaxie. L'oxydation du fer  $\alpha$

---

5.  $V_{ox}$  Volume molaire d'oxyde

6.  $V_m$  Volume molaire du métal

de structure cubique centrée CC dans des conditions favorisant la formation de la wüstite (FeO), la relation dimensionnelle des paramètres cristallographiques de l'oxyde et ceux du métal (Figure I.18a) permet aux atomes du métal d'intégrer le réseau de l'oxyde sans discontinuité à l'interface métal/oxyde. La présence de cette relation dimensionnelle réduit les contraintes. En absence de cette relation dimensionnelle entre l'oxyde et le métal (Figure I.18b) l'accommodation de l'écart des paramètres de maille métal/oxyde se traduit par des contraintes à l'interface [85], comme c'est le cas dans le système (Ni/NiO).

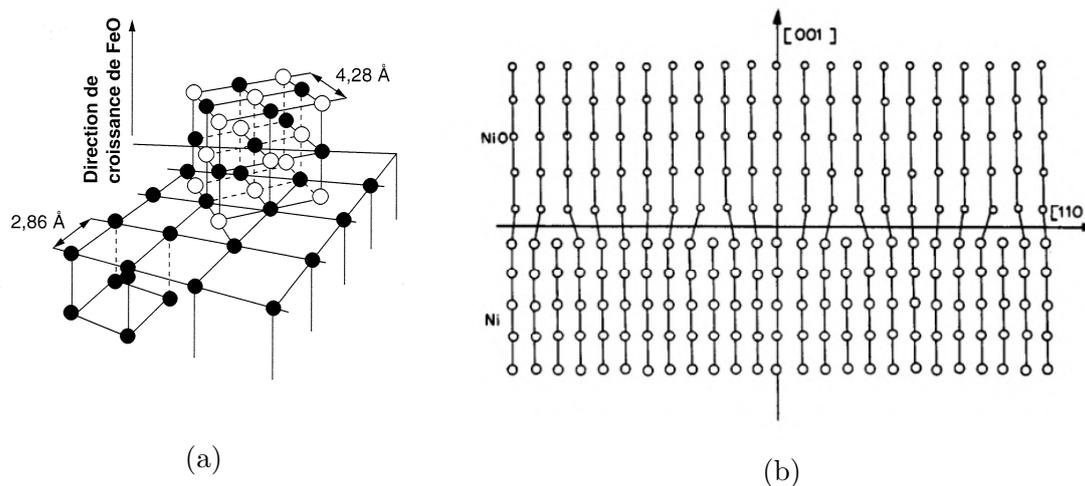


FIGURE I.18 – Relation d'épitaxie entre (a) le réseau de wüstite (FeO) et fer  $\alpha$  et (b) le réseau NiO et nickel Ni [85].

### c) Forme des pièces

La géométrie des pièces oxydées peut aussi être une source supplémentaire de contraintes, en particulier quand il s'agit des pièces de forme concave. L'effet dépend alors de la nature des défauts ponctuels assurant le transport des espèces dans la couche d'oxyde. Dans le cas d'une croissance contrôlée par diffusion métallique cationique, l'oxyde formé sur la surface concave est soumis à des contraintes de compression décroissantes au fur et à mesure de la formation de l'oxyde, le retrait du métal lié à la diffusion cationique entraînant une décohésion à l'interface métal/oxyde comme illustré sur la Figure I.19 [86]. Dans le cas où la croissance de la couche est contrôlée par diffusion anionique d'oxygène, les contraintes de compression augmentent au fur et à mesure de la formation de l'oxyde a qui conduit à des fissurations.

## I.2.2 Contraintes thermiques

Les contraintes d'origine thermiques sont générées pendant le refroidissement de l'échantillon de la température d'oxydation à la température ambiante en raison de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du métal  $\alpha_m$  et celui de l'oxyde  $\alpha_{ox}$ . Dans la plupart des cas, la valeur du coefficient  $\alpha_{ox}$  est inférieure à  $\alpha_m$ . Cela se traduit par une rétraction plus

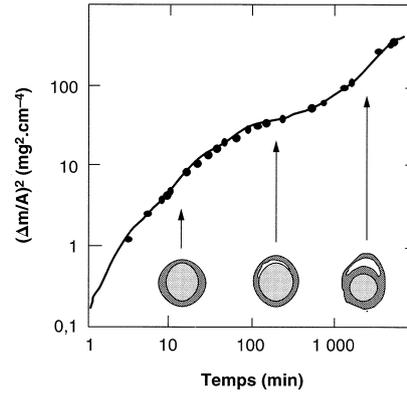


FIGURE I.19 – Cinétique d'oxydation d'un fil de fer à 750°C avec schématisation de la section du fil à différent étape de l'oxydation [86].

importante du métal par rapport à l'oxyde. Par conséquent l'oxyde subit une contrainte de compression tandis que le métal subit une contrainte de tension. Si on considère que l'interface de contact est parfaitement adhérente, que l'épaisseur de la couche est négligeable devant celle du métal, et qu'il n'y a pas de différence entre les coefficients de Poisson du métal et de l'oxyde, on peut exprimer la contrainte d'origine thermique dans l'oxyde par :

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_m)\Delta T}{1 - \nu_{ox}} \quad (\text{Eq. I.27})$$

Avec  $E_{ox}$  le module d'Young de l'oxyde,  $\nu_{ox}$  le coefficient de Poisson,  $\alpha_{ox}$  et  $\alpha_m$  les coefficients de dilatation thermique de l'oxyde et du substrat, respectivement, et  $\Delta T$  la différence de température entre la température d'oxydation et la température ambiante. D'après cette équation, la valeur de la contrainte thermique subie, dépend de l'amplitude du changement de température et de la différence entre les coefficients de dilatation thermique. Les contraintes thermiques sont considérées comme la principale force motrice de l'endommagement mécanique des couches d'oxyde.

Dans le cas des aciers inoxydables la différence entre le coefficient de dilatation de l'alliage celui de l'oxyde de chrome est de l'ordre de deux. Cette valeur dépend des nuances. Lors d'un refroidissement très rapide, l'oxyde sera soumis à une contrainte de compression. Si la somme des contraintes subies est suffisamment élevée, la couche d'oxyde essentiellement ( $Cr_2O_3$ ), subira un endommagement mécanique qui se traduira par une fissuration ou un écaillage [87]. La couche perd son caractère protecteur. Ces endommagements sont moins fréquents pour les oxydes formés sur les alliages de nickel Ni et cobalt Co en raison de leurs coefficients de dilatation qui sont proches de ceux de leurs oxydes [87].

### I.3 Relaxation des contraintes

Les contraintes peuvent se relaxer pendant la croissance de l'oxyde ou lors du refroidissement. Différents mécanismes dépendant des propriétés mécaniques de l'oxyde et du métal peuvent avoir lieu. Dans un premier temps la formation des macles ou le glissement aux joints de grain de l'oxyde ou encore une déformation plastique du substrat métallique permet d'accommoder les contraintes de compression. Au delà d'une certaine limite, le mode de relaxation le plus efficace est la fissuration et/ou le décollement notamment lorsque l'énergie élastique stockée dans la couche d'oxyde est supérieure à la ténacité de l'oxyde ou de l'interface métal/oxyde  $G_c$ . Evans [88] a proposé deux mécanismes d'endommagement différents (*wedging* et *buckling*). Le choix entre les deux mécanismes dépend de l'énergie d'adhérence de l'interface métal/oxyde et des propriétés mécaniques de l'oxyde et du substrat. Les deux mécanismes I et II aboutissent à un écaillage dans leur stade final.

Le premier mécanisme (*wedging*) (Figure I.20-Mécanisme I) est favorisé lorsque la couche d'oxyde est relativement épaisse et l'adhérence de l'oxyde sur le substrat est forte. Les contraintes génèrent des fissures de cisaillement dans l'oxyde, suivi par la propagation d'une fissure interfaciale reliant les deux fissures de cisaillement et provoquant un écaillage (métal nu).

A l'opposé, le deuxième mécanisme (*buckling*) (Figure I.20-Mécanisme II) est favorisé lorsque la couche d'oxyde est relativement fine et l'adhérence de l'oxyde sur le substrat est faible. Dans ce deuxième mécanisme les contraintes de compression auxquelles l'oxyde est soumis vont générer d'abord des cloques par décohésion interfaciale. Les contraintes sont alors concentrées dans des régions critiques typiquement au sommet de la cloque et sa périphérie engendrant un endommagement par écaillage.

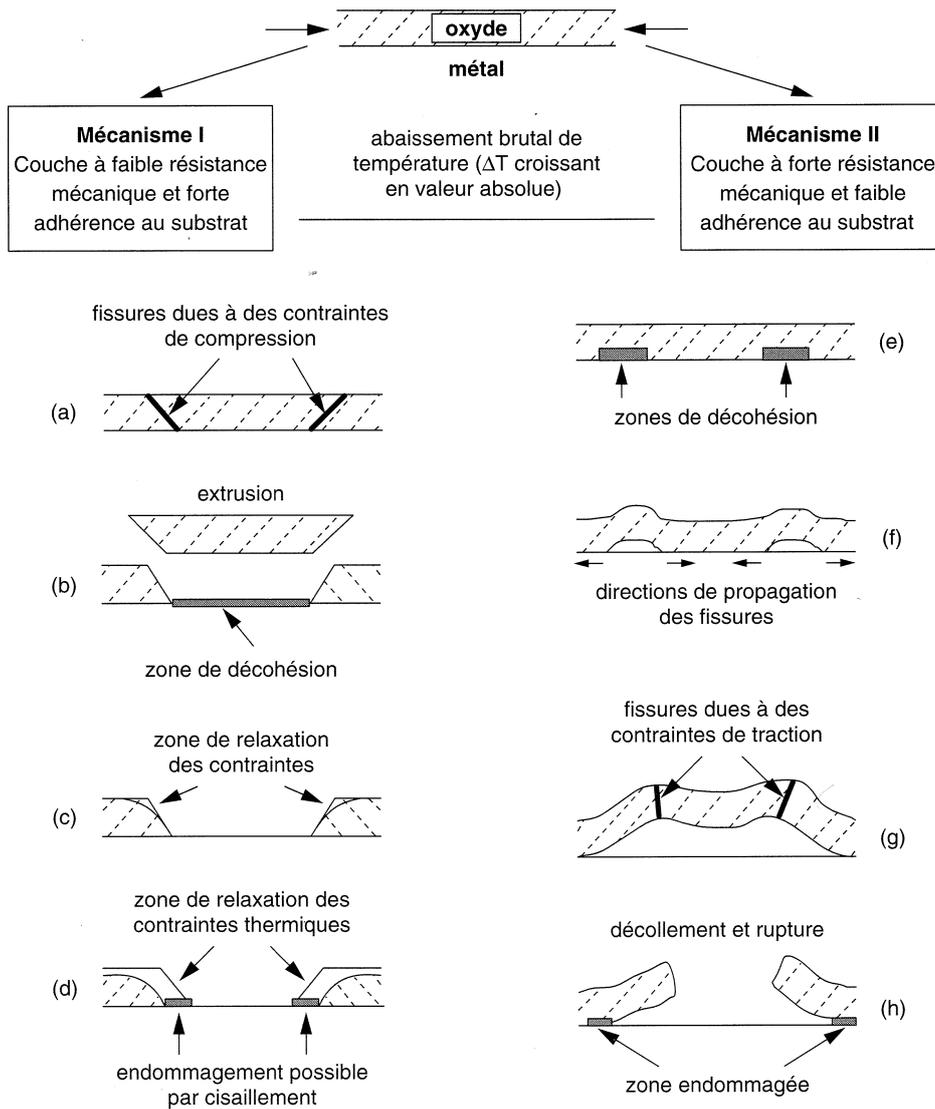


FIGURE I.20 – Représentation schématique des deux mécanismes d'endommagement possibles dans un oxyde soumis à des contraintes de compression, Mécanisme I wedging représenté à gauche ; Mécanisme II cloquage représenté à droite [88].

## I.4 Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) (dépot de chrome par PVD $\delta$ -A15 )

Les techniques de Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) permettent de réaliser des revêtements sous vide de films minces. Les atomes et/ou les molécules d'une cible sont physiquement vaporisés puis condensés sur la surface d'un substrat. Les méthodes PVD concernent une large gamme de matériaux en particulier presque tous les revêtements métalliques, oxydes et de nombreux revêtements organiques. Les techniques (PVD) sont classées en trois grandes familles :

- Évaporation
- Pulvérisation cathodique

- Placage ionique

Chaque technique a ses avantages et inconvénients. Par exemple, le dépôt par arc cathodique ionise efficacement les atomes, mais peut générer des macrogouttelettes défavorables à l'homogénéité du dépôt. Le dépôt par pulvérisation cathodique, produit des films minces de haute qualité, plus dense et plus adhérents que ceux obtenus par les autres méthodes, mais la vitesse de dépôt est lente. Pour minimiser les inconvénients et optimiser les performances du revêtement, des méthodes hybrides ont été développées [89, 90]. Enfin chaque technique produit des revêtements avec des caractéristiques structurales et chimiques (composition des phases, taille des grains, texture du revêtement, défauts...) qui leur sont propres.

Dans la suite on s'intéressera principalement à la méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron pour la réalisation de dépôts métallique de chrome.

#### **I.4.1 Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique**

La technique de pulvérisation cathodique repose sur l'utilisation d'un plasma issue de l'ionisation d'un gaz raréfié et de l'application d'une tension électrique entre deux électrodes. Le plasma pulvérise une cible, c'est à dire conduit à l'éjection de la matière par l'impact des ions sur le matériau "cible" vers la surface d'un substrat. La température du procédé permet d'envisager de nombreux types de substrat. Deux modes de pulvérisation sont communément utilisés et différent dans le mode d'alimentation de la source ; le mode DC-magnétron (courant continu) et mode RF-magnétron (courant alternatif). Les plasmas DC et RF peuvent être utilisés seuls, leurs utilisations avec un système magnétron permet d'augmenter la vitesse de dépôt. Le processus de dépôt PVD en mode DC magnétron est représenté sur la Figure I.21.

#### **I.4.2 Mode DC-magnétron**

Le dépôt est réalisé dans une enceinte appelée "bâti", relié à un système de pompage et d'alimentation en gaz permettant de contrôler la pression à l'intérieur du bâti. Le gaz appelé "gaz porteur" (souvent l'Argon) circule dans le bâti. Sous l'effet de la différence de potentiel (ddp) imposée entre les deux électrodes, le gaz s'ionise et génère un plasma. La cible composée du métal à déposer est fixée à la cathode. Un aimant est placé à l'extérieur de la cathode (Figure I.21). Le substrat à revêtir est relié à l'anode à potentiel flottant.

La phase de dépôt de PVD se compose de trois étapes : la production des espèces à déposer, leur transport de la cible vers la surface du substrat et enfin la formation du revêtement.

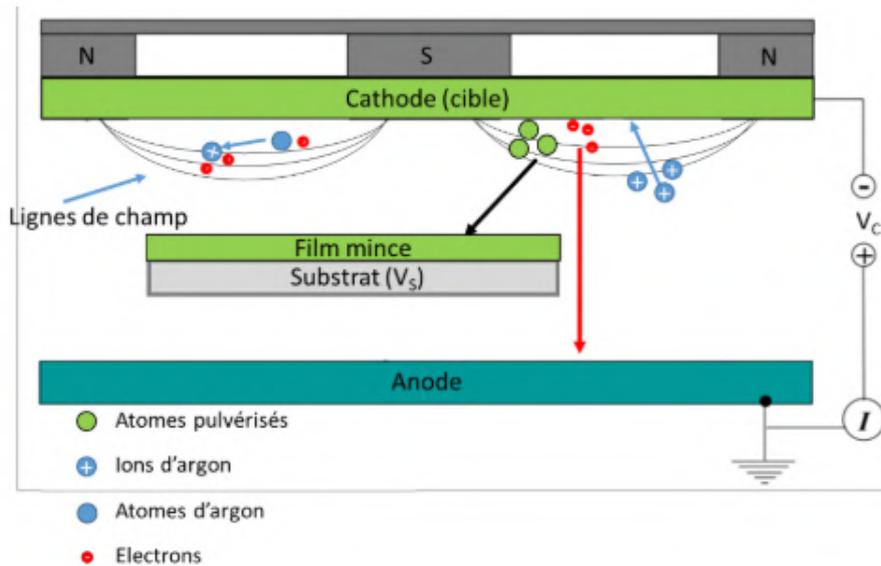


FIGURE I.21 – Représentation schématique du processus de pulvérisation cathodique en mode DC-magnétron [91].

**i) Production des espèces à déposer** La cible située à la cathode est polarisée négativement et repousse les électrons libres présents dans le gaz vers l'anode. Sur leur parcours, les électrons percutent des atomes de gaz. Trois types d'interaction sont possibles : diffusion élastique (pas de transfert d'énergie, l'électron ne perd pas son énergie cinétique), ionisation de l'atome selon l'équation Eq. I.28 ou excitation de l'atome selon l'équation Eq. I.29.



Sous l'effet du champ électrique, les ions produits lors de l'ionisation sont accélérés vers la cible. Les électrons produits entretiennent le plasma par ionisation en cascade de l'argon. La désexcitation des atomes produit des photons dans le spectre visible en particulier, ce qui donne une couleur caractéristique au plasma qui dépend du gaz utilisé (par exemple l'argon produit un plasma bleu/violet).

La cible polarisée négativement est bombardée par les ions du gaz. Là encore plusieurs types d'interaction sont possibles :

- i) L'ion incident est neutralisé et réfléchi,
- ii) L'ion incident est implanté dans la cible,

- iii) L'ion incident pulvérise les atomes de la cible
- iv) La cible émet des électrons dits secondaires

Les atomes pulvérisés forment une vapeur métallique qui se condense et se dépose sur toutes les surfaces, y compris le substrat à revêtir. Sous l'influence du champ magnétique perpendiculaire au champ électrique (Figure I.21), les électrons secondaires émis à la cathode ont une trajectoire en cycloïde [92]. Ces électrons sont confinés près de la cathode ce qui entraîne une augmentation importante du bombardement ionique de la cible. Cela se traduit par une augmentation de la vitesse de dépôt.

L'efficacité de bombardement de la cible est liée à l'énergie cinétique avec laquelle les ions du gaz porteur percutent la surface de la cible. La nature du gaz porteur impacte également l'efficacité du bombardement. On définit ainsi le taux de pulvérisation de la cible, comme le nombre d'atomes pulvérisés par nombre d'ions incidents

$$Y = \frac{N_p}{N_i} \quad (\text{Eq. I.30})$$

Avec  $Y$  taux de pulvérisation de la cible,  $N_p$  nombre d'atomes pulvérisés et  $N_i$  nombre d'ions incidents.

**ii) Transport de la cible vers la surface du substrat** La pression de travail est un paramètre clé du transport des espèces de la cible vers le substrat. Le libre parcours moyen est la distance parcourue par un atome pulvérisé entre deux interactions. Lorsque les atomes pulvérisés percutent les atomes/ions d'argon, ils sont susceptibles de perdre une partie de leur énergie cinétique. La probabilité de chocs dans le plasma est donc conditionnée par la pression de travail. Pour améliorer le rendement du dépôt (nombre atome déposés sur nombre d'atomes pulvérisés) il est nécessaire de travailler à des basses pressions pour augmenter le libre parcours moyen tout en gardant une pression suffisante pour assurer la stabilité du plasma.

Pour conclure, la nature des espèces, la pression de travail et la distance entre la cible et le substrat conditionnent le libre parcours moyen. Par exemple, dans l'argon à la pression de 1 Pa, le libre parcours moyen des atomes pulvérisés, est d'environ un centimètre.

**iii) Formation du revêtement** La formation du revêtement peut être décrite en trois sous-étapes.

- Condensation
- Diffusion

- Coalescence

La vapeur métallique se condense directement sur le substrat ou réagit chimiquement pour former un nouveau composé<sup>7</sup>. La diffusion des adatomes en surface et les interactions adatome-adatome conduisent à la formation des premiers germes sous forme d'îlots isolés. Au fur et mesure de l'apport de métal, les îlots coalescent et se stabilisent thermodynamiquement. La Figure I.22 illustre ces mécanismes d'accroche des atomes sur le substrat.

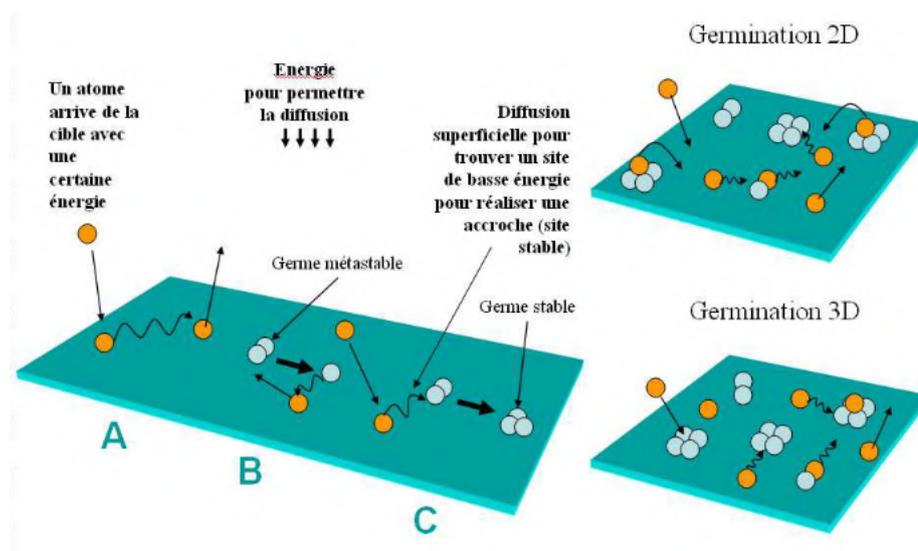


FIGURE I.22 – Représentation schématique des mécanismes d'accroche des atomes sur le substrat [93].

La probabilité de germination dépend de l'énergie des atomes pulvérisés. La mobilité de surface d'un atome peu énergétique est faible et la probabilité qu'il se fixe sur le substrat également. Un atome qui arrive avec une énergie plus importante pourra diffuser sur la surface du substrat et rencontrer des sites plus stables où il pourra se fixer.

### I.4.3 Les dépôts de chrome par Pulvérisation cathodique magnétron

Les films minces de Cr sont utilisés comme couches intermédiaires, pour augmenter l'adhérence des couches d'or (Au) sur différents substrats [94–96], comme des photo-masques dans les circuits intégrés [97], ou bien comme revêtements protecteurs contre l'usure et la corrosion [98]. Selon les applications, il est nécessaire de contrôler les différentes phases cristallines formées. En effet le même élément peut présenter des propriétés physiques différentes d'une phase à une autre [99, 100].

Dans la littérature, les procédés de dépôts de chrome par la technique de pulvérisation cathodique donnent lieu à deux structures cristallines de chrome selon les conditions et les

7. Dans le cas d'un procédé réactif (élaboration d'oxyde, nitrure...)

paramètres opératoires choisis. La phase  $\alpha$  du chrome (structure cubique centré) est la plus communément obtenue. Dans certaines conditions la phase dite " $\delta$ -A15" est également observée. Les mailles primitives des deux phases sont présentées sur la Figure I.23. Le chrome cristallisé selon  $\delta$ -A15 a été identifié pour la première fois par Kimoto et Nishida après évaporation [101]. Ensuite de nombreux auteurs ont identifié cette phase dans des films minces et des particules fines de Chrome.

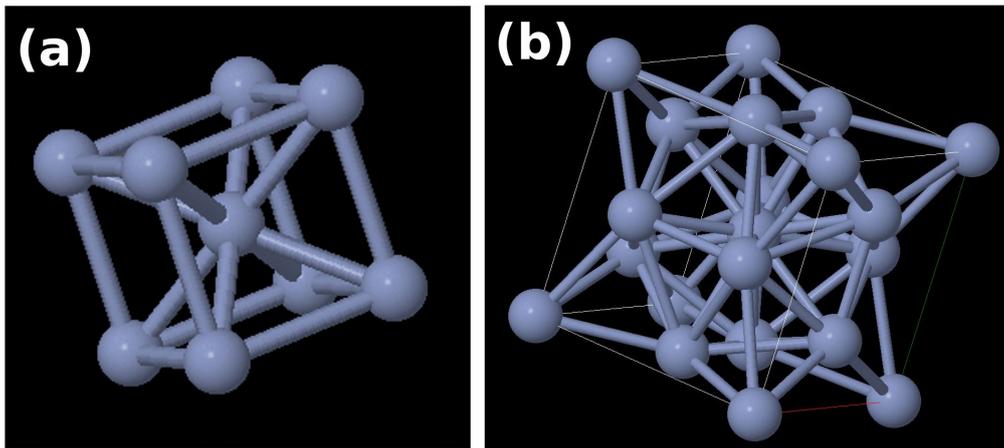


FIGURE I.23 – La maille primitive de la structure (a) cubique centré (b)  $\delta$ -A15.

La phase  $\delta$ -A15 est métastable et se transforme en chrome  $\alpha$  vers  $428^{\circ}\text{C}$  [102, 103]. Sa structure cristalline est cubique et a été également observé dans d'autres métaux tels que le tungstène, le molybdène et le niobium [104–107]. La structure cristalline  $\delta$ -A15 semble être une caractéristique commune au groupe de métaux CC.

De nombreuses études portent sur les conditions de la formation de la phase  $\delta$ -A15, sa stabilité et sa transformation en phase alpha [100, 102, 103, 105]. Plusieurs études anciennes ont suggéré que la structure  $\delta$ -A15 n'est pas une forme allotrope du chrome  $\alpha$  mais plutôt une phase d'oxyde  $\text{Cr}_3\text{O}$  [108, 109]. D'autres auteurs suggèrent que la phase  $\delta$ -A15 possède des caractéristiques communes avec la structure  $\alpha$ , et se forme lorsque des impuretés telles que N, O et C sont incorporés pendant le processus de croissance [102, 110–112]. O'Keefe et al. proposent que la phase  $\delta$ -A15 est stabilisée par des impuretés [111].

Malgré les nombreuses discussions, une majorité des auteurs constatent que le chrome  $\delta$ -A15 est une phase métastable. La coexistence des phases cristallines  $\alpha$  et  $\delta$ -A15 a été également rapportée par plusieurs auteurs [108, 110, 113–115].

Dans des études plus récentes, Shaginyan et al. [116] discutent les conditions particulières favorisant la formation de la phase  $\delta$ -A15 lors d'une élaboration par PVD. Ils constatent que cette phase n'est obtenue par pulvérisation magnétron que pour des pressions de travail relativement élevées (5Pa) et à des températures inférieures à  $400^{\circ}\text{C}$ . Ils considèrent que la croissance de la phase  $\delta$ -A15 est favorisée par un flux atomique incident de faible énergie.

## **Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales**



# Chapitre II

## Méthodes et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail, ainsi que les dispositifs mis en œuvre pour réaliser les dépôts de chrome, les oxydations et les traitements de recuit en atmosphère réductrice. Nous présenterons ensuite les techniques de caractérisation employées. Nous mettrons l'accent sur la technique ACOM-TEM, utilisée largement dans cette étude pour déterminer la microstructure des dépôts et des oxydes.

### II.1 Aciers inox étudiés (316L, 309N, 441X, 409)

Nous avons choisi l'acier 316L comme matériau principal de la famille des aciers inoxydables austénitiques. Cette nuance industrielle est couramment utilisée dans divers secteurs de l'industrie en raison de sa bonne résistance à la corrosion [117–119]. L'objectif du dépôt PVD de 100 nm de chrome étant de modifier la composition de la surface de l'alliage, la nuance 309N (21% Cr) a été également étudiée. L'objectif est de vérifier si le comportement en oxydation de l'acier 316L Revêtu peut être comparable à celui du 309N.

Afin de faire varier les propriétés de diffusion du substrat nous avons choisi également d'évaluer l'effet du dépôt de chrome sur le comportement à l'oxydation haute température de l'acier 441X de la famille des aciers ferritiques et de composition proche de l'acier 316L. Cette nuance possède des propriétés pertinentes à haute température notamment une bonne résistance au fluage [120, 121]. La nuance 409 a été également étudiée pour voir si l'apport du dépôt de chrome sur l'acier 409 (12% Cr) peut engendrer un comportement en oxydation comparable à celui de l'acier 441X.

#### II.1.1 Composition chimique

Le Tableau II.1 présente les compositions des quatre aciers étudiés : deux austénitiques (316L et 309N) et deux ferritiques (441X et 409). Les différents aciers ont été élaborés, ana-

lysés et fournis par APERAM. Le tableau détaille les éléments d'alliages présents dans les différents aciers.

% mass	316L	309N	441X	409
<b>Fe</b>	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
<b>C</b>	0.022	0.095	0.02	0.012
<b>Cr</b>	16.51	21.80	18.50	11.70
<b>Ni</b>	10.05	11.20	0.30	0.20
<b>Mn</b>	1.27	0.70	0.50	0.40
<b>Si</b>	0.48	1.80	0.70	0.65
<b>Mo</b>	2.03	0.50	0.25	0.30
<b>Ti</b>	0.011	0.012	0.18	0.25
<b>Nb</b>	0.023		0.50	
<b>Cu</b>	0.38	0.50	0.30	0.30
<b>Co</b>	0.36			
<b>Al</b>	0.003	0.070	0.015	0.03
<b>P</b>	0.03	0.03	0.03	0.03
<b>S</b>	0.003	0.007	0.005	0.01
<b>N<sub>2</sub></b>	0.044	0.19		0.018

TABLEAU II.1 – Composition des tôles d'aciers inoxydables austénitiques et ferritiques

En plus des différents teneurs en chrome, on note la présence de silicium de l'ordre de 0.5% dans les aciers choisis à l'exception de l'acier 309N qui présente une teneur en silicium plus importante (1.8%). Le silicium favorise la résistance à l'oxydation par la formation de la couche barrière de silice à l'interface métal/oxyde mais également plus sensible à l'écaillage [46, 47]. On note également une teneur en manganèse différente selon les nuances. Celle-ci sera prise en compte lors des interprétations de résultats. Les quatre alliages contiennent une teneur significative de soufre. Cet élément est considéré comme néfaste pour l'adhérence des couches d'oxyde et sa présence diminue la résistance à l'oxydation [122].

## II.1.2 Préparation des échantillons et états de surface

### a) Pour les essais d'oxydation

Les échantillons à oxyder sont préparés à partir des tôles d'aciers industrielles. Elles sont découpées en petits carrés de dimension 10x10x1 mm<sup>3</sup> pour les nuances 441X et 316L, et

10x10x1.5 mm<sup>3</sup> pour 309N et 409.

L'objectif de l'étude est d'évaluer l'effet d'un film de chrome de 100 nm d'épaisseur sur le comportement à l'oxydation haute température d'aciers inoxydables. Pour réaliser un film fin et continu, il est nécessaire que la rugosité de substrat soit de l'ordre de l'épaisseur du film à déposer.

L'évaluation de l'effet du dépôt de chrome exige un même protocole de préparation métallographique afin de comparer le comportement de la nuance avec et sans dépôt. Pour respecter cette condition les substrats sans dépôt sont préparés de la même façon que les revêtus. Les échantillons sont polis jusqu'au grain 4000 SiC, puis polis miroir avec des solutions diamantées jusqu'à 1/4µm. A l'issue de ce traitement la surface des échantillons est écrouie. Pour ôter la couche d'écrouissage on réalise un polissage mécano-chimique par une solution de silice colloïdale (OPU). Cette solution de silice colloïdale permet de fragiliser la couche d'écrouissage par réaction chimique et de l'éliminer par effet mécanique. Les substrats sont ensuite nettoyés à l'eau et dans un mélange éthanol-acétone pour éliminer les contaminations organiques. Pour chaque essai d'oxydation un substrat poli et un substrat revêtu de la même nuance sont placés dans le même porte échantillon à la même hauteur.

#### **b) Pour le test gonflement décollement inversé (*inversed bulge-blister-test*)**

Des essais d'adhérence ont été réalisés par la technique du gonflement-décollement sur les couches d'oxyde formées. Une préparation particulière est nécessaire sur les aciers inoxydables 316L et 441X afin d'adapter à la configuration du test (le test sera détaillé plus loin dans le paragraphe II.2.4 c)). Le test nécessite un substrat d'épaisseur entre 100 et 200 µm. Pour cela nous nous sommes procurés des feuillards d'acier 316L fournis par APERAM. Les tôles d'acier 441X ont été laminées à froid suivi d'une restauration pour retrouver la microstructure initiale. Le Tableau II.2 présente les caractéristiques microstructurales des tôles, feuillard et laminé.

## **II.2 Dispositifs expérimentaux**

### **II.2.1 Bâti de dépôt : Pulvérisation cathodique magnétron**

Le schéma du bâti de pulvérisation cathodique magnétron utilisé pour la réalisation des dépôts PVD de chrome est présenté dans la Figure II.1. La chambre de dépôt est équipée de deux cibles magnétrons planes pouvant être occultées indépendamment par des caches à commande pneumatique,. Elles sont orientées en direction du porte-substrat selon un angle de 28° et permettent de réaliser des dépôts mixtes ou encore des dépôts multicouches. Les

Acier	441X	441X laminé	316L	316L feuillard
Épaisseur	1mm	≈130 à 150µm	1mm	≈130 à 140µm
Taille de grains	20 à 50µm	30 à 60µm	15 à 20µm	10 à 15µm
Microstructure				

TABLEAU II.2 – Les caractéristiques microstructurales de l'acier 316L, 316L feuillard, 441X et 441X laminé.

magnétrons sont alimentés séparément par des générateurs de puissance en mode courant continu DC.

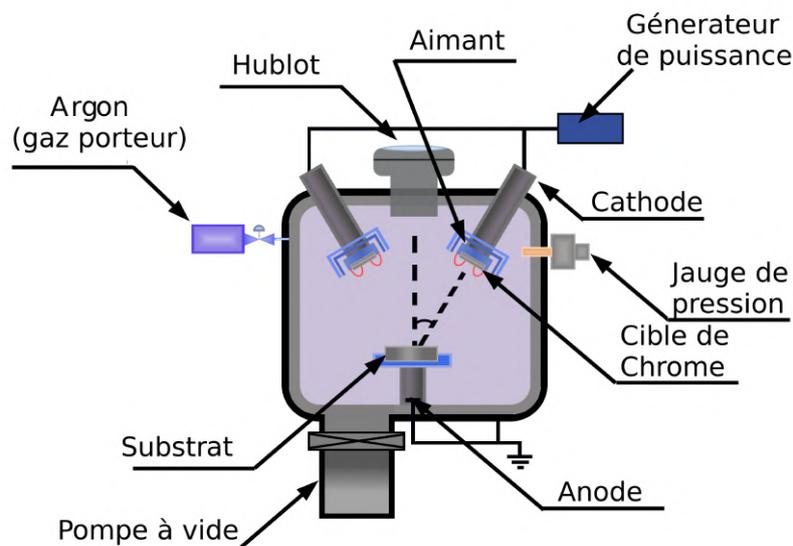


FIGURE II.1 – Représentation schématique du bâti de dépôt.

La source métallique de chrome, appelée "cible", est de forme circulaire son diamètre est de 5 cm. Elle est fixée à la cathode. Un aimant est placé à l'arrière de la cible pour assurer l'effet magnétron. La distance entre la cible et le substrat est de 12 cm. Les durées de dépôt sont calculées selon l'épaisseur des films souhaitée. L'étalonnage des vitesses de dépôt pour puissance donnée est obtenu grâce à la détermination expérimentale préalable de l'épaisseur d'un film réalisé pendant un temps donné (la méthode sera décrite dans le paragraphe III.1.3).

**a) Vide et pression imposée**

Avant chaque dépôt la pression dans la chambre est de  $10^{-6}$  Pa. Ce vide secondaire est atteint après 12 heures de pompage en moyenne. On utilise une pompe turbo-moléculaire afin de limiter au maximum la présence des éléments résiduels présents dans l'air de la chambre, notamment l'oxygène qui risque d'oxyder le chrome pendant la formation du film.

Le gaz de travail est de l'argon de pureté supérieure à 99,99%. Il est introduit par la partie supérieure de la chambre, à l'opposé de la zone de pompage située dans le bas du bâti. Un manomètre à capacitance installé dans la partie supérieure du bâti, contrôle de manière continue la pression dans la chambre. La pression du gaz durant le dépôt est ajustée par une vanne papillon qui régule en temps réel le flux de pompage. L'ouverture de la vanne d'accès à la pompe turbo-moléculaire est régulée afin d'obtenir un régime stationnaire. La pression de travail est de 0.56 Pa.

**b) Décharge DC-magnétron**

Pendant le dépôt la puissance délivrée par le générateur DC est fixée à 20W. La tension de décharge doit être identique pour une même puissance et une même configuration géométrique. En pratique nous avons constaté une réduction de la tension de décharge liée à l'usure de la cible. Au fur et à mesure des dépôts, la cible perd son caractère homogène. Les ions d'argon suivent les lignes de champ du magnétron et le bombardement de la cible est concentré sur un anneau. L'usure de la cible est très forte à ces endroits. Pour y remédier il est nécessaire de ré-étalonner les vitesses de dépôt.

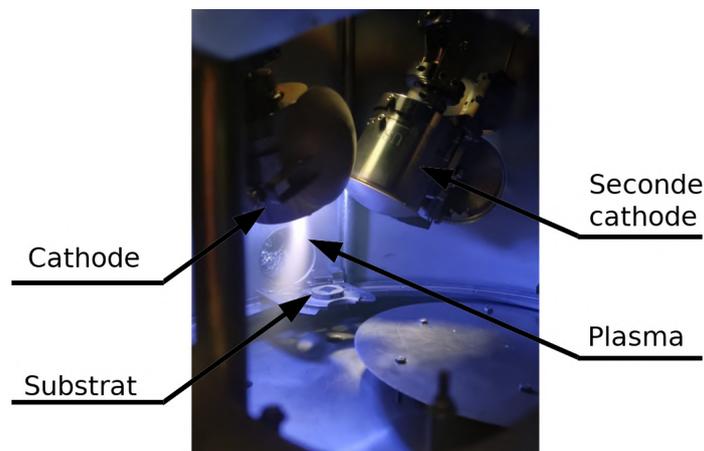


FIGURE II.2 – Photographie de l'intérieur du chambre de dépôt.

La Figure II.2 illustre le confinement du plasma obtenu dans la chambre de dépôt pour une pression de 0.56 Pa d'Ar et une puissance de 20 W par source. Le porte-substrat est

positionné en face du hublot par lequel les échantillons sont introduits.

## II.2.2 Traitements thermiques

### a) Oxydations

Les essais d'oxydation ont été réalisés dans un four tubulaire horizontal de marque Nabertherm P330. La Figure II.3 présente un schéma du montage expérimental. La chambre d'oxydation est un tube de silice. Le gaz oxydant est de l'oxygène, contenant moins de 4 ppm d'impuretés. Le débit du gaz traversant le four est réglé par un débitmètre à bille et fixé à 10 L/h. La vitesse calculée du gaz est de  $21 \text{ cm min}^{-1}$  à température ambiante. L'écoulement est donc laminaire.

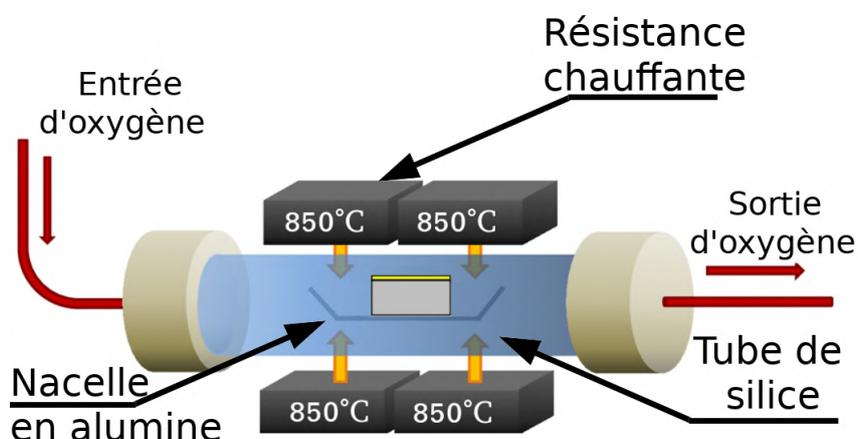


FIGURE II.3 – Représentation schématique du montage expérimental du four tubulaire horizontal utilisé pour l'oxydation.

L'oxydation homogène des 2 faces n'est pas nécessaire car on s'intéresse uniquement à la face traitée (poli et revêtu) des substrats (comme expliqué dans la section II.1.2). Les échantillons sont disposés dans un tube en alumine sur deux niveaux (Figure II.4) afin d'optimiser le nombre d'oxydation. Cette configuration permet d'oxyder jusqu'à 8 échantillons simultanément.

La procédure d'oxydation isotherme est la suivante :

- Ⓐ La montée en température du four s'effectue à l'air ambiant.
- Ⓑ Une fois la température souhaitée atteinte, le gaz oxydant est alors introduit et balaye le four pendant quelques minutes.
- Ⓒ Les échantillons sont ensuite introduits dans le four
- Ⓓ Grâce à des repères préalablement déterminés, le porte-échantillon est placé dans la zone de température homogène du four dont la détermination sera détaillée dans le paragraphe suivant.

- © Une fois la durée d'oxydation souhaitée écoulee, le porte échantillon est extrait du four chaud. Les échantillons subissent une trempe à l'air.

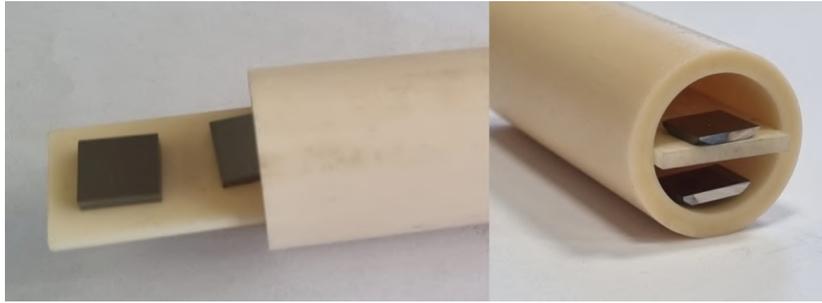


FIGURE II.4 – Photographie du porte échantillon en alumine à deux niveaux.

Afin de connaître la température réelle d'oxydation, il est indispensable de connaître le profil de température du four, La figure II.5 présente l'évolution de la température mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K selon la position. La température de consigne est de 850 °C. Le profil de température présente un palier quasi horizontal (zone chaude) d'une longueur de 10 cm. Le tube d'alumine contenant les échantillons est placé dans la zone chaude.

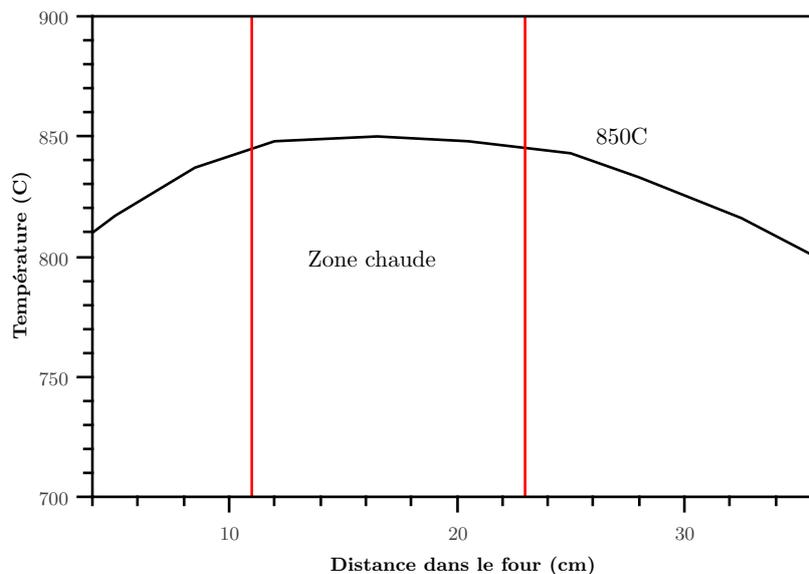


FIGURE II.5 – Profil de température dans le four à 850 °C pour la détermination la zone chaude.

Il faut prendre en compte également l'inertie thermique de l'échantillon notamment pour les oxydations de courtes durées. Pour cela un thermocouple a été soudé à un échantillon témoin et enfourné à chaud pendant 15 min (la plus petite durée d'oxydation testée). La Figure II.6 montre le profil de température de l'échantillon mesuré au cours du cycle. Il subit une montée en température très rapide : en une minute il atteint 800 °C. La température augmente alors plus lentement. La température de 848 °C est atteinte après 4 min et maintenue jusqu'à la fin du cycle. La vitesse de refroidissement est beaucoup plus lente en raison

de l'inertie thermique de la nacelle en alumine. Les échantillons sont à température ambiante après environ 10 à 15 min.

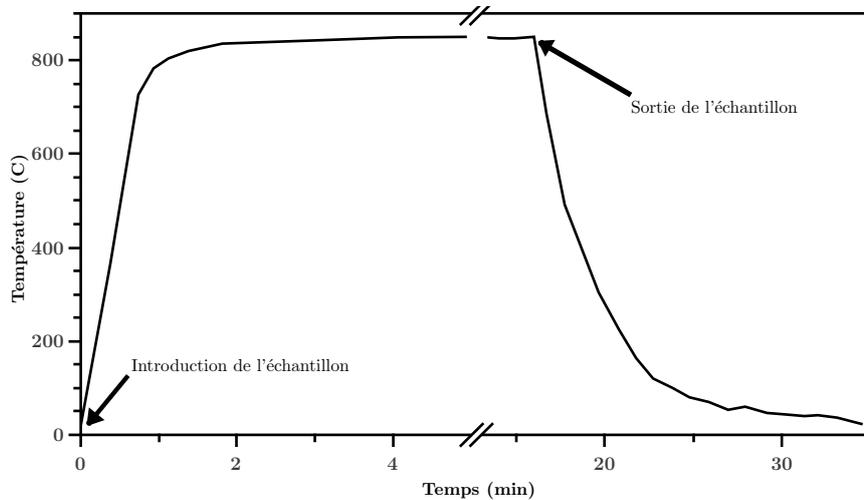


FIGURE II.6 – Profil de température de l'échantillon porté à 850 °C pendant 15 min dans un four tubulaire horizontal.

Les oxydations de 2000 h pour les différents alliages ont été entreprises dans un four à moufle pour pouvoir réaliser des oxydations de durées très longues en parallèle des durées intermédiaires et longues.

### b) Recuit en atmosphère réductrice

Des recuits sous atmosphère réductrice sont effectués sur les substrats revêtus d'un film de chrome de 100 nm dans l'objectif de faire diffuser dans le métal sur quelques centaines de nanomètre le chrome déposé afin de modifier la composition de l'acier et de l'enrichir en chrome. Le gaz réducteur est un mélange Ar-2% $H_2$ , injecté avec un débit de 20 L/h. L'hydrogène permet de réduire l'oxygène résiduel présent dans le circuit. La procédure des traitements de recuit est semblable à celle suivie pour l'oxydation.

- Ⓐ Une montée en température jusqu'à 660°C
- Ⓑ Une fois la température souhaitée atteinte, le gaz réducteur est alors introduit et balaye le four pendant quelques minutes.
- Ⓒ Les échantillons sont ensuite introduits dans le four.
- Ⓓ Le traitement thermique dure pendant une heure.
- Ⓔ Une fois la durée du traitement écoulée, le porte échantillon est extrait du four chaud. Les échantillons subissent une trempe à l'air.

La difficulté consiste à conserver une atmosphère réductrice sur toute la durée de l'essai. Pour cela, il faut assurer l'étanchéité du tube afin d'empêcher l'oxydation des échantillons. Pour éviter une entrée d'air au moment de l'introduction ou de la sortie des échantillons

à haute température, nous avons utilisé un four mobile qui se translate horizontalement sur un rail (Figure II.7). Le tube de silice est fixe et sa longueur est le double de celle du four. L'introduction des échantillons se fait du côté du tube non chauffé. Une fois l'étanchéité assurée et après un balayage du gaz pendant 5 min, on déplace le four de telle sorte que les échantillons soient au centre de la zone chaude. Une fois que la durée du traitement est atteinte, on re-déplace le four pour un refroidissement rapide des échantillons tout en conservant une atmosphère non oxydante. Pour améliorer l'efficacité du traitement thermique tout en réduisant le risque d'oxydation de la surface, des copeaux de Titane ont été utilisés et placés en avant du porte échantillon. Ces copeaux capturent l'oxygène résiduel dans le tube en raison de l'affinité du titane pour l'oxygène.

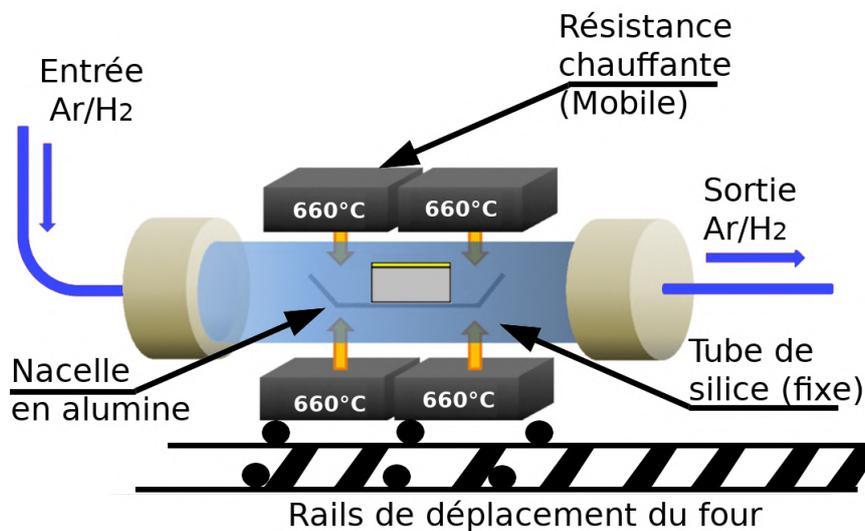


FIGURE II.7 – Représentation schématique du montage expérimental du four tubulaire horizontal mobile utilisé pour le traitement de recuit en atmosphère réductrice.

Le profil de température de ce four pour une température de consigne de 660°C est représenté sur la Figure II.8a. La zone isotherme mesure 7 cm. Le profil de montée et descente en température des échantillons pendant le recuit est tracé sur la Figure II.8b. On constate que la montée en température et le refroidissement sont plus lents que ceux mesurés dans le four d'oxydation. Ce résultat s'explique par l'inertie du tube de silice et du porte-échantillon en alumine qui subissent également le traitement thermique.

### II.2.3 Mesure des Courbures

La technique de mesure des courbures a été introduite par Floro et al [123, 124]. Elle est également appelée *Multi beam Optical Stress Sensor* (MOSS). C'est une technique qui permet de mesurer *in-situ* la courbure d'un film mince pendant sa croissance sur un substrat très mince, et la traduire en mesure de contraintes.

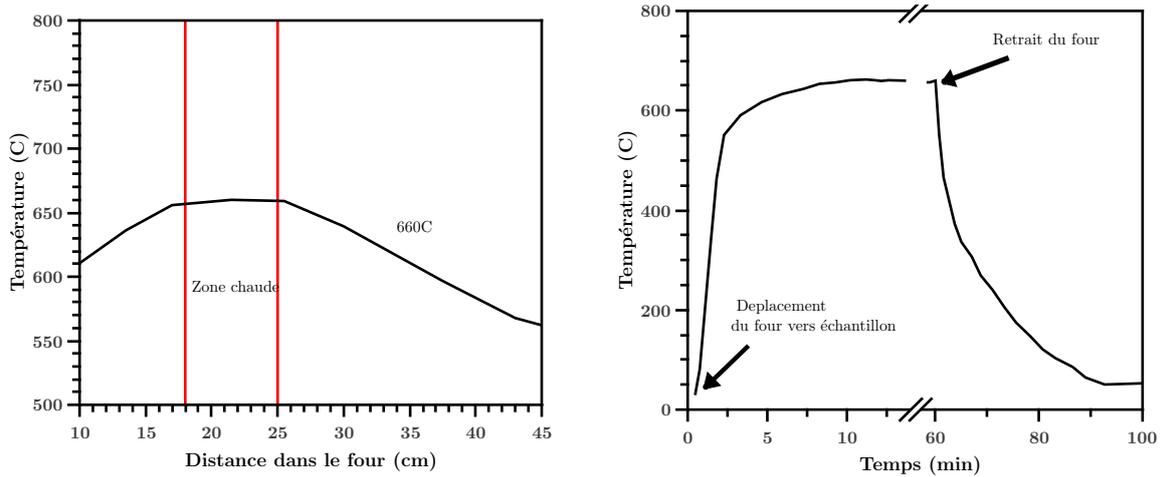


FIGURE II.8 – Profil de température (a) dans le four (b) de l'échantillon recuit à 660 °C pendant 60 min dans un four tubulaire horizontal mobile.

### a) Principe et montage

Le MOSS repose sur une technique optique de détermination géométrique de la courbure. Une représentation schématique est donnée sur la Figure II.9. La croissance d'un film génère des contraintes de croissance qui entraînent une flexion du substrat. La surface initialement plane s'incurve. La mesure consiste à suivre la position d'un réseau de faisceaux laser réfléchis sur la surface. La divergence de ce réseau de faisceaux réfléchis par la surface incurvée permet de déterminer la courbure et de calculer ensuite la contrainte en utilisant l'équation de Stoney [125].

La mise en œuvre repose sur un faisceau laser. Celui-ci est converti en plusieurs faisceaux parallèles grâce à une paire d'étalons hautement réfléchissants. Chaque étalon divise le faisceau laser primaire en un réseau linéaire de quatre faisceaux équidistants et parallèles. Les étalons sont orthogonaux. Avec cette configuration, un réseau 2D de 4x4 spots est obtenu. Le multi-faisceaux pénètre ensuite dans la chambre du bâti magnétron via un hublot et illumine le substrat dans des conditions d'incidence quasi-normale. La surface du substrat plane et polie miroir réfléchit le multi-faisceaux vers une lame semi-réfléchissante qui le dévie vers une caméra CCD. Le réseau de faisceaux détectés par la caméra CCD apparaîtra sur le logiciel sous la forme d'une grille de spots (Figure II.10).

La courbure du substrat entraîne la divergence de la position des faisceaux. L'espacement entre les centroïdes des spots est calculé par un logiciel d'analyse d'images. La courbure peut ainsi être exprimée :

$$\frac{1}{R(t)} = \frac{\delta d(t) \cdot \cos \alpha}{d_0 \cdot 2L} \quad (\text{Eq. II.1})$$

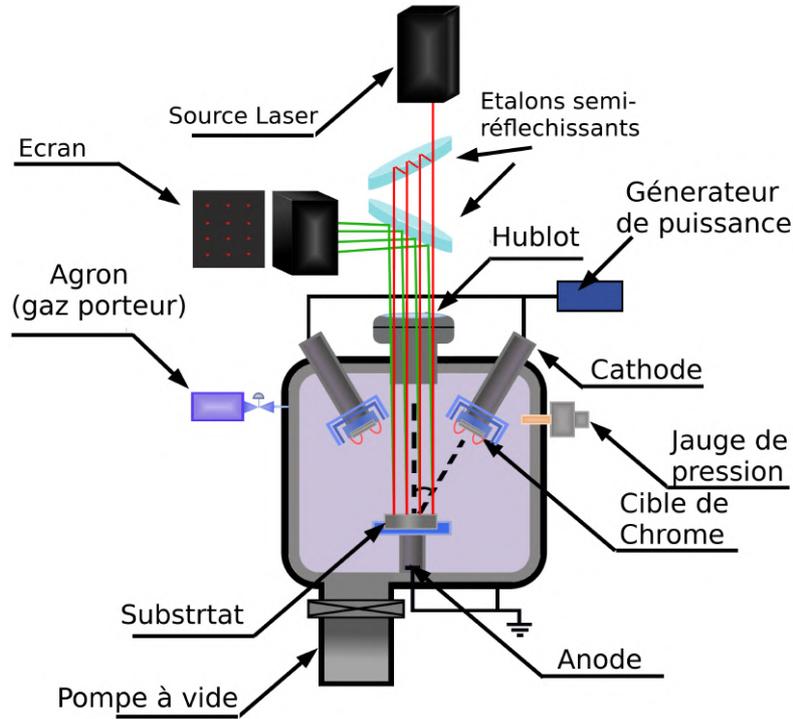


FIGURE II.9 – Représentation schématique du dispositif de mesure in-situ de la courbure adapté à notre bâti de dépôt par pulvérisation magnétron.

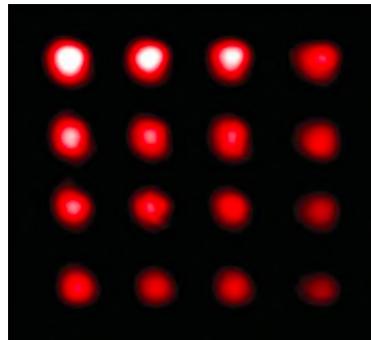


FIGURE II.10 – Spots laser détectés par la caméra CCD.

Avec  $R(t)$  la variation du rayon de la courbure,  $L$  la distance entre le substrat et l'écran des spots,  $\alpha$  l'angle d'incidence entre la source du laser et la normale du substrat.  $d(t)$  est la distance entre spots mesurée à l'instant "t" et  $d_0$  la distance de référence initiale entre deux spots voisins. On définit  $\delta d(t)$  comme la différence entre  $d(t)$  et  $d_0$ .

Hoffman [126] a dérivé de l'équation de Stoney [125], une expression permettant d'exprimer la contrainte en fonction de la courbure :

$$\sigma = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6h_f} \frac{1}{R(t)} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Avec  $\sigma$  la contrainte dans le film,  $h_f$  et  $h_s$  les épaisseurs du film et du substrat respectivement,  $M_s$  le module biaxial du substrat exprimé par :

$$M_s = \frac{E}{1 - \nu} \quad (\text{Eq. II.3})$$

## II.2.4 Test gonflement décollement inversé (*inversed bulge-blister-test*)

Le *bulge-blister-test* est une méthode largement utilisée pour mesurer l'adhérence de films minces sur substrat. Elle permet d'éviter les concentrations de contraintes par l'application d'une pression uniforme à l'interface film/substrat. Le premier dispositif a été réalisé par Hinkley [127]. Plusieurs modifications ont été apportées à la technique afin d'élargir ses gammes de mesure [128–131]. Mougine [2] a adapté le dispositif à l'adhérence des couches d'oxyde en modifiant sa configuration pour aboutir au test de gonflement décollement inversé (*inversed bulge-blister-test*).

### a) Principe

Le principe général du test de gonflement-décollement inversé est représenté sur la Figure II.11. La Figure II.12 présente une courbe expérimentale typique de ce test.

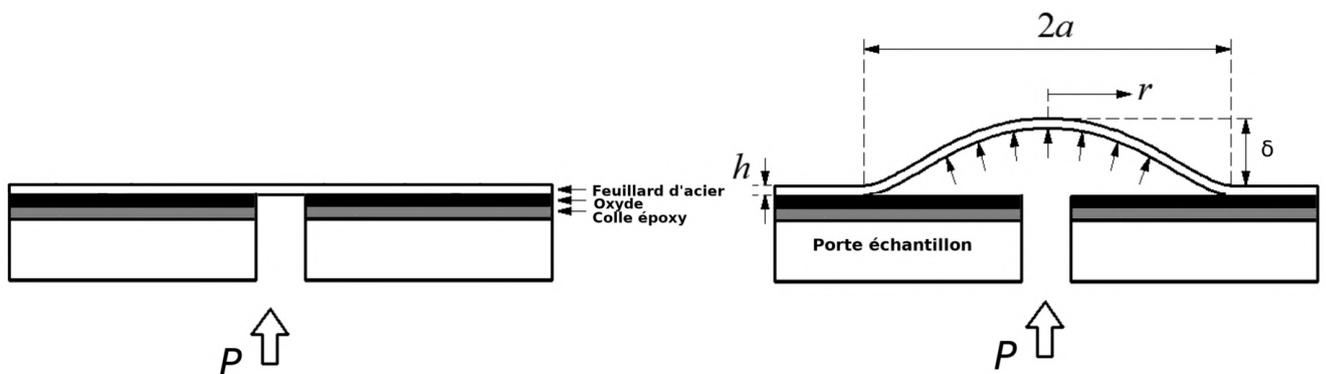


FIGURE II.11 – Principe du *inversed bulge-blister-test*.

L'échantillon est un feuillard métallique d'épaisseur ( $h$ ). Après oxydation, le feuillard collé sur un porte-échantillon<sup>1</sup> présentant un trou circulaire de rayon ( $r$ ). A travers ce trou, une pression hydrostatique ( $P$ ) est exercée par un fluide non-compressible. Le feuillard va subir une déformation élastique et une cloque va se former. Dans un premier temps le diamètre de la cloque reste constant avec l'augmentation de la pression sous l'échantillon. Cette phase de gonflement dite "*bulge*", correspond à la portion croissante de la courbe Figure II.12 et

1. La face d'oxyde dont nous voulons mesurer l'énergie d'adhérence est collée contre la face du porte échantillon

traduit l'augmentation de hauteur  $\delta$  de la cloque avec la pression.

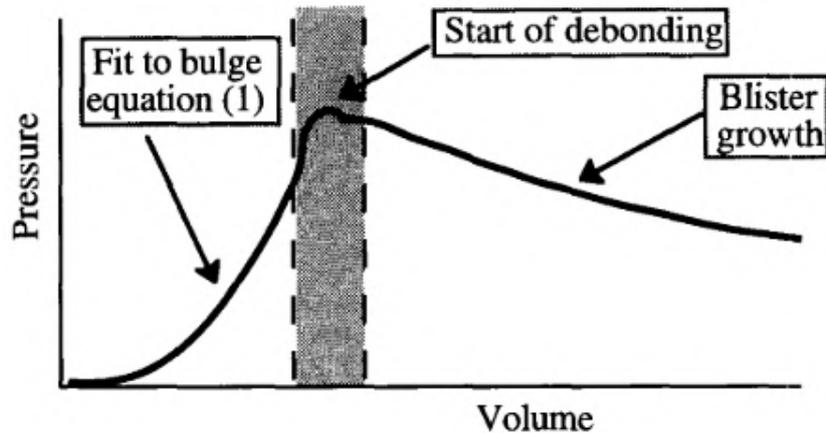


FIGURE II.12 – Courbe schématique du test de gonflement décollement [132]

Au delà d'une pression critique, deux scénarios sont possibles et dépendent du pouvoir adhésif de la colle par rapport à l'adhérence de l'oxyde sur le substrat. Si l'énergie d'adhérence de l'oxyde sur le substrat est plus importante, une rupture à l'interface oxyde/colle sera alors observée. Si l'interface colle/oxyde est plus forte que l'interface métal/oxyde une fissure interfaciale métal/oxyde se propage. En conséquence, une augmentation brutale du volume sous la cloque accompagnée d'une chute de la pression est alors observée. Cette deuxième phase est dite "blister". La partie décroissante de la courbe Figure II.12 traduit le décollement

### b) Montage expérimental

Pour suivre l'évolution de la hauteur  $\delta$  de cloque en fonction de la pression imposée, un dispositif de mesure par corrélation d'image a été développé au laboratoire (Figure II.13).

Il nécessite une préparation des échantillons. Après oxydation, le feuillard comporte une couche d'oxyde sur chacune de ces deux faces<sup>2</sup>. La face d'intérêt est collée au porte échantillon avec une colle époxy résistante. La deuxième face est polie afin de retirer la couche d'oxyde, puis nettoyée à l'eau et avec un mélange éthanol-acétone. De la peinture blanche mate est appliquée sur la face nettoyée à l'aide d'une bombe aérosol. Après séchage, un mouchetis d'encre noire est déposé à l'aide d'un aérographe en utilisant un encre noire. La Figure II.14a présente un feuillard collé sur le porte-échantillon, revêtu de peinture blanche et d'un mouchetis.

L'orifice situé dans le porte-échantillon est connecté au système d'injection du fluide sous pression. Le fluide utilisé est de l'eau désionisée. La mise sous pression est assurée par une micro-seringue électronique. Le débit injecté est de 50 nl/s. Un manomètre, placé à l'extrémité

2. On néglige les autres faces sur l'épaisseur des feuillards

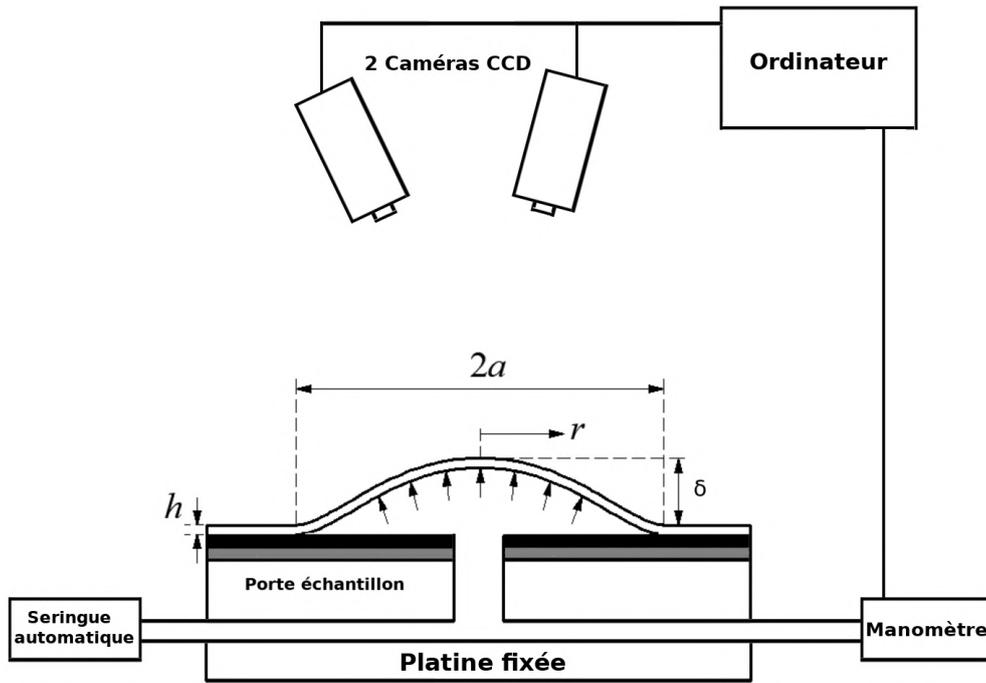


FIGURE II.13 – Représentation schématique du montage expérimental

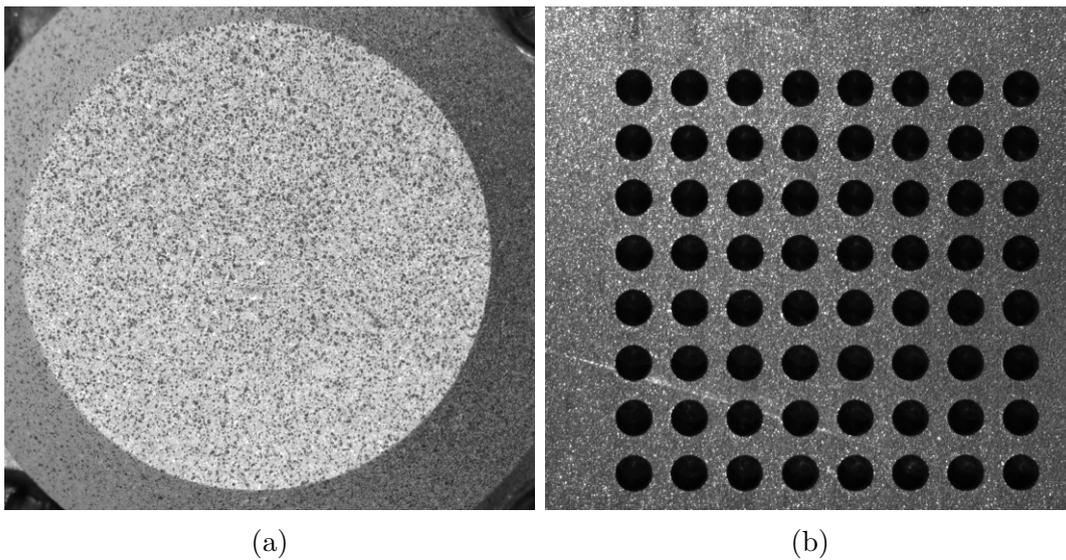


FIGURE II.14 – Photographie de (a) mouchetis (b) mire de calibration.

du circuit hydraulique permet une mesure en temps réel de la pression imposée. Les mesures sont automatisées et enregistrées par un ordinateur.

Deux caméras CCD installées à l'aplomb de la platine permettent l'acquisition d'images de la surface mouchetis pendant la mise sous pression de l'échantillon. Ces images sont ensuite utilisées pour reconstruire le champ cinématique surfacique en 3 dimensions par stéréo-corrélation d'images numériques à l'aide du logiciel UFreckles [133, 134], développé par Réthoré. Pour chaque pas de temps, on obtient le champ de déplacements surfacique 3D, autrement dit dans le plan (XY) et en hauteur (Z). C'est le déplacement en Z qui permet le

suivi de la hauteur  $\delta$  de la cloque. La fréquence d'acquisition des valeurs de pression et des images numériques est de deux acquisitions par seconde. Ce pas de temps nous permet de suivre notamment la chute brutale de pression lors de la décohésion de l'interface. La courbe de gonflement-décollement est obtenue en traçant l'évolution de la pression en fonction de la hauteur de cloque. Le traitement d'image nécessite une calibration, réalisée à l'aide d'une mire (Figure II.14b). Celle-ci comporte des points noirs équidistants et de taille identique.

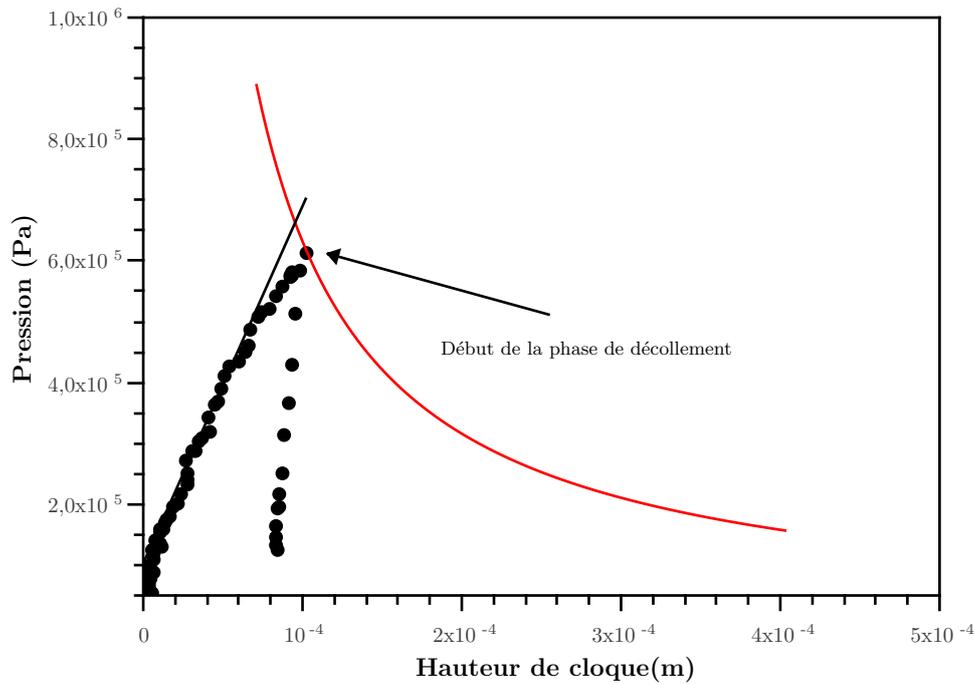


FIGURE II.15 – Courbe expérimentale d'un essai de gonflement-décollement inversé réalisé sur un feuillard d'acier inoxydable 316L oxydé 100 h à 850°C.

### c) Equations régissant le *bulge-blister-test*

Le bulge-blister-test peut être considéré comme la succession de deux phases successives : le gonflement puis le décollement. Chaque phase est régie par une équation faisant intervenir les propriétés mécaniques du système.

i) **Equation régissant le gonflement (*bulge*)** Le gonflement correspond à un comportement élastique composé essentiellement de celui du feuillard mais aussi de celui de la couche d'oxyde. L'évolution de la pression est décrite par [135, 136] :

$$P = C_1 \frac{\sigma \cdot h \cdot \delta}{r^2} + C_2 \frac{E \cdot h \cdot \delta^3}{r^4} + C_3 \frac{E \cdot h^3 \cdot \delta}{r^4} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Avec P la pression, h l'épaisseur du feuillard ( $\approx 150 \mu\text{m}$ ), r le rayon de l'orifice dans le porte échantillon,  $\delta$  la hauteur de la cloque,  $\sigma$  la contrainte résiduelle présente dans le

feuillard,  $E$  le module d'Young du feuillard,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  des constantes dépendant de la géométrie de la partie gonflée et de son coefficient de Poisson. Les termes de l'équation traduisent, les contraintes résiduelles pour le premier, la rigidité à la traction pour le deuxième et la rigidité à la flexion pour le troisième.

ii) **Equation régissant le décollement (*blister*)** La valeur de l'énergie d'adhérence peut être calculée en supposant que le travail fourni par le fluide sous pression au cours de la croissance de la cloque est converti en énergie élastique stockée dans le film et en énergie dissipée pour la formation des nouvelles interfaces. On obtient alors l'équation suivante [137, 138] :

$$G_i = C.P.\delta \quad (\text{Eq. II.5})$$

Avec  $G_i$  l'énergie d'adhérence interfaciale en ( $\text{J m}^{-2}$ ),  $P$  la pression imposée à l'échantillon,  $\delta$  la hauteur de la cloque,  $C$  une constante sans dimension comprise entre 0.516 et 0.645 [135, 139]. L'énergie d'adhérence de l'interface étudiée est déterminée par ajustement de l'équation Eq. II.5 aux points expérimentaux dès que la rupture interfaciale est constatée (Courbe rouge dans la Figure II.15)

## II.3 Descriptif des techniques de caractérisation

La morphologie, la structure et la microstructure des couches d'oxyde et des dépôts ont été étudiées par diverses techniques de caractérisation. Nous décrirons dans cette partie la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la microscopie électronique.

### II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau cristallin et de déterminer les paramètres de la structure cristalline. La technique repose sur l'interaction un faisceau de rayons X avec un échantillon. Les photons X sont diffusés élastiquement par les électrons des atomes composant le matériau de manière périodique : on parle de diffraction. Lorsque l'incidence du faisceau  $\theta$  est telle que pour les plans atomiques du réseau cristallin (Figure II.16), la condition de Bragg est remplie, il y a diffraction. La condition de Bragg s'écrit:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. II.6})$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire entre deux plans  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  angle d'incidence,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X et  $n$  l'ordre de réflexion.

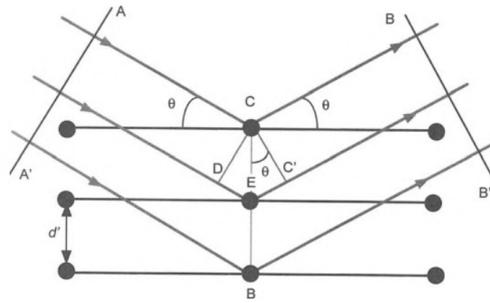


FIGURE II.16 – Représentation schématique de la diffraction des rayons X sur un matériau cristallin

La longueur d'onde des photons X est constante mais des faisceaux diffractés varient selon la structure. Les faisceaux de rayons X diffractés par chaque atome dans une structure cristalline périodique interfèrent les uns avec les autres, produisant une intensité dépendante de la structure. Dans le cas d'un cristal infini l'intensité des interférences destructives n'atteint pas zéro. La loi de Bragg définit les valeurs possibles de l'angle  $2\theta$  (l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté), auquel cette condition particulière peut être satisfaite. Sur cette base, la diffraction des rayons X (DRX) peut être utilisée avec plusieurs d'angle incidence. En plus de la géométrie conventionnelle  $2\theta - \theta$ , deux autres modes ont été utilisés dans le présent travail. Le premier est l'incidence rasante GI-XRD. En plus de l'identification des phases cristallines présentes dans un film mince, il permet de remonter aux contraintes résiduelles dans le film. Le second est la réflectivité des rayons-X XRR. Il permet ici la détermination de l'épaisseur des films minces.

### a) Diffraction en Incidence Rasante

Dans la géométrie conventionnelle de  $2\theta - \theta$ , l'angle d'incidence est égal à l'angle du faisceau diffracté par rapport à la surface de l'échantillon analysé. La configuration du dispositif garantit un faisceau de haute intensité diffractée. Cependant, aux grands angles, la pénétration des rayons X est de quelques dizaines de micromètres. Lorsqu'il s'agit d'analyser une couches minces, cette profondeur de pénétration peut être supérieure à l'épaisseur du film. Par conséquent, la DRX conventionnelle n'est pas adaptée à l'étude détaillée des couches minces.

La configuration en incidence rasante GI-XRD a été développée pour l'analyse des films minces. Pour rendre la mesure plus sensible proche de la surface et minimiser la contribution du substrat sur la réponse du signal, la géométrie est modifiée par rapport à la géométrie conventionnelle. La diffraction est asymétrique, ce qui permet de sonder la matière proche de la surface en faisant varier l'angle d'incidence. Pour chaque analyse l'incidence du faisceau de

rayons X monochromatique est fixe et faible, généralement inférieure à  $10^\circ$ . Elle doit cependant être plus grande qu'un angle critique  $\omega_c$ . Cette configuration est utilisée pour obtenir des informations sur la cristallographie des phases de l'échantillon [140, 141] et sa microstructure (contrainte, orientation préférentielle, etc.) [142–144].

### b) Réflectivité des Rayons-X

Le mode Réflectivité des rayons-X ne permet pas l'analyse de la structure cristalline. Il est utilisé pour la détermination de l'épaisseur des films minces avec une précision d'environ 0.1-0.3nm. Il renseigne également sur la densité et la rugosité d'interface des différentes couches d'une hétéro-structure. Le principe repose sur la réflexion d'un faisceau de rayons X par une surface plane et la mesure de l'intensité des rayons X réfléchis dans la direction spéculaire, pour laquelle l'angle réfléchi est égal à l'angle incident. Le balayage angulaire est similaire à celui du balayage  $2\theta-\omega$ , mais à un très petit angle d'incidence, généralement inférieur à  $10^\circ$ . A la surface et à chaque interface l'intensité réfléchie est celle prédite par la loi de réflectivité de Fresnel. L'interférence de tous les faisceaux de rayons X réfléchis donne naissance au faisceau de rayons X sortant où la réflectivité de l'hétérostructure est déterminée par l'épaisseur, la densité électronique et la rugosité de chaque couche. En utilisant la méthode de la transformée de Fourier ou de la matrice de transfert, les paramètres associés à chaque sous couche peuvent être dérivés

## II.3.2 Spectroscopie Raman

En complément de la DRX, la spectroscopie Raman a été utilisée pour identifier la nature des oxydes présents dans les couches. La spectroscopie Raman est une technique non destructive détectant les changements dans la polarisabilité des liaisons moléculaires induites par les vibrations des liaisons dans un matériau. Elle se base sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique du laser par l'échantillon. Les photons sont absorbés ensuite un très faible nombre d'entre eux sont réémis à des longueurs d'onde différentes correspondant à la diffusion Raman.

## II.3.3 Microscopie électronique

### a) Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage a été utilisée quasi-systématiquement pour observer les morphologies de surface et en coupe transverse. Ces analyses ont été effectuées sur le MEB-FEG Zeiss Ultra 55, équipé de détecteurs d'électrons secondaires (SE et SE In Lens), d'électrons rétrodiffusés (BSE) et de rayons X (spectroscopie EDX).

**b) Microscopie électronique en transmission TEM**

Les films minces déposés par PVD et les couches d'oxyde élaborées ont été investigués par ACOM-TEM (Automated crystal phase and orientation mapping in TEM) et STEM-EDS (scanning transmission electron microscopy–energy-dispersive spectroscopy) qui permettent d'obtenir des informations plus précises sur la composition élémentaire, les phases, les orientations, la forme des grains et la distribution de taille.

Les lames minces destinées à la microscopie électronique en transmission ont été préparées dans un microscope électronique à balayage (MEB) à double colonne, équipé d'un faisceau d'ions focalisé (FIB). Les épaisseurs des lames minces préparés sont comprises entre 50 et 100 nm.

**i) ACOM-TEM** La technique ACOM-TEM (Automated Crystal Orientation Mapping) est également connue sous le nom commercial d'ASTAR équipé du module DigiSTAR<sup>®</sup> et commercialisé par la société NanoMEGAS<sup>®</sup>. Il s'agit d'une technique permettant la cartographie de phase et d'orientation des cristaux à l'échelle nano/macro métrique. Les diagrammes de diffraction 2D sont systématiquement acquis avec des caméras rapides dans un microscope électronique en transmission (MET) lors du balayage de la sonde focalisée sur la zone d'intérêt. Cela permet la reconstruction de cartes 2D mettant en évidence les différentes phases cristallines, l'orientation cristallographique et/ou les champs de contraintes locaux, la présence de zones amorphes dans la matrice à l'échelle nanométrique avec une résolution spatiale allant jusqu'à 1-3 nm dans des zones typiques de plusieurs  $\mu\text{m}^2$ .

A chaque position du faisceau électronique, la figure de diffraction enregistrée est comparée à une base de données construite à partir de fichiers cristallographiques. Cette démarche est reproduite point par point, ligne par ligne de la zone d'analyse choisie (Figure II.17).

Lors de la comparaison clichés expérimental/simulé, une valeur d'indexation est attribuée par le logiciel d'indexation. Ces valeurs caractérisent la qualité de correspondance entre diffractogramme enregistré et diffractogramme calculé. De plus une valeur de fiabilité décrit le rapport des index des deux meilleures solutions. L'orientation et/ou les phases retenues correspondent au cliché de diffraction le plus pertinent.

La technique a des limitations, notamment si le faisceau d'électrons traverse plusieurs grains, des pores, ou si deux phases de propriétés cristallographiques très proches sont présentes, l'information est plus difficilement interprétable. L'analyse des revêtements de chrome et des couches d'oxyde par microscopie électronique en transmission a permis de déterminer localement les microstructures et des textures après leurs croissance.

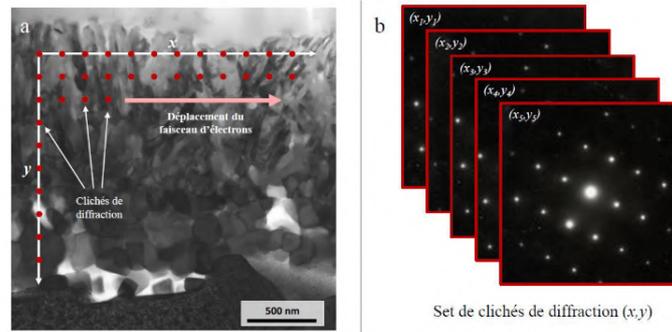


FIGURE II.17 – Représentation schématique du principe de la technique ACOM-TEM. (a) Balayage du faisceau d'électrons et (b) obtention d'un set de clichés de diffraction pour chaque coordonnée  $(x,y)$  [33].

ii) **STEM-EDS** Des cartographies élémentaires à l'échelle atomique sont réalisées par microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM) associé à la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS). L'acquisition des données est réalisée dans un microscope électronique à transmission JEOL-2100F avec une tension d'accélération de 200 kV et une taille de sonde d'environ 2 nm.

# Chapitre III : Élaboration, diffusion et caractérisation des films minces de Cr déposés par PVD



# Chapitre III

## Élaboration, diffusion et caractérisation des films minces de Cr déposés par PVD

L'objectif de cette partie est de produire des revêtements (PVD) uniformes de chrome par la technique de pulvérisation cathodique et d'en réaliser les caractérisations morphologiques, structurales et microstructurales.

### III.1 Élaboration des films minces de Cr

Afin de pouvoir élaborer et évaluer les propriétés des films réalisés par pulvérisation magnétron, une maîtrise du procédé est nécessaire. Nous avons évalué le rendement de notre dispositif de dépôt par des estimations théoriques des vitesses de pulvérisation et de dépôt en tenant compte des paramètres expérimentaux et les confronter ensuite à la vitesse moyenne de dépôt mesurée expérimentalement.

#### III.1.1 Calcul de la vitesse de pulvérisation du Cr

Nous estimons dans un premier temps la vitesse moyenne théorique de la pulvérisation de la cible de chrome. Le calcul de cette vitesse théorique se fait à partir des paramètres électriques du générateur pour une puissance imposée. Le calcul du flux de Bohm [92] représente le flux d'ions d'argon qui entre dans la gaine cathodique près de la cible. Il permet de calculer la vitesse de pulvérisation de la cible de chrome en tenant compte du taux de pulvérisation. Ce dernier représente les atomes pulvérisés par effet balistique en fonction du nombre d'ions incidents.

Nous utilisons les notations suivantes :

- $\Gamma_i$  Flux d'ions d'argon
- $\Gamma_e$  Flux d'électrons

- $u_B$  vitesse de Bohm
- $J_i$  Densité de courant ionique
- $n_i$  Densité d'ions volumique
- $u_{pulv}$  Vitesse de pulvérisation
- $u_i$  Vitesse de l'ion
- $\gamma$  Coefficient d'émission d'électrons secondaires
- $I_A$  Courant anodique
- $I_i$  Courant ionique
- $Y$  Taux de pulvérisation
- $M_T$  Masse atomique
- $\rho$  Masse volumique
- $q$  Charge électrique élémentaire
- $S$  Surface de la cible

Nous considérons que l'état de la décharge est en équilibre, ce qui nous permet d'écrire :

$$\Gamma_i = \Gamma_e \quad (\text{Eq. III.1})$$

$\Gamma_i$  est le flux de Bohm qui représente le flux d'ions d'argon, ces derniers sont accélérés par la chute du potentiel. Les ions d'argon bombardent et pulvérisent la cible de chrome. En considérant que le plasma est stable à travers la gaine, le flux de Bohm s'écrit :

$$\Gamma_i = u_B \cdot n_i \quad (\text{Eq. III.2})$$

Avec  $u_B$  est la vitesse de Bohm qui dépend de la masse d'ion  $M_i$  et la température d'électron  $T_e$  exprimé en Volts (V).

$$u_B = \sqrt{\frac{q \cdot T_e}{M_i}} \quad (\text{Eq. III.3})$$

La densité de courant ionique est :

$$J_i = \frac{I_i}{S} = q \cdot n_i \cdot u_i \quad (\text{Eq. III.4})$$

Étant donné que la réaction d'ionisation est limitée, on peut considérer que la densité de courant ionique est égale à la densité électronique. Or le courant ionique  $I_i$  est différent du courant électronique mesuré  $I_A$ , mais il peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$I_A = I_i \cdot (1 + \gamma) \quad (\text{Eq. III.5})$$

Avec  $\gamma$  est le coefficient d'émission électronique secondaire défini par le nombre moyen d'électrons émis de la cible par ion incident. Ce coefficient est proche de 0.1 pour des cibles métalliques. Il varie faiblement <sup>1</sup> avec l'énergie des ions d'argon  $\text{Ag}^+$  [145–147]. Dans le cas du chrome  $\gamma=0.091\pm 0.02$  [145]. Pour des surfaces oxydées ou des cibles d'oxydes, le coefficient est beaucoup plus important [148]. Pour éviter qu'une couche d'oxyde native ne soit naturellement formée sur la cible de chrome, une étape de nettoyage de la surface de la cible est nécessaire avant chaque dépôt. .

Avec le flux de Bohm  $\Gamma_i$  on peut calculer la vitesse de pulvérisation de la cible à partir de la masse atomique de chrome et de sa masse volumique. Il faut tenir compte également du taux de pulvérisation  $Y$  qui définit le nombre moyen d'atomes neutres ou chargés arrachés à la cible par ion incident. La vitesse de pulvérisation peut s'écrire :

$$u_{pulv} = \Gamma_i \cdot Y \cdot 10^{10} \cdot \frac{M_T \cdot \mathbf{u}}{\rho} \quad (\text{Eq. III.6})$$

A partir des équations ( Eq. III.4) et ( Eq. III.2) on peut remplacer le flux de Bohm et tirer la vitesse de pulvérisation :

$$u_{pulv} = \frac{I_A}{S} \cdot \frac{1}{(1 + \gamma)q} \cdot Y \cdot 10^{10} \cdot \frac{M_T \cdot \mathbf{u}}{\rho} \quad (\text{Eq. III.7})$$

Les données expérimentales sont résumées dans le tableau III.1

Donnée expérimentale	Valeur
$\gamma$	0.091
$I_A$ (A)	0.035 (à 10 Watts imposée)
$M_T$	52
$q$ (C)	$1.6 \cdot 10^{-19}$
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	7.19
$S$ (cm <sup>2</sup> )	28
$\mathbf{u}$ (Kg)	$1.66 \cdot 10^{-27}$
$Y$	0.78 (à 290 Volts) [149]

TABLEAU III.1 – Données expérimentales pour une puissance imposée P=10 W

On peut ainsi calculer la valeur de la vitesse de pulvérisation théorique  $u_{pulv} = 0,67 \text{nm.s}^{-1}$ .

---

1. Pour des énergies inférieures à 500eV

### III.1.2 Simulation du système de pulvérisation du Cr

La vitesse de pulvérisation estimée ne peut pas être considérée comme une vitesse de dépôt. Les atomes pulvérisés n'atterrissent pas tous sur la surface du substrat. Les atomes pulvérisés sont projetés sur un angle large. Les atomes qui atterrissent sur la surface du substrat à revêtir, sont ceux qui rentrent dans l'angle du substrat. Parmi ces atomes, certains d'entre eux subissent des collisions avec les ions d'argon sur leurs trajectoires avant d'arriver sur la surface du substrat. Ces collisions entraînent la perte d'une partie ou de la totalité de l'énergie des atomes. Seuls ceux qui gardent une énergie suffisante pour diffuser en surface et s'accrocher aux sites stables, formeront le film. Pour estimer le coefficient de transfert des atomes entre la cible et le substrat, nous avons utilisé le code de calcul SIMTRA développé par Van Aecken [150]. Il permet de calculer les caractéristiques du flux des espèces atterrissant sur la substrat (Énergie, libre parcours moyen, nombre de collisions survenues...). Le code est basé sur une simulation de type Monte Carlo. Il simule le transport des espèces dans la phase gazeuse, en prenant en compte la géométrie de la chambre (Figure III.1).

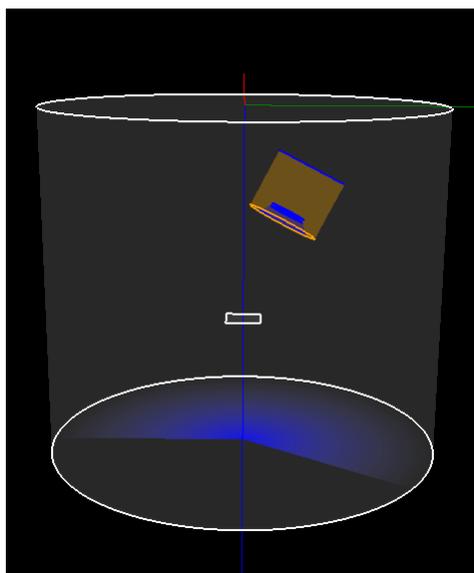


FIGURE III.1 – La géométrie simulée dans le code SIMTRA.

La vitesse de dépôt théorique pour la pulvérisation magnétron est donnée par le produit du courant ionique, du taux de pulvérisation et du coefficient de transport. Le rendement de pulvérisation est déterminé avec les équations de Seah [149]. On peut également le calculer en utilisant le code SRIM [151]. Avec le code SIMTRA on peut calculer les coefficients de transport, c'est-à-dire la probabilité qu'un atome pulvérisé de la cible atterrisse sur une surface donnée. Le nombre réel d'atomes qui atterrissent sur cette surface est égal :

$$N_T = \frac{I_A}{(1 + \gamma)q} \cdot Y \cdot \frac{M_a}{N} \quad (\text{Eq. III.8})$$

Avec  $N_T$  le nombre réel des atomes qui atterrissent par seconde sur le substrat,  $N$  nombre d'atome simulés quittant la cible et  $M_a$  les atomes qui atterrissent sur une surface donnée. A partir de la masse atomique du chrome et de la masse volumique du film <sup>2</sup> on peut exprimer la vitesse de dépôt théorique par :

$$u_{dépôt} = \frac{I_A}{S} \cdot \frac{1}{(1 + \gamma)q} \cdot Y \cdot 10^{10} \cdot \frac{M_a}{N} \cdot \frac{M_T \cdot \mathbf{u}}{\rho} \quad (\text{Eq. III.9})$$

A partir des données expérimentales dans le Tableau III.1 on peut ainsi calculer la vitesse de dépôt théorique moyenne  $u_{dépôt} = 0,036 \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

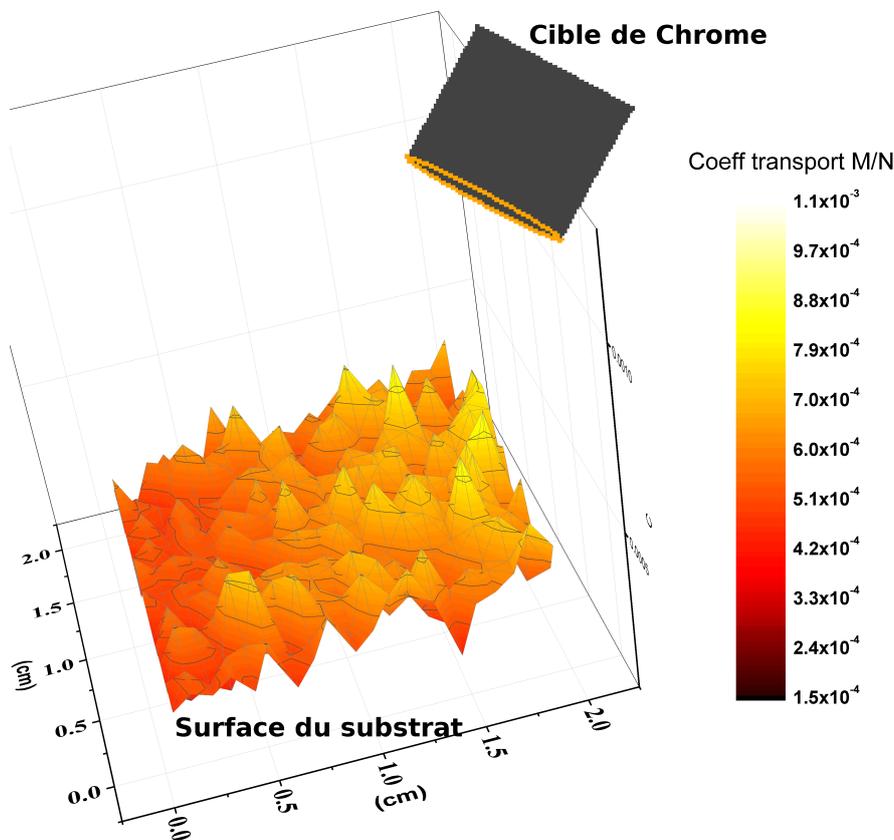


FIGURE III.2 – Distribution du coefficient de transport sur une surface de substrat simulée de 20x20mm<sup>2</sup>.

Le code SIMTRA donne également l'accès à la vérification de l'homogénéité de dépôt en surface. La Figure III.2 présente la cartographie de distribution du coefficient de transport sur la surface du substrat simulé. On constate que le coefficient de transport varie avec la distance cible-surface. Cette variation de coefficient fournit une information sur l'hétérogénéité de la vitesse de dépôt locale. Elle diminue avec la distance cible-surface en raison de la configuration du magnétron incliné et orienté en direction du porte-substrat. Pour notre

2. Déterminée à partir de la réflectométrie des Rayon X qui sera détaillé dans la section III.1.3.

configuration, nous avons calculé  $0.004\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  comme gradient de vitesse de dépôt entre les deux cotés pour un substrat de dimension  $20\times 20\text{mm}^2$ , donc pour un dépôt moyen de  $100\text{nm}$ , le gradient d'épaisseur est de  $0.55\text{ nm/mm}$ .

### III.1.3 Mesure expérimentale de la vitesse de dépôt de Cr

Pour mesurer la vitesse de dépôt, une calibration a été réalisée sur un substrat de Silicium monocristallin (100) avec la configuration du bâti décrite dans le *chapitre II*. La puissance électrique de  $10\text{ Watts}$  a été imposée. La pression de travail est  $0.66\text{ Pa}$ . Le gaz transporteur est l'argon. La durée du dépôt de calibration est de  $10\text{ min}$ . Le film déposé est ensuite analysé par la technique de la réflectivité des Rayons X (XRR) afin de déterminer l'épaisseur du film.

La figure III.3 présente la mesure de la réflectivité réalisée à des angles d'incidence entre  $0$  et  $3^\circ$  autour d'un angle critique  $0.37^\circ$  pour un film de chrome de  $16\text{nm}$  déposé sur un substrat en Silicium.

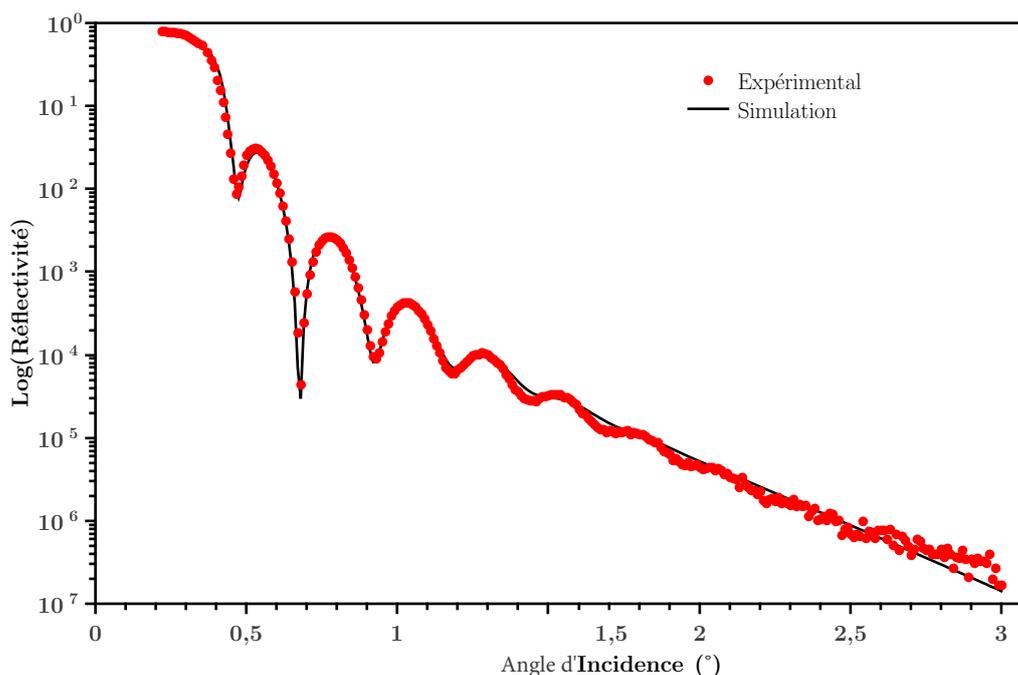


FIGURE III.3 – Courbe expérimentale et simulée de réflectivité des rayons X du dépôt de Chrome sur Silicium (100). Conditions de dépôt : Puissance  $P=10\text{ W}$  ; Pression d'argon  $p_{Ar}=0.66\text{ Pa}$ .

Les oscillations observées sur la courbe expérimentale (Figure III.3), sont appelées les franges de Kiessig [152]. Ces franges sont le résultat d'une interférence d'onde réfléchi par l'interface air/film et l'onde réfléchi par l'interface film/substrat <sup>3</sup>. La période des franges dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes. Elle permet de

3. Dans le cas de multicouches chaque interface réfléchit partiellement l'onde incidente

déduire l'épaisseur de la couche. Une modélisation de la courbe de réflectivité a été réalisée (courbe noire Figure III.3) sur la base de la méthode de calcul de Croce [153]. Dans le cas d'un seul film déposé, il y a cinq paramètres à optimiser. Trois paramètres sont les plus importants : l'épaisseur du film, la densité et la rugosité de surface. L'épaisseur est ainsi calculée par modélisation de la courbe expérimentale en utilisant le logiciel de simulation GenX. Afin d'améliorer la simulation, une couche mince a été ajoutée au modèle pour prendre compte de la couche d'oxyde native du substrat de Silicium. A partir des paramètres du meilleur fit du modèle (courbe noire Figure III.3), le dépôt de calibration réalisé sur le substrat de Silicium est d'une épaisseur de 16 nm. On peut calculer ainsi la vitesse de dépôt pour une puissance imposée de 10 Watts :  $1.6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  l'équivalent de  $0.026 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec la vitesse de dépôt théorique calculée.

La réflectivité des Rayons X (XRR) permet également de déduire d'autres informations, notamment la densité du film ainsi que la rugosité de surface. Le Tableau III.2 résume les paramètres calculés par le modèle pour le film de chrome déposé sur Silicium.

<b>Films</b>	<b>d (nm)</b>	<b><math>\rho</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>r (nm)</b>
<i>Cr</i>	16	6.14	2.2
<i>SiO<sub>2</sub></i>	1.2	1.9	1

TABLEAU III.2 – Les paramètres déduits de la simulation de la réflectivité des rayons X. Épaisseur du film (d (nm)), la densité ( $\rho$  (g cm<sup>-3</sup>)) et la rugosité (r (nm))

La densité du film de chrome est de  $6.14 \text{ g cm}^{-3}$ , cette densité caractéristique des films réalisés par pulvérisation cathodique est inférieure à la densité du chrome sous forme massive ( $7.19 \text{ g cm}^{-3}$  [154]). La densité du film de chrome est en accord avec la littérature. La différence par rapport à la densité du chrome en masse peut être expliqués par l'incorporation de gaz, principalement l'oxygène résiduel piégé dans le bâti [155, 162].

Plusieurs dépôts ont été réalisés à différentes puissances dans un domaine choisi entre 10 et 40 Watts. La Figure III.4 présente l'évolution de la vitesse de dépôt qui varie quasi linéairement avec la puissance imposée. A forte puissance, elle permet de gagner en temps de dépôt pour la même épaisseur. Cependant le risque de dévier de la courbe de calibrage est probable. Une puissance relativement importante conduit à une transformation partielle de l'énergie en source de chaleur. Dans la suite on travaillera avec les trois puissances dont la linéarité de la vitesse est vérifiée.

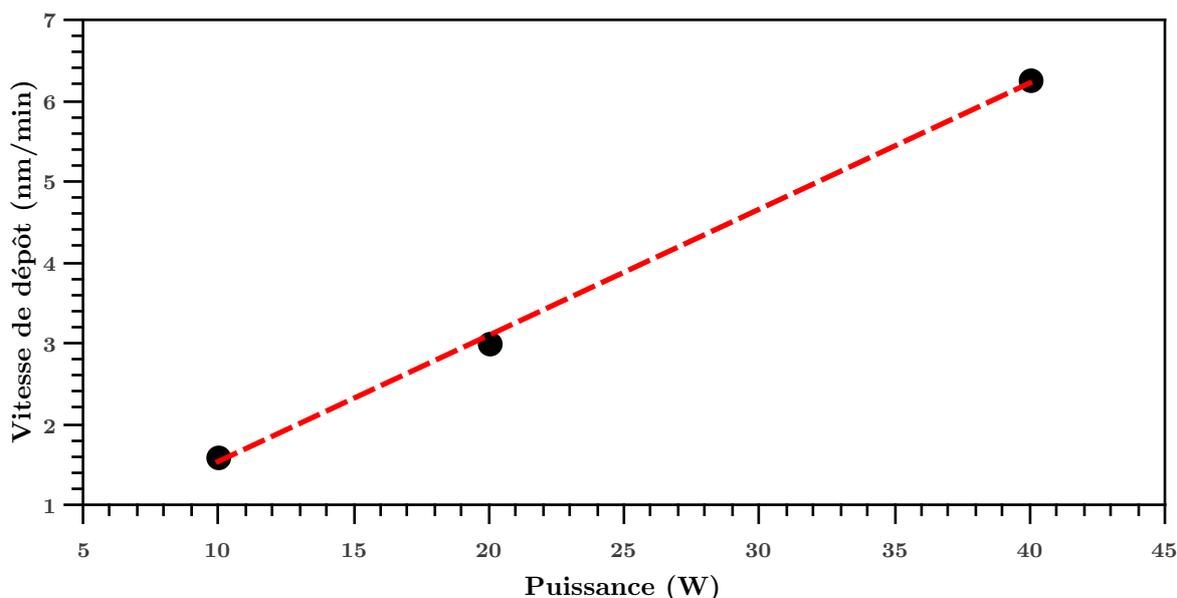


FIGURE III.4 – Évolution de la vitesse de pulvérisation en fonction de la puissance électrique.

## III.2 Caractérisation des films minces de Cr

### III.2.1 Morphologie des films

La morphologie des couches minces de chrome Cr déposées par pulvérisation cathodique a été observée par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique. La Figure III.5a présente la micrographie (MEB) en coupe transverse d'un film de 50 nm de chrome Cr déposé sur un substrat de silicium Si. Le film du chrome présente une microstructure colonnaire des grains qui s'étendent le long de l'épaisseur du film. L'observation en coupe transverse permet également de comparer les épaisseurs observées à celles attendues à partir de la calibration faite par réflectivité des rayons X. Les scans AFM de surface (Figures III.5b et III.5c) réalisés sur un film de chrome déposé sur acier 441X présente une morphologie circulaire des grains avec un diamètre moyen de 8 nm sur une surface scannée de  $1 \mu\text{m}^2$ .

La Figure III.6 présente micrographie STEM à champ clair réalisée sur une lame FIB prélevée un substrat d'acier 441X Revêtu de 100 nm de chrome. L'aspect colonnaire des grains observés en MEB est confirmé ici. La microstructure obtenue est similaire aux revêtements PVD réalisés par pulvérisation cathodique avec des systèmes de dépôt en défilement continu [91]. Les grains colonnaires présentent une légère inclinaison par rapport à la normale de la surface du substrat. Elle correspond à l'angle d'incidence des atomes de chrome pulvérisés depuis la cible.

Dans le film de chrome, des zones moins denses sont observées entre les grains. Elle apparaissent plus claires sur Figure III.6. Elles pourraient être à l'origine de l'écart de densité du chrome déposé par rapport au chrome massif. On note également la présence d'une fine

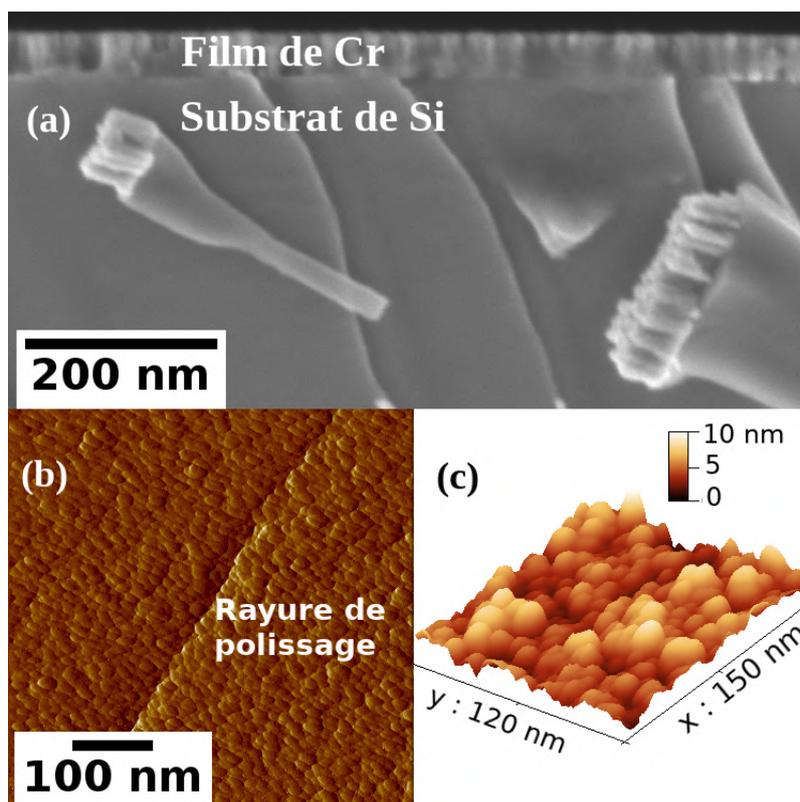


FIGURE III.5 – Dépôt de chrome de 50 nm sur (a) Silicium, vue en coupe transverse par MEB-SE (b) et (c) Acier 441X, scan de surface par AFM (b) mode amplitude (c) mode rugosité. Conditions de dépôt : Puissance  $P=20$  W ; Pression d'argon  $p_{Ar}=0.66$  Pa.

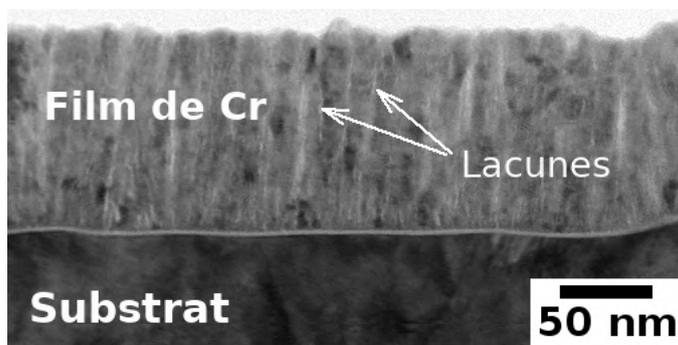


FIGURE III.6 – Observation MET d'un dépôt de 100 nm de chrome sur un substrat d'acier 441X : image STEM en champ clair sur une lame FIB. Conditions de dépôt : Puissance  $P=20$  W ; Pression d'argon  $p_{Ar}=0.66$  Pa.

couche de 2 à 3 nm d'épaisseur à l'interface substrat/dépôt. Elle correspond à la couche d'oxyde native de l'acier 441X.

### III.2.2 Structure du chrome déposé

La configuration de notre bâti et les conditions choisies pour le dépôt nous ont conduit à un film de chrome d'une structure cristallographique particulière. La Figure III.7 présente des diffractogrammes de rayons X DRX en mode incidence rasante de deux films de chrome

déposés sur deux substrats différents (Silicium et Acier 441X). L'indexation des deux diffractogrammes met en évidence la phase  $\delta$ -A15 du chrome Cr par la présence des trois raies principales (200) (210) et (211) de cette phase aux positions ( $2\theta$ ) 39.3°, 44° et 48.6° respectivement. Le chrome cristallisé selon  $\delta$ -A15 a été identifié pour la première fois par Kimoto et Nishida après évaporation<sup>4</sup> du chrome dans une atmosphère d'argon [101].

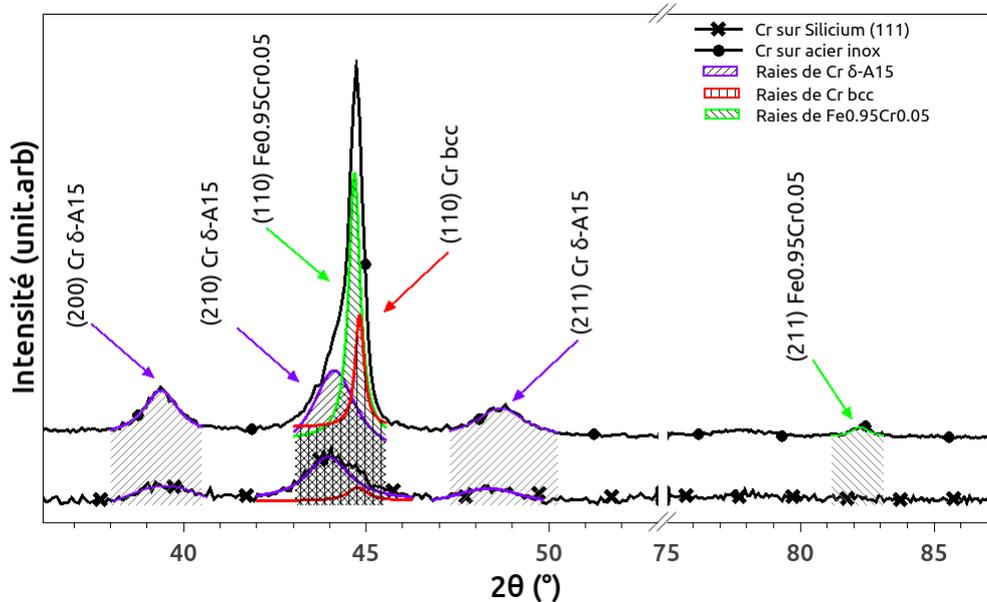


FIGURE III.7 – Diffractogramme en incidence rasante des films de chrome déposés sur l'acier inox 441X et sur Silicium (100). La raie à la position 44° a été déconvoluée pour les deux diffractogrammes. Conditions de dépôt sur Acier : Puissance  $P=20$  W ; Pression d'argon  $p_{Ar}=0.66$  Pa ; Épaisseur  $e=50$  nm Conditions de dépôt sur silicium : Puissance  $P=10$  W ; Pression d'argon  $p_{Ar}=0.66$  Pa ; Épaisseur  $e=16$  nm.

Le diffractogramme du film de chrome déposé sur acier 441X présente à la position 44° un pic asymétrique avec un épaulement à gauche. Il est dû au chevauchement avec le signal de diffraction du substrat d'acier inox 441X (44.7°). La décomposition du pic révèle trois contributions correspondant aux plans (210) de la phase du chrome  $\delta$ -A15, aux plans (110) de la phase  $\alpha$  du substrat et aux plans (110) de la phase  $\alpha$  du chrome qui donnent ces pic légèrement décalé à droite.

La coexistence des deux phases de chrome ( $\delta$ -A15 et  $\alpha$ ) est révélée par la contribution des deux phases à la position 44°. La présence de cette phase  $\delta$ -A15 de chrome sur les deux substrats (silicium et acier) montre que la stabilité de phase métastable ne dépend pas de la nature substrat. Plus loin dans ce *chapitre* nous discuterons la stabilité de cette phase  $\delta$ -A15.

Afin d'investiguer davantage la double contribution du chrome, un dépôt a été réalisé sur silicium pour éviter le chevauchement avec les raies du substrat. Le pic à la position 44° du dif-

4. Chauffage par effet Joule

fractogramme a été modélisé en utilisant deux fonctions Lorentziennes (Figure III.8). La raie simulée par cette modélisation présente un coefficient de détermination de 0.98 par rapport à la raie expérimentale. Une deuxième approche a été effectuée (non présentée) pour le même pic en utilisant une seule fonction Lorentzienne, le résultat de cette deuxième modélisation a donné un coefficient de détermination moins bon (0.93) par rapport à la première approche. Ce résultat corrobore la coexistence des deux phases.

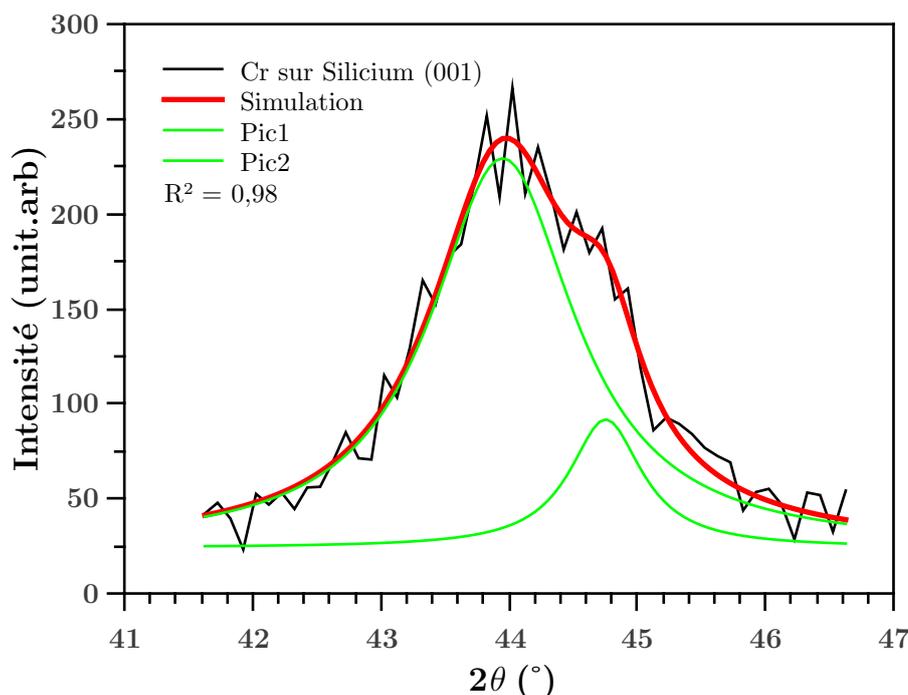


FIGURE III.8 – Modélisation de la raie à la position  $44^\circ$  du diffractogramme de l'échantillon Cr sur substrat de silicium (100). La modélisation utilise deux fonctions Lorentziennes.

Conditions de dépôt : Puissance  $P=10$  W ; Pression d'argon  $p_{Ar}=0.66$  Pa ; Épaisseur  $e=16$ nm.

La phase  $\delta$ -A15 du chrome est de structure cubique centrée avec deux atomes sur chaque face du cube. Le paramètre de maille mesuré ( 0.4594 nm), est en accord avec la littérature [101, 110, 156]. Le paramètre de maille de la phase  $\alpha$  du chrome est 0.2884 nm. La structure  $\delta$ -A15 présente une structure très compacte. Elle se transforme en chrome  $\alpha$  à une température de  $428$  °C [102, 103], la transformation est exothermique et irréversible [102].

### III.2.3 Microstructure des films

Une fois les structures cristallines du chrome déposé déterminées, nous pouvons utiliser ces données cristallographiques pour analyser le dépôt par la méthode d'ACOM en microscopie électronique en transmission afin d'améliorer la compréhension de la microstructure. Pour cela une lame FIB d'une épaisseur ( $\approx 50$ nm) a été préparée sur un film de 100 nm de chrome déposé sur l'acier inox 441X. La lame étant suffisamment mince par rapport à la taille

des grains du film, l'association de la technique ACOM-TEM avec l'identification de phase par DRX permettent de construire des cartographies de phases et d'orientations malgré une taille des grains nanométrique.

La Figure III.9a montre la cartographie de phase ACOM-TEM d'un revêtement de chrome élaboré sur l'acier 441X d'une épaisseur de 100 nm. La croissance colonnaire des grains est confirmée via les cartographies d'indexation avec une largeur moyenne d'environ 7 nm. Ce résultat est en accord avec les mesures faites sur scans AFM. La cartographie de phase révèle la présence des deux phases de chrome ( $\delta$ -A15 majoritaire et  $\alpha$  mineuritaire) avec une localisation concentrée de la phase  $\alpha$  au niveau de l'interface substrat/dépôt.

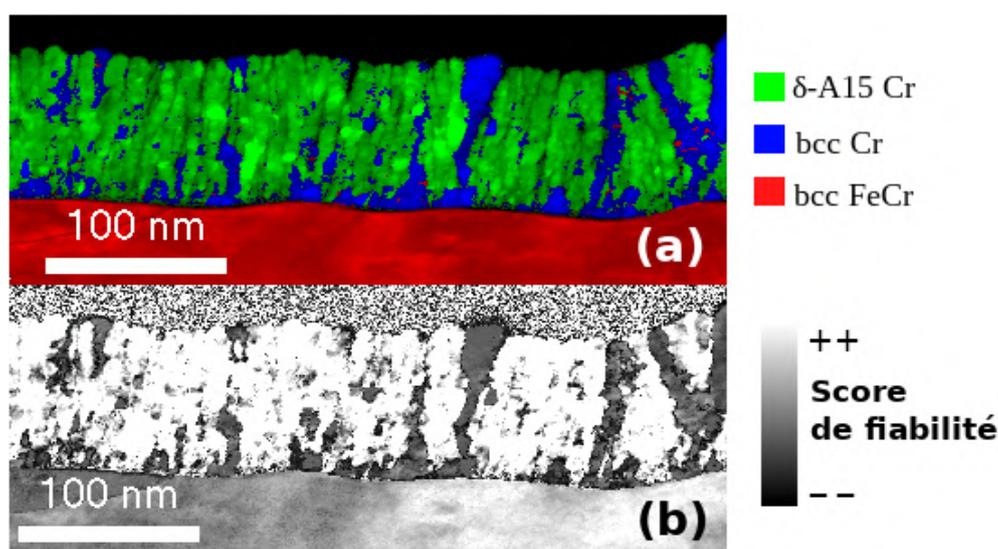


FIGURE III.9 – Cartographie ACOM-TEM. (a) cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) cartographie de fiabilité de phase.

Condition de dépôt : Puissance  $P=20$  W ; Pression d'argon  $p_{Ar}=0.66$  Pa ; Épaisseur  $e=100$ nm.

La cartographie de fiabilité de phase présente un mauvais score pour les grains de la phase  $\alpha$  du chrome. L'interprétation de ce résultat se trouve dans la configuration de la lame. En effet, si le faisceau d'électrons traverse plusieurs grains, les clichés de diffraction obtenus sont difficilement indexables. Malgré la finesse de la lame préparée ( $\approx 50$ nm), le faisceau d'électrons traverse plusieurs grains (6 à 7) ce qui diminue le score d'indexation. Dans le cas où le faisceau traverse des grains de la même phase, le cliché de diffraction récolté est composé d'une superposition des différents clichés de chaque grain mais qui correspondent tous à la même phase est par conséquent le score de fiabilité reste relativement bon. Dans le cas où le faisceau traverse deux grains de phases différentes, les clichés de diffraction sont composés d'une superposition de deux catégories de clichés correspondant chacun à une phase, le score de la fiabilité de phase est donc beaucoup moins bon. La figure III.10 présente schématiquement les deux cas de figures qui expliquent la qualité des cartographies de fiabilité de phase après

une analyse par ACOM-TEM.

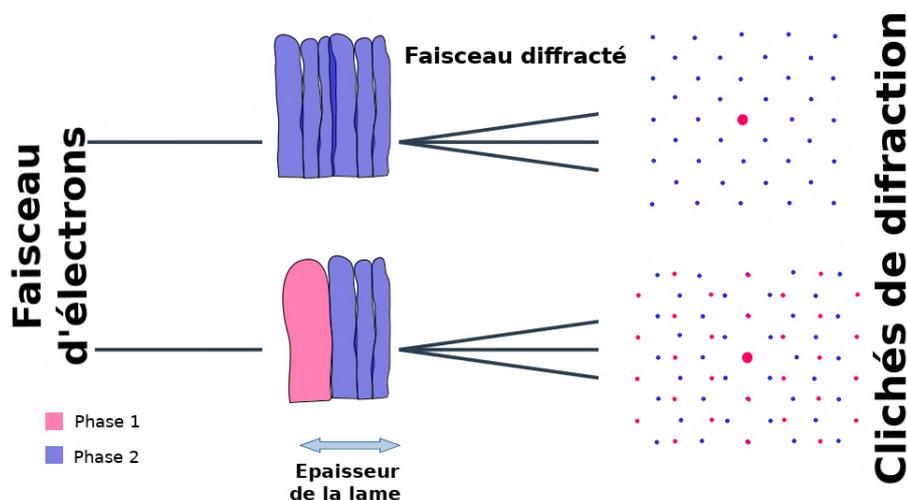


FIGURE III.10 – Représentation schématique des clichés de diffraction obtenus pour une position selon la configuration de la lame en épaisseur.

Pour les mêmes raisons précédemment expliquées liées au nombre de grains en épaisseur, la cartographie d'orientation est difficilement interprétable. Pour mieux détailler la microstructure, nous abandonnerons les interprétations liées à l'indexation et optons pour une imagerie qui ne se base pas sur l'interprétation des clichés de diffraction.

Dans un cliché de diffraction acquis par ACOM-TEM, un spot identifié comme appartenant à la phase souhaitée permet la reconstruction d'une image en champ sombre virtuel en mettant en évidence toutes les zones<sup>5</sup> dont les clichés de diffraction comportent un spot à la même position. Avec cette technique nous avons reconstruit des images en champ sombre virtuel à partir de différents spots correspondant à la phase  $\delta$ -A15 du chrome (Figure III.11).

Les images champ sombre révèlent des zones discontinues qui ressemblent à des nanograins d'une taille moyenne de (5 à 6 nm). Ce résultat laisse penser que les grains colonnaires précédemment observés sont constitués de nanograins orientés différemment. Afin de vérifier cette hypothèse, un traitement de corrélation des clichés de diffraction a été réalisé sur une image acquise par ACOM-TEM. Ce traitement emploie une corrélation de proche en proche des diagrammes de diffraction acquis en scannant le faisceau sur l'échantillon. Des clichés voisins en terme de position du spot, indiquent qu'ils appartiennent pas au même grain et apparaissent plus clair. Une différence entre clichés voisins indique une frontière entre grains ou un changement d'orientation dans le cas d'un sous-grain et apparaîtra plus sombre. Cette méthode met donc en évidence les grains sans biais lié à l'indexation.

5. Les zones correspondants au spot choisi apparaissent en clair (en rouge) les autres zones apparaissent plus sombre (en bleu)

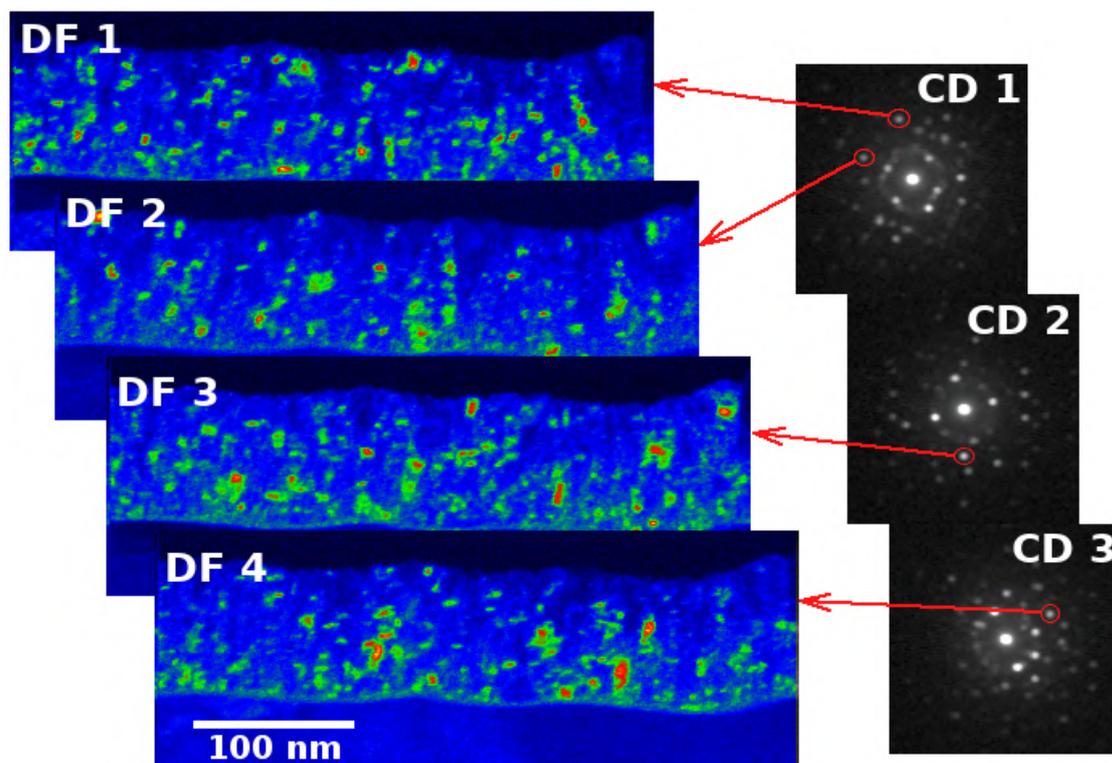


FIGURE III.11 – Images champ sombre virtuelle (DF) reconstruites à partir de la sélection des spots de diffraction correspondant à la phase  $\delta$ -A15 du chrome.

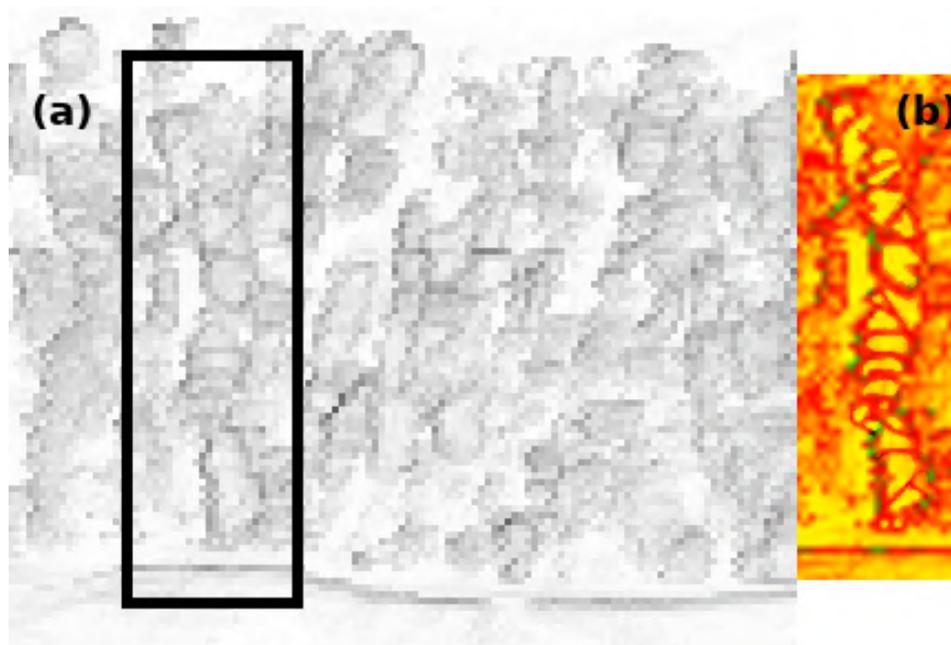


FIGURE III.12 – Corrélation TEM du dépôt de chrome.

La Figure III.12a présente une cartographie de corrélation de clichés de diffraction réalisée sur un film de chrome déposé sur acier à partir d'une acquisition par ACOM-TEM. La cartographie révèle après un traitement d'image <sup>6</sup> (Figure III.12b) qu'un grain colonnaire est constitué d'un ensemble de nano-grains empilés les uns sur les autres le au long de l'épaisseur

6. Pour améliorer la qualité de l'image

du dépôt.

A partir de ces analyses on peut conclure que la phase  $\delta$ -A15 du chrome est présente à l'échelle nanométrique sous forme de nano-grains, ce qui concorde avec la littérature. Kimoto et Nichida [101] supposent que cette phase métastable de chrome ne peut être obtenue sous forme de gros grains ou en masse dans des conditions atmosphériques.

### III.3 Stabilité de la phase $\delta$ -A15 du chrome

Plusieurs études examinent les paramètres contribuant à la stabilité de la phase  $\delta$ -A15 [100, 102, 103, 105, 109–112]. Une étude paramétrique sera présentée en utilisant une approche des plans d'expérience. L'objectif de l'approche est de déterminer les paramètres d'élaboration favorisant la formation de la phase  $\delta$ -A15. Cette étude paramétrique est propre à la configuration de notre bâti (par exemple : une modification géométrique peut conduire à des résultats différents).

#### III.3.1 Paramètres d'élaboration

La méthode des plans d'expérience a été utilisée pour extraire l'influence des paramètres du procédé de dépôts autour un point central [157–159]. Elle peut être également utilisée pour déterminer les effets des interactions d'ordre deux. Elle consiste à faire varier tous les paramètres du procédé à chaque expérience selon la matrice Rechtschaffner [160]. Pour ce modèle toutes les interactions supérieures d'ordre deux sont supposées nulles avant même l'expérimentation. Le modèle mathématique adopté au départ de l'étude est donc :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{\substack{i=j=1 \\ i \neq j}}^n b_{ij} x_i x_j \quad (\text{Eq. III.10})$$

Avec  $y$  est la valeur de la réponse de chaque expérience,  $n$  est le nombre de paramètres,  $x$  est le niveau du paramètre ( $\pm 1$ ) et  $b_0$  est la valeur moyenne de la réponse. Pour évaluer l'influence d'un paramètre sur une réponse, le poids  $b_i$  associé à un paramètre  $x_i$  est comparé à 2 fois l'écart type ( $2\sigma$ ). De la même manière pour l'influence d'une interaction de paramètres sur la réponse  $b_{ij}$  associé aux paramètres  $x_i$  et  $x_j$  deux par deux. Un poids inférieur à cette limite de ( $2\sigma$ ) n'a pas de signification statistique : le paramètre associé ne joue pas de rôle significatif sur la réponse mesurée dans un intervalle de confiance à 95%

Avant de présenter les résultats de l'étude, il convient de définir les paramètres à évaluer, trois de ces derniers sont choisis pour cette étude : la pression de travail, la vitesse de dépôt et l'épaisseur du film déposé. Après chaque dépôt une analyse par diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante est réalisée. Le rapport d'intensité de la raie principale de la

phase  $\delta$ -A15 (210) sur celle de la phase  $\alpha$  (110) sera choisi comme réponse pour la matrice d'expérience.

Le Tableau III.3 résume les paramètres à varier sur 2 niveaux (Niveau-1 et Niveau+1) autour du point central (Niveau 0) dans cette étude avec les valeurs correspondantes des paramètres. Le nombre d'expérience pour trois paramètres est de sept :

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
<b>Puissance (W) <math>v_1</math></b>	20	40
<b>Pression (Pa) <math>v_2</math></b>	0.66	1.06
<b>Épaisseur (nm) <math>v_3</math></b>	100	200

TABLEAU III.3 – Matrice d'expériences suivant l'approche de Rechtschaffner

La mesure des réponses est extraite des mesures de diffraction des rayons X (DRX) en faisant une déconvolution de la raie du diffractogramme situé vers  $44^\circ$ . La réponse est le rapport de la contribution de la raie du chrome  $\delta$ -A15 située à  $\approx 43,5^\circ$  par l'aire globale de la raie. La figure III.13 résume l'ensemble des réponses des sept expériences réalisées.

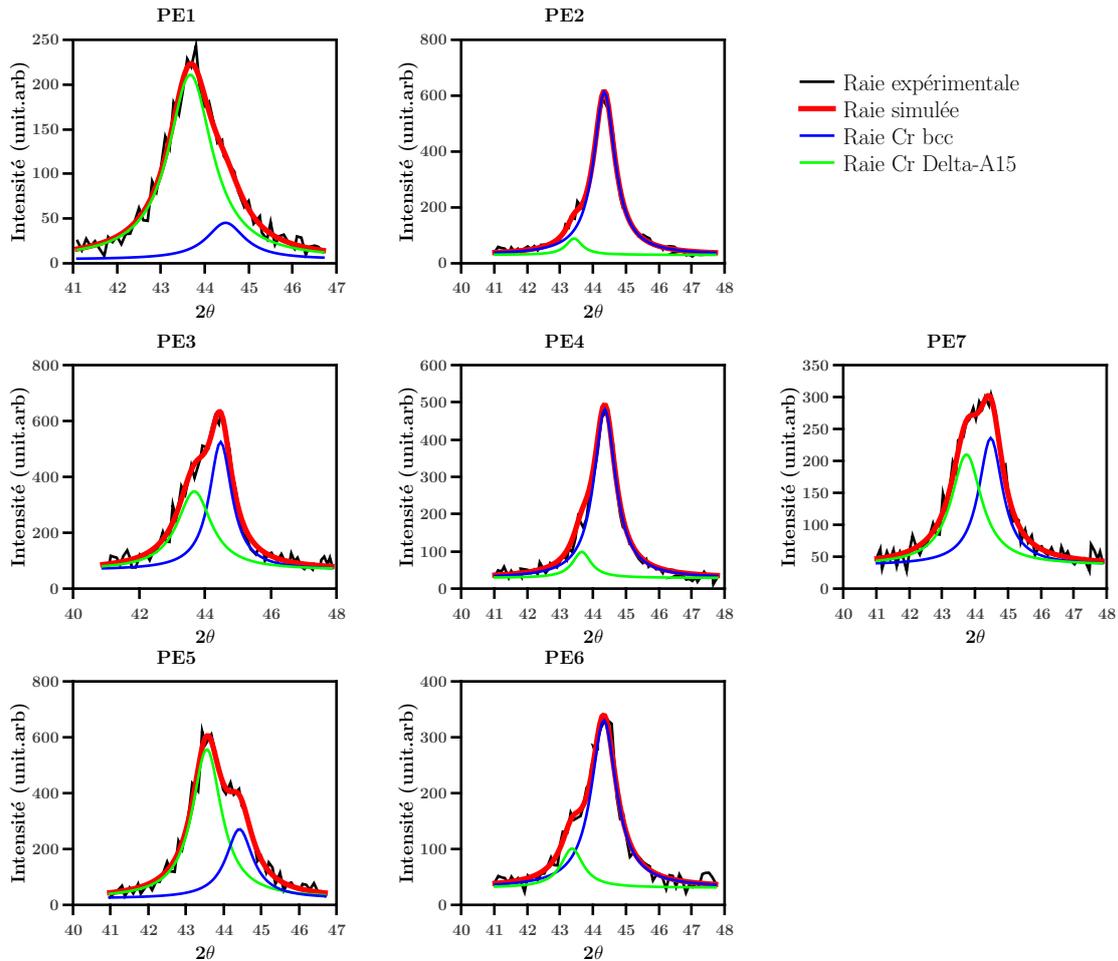


FIGURE III.13 – Réponses Plan Expérience.

La figure III.14 présente l'effet de chaque paramètre et d'interaction des paramètres deux à deux sur la réponse. Le signe (-) ou (+) présente l'influence négative ou positive du paramètre ou interaction de paramètres sur la réponse.

Il apparaît que les trois facteurs  $v_1$ ,  $v_2$  et  $v_3$  présentent des poids d'influence négative. Ce résultat indique que l'augmentation de la pression de travail, la puissance et l'épaisseur sont néfastes vis-à-vis de la réponse. L'augmentation des trois paramètres est défavorable pour la formation de la phase  $\delta$ -A15. La pression de travail et l'épaisseur présentent respectivement un effet significatif (poids  $b_1 > 2\sigma$ ) et très significatif (poids  $b_2 > 4\sigma$ ). L'épaisseur semble être sans effet significatif sur la réponse du modèle (poids  $b_3 < 2\sigma$ ). Il faut noter également que les interactions des facteurs  $x_1x_2$ ,  $x_2x_3$  et  $x_1x_3$  (traduites par  $b_{12}$ ,  $b_{23}$  et  $b_{13}$  respectivement) présentent des poids d'influence qui semblent sans effet significatif particulier.

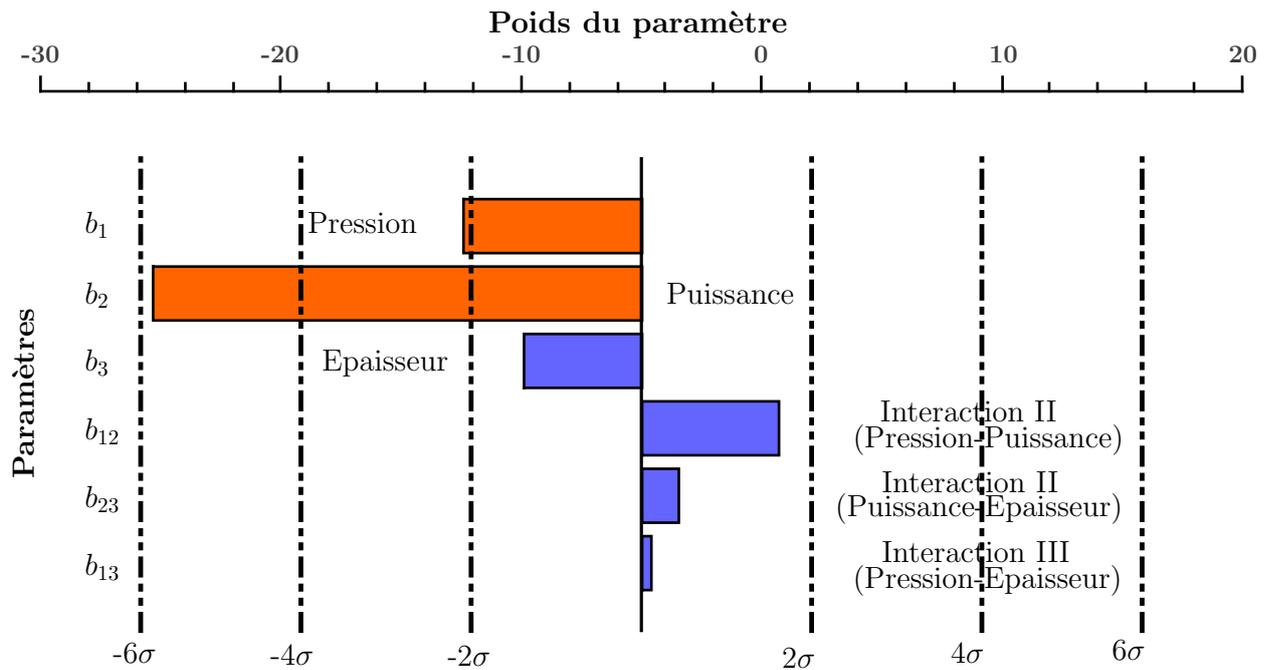


FIGURE III.14 – Poids des paramètre sur la réponse.

### III.3.2 Contraintes résiduelles

#### a) Par la technique de courbure

Afin d'évaluer les contraintes résiduelles dans le film qui se développent dans le film pendant la croissance, un suivi de contraintes *in-situ* par la technique de courbure (MOSS) au cours de croissance a été réalisé dans les conditions de dépôt conduisant à la formation de la phase  $\delta$ -A15.

Le calcul de la courbure ainsi que la contrainte correspondante ont été détaillés dans chapitre II (section II.2.3. a)).

A partir de l'équation Eq. II.1 et Eq. II.2 on peut écrire l'expression du produit contrainte x épaisseur film :

$$\sigma h_f = \frac{M_s \cdot h_s^2 \cdot \cos \alpha}{12L} \frac{\delta d(t)}{d_0} \quad (\text{Eq. III.11})$$

La figure III.15 présente l'évolution des contraintes au cours de la croissance du film de chrome Cr jusqu'à 100 nm d'épaisseur. Le film de chrome déposé présente une contrainte moyenne de tension le long de l'épaisseur du film. La courbe révèle une transition pendant la croissance. Les premiers stades de croissance du film présentent une contrainte maximum de tension. Une contrainte initiale  $\sigma_i=0.25\text{GPa}$  enregistrée à 5 nm suivi d'une relaxation à partir de 10 nm d'épaisseur, pour atteindre une contrainte finale de tension  $\sigma_f=0.1\text{GPa}$  entre 40 et 100 nm. Généralement les dépôts métalliques par pulvérisation ou par évaporation révèlent une

succession de comportements de type Tension-Compression (C-T) ou Compression-Tension-Compression (C-T-C) [161, 162] avec des contraintes moyennes en compression, expliquées par une incorporation d'oxygène résiduel engendrant une contribution en compression à la contrainte résiduelle des films métalliques pulvérisés [163], ou encore par une mobilité des adatoms élevée à une épaisseur de film plus élevée [164]. Ici, la croissance du chrome, démarre et continue sur une contrainte en tension. Cette évolution est caractéristique de la faible mobilité des adatoms. Ce type de croissance développe des contraintes liées à la formation des grains colonnaires fins avec une taille constante à travers l'épaisseur du film, donnant lieu une contrainte constante [165]. La mobilité limitée du chrome lors de la formation du film conduit à une microstructure "figée" qui ne peut évoluer au cours de la croissance du film. Cette limitation de la cinétique empêche tout mécanisme de relaxation des contraintes [165].

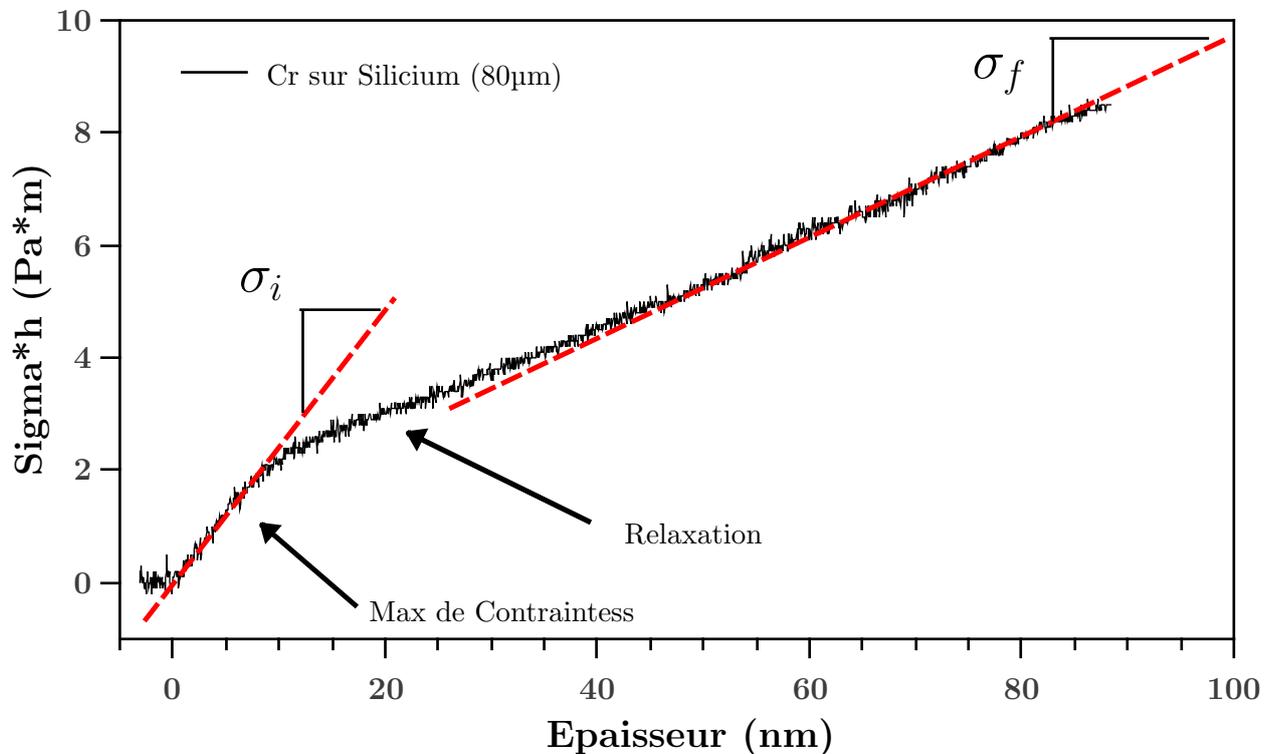


FIGURE III.15 – Mesure de contrainte *in situ* lors de la croissance de films de Cr par la technique de MOSS.

## b) Par Diffraction des Rayons X

La méthode dite des  $\sin^2\Psi$  a été souvent utilisée pour déterminer les contraintes résiduelles moyennes dans des films [142, 143, 162, 166]. Cette méthode donne de bons <sup>7</sup> résultats pour une profondeur de pénétration plus grande que l'épaisseur du dépôt. Une mesure *ex-situ* par

7. Il faut noter que cette méthode de mesure est sujette à des incertitudes et erreurs de mesures liées au dispositif, aux hypothèses sur la diffraction des rayons X et aux paramètres matériaux.

diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante sur le film de chrome suivi par (MOSS) a été réalisé afin d'estimer les contraintes résiduelles moyennes dans le film de chrome. Plusieurs montages peuvent être utilisés pour l'analyse du gradient des contraintes résiduelles par DRX. La Multi-réflexions [167] est celui que nous avons adopté pour déterminer les contraintes. Les scans  $\Omega$ - $2\theta$  ont été acquis dans une plage  $2\theta$   $15^\circ$ - $140^\circ$  avec un angle d'incidence  $\Omega$  fixe de  $1.0^\circ$ , les familles de plans<sup>8</sup> (hkl) sont analysés par le balayage en  $2\theta$ .

La Figure III.16 présente la régression linéaire des moindres carrés se référant aux données mesurées par  $\sin^2\Psi$ . A partir des constantes de la régression linéaire du paramètre cristallin libre de contrainte en fonction de  $\sin^2\Psi$  avec les déformations des plans correspondantes, on peut calculer les contraintes résiduelles moyennes avec l'expression :

$$\sigma = \frac{A.E}{B.(1 + \nu) + 2A.\nu} \quad (\text{Eq. III.12})$$

Avec  $E= 279$  GPa et  $\nu=0.21$  sont respectivement, le module de Young et coefficient de Poisson du chrome, A et B sont la pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire du paramètre cristallin libre de contrainte en fonction de  $\sin^2\Psi$ .

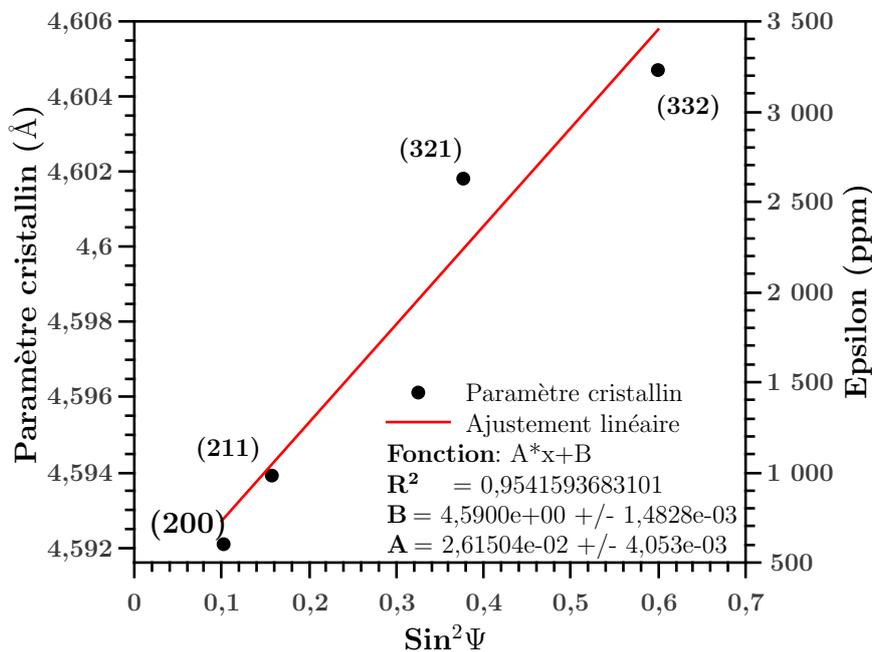


FIGURE III.16 – XRD stress  $\sin^2\psi$  100nm<sup>2</sup> Cr.

Le signe de la pente donne une première information sur la nature de la contrainte. Une pente positive indiquant que le film de chrome est soumis à une contrainte de tension.

8. Seulement les familles de plans correspondant à une seule contribution de la phase  $\delta$ -A15 sont pris en compte dans le calcul.

Ce résultat est cohérent avec la littérature [168]. Les films métalliques déposés par pulvérisation cathodique magnétron, des contraintes de tension sont attendues dans les films [168]. Ce résultat est également cohérent avec l'analyse la mesure suivie par la technique du (MOSS).

Des contraintes résiduelles de tension sont attendues pour le mode dépôt par pulvérisation magnétron. Les contraintes dans les films se développent à partir de la coalescence des cristallites pendant la croissance du film [168, 169]. En particulier, une contrainte de tension élevée est observée lorsque la taille des grains est petite et qu'une coalescence des cristallites se produit [169]. Des travaux antérieurs ont démontré que la contrainte résiduelle dans les monocouches de chrome Cr pulvérisées est généralement en tension et a tendance à se relaxer à mesure que l'épaisseur augmente [162, 164, 170]. Une combinaison des deux contributions discutées précédemment (incorporation d'oxygène résiduelle et mobilité adatom élevée ) peut se traduire par une relaxation globale de la contrainte résiduelle de tension, qui peut même se transformer en contrainte moyenne de compression [162].

### III.4 Traitement de diffusion

Des traitements de diffusion de chrome dans une atmosphère réductrice ont été réalisés sur des substrats d'acier 441 revêtus de 100nm de chrome. Pour évaluer le profil de pénétration du chrome en épaisseur nous avons utilisé la technique XPS .

La profondeur d'analyse XPS est d'environ 10 nm, pour accéder à des informations de composition à une profondeur supérieur à 10 nm, il est nécessaire de procéder à une **abrasion ionique *in-situ*** de la surface à l'aide d'un faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>. Ces derniers sont accélérés et focalisés sur l'échantillon. Dans un premier temps nous avons calibré la vitesse d'érosion *in-situ* sur un dépôt de chrome d'une épaisseur connue avant traitement de diffusion(100 nm d'éposé sur l'acier 441). La Figure III.17a présente des acquisitions XPS dans le domaine d'énergie du chrome du niveau 2p<sub>3/2</sub> mesurés sur un échantillon de 441X Revêtu de 100 nm de chrome avant diffusion en surface et après 2, 4, 10, 15, 25, 30 et 35 min d'érosion. On constate principalement 2 types de spectres : le premier est celui mesuré en surface. La décomposition révèle 3 composantes distinctes ; chrome métallique, chrome oxydé (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (575,8 eV) et hydroxyde de chrome (Cr(OH)<sub>3</sub>) (577,6 eV) ( III.17b). Les composantes chrome oxyde et hydroxyde de chrome indiquent la présence d'une couche d'oxyde native en extrême surface du dépôt. Le deuxième type de spectre de chrome celui mesuré après des différents temps d'abrasion. Les spectres sont constitués de la composante chrome métallique ( III.17c). Pour les acquisitions après des **abrasions** inférieurs à 25 min, le signal est relativement intense. Les spectres sont quasi-identiques et correspondent au chrome du film déposé. Le signal après les **abrasions** supérieurs à 25 min sont moins intenses et correspond au chrome du substrat.

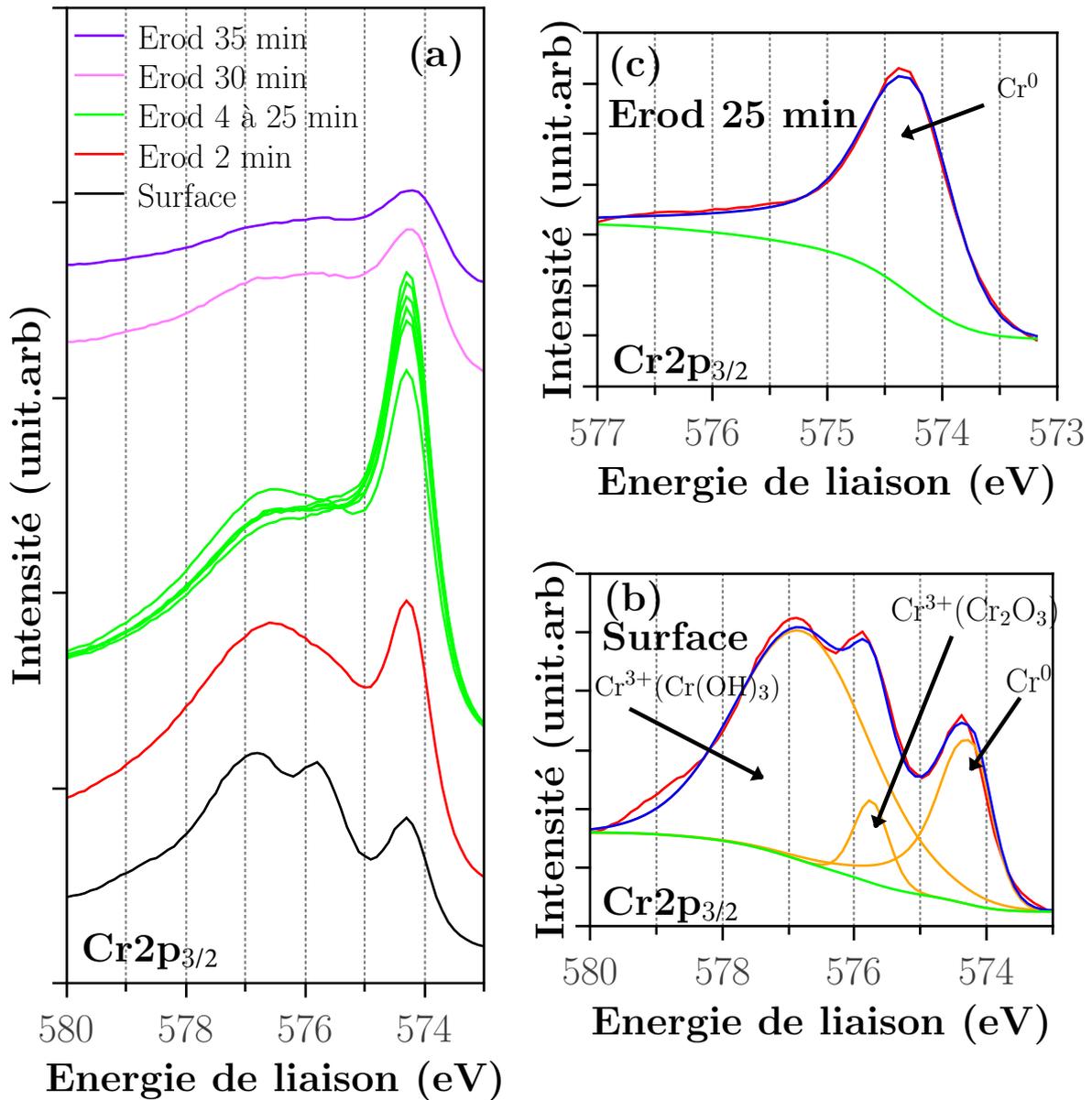


FIGURE III.17 – Spectres XPS du Chrome mesurés sur un échantillon de 441X Revêtu de 100 nm de chrome avant diffusion (a) en surface et après 2, 4, 10, 15, 25, 30 et 35 min d'érosion (b) Décomposition du spectre Cr<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> analysé en surface (c) Décomposition du spectre Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> analysé après 25 min d'érosion. Code couleurs des spectres décomposés ; rouge : spectre expérimental, vert : ligne de base, bleu : somme des composantes calculées, orange : composantes calculées.

Le temps nécessaire pour éroder tout le film déposé est déterminé à 25 min. Il est caractérisé par la transition du signal correspondant au chrome film déposé vers le signal correspondant au chrome du substrat. Connaissant l'épaisseur initiale du film (100 nm) on peut ainsi calculer la vitesse d'érosion  $u_{\text{érosion}} = 4 \text{ nm.s}^{-1}$ .

Pour la détermination du profil de pénétration du chrome après diffusion, on supposera que le changement de composition à travers l'échange des atomes entre le film et le substrat

n'affectera pas la vitesse d'érosion estimée. La Figure III.18 présente des acquisitions XPS dans le domaine d'énergie du chrome et du fer du niveau  $2p_{3/2}$  mesurées sur un échantillon de 441X Revêtu de 100 nm de chrome après diffusion en surface et après 2, 4, 10, 15, 25, 30, 35 et 40 min d'érosion. Le spectre acquis en surface présente 3 composantes indiquant la présence d'un oxyde natif de chrome. Entre 2 et 30 min d'érosion, l'intensité de la composante du chrome métallique diminue avec le temps d'érosion et donc la profondeur. À l'inverse l'intensité de la composante du fer augmente avec le temps d'érosion. Les deux composantes connaissent une transition brutale d'intensité ( chute pour le chrome et saut pour le fer). Cette transition brutale indique que le fer du substrat qui diffuse dans le film de chrome.

Pour visualiser le profil de pénétration nous avons tracé sur la Figure III.19 la composition relative<sup>9</sup> en fonction du profil en profondeur. La composition relative a été calculée à partir des aires sous les pics des composantes métalliques du chrome et du fer en tenant compte des facteurs de sensibilités. Le profil de profondeur a été calculé à partir de la vitesse d'érosion estimée sur le film de chrome.

Dans l'intervalle (0-110nm) la composition relative du fer augmente avec l'épaisseur en profondeur indiquant une diffusion quasi-linéaire du fer dans le film de chrome. L'interface film/substrat s'est légèrement déplacée de 10 nm à l'intérieur du substrat indiquant également une diffusion du chrome dans le substrat.

---

9. En tenant compte que du Chrome et du Fer

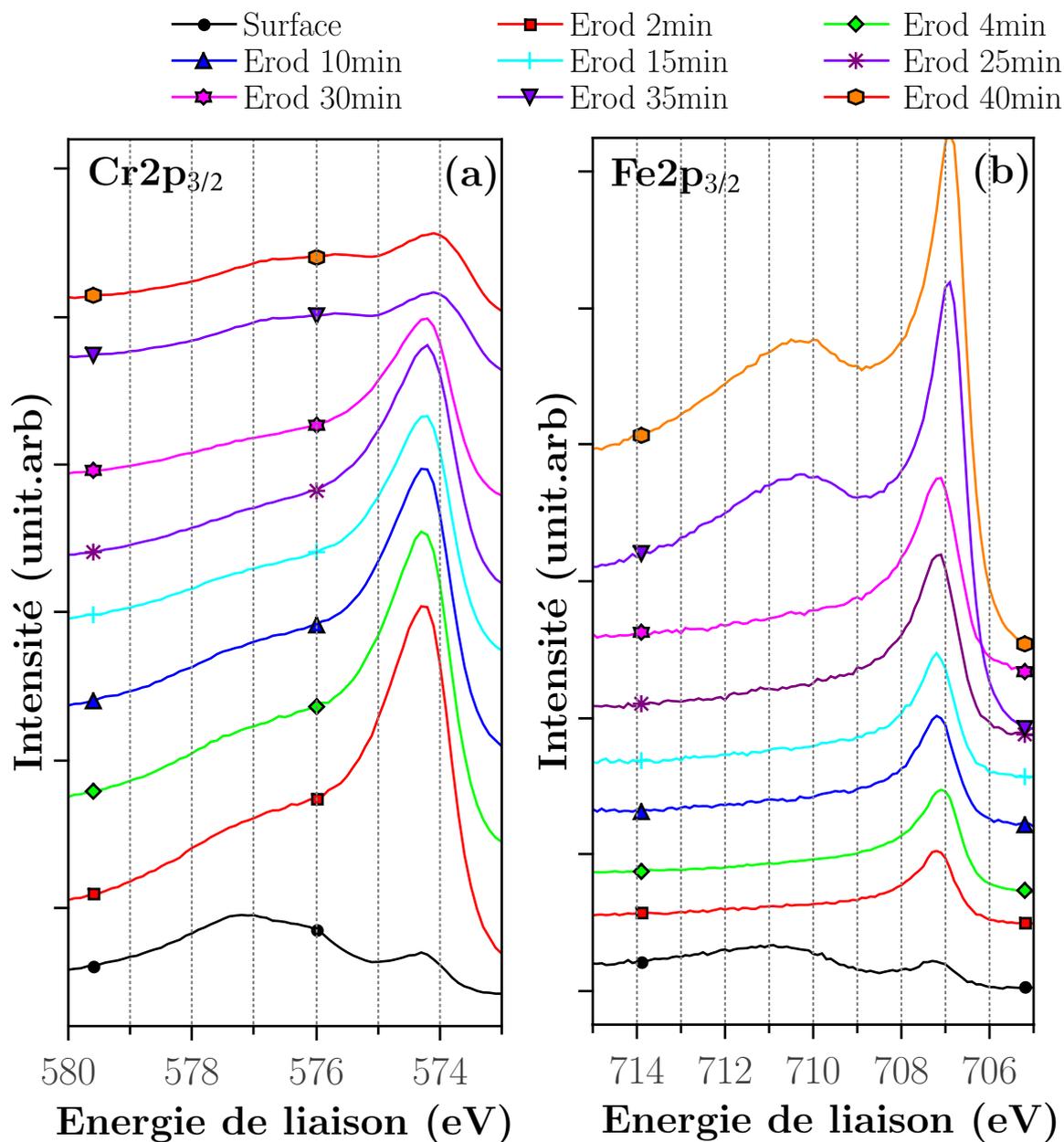


FIGURE III.18 – Spectres XPS du Chrome mesurés sur un échantillon de 441X Revêtu de 100 nm de chrome après diffusion en surface et après 2, 4, 10, 15, 25, 30, 35 et 40 min d'érosion dans (a) domaine d'énergie du chrome (b) domaine d'énergie du fer. Conditions de diffusion : température 660°C, temps 1 h dans une atmosphère Ar-2% $H_2$ .

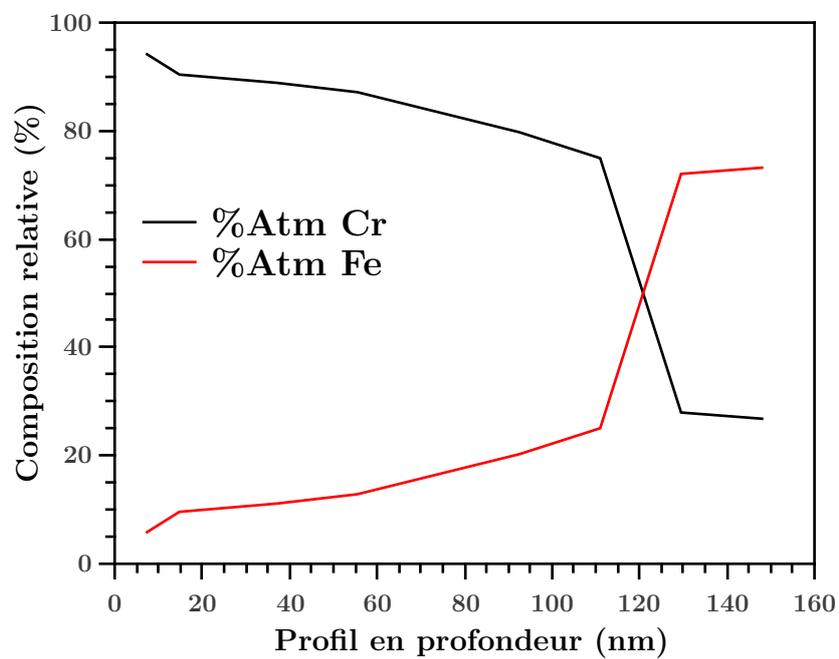


FIGURE III.19 – La composition relative en fonction du profil de pénétration.  
Conditions de diffusion : température 660°C, temps 1 h dans une atmosphère Ar-2%H<sub>2</sub>.

## III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude structurale, microstructurale et mécanique des dépôts de chrome élaborés a été réalisée. L'étude paramétrique par les plans d'expérience a permis de conclure que la pression de travail et la puissance impactent significativement la formation de la phase  $\delta$ -A15 du chrome.

L'analyse structurale et microstructurale a démontré la coexistence des deux phases du chrome ( $\delta$ -A15 et  $\alpha$ ). La cartographie de corrélation de clichés de diffraction a montré que malgré la microstructure colonnaire apparente du film, les colonnes sont constituées de nano-grains empilés.

**Chapitre IV : Impact du dépôt de  
chrome sur l'oxydation de l'acier inox  
316L et modélisation des contraintes  
dans l'oxyde**



# Chapitre IV

## Impact du dépôt de chrome sur l'oxydation de l'acier inox 316L et modélisation des contraintes dans l'oxyde

Ce *chapitre* présente le comportement en oxydation de l'acier austénitique 316L entre 15 min et 2000 h à une température de 850 °C dans une atmosphère d'oxygène pur ( $O_2$ ).

L'influence d'un dépôt de 100 nm de chrome sur le comportement à l'oxydation sera étudiée. Les résultats obtenus à trois autres températures (750°C, 900°C et 950°C) seront présentés. Afin d'étudier l'impact de la teneur en chrome Cr dans l'acier, l'acier austénitique 309N (22% Cr) sera également étudié.

### IV.1 Résultats d'oxydation de l'acier inox 316L

Les oxydations ont été effectuées à une température de 850 °C entre 15 min et 2000 h. Nous avons défini 3 intervalles de durée d'oxydation, caractérisés chacun par des morphologies distinctes des oxydes de surface, accompagnés d'une transition dans les variations des épaisseurs d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation (Figure IV.1) définissant les trois intervalles : (PI) les premiers instants d'oxydation (entre 15 min et 2 h), (TC) les temps courts (entre 2 h et 48 h) et (TL) les temps longs (entre 48 h et 2000 h). La nature chimique, les morphologies et les microstructures des oxydes présentés dans ce chapitre sont caractéristiques des oxydes obtenus pour chaque intervalle de durée d'oxydation.

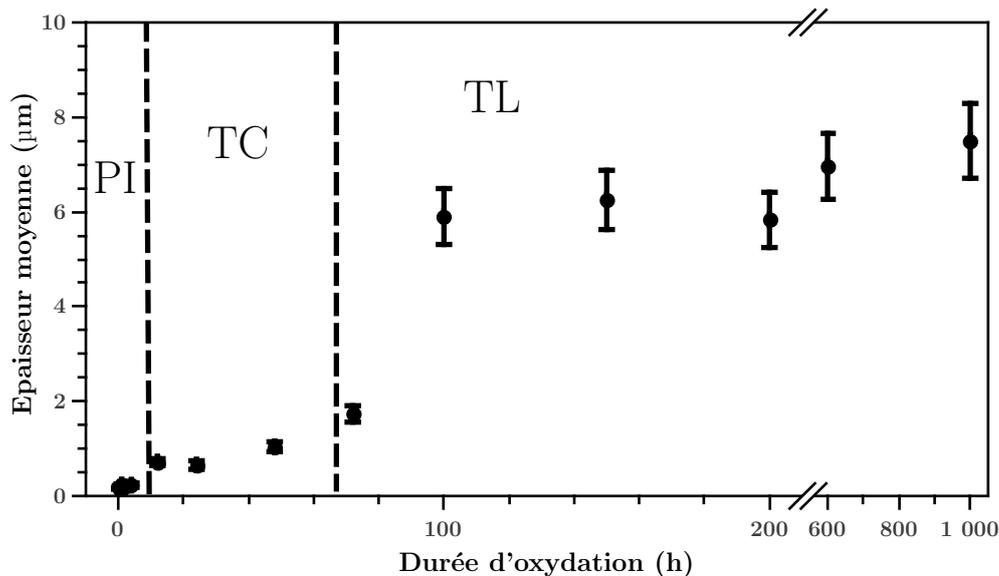


FIGURE IV.1 – La variation de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation des échantillons de l'acier inox 316L oxydés à 850 °C sous oxygène. Définition des intervalles : (PI) Premiers instants d'oxydation, (TC) Temps courts et (TL) Temps longs.

#### IV.1.1 Premiers instants d'oxydation : (entre 15 min - 2 h)

Le Tableau IV.1 présente un récapitulatif des analyses et caractérisations réalisées sur les couches d'oxydes formées entre 15 min et 2h d'oxydation.

Durée	15 min	30 min	1 h	2 h
Analyse	MEB surface SE/BSE MEB coupe BSE DRX Raman	MEB surface SE MET coupe STEM ACOM-TEM	MEB surface SE	MEB surface BSE

TABEAU IV.1 – Les caractérisations réalisées sur les oxydes formée entre 15 min et 2 h.

##### a) Analyse globale

L'échantillon oxydé durant 15 min a été analysé en surface par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure IV.2. Il met en évidence la présence d'une phase d'oxyde de fer correspondant à l'hématite selon les bases de données ICDD [171], ainsi qu'une deuxième phase qui correspond au substrat.

La Figure IV.3 présente les micrographies MEB de surface en électrons secondaires (SE) des couches d'oxydes formées sur l'acier inox 316L après 15 min, 30 min et 1 h d'oxydation à 850 °C sous oxygène ( $O_2$ ). Après 15 min (Figures IV.3a) la couche d'oxyde présente une microstructure uniforme composée majoritairement de grains sphériques d'une taille moyenne 150 nm. Puis la morphologie de la couche d'oxyde évolue; les grains initialement sphérique se facettent (Figures IV.3c).

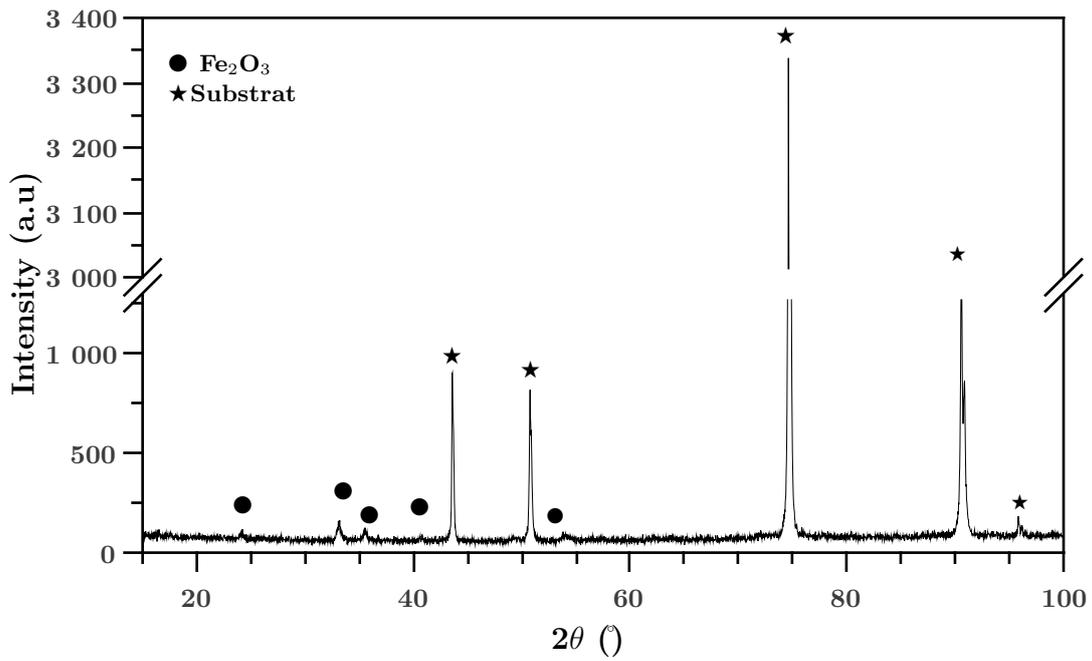


FIGURE IV.2 – Diffractogramme mesuré en surface de l'acier inox 316L oxydé 15 min sous  $O_2$  à 850 °C.

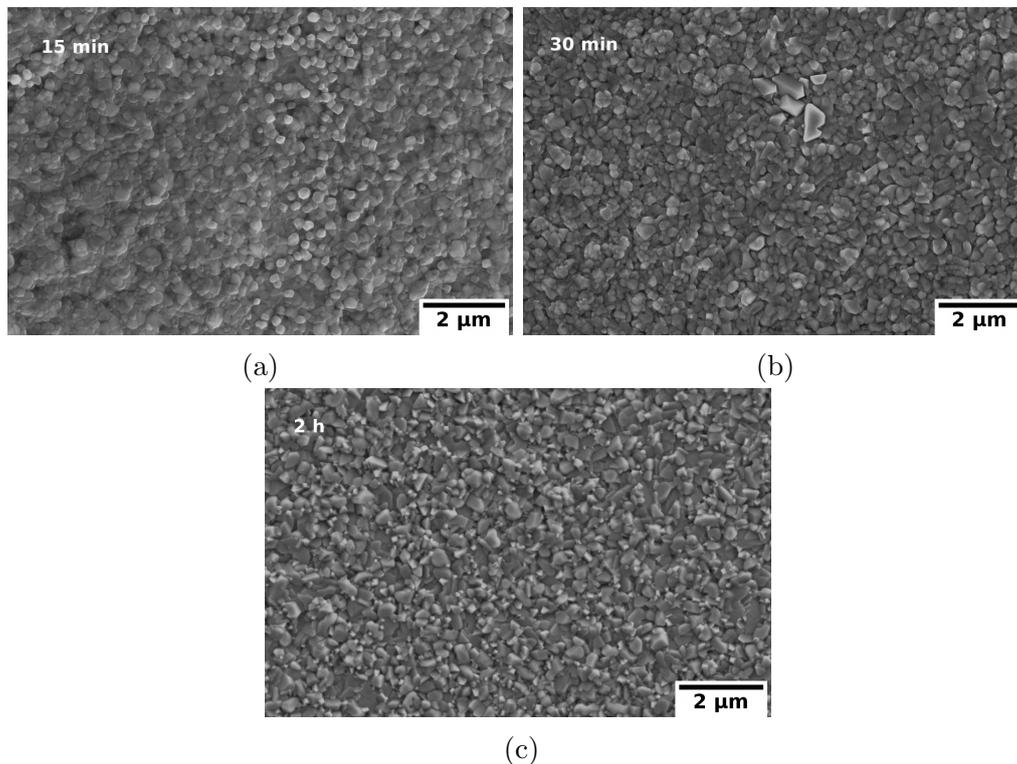


FIGURE IV.3 – Micrographies MEB-SE de la morphologie des surfaces de l'acier inox 316L oxydé à 850 °C sous oxygène pendant (a) 15 min ; (b) 30 min et (c) 1 h.

Ce changement de morphologie indique une probable évolution de la composition de l'oxyde pendant ces premiers instants d'oxydation.

## b) Nature des oxydes formés

La Figure IV.4 présente les surfaces des échantillons oxydés 15 min et 2 h à 850 °C sous oxygène observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE). Après 15 min on distingue deux types de contrastes chimiques, le centre des grains apparaît plus sombre et le voisinage des joints de grains du substrat sous-jacent apparaît plus clair (Figure IV.4a). Ces variations de contrastes peuvent s'expliquer par une différence d'épaisseur entre les zones sombres (plus épaisses) les zones claires (plus fines) d'un oxyde homogène chimiquement. Elle peuvent s'expliquer également par des oxydes d'une nature chimique différente entre les zones claires et les zones sombres. Les zones claires correspondraient à un oxyde riche en éléments dont le numéro atomique moyen est élevé, tandis que les oxydes avec un numéro atomique moyen moins élevé apparaîtraient plus sombres, dans notre cas les oxydes attendus sont des oxydes de fer Fe et des oxydes du chrome Cr. Or le numéro atomique moyen de ces deux oxydes sont très proches, ce qui peut rendre difficile l'observation d'une différence de contraste. Par conséquent l'oxyde semble se former plus épais au centre des grains. Après 2 h d'oxydation (Figure IV.4b), on constate que la différence de contraste chimique est moins évidente, indiquant une uniformisation de l'épaisseur de la couche.

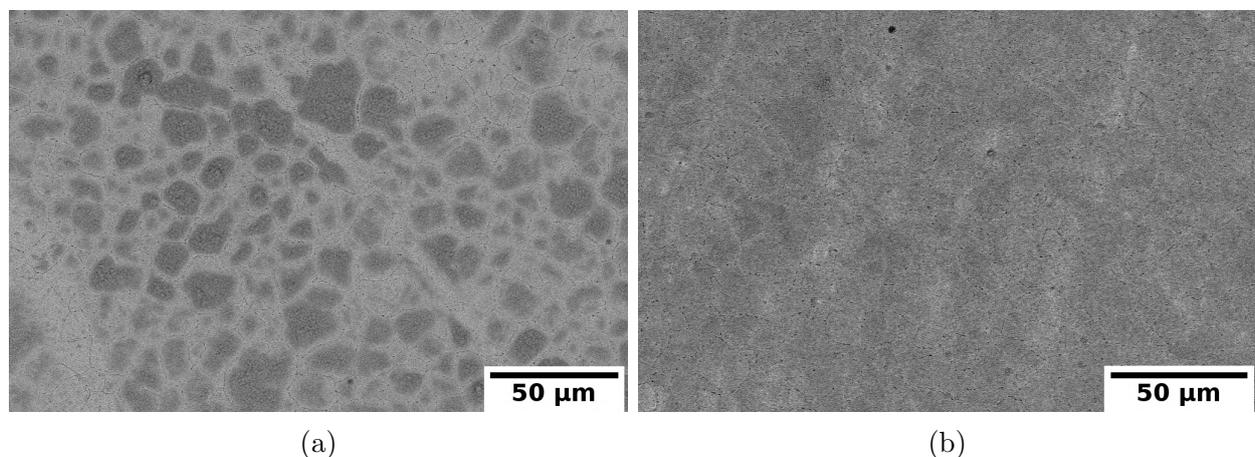


FIGURE IV.4 – Micrographies MEB-BSE de la morphologie de la couche d'oxyde de l'acier inox 316L à 850 °C (a) 15 min ; (b) 2 h, sous oxygène.

Une lame mince en coupe transverse de l'échantillon oxydé 30 min a été réalisée au FIB afin d'observer au MET l'oxyde formé pendant les premiers instants d'oxydation.

La Figure IV.5 présente des images STEM en champ clair, des cartographies STEM-EDS et un profil d'analyse EDS en intensité relative, effectués sur un échantillon oxydé 30 min à 850 °C sous oxygène. L'oxyde thermique a une épaisseur moyenne de 260 nm. Il est composé d'une couche duplexe, une sous-couche interne riche en chrome, tandis que la sous-couche externe est riche en fer comme le montre la cartographie EDS (Figure IV.5). Une interface

rectiligne séparant les deux sous-couches est mise en évidence. Cette interface correspondrait à la surface de départ (poli miroir) de l'échantillon avant oxydation.

En plus de la sous-couche interne riche en chrome, un processus diffusionnel de chrome Cr se met en place à travers un réseau rappelant les joints de grains de la sous-couche riche en fer Fe. Des petits îlots localisés à l'interface des deux sous-couches, formant une ligne quasi continue riche en silicium Si correspondant à la silice ( $SiO_2$ ). Cette dernière est localisée également à l'interface métal/oxyde

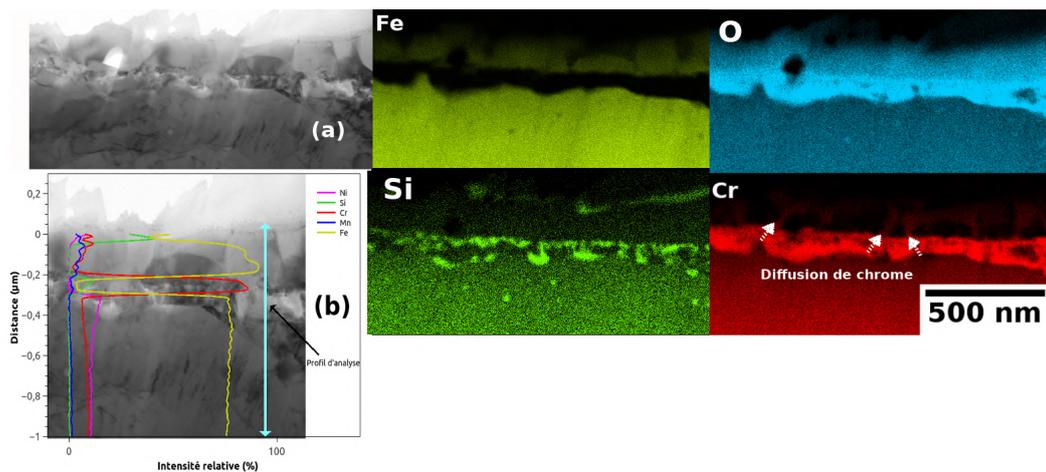


FIGURE IV.5 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 316L oxydé 30 min à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Vert pour Silicium, jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse et cyan pour l'oxygène O (b) un profil d'analyse EDS en intensité relative.

En complément de l'analyse structurale en diffraction des rayons X (DRX) précédemment présentée, une analyse de la couche d'oxyde formée en surface de l'acier inox 316L oxydé 15 min a été réalisée par spectroscopie Raman qui renseigne sur la composition des oxydes formés.

Dix spectres Raman ont été mesurés à la surface de l'acier inox 316L oxydé à 850 °C pendant 15 min. Deux types de pointés sont mis en évidence : un premier type majoritaire (7 pointés type 1 Figure IV.6) dont les pics sont caractéristiques d'une contribution de l'hématite majoritairement [172, 174] et d'une solution solide  $(Fe, Cr)_2O_3$  de structure corindon [3, 173]. La présence de l'hématite est mise en évidence par la signature des deux pics à 225 et 300  $cm^{-1}$ . Les autres pointés réalisés proches des joints de grains du substrat sous-jacent (3 pointés type 2 Figure IV.6) donnent lieu à un deuxième type de spectre dont l'identification des pics révèle les mêmes structures observées sur le spectre type 1 mais avec un signal moins fort des pics de l'hématite. La structure corindon de la solution solide  $(Fe, Cr)_2O_3$  suggérée par le spectre Raman n'a pas été confirmée par la diffraction des rayons X. On peut expliquer ceci soit par la faible

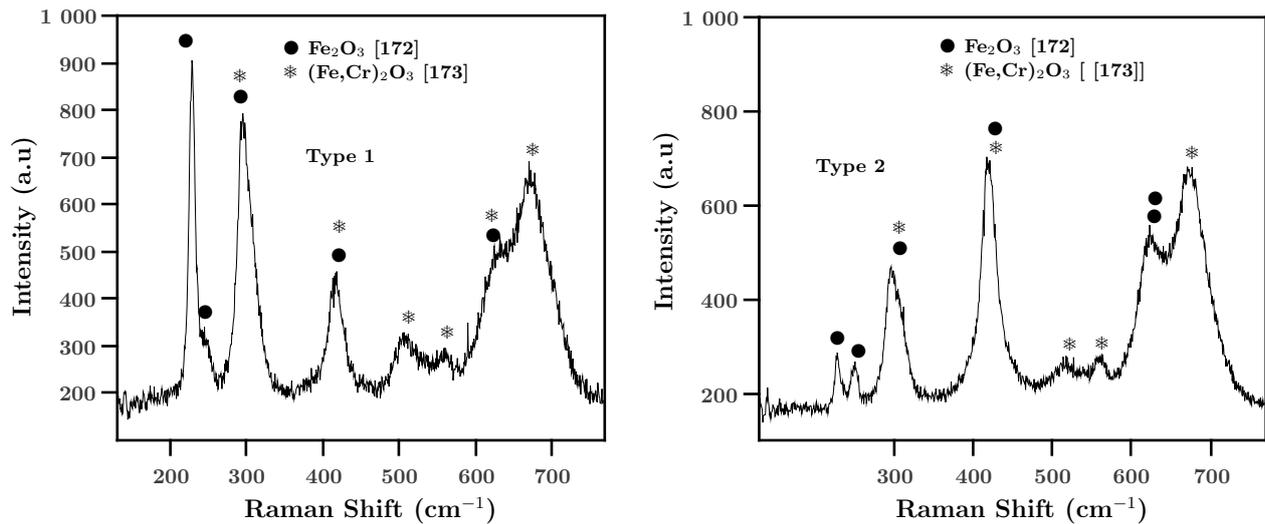


FIGURE IV.6 – Spectres Raman moyens (spectre-1 7pointés, spectre-2 3pointés) mesurés sur la surface de l'acier inox 316L oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$ .

épaisseur de la couche d'oxyde et donc seulement les raies de la phase majoritaire d'hématite qui apparaissent. Par ailleurs si les raies correspondantes sont faibles, elles peuvent aussi être noyées dans le bruit de fond dû à l'effet de fluorescence du substrat pendant les acquisitions au DRX.

### c) Microstructure de la couche d'oxyde

La Figure IV.7 présente une micrographie en coupe transverse de la couche d'oxyde formée à 850 °C pendant 15 min sous oxygène. On note une hétérogénéité d'épaisseur entre le centre des grains et au voisinage des joints de grains, ce qui rejoint ce qui a été discuté précédemment. Cette hétérogénéité d'épaisseur pendant les premiers instants d'oxydation pourrait s'expliquer par la nature de l'oxyde qui se forme au dessus de chaque grain. Les joints de grain restent riches en chrome en raison de la diffusivité plus élevée du Chrome dans les joints de grain que dans le volume du centre des grains de l'alliage [175, 176]. Par conséquent les zones à l'aplomb des joints de grain s'enrichissent en chrome et auront tendance à former de la chromine qui limitera par la suite la croissance d'oxydes. Par contre la faible disponibilité du chrome à la surface du centre des grains pendant les premiers instants d'oxydation, entraîne l'oxydation préférentielle du fer avant l'arrivée du chrome par diffusion pour former un oxyde plus protecteur. Nous observons également l'apparition des inclusions de silice à l'interface métal/oxyde mais également le long des joints de grains du métal sous-jacent, ce qui pourrait également contribuer à ralentir localement la croissance d'oxyde [45].

Une cartographie de phase par la méthode de ACOM-TEM a été réalisée sur un échantillon d'acier inox 316L oxydé 30 min afin de déterminer la forme, la taille et les phases présentes

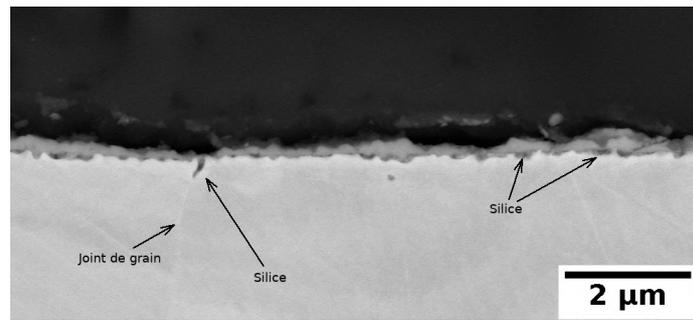


FIGURE IV.7 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 316L oxydé 15 min à 850 °C sous oxygène.

dans la couche d'oxyde (Figure IV.8a). Comme observé précédemment, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée présente une morphologie duplexe : une sous-couche externe d'hématite ( $Fe_2O_3$ ) de 120 à 150nm et une sous-couche interne de chromine ( $Cr_2O_3$ ) de 70 à 100 nm. L'hématite se forme sur un grain en épaisseur (parfois deux). La cartographie de corrélation de diffraction (Figure IV.8b) permet de visualiser la taille des grains de la phase de chromine. Ces grains de chromine sont plus petits que ceux d'hématite avec des frontières moins nettes ce qui se traduit aussi par la fiabilité de l'indexation qui diminue quand il y a plus de 3 grains dans l'épaisseur de la lame. La cartographie de phase (Figure IV.8a) obtenue par indexation ACOM met en évidence une interface très visible entre les deux sous-couches. Cette configuration devrait donner lieu à une frontière interfaciale très nette et très visible sur la corrélation de diffraction, pourtant elle est quasi absente ce qui peut être du à une croissance des deux sous couches à partir d'un réseau cristallin commun.

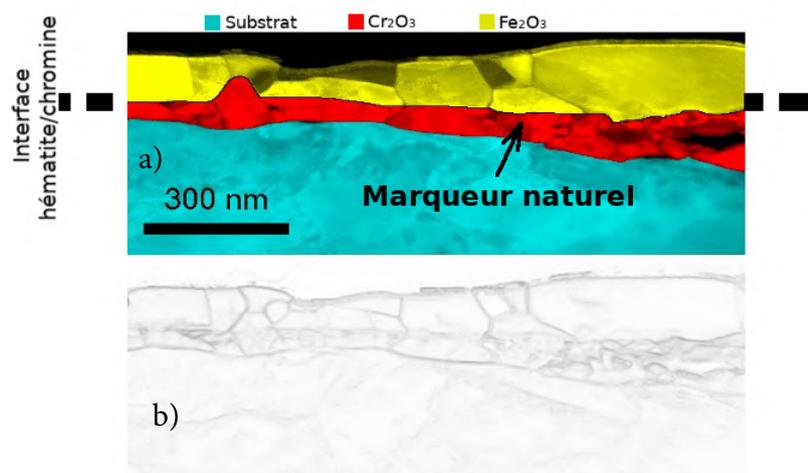


FIGURE IV.8 – Cartographie ACOM-TEM. (a) cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) cartographie de corrélation d'indexation.

(Conditions : 316L oxydé 30 min à 850 °C sous  $O_2$ ).

L'interface rectiligne déjà observée sur les cartographies STEM-EDS est le témoignage de la position initiale de la surface métallique [33]. Sur la Figure IV.5, les cartographies STEM-

EDS montrent que le silicium est détecté à l'interface hématite/chromine mais également à l'interface métal/oxyde. La silice se forme à l'interface métal/oxyde, par conséquent la silice détectée à l'interface hématite/chromine indiquerait que l'hématite se forme avant la chromine. La croissance interne de chromine intervient dans un deuxième temps, en suite la silice se forme à l'interface métal/chromine. L'interface rectiligne (hématite/chromine) peut être donc considérée comme un marqueur naturel pour décrire le mécanisme de formation de la couche d'oxyde pendant les premiers instants de l'oxydation : la sous-couche de la phase hématite est issue d'une croissance externe, alors que la sous-couche chromine se développe dans un second temps selon un mécanisme de croissance interne. Ce mécanisme de croissance est illustré sur la Figure IV.9.

Le sens de croissance de l'oxyde dépend de la nature des défauts ponctuels présents dans la couche. Pour une croissance interne, les défauts majoritaires sont des lacunes et/ou des interstitiels d'oxygène, ce deuxième type de défaut est moins probable pour décrire la croissance de l'oxyde, car l'anion oxygène est très volumineux devant la taille des sites interstitiels. La présence majoritaire des défauts de lacunes métalliques et/ou interstitiels métalliques conduit à une croissance externe de la couche d'oxyde. Le sens de déplacement des défauts indique le genre de défaut : lacune ou interstitiel.

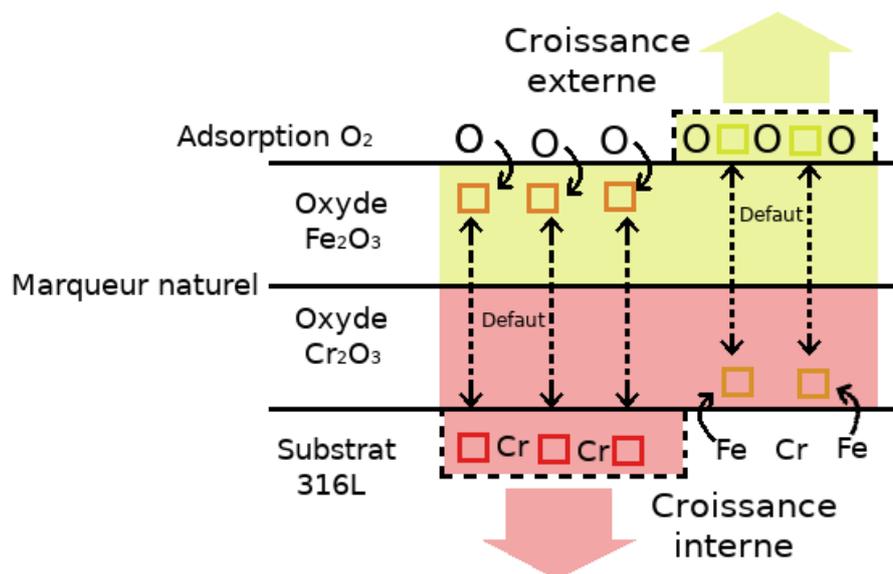


FIGURE IV.9 – Représentation schématique du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde pendant les premiers instants d'oxydation

Des oxydations ont été réalisées en utilisant des marqueurs d'or afin de vérifier le mécanisme de croissance proposé. Sur la Figure IV.10 nous constatons que l'or déposé modifie considérablement le comportement de l'acier 316L à l'oxydation haute température, il modifie la morphologie des oxydes et accélère la cinétique d'oxydation à court terme <sup>1</sup>. Ce résultat

1. L'épaisseur de l'oxyde en présence du marqueur d'or est plus importante que sans, pour la même durée

met bien en évidence la difficulté d'utiliser l'or comme marqueur de croissance. Dans le cas présent, l'or ne peut pas être considéré comme inerte et donc nous n'avons pas pris en compte ces résultats.

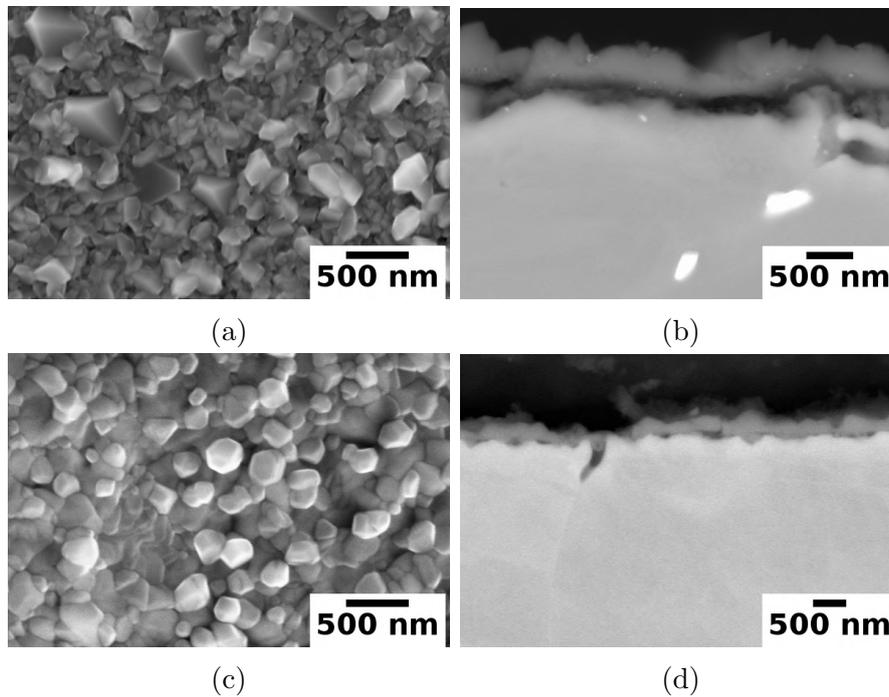


FIGURE IV.10 – Micrographies (MEB-SE) de surface et (MEB-BSE) coupe transverse de l'acier inox 316L oxydé 15 min à 850 °C, (a-b) avec marqueur d'or, (c-d) sans marqueur d'or.

#### IV.1.2 Temps courts : (entre 2 h - 48 h)

Le Tableau IV.2 présente un récapitulatif des analyses et caractérisations réalisées sur les couches d'oxydes formées entre 2 h et 48 h (temps courts).

Durée	4 h	12 h	24 h	48 h
Analyse	MEB surface SE	MEB surface SE MEB coupe BSE	ACOM-TEM MET coupe STEM	MEB coupe BSE DRX Raman

TABLEAU IV.2 – Les caractérisations réalisées sur les oxydes formés entre 4 h et 48 h.

##### a) Morphologie de la couche d'oxyde

La Figure IV.11 présente les micrographies MEB de surface en électrons secondaires SE des couches d'oxydes formées sur l'acier inox 316L oxydé 4 h et 12 h à une température de 850 °C sous oxygène. Après 4 h d'oxydation (Figures IV.11a) on retrouve des petits grains facettés qui peuvent être associés à des oxydes de chrome [2, 3, 31, 34, 59]. On note deux types d'oxydation

de grains : des grains d'une taille moyenne de 400nm qui couvrent la surface de manière uniforme et quelques grains plus gros (600 nm) dispersés sur la surface. Leur taille atteint  $1\mu\text{m}$  en moyenne après 12 h (Figure IV.11b). Cette microstructure est généralement associée au spinelle riche en Mn [177]. Des pointés EDX à faible énergie (10 KeV) confirment que ces gros grains sont riches en Mn.

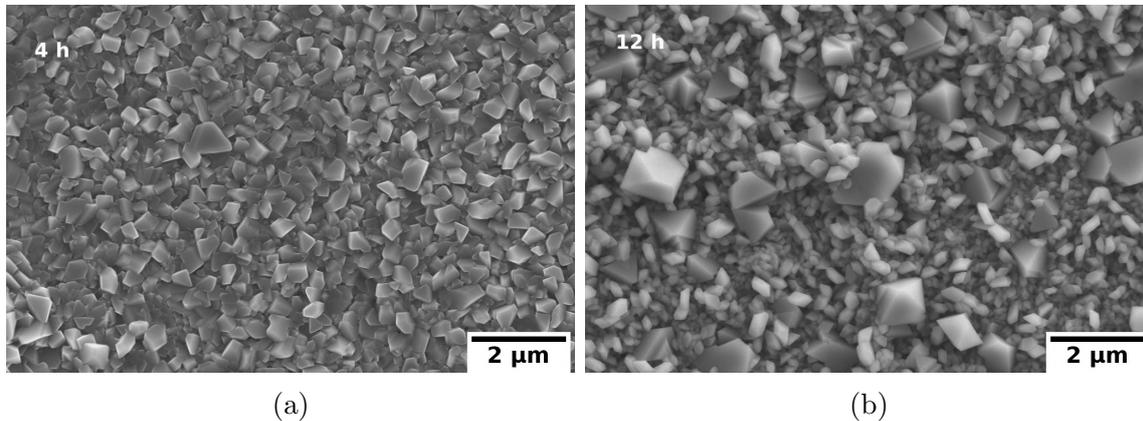


FIGURE IV.11 – Micrographies MEB-SE de la morphologie des couches d'oxyde de l'acier inox 316L oxydé à 850 °C sous oxygène pendant (a) 4 h et (b) 12 h.

Les observations MEB (BSE) des coupes transverses des couches d'oxydes obtenues après 12 h et 48 h d'oxydation sont présentées sur la Figure IV.12. La couche d'oxyde formée après 12 h (Figure IV.12a) se compose d'une couche d'oxyde fine (250 nm) et continue surmontée de nombreux cristallites facettés de  $(Mn, Cr)_3O_4$  de taille importante (entre 500 et 800 nm). Après 48 h (Figure IV.12b) l'épaisseur de l'oxyde est uniforme.

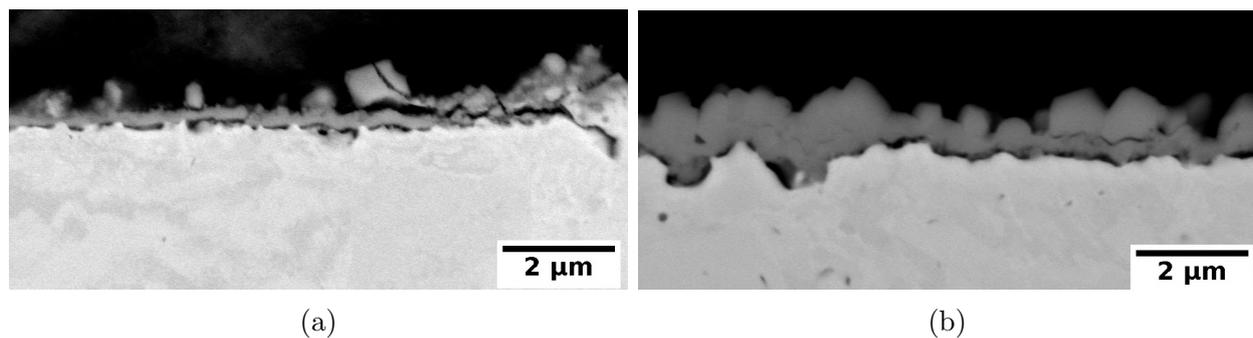


FIGURE IV.12 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 316L oxydé à 850 °C sous oxygène, (a) 12 h et (b) 48 h.

#### b) Nature des oxydes formés

La Figure IV.13 présente des images STEM en champ clair, des cartographies STEM-EDS et un profil d'analyse EDS en intensité relative, de la coupe transverse de l'oxyde formé après 24 h à 850 °C sous oxygène. L'image STEM en champ clair (Figure IV.13a) met en

évidence que la couche est constituée de deux rangées de grains. D'après les images EDS, les grains externes sont riches en manganèse, tandis que les grains à l'interface interne sont plus riches en chrome.

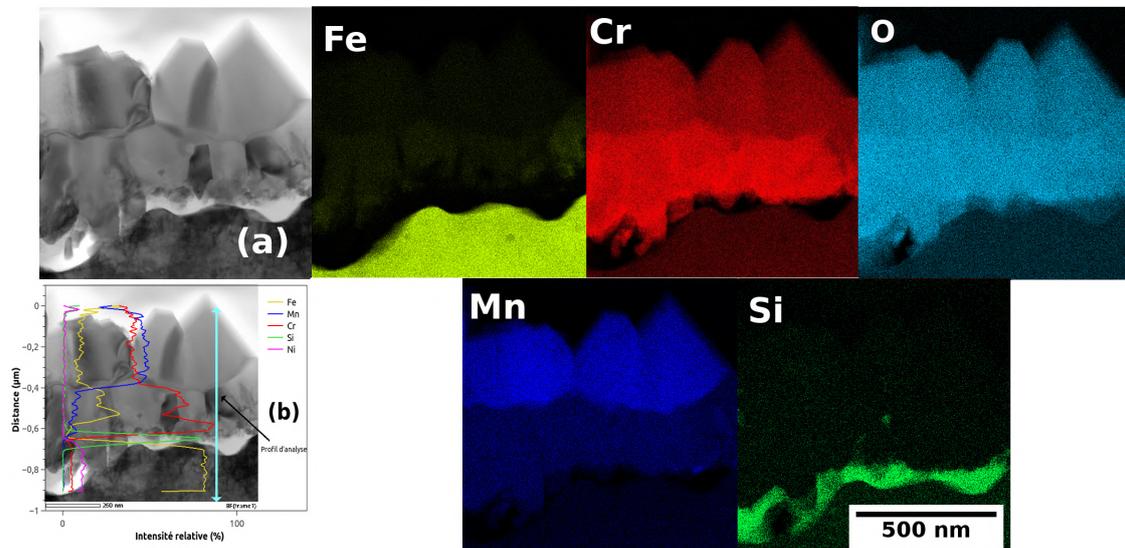


FIGURE IV.13 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 316L oxydé 24 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si et cyan pour l'oxygène O. (b) profil d'analyse EDS en intensité relative

L'hématite observée après les premiers instants d'oxydation n'apparaît plus. Néanmoins, les cartographies STEM-EDS indiquent une faible présence de fer dans la sous-couche interne. Un liseré riche en silicium, quasi continu à l'interface métal/oxyde correspondant à la formation de silice est également observé. La silice forme une barrière de diffusion qui ralentit l'oxydation [78,178–180] mais elle a un effet néfaste sur la tenue mécanique de la couche [181].

Les pointés Raman réalisés sur les surfaces d'aciers 316L oxydés 2 h, 12 h, 24 h et 48 h sont similaires avec de légères variations d'intensité. Le spectre moyen obtenu après 48 h d'oxydation est présenté dans la Figure IV.14. La présence de chromine caractérisée par sa signature typique de sa bande vibrationnelle située à  $551\text{ cm}^{-1}$  [3,33,173,174,182] est mise en évidence.

L'indexation fine du spectre Figure IV.14, montre également la présence de deux autres oxydes difficilement identifiables en raison du chevauchement et/ou de l'élargissement des pics entre  $610$  et  $640\text{ cm}^{-1}$ . L'identification de ces deux oxydes a été faite à l'aide des travaux de McCarty et de Matsuda [173,183,184] et grâce au recoupement avec les résultats des analyses de diffraction des rayons X (DRX) effectuées sur les même échantillons.

Le spectre contient des pics caractéristiques du chromite de manganèse  $(MnCr)_3O_4$  avec une teneur variable en Cr et en Mn [183,185]. L'épaule du pic  $631\text{ cm}^{-1}$  peut être associé

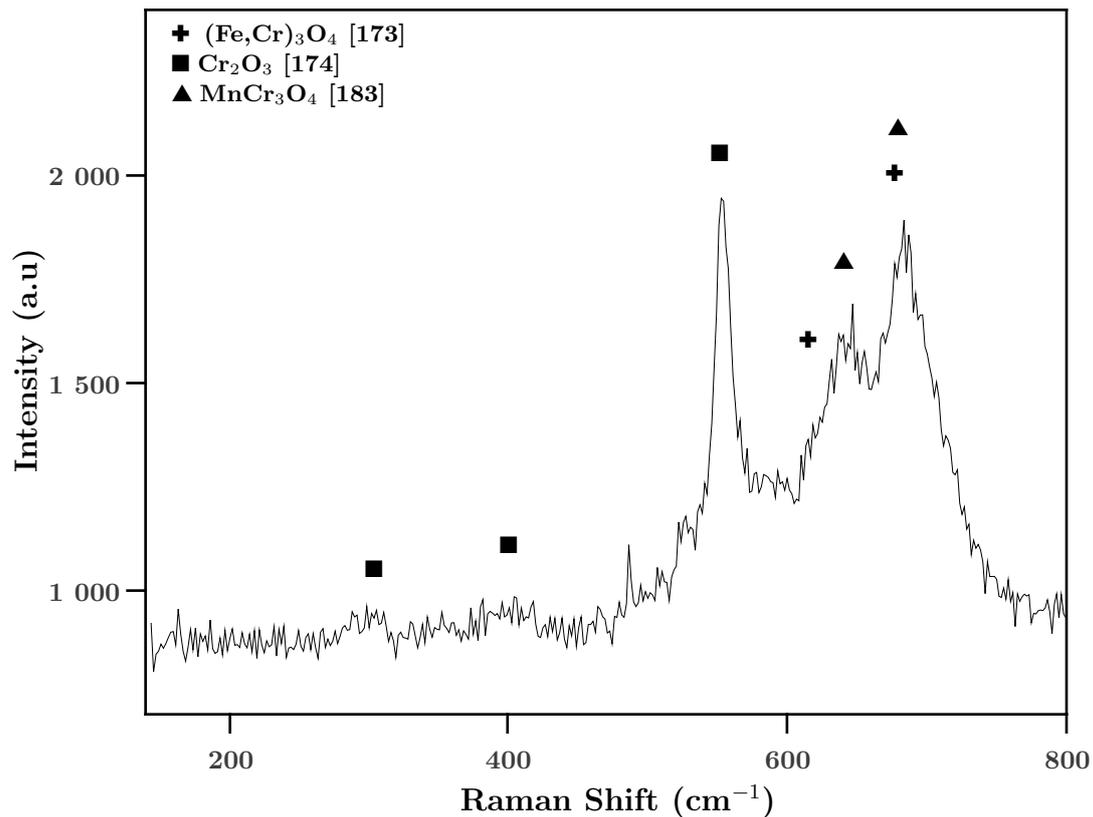


FIGURE IV.14 – Spectre Raman moyen mesuré sur la surface de l'acier inox 316L oxydé 48 h à 850 °C sous  $O_2$ .

au spinelle mixte  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ . Selon la valeur de  $x$ , le spinelle ne présentera pas la même fréquence, ce qui peut expliquer la grande largeur des deux pics Raman situés à 635 et 680  $cm^{-1}$ .

Les résultats DRX après 48 h (Figure IV.15) mettent en évidence la présence de chromine  $Cr_2O_3$  avec des raies intenses. On retrouve également les raies caractéristiques des spinelles  $(MnCr)_3O_4$  et  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ . L'intensité des raies de diffraction du substrat diminue avec la durée d'oxydation, indiquant une évolution marquée de l'épaisseur de la couche d'oxyde entre 15 min et 48 h.

Les analyses de DRX et Raman réalisées sur les échantillons oxydés 2 h, 12 h et 24 h ne sont pas présentées. Les résultats sont identiques à ceux observés sur l'échantillon oxydé 48 h, tout en présentant des différences d'intensité plus ou moins importantes.

### c) Microstructure de la couche d'oxyde

La Figure IV.16 montre les cartographies de phase et d'indexation ACOM-TEM réalisées sur la coupe transverse de l'oxyde formé sur l'acier inox 316L oxydé 24 h à 850 °C sous oxygène.

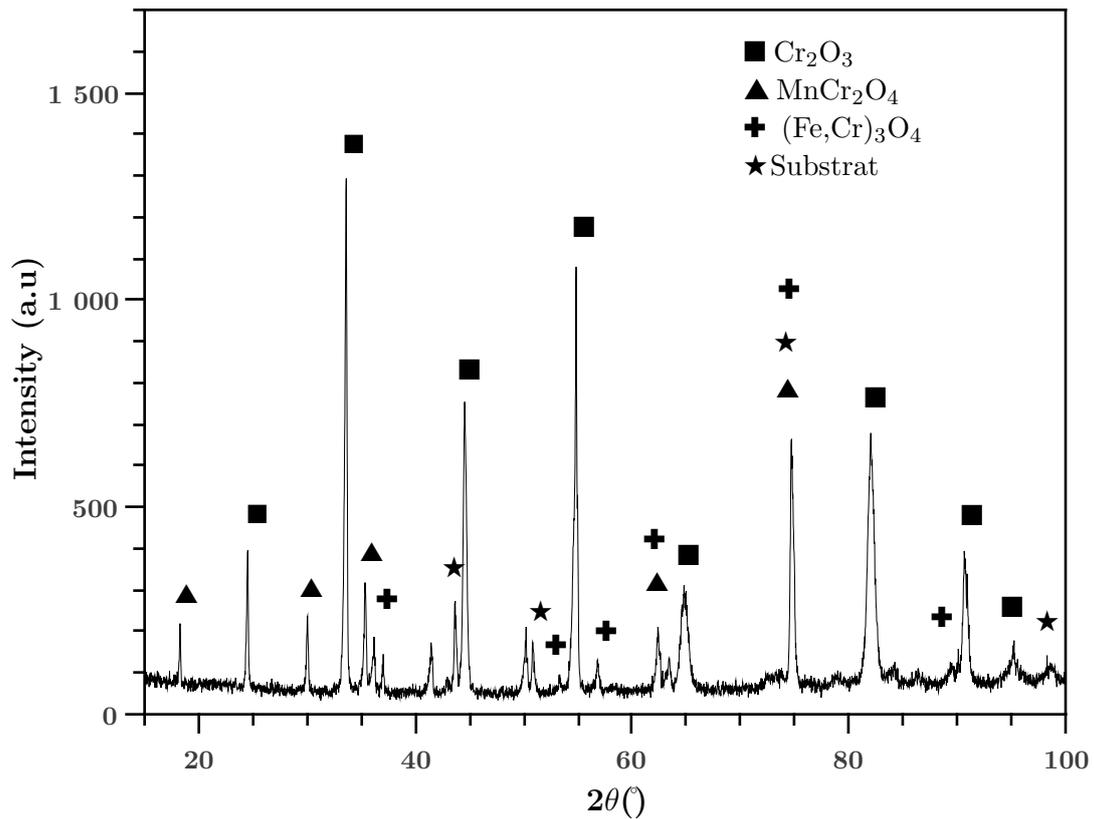


FIGURE IV.15 – Diffractogramme de surface de l'acier inox 316L oxydé 48 h sous  $\text{O}_2$  à 850 °C.

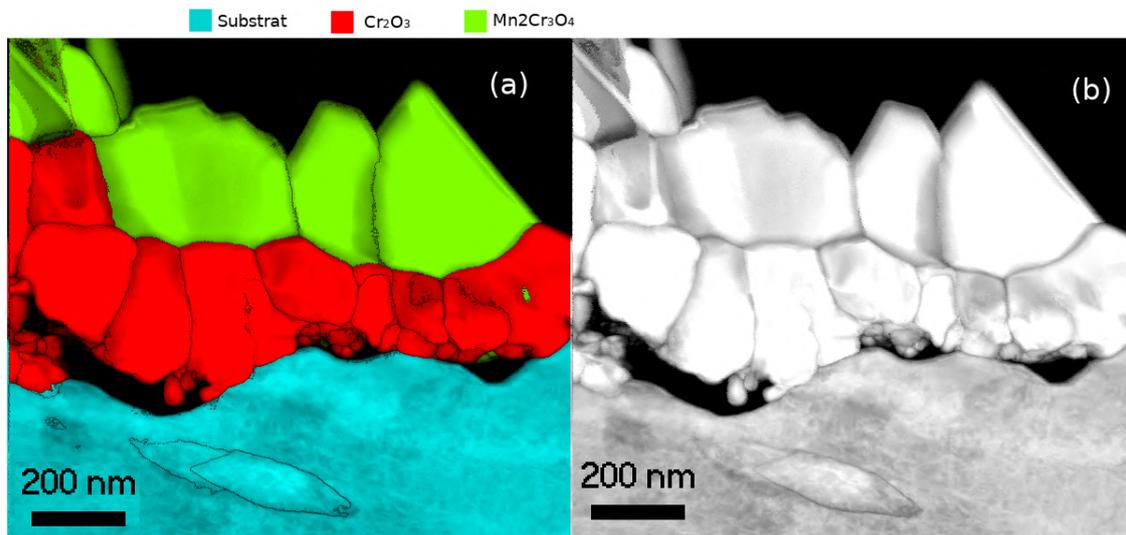


FIGURE IV.16 – Cartographie ACOM-TEM. (a) cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) cartographie d'indexation. (Conditions : 316L oxydé 24 h à 850 °C sous  $\text{O}_2$ ).

La cartographie de phase ACOM-TEM (Figure IV.16a) confirme la formation d'une couche duplexe. La sous-couche interne correspondant à la chromine à une épaisseur de 200 nm et présente des grains de forme équiaxe. L'épaisseur de la sous-couche externe, identifiée

au spinelle manganèse, est de 250 nm. Les grains sont facettés comme observé précédemment au MEB.

On constate à nouveau la disparition de la phase d'hématite observée pendant les premiers instants d'oxydation. Après 48 h la diffusion du chrome depuis le substrat permet de former une couche d'oxyde continue qui va ralentir la diffusion du fer. L'hématite est alors dissoute dans la chromine pour produire une solution solide de type  $(Cr, Fe)_2O_3$  dans laquelle le fer se substitue au Cr (Figure IV.13).

### IV.1.3 Temps long : (entre 48 h - 1000 h)

Le Tableau IV.3 présente un récapitulatif des analyses et caractérisations réalisées sur les couches d'oxydes formées entre 48 h et 1000 h (temps longs).

Durée	100 h	150 h	200 h	600 h
Analyse	MEB surface SE MEB coupe BSE	MEB coupe BSE ACOM-TEM MET coupe STEM	MEB surface SE DRX	MEB surface SE MEB coupe BSE Raman

TABLEAU IV.3 – Les caractérisation des oxydes formés entre 100 h et 600 h.

#### a) Morphologie de la couche d'oxyde

Un suivi de la morphologie de surface de la couche d'oxyde a été réalisé par MEB en électrons secondaires pour des durées d'oxydation entre 48 h et 600 h (Figure IV.17). A faible grandissement (Figure IV.17a) la couche d'oxyde après 48 h d'oxydation est uniforme et présente des surépaisseurs isolées de forme nodulaire de taille 10 à 15  $\mu\text{m}$ . Ces nodules se multiplient et gagnent en taille après 100 h (Figure IV.17c). Après 200 h et 600 h d'oxydation les nodules continuent à grandir, s'élargissent et coalescent. On observe également la croissance de cristallites probablement riches en Mn, visibles à faible grandissement (Figure IV.17e et IV.17g) pour les durées d'oxydation les plus longues.

Les observations MEB à plus fort grandissement nous renseignent sur les tailles des grains d'oxyde. Après 48 h (Figure IV.17b) l'oxyde est constitué de cristallites facettées (pyramides, prisme triangulaire, cube... ) qui couvrent toute la surface. Les surépaisseurs observées après 100 h d'oxydation sont constituées de grains facettés (Figure IV.17d). Les cristallites probablement riches en Mn continuent de grossir en taille pour atteindre 2  $\mu\text{m}$  à 200 h et 3  $\mu\text{m}$  à 600 h (Figures IV.17f et IV.17h). Ces cristallites sont partiellement recouvertes par des nodules.

La Figure IV.18 présente les micrographies MEB en coupe transverse des couches d'oxyde formées à 850 °C sous oxygène pendant 100 h et 600 h.

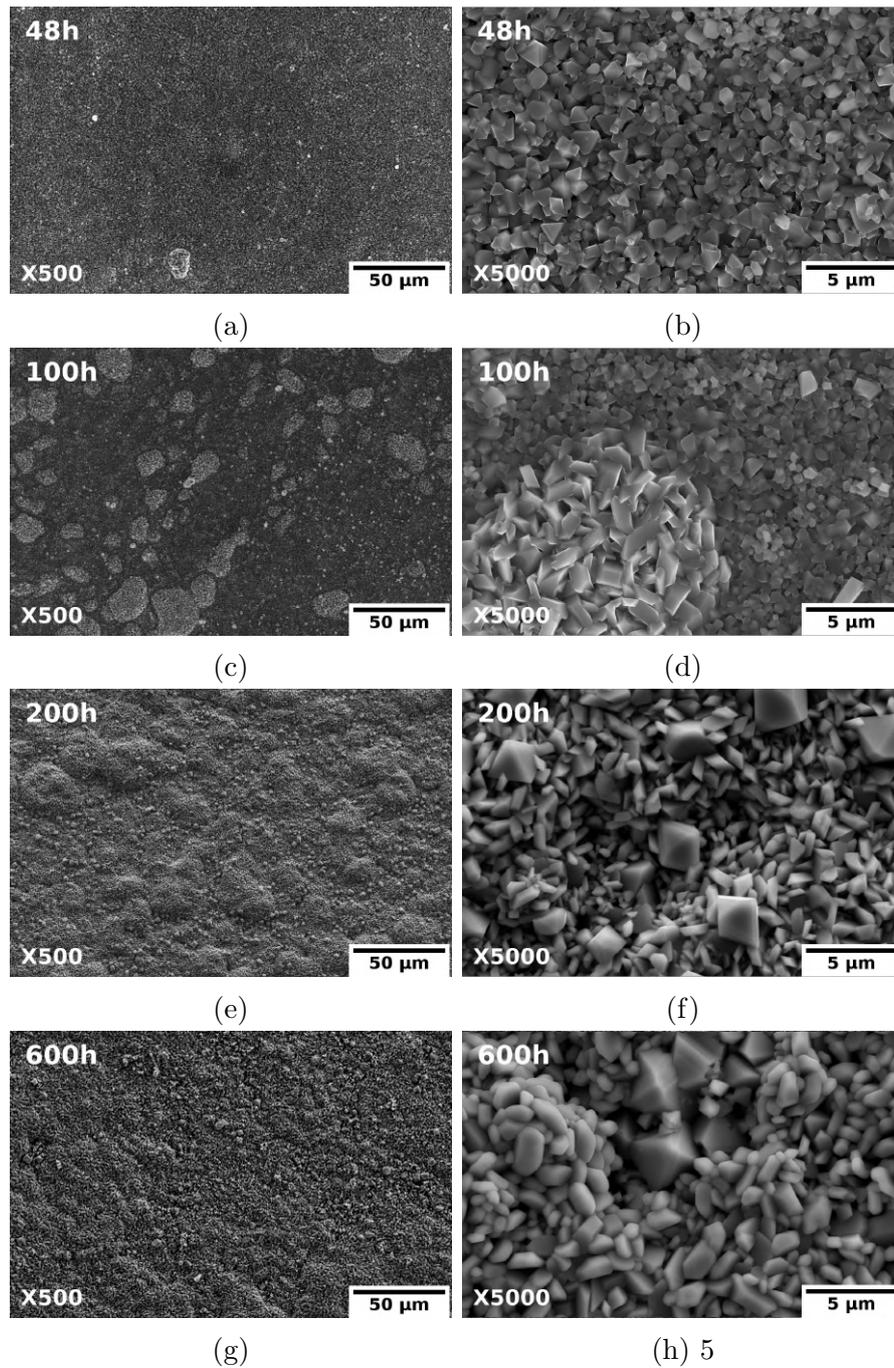


FIGURE IV.17 – MEB-SE de la morphologie des couches d'oxyde de l'acier inox 316L oxydé à 850 °C sous oxygène pendant (a-b) 48 h ; (c-d) 100 h ; (e-f) 200 h et (g-h) 600 h.

Pour des durées d'oxydation supérieures à 72h, les nodules observés en surface se développent latéralement et verticalement avec la durée d'oxydation puis coalescent pour former un lit d'oxyde continu (Figure IV.18a et IV.18b).

La Figure IV.19 montre une vue MEB-BSE en coupe transverse d'un nodule formé après 150 h d'oxydation. Il présente une microstructure bien décrite dans la littérature [3, 4, 176, 178, 186] : avec une partie interne riche en chrome, et une partie externe riche en fer.

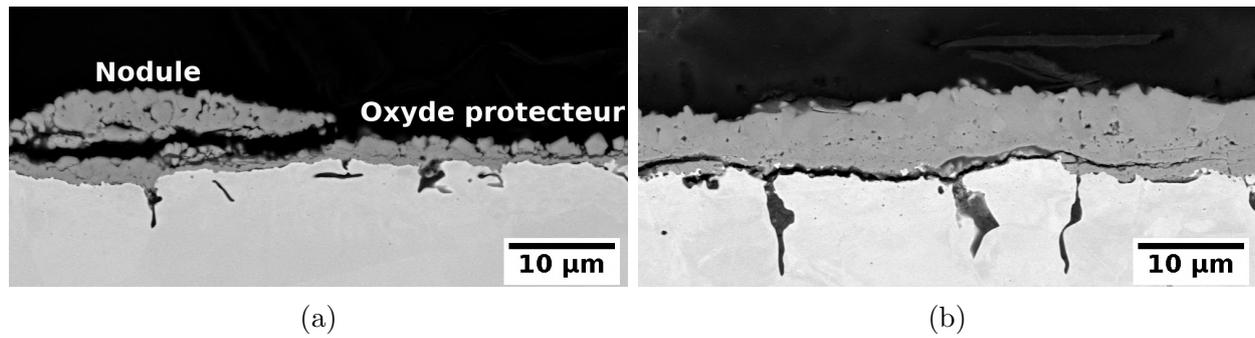


FIGURE IV.18 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 316L oxydé à 850 °C sous oxygène, (a) 100 h et (b) 600 h.

Les décohésions partielles dans la couche d'oxyde, mises en évidence après 100 h et 600 h d'oxydation (Figure IV.18), sont probablement initiées et/ou aggravées par la préparation métallographique des coupes transverses.

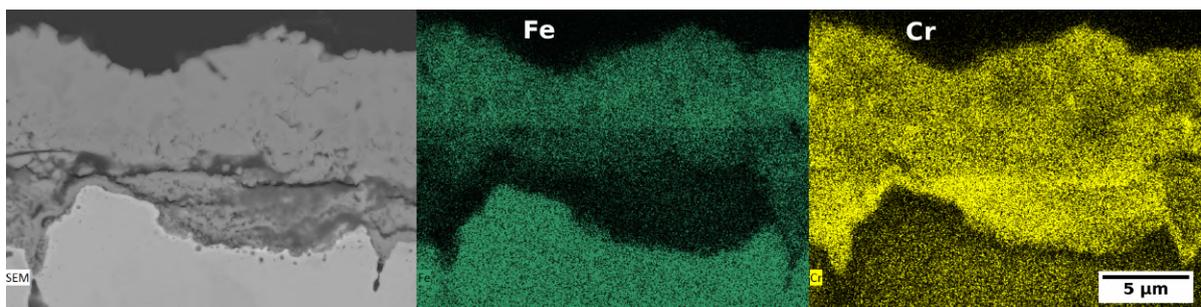


FIGURE IV.19 – Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) et cartographie EDS Fe (vert) et Cr (jaune) d'un échantillon d'acier inox 316L oxydé 150 h à 850 °C sous  $O_2$

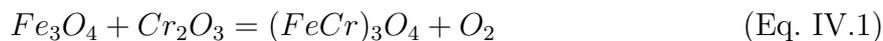
La densité d'inclusions de silice augmente avec la durée d'oxydation jusqu'à la formation d'une fine couche continue à l'interface métal/oxyde et le long des joints de grains du métal sous-jacent [3, 186, 187].

### b) Nature des oxydes formés

Pour résumer : des nodules se forment en surface à partir de 48 h d'oxydation. Ils augmentent en taille et coalescent jusqu'à ce que la surface soit totalement recouverte (à partir de 200 h). Ils sont caractérisés par des cristallites facettés. Selon certains auteurs [3, 176, 178], ces nodules sont caractéristiques de l'oxydation catastrophique des aciers austénitiques. Ils sont composés d'une partie externe riche en oxydes de fer et une partie interne riche en oxydes de chrome.

Le caractère protecteur de la couche d'oxyde est perdu en raison de la diffusion du fer et la formation d'un spinelle Fe,Cr selon la réaction Eq. IV.1 et dont l'énergie de formation est

comprise entre 191,95 et 217,88 kJmol<sup>-1</sup> [68, 188–193]



Dans la littérature, plusieurs mécanismes de formation des nodules ont été proposés lors de l'oxydation catastrophique des aciers inox [176, 178, 194], la couche d'oxyde formée pendant le stade protecteur baisse l'activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde, mais un appauvrissement de chrome Cr dans la matrice pr`es de la surface conduit `a une rupture chimique qui se traduit par la formation du spinelle ( $FeCr_2O_4$ ) moins protecteur.

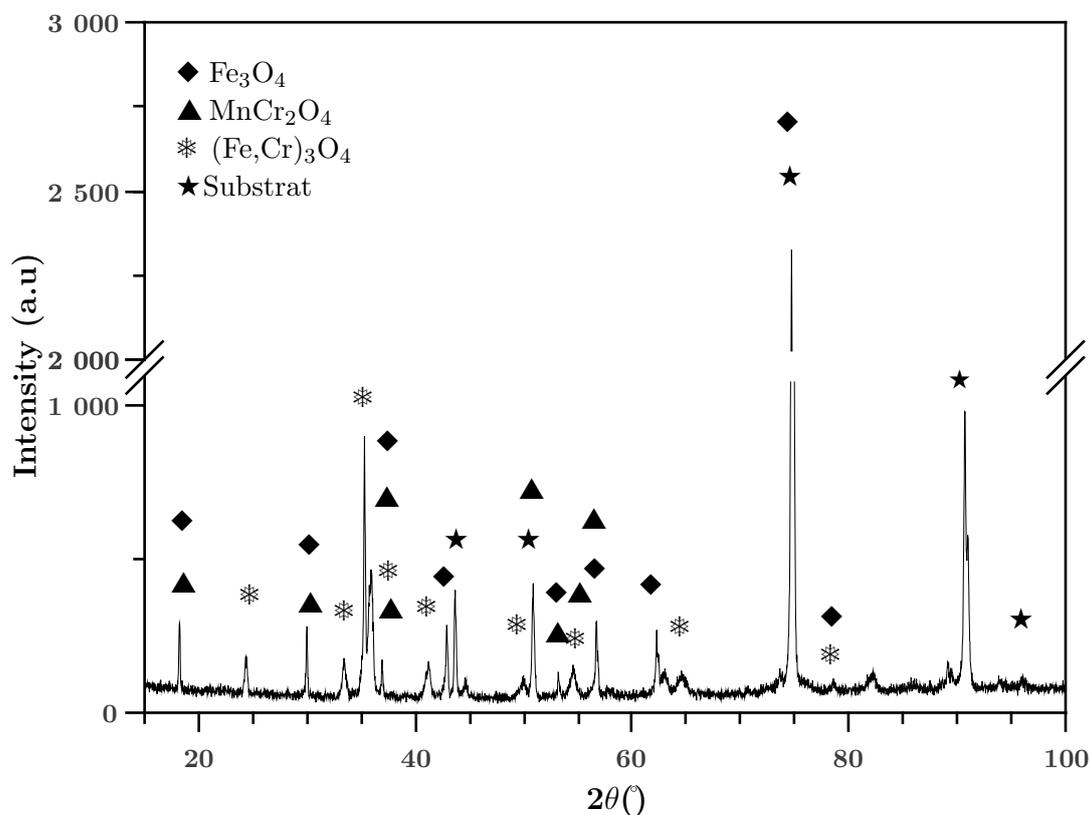


FIGURE IV.20 – Diffractogramme de l'acier inox 316L oxydé 200 h sous  $O_2$  à 850 °C.

La Figure IV.20 présente le diffractogramme de l'acier inox 316L oxydé 200 h sous ( $O_2$ ). La présence de la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) est mise en évidence. Des oxydes de type spinelle sont également présents sous la forme ( $Fe, Cr$ )<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La présence du spinelle manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) est moins nette en raison de la superposition des raies de diffraction avec celles de la magnétite. En revanche des pointés d'EDS réalisés en surface des gros cristaux facettés confirment qu'il sont riches en chrome et en manganèse.

En complément, l'échantillon oxydé durant 600 h a été analysé en surface par spectroscopie Raman (Figure IV.21). Dix pointés au total ont été réalisés, deux types de spectres sont

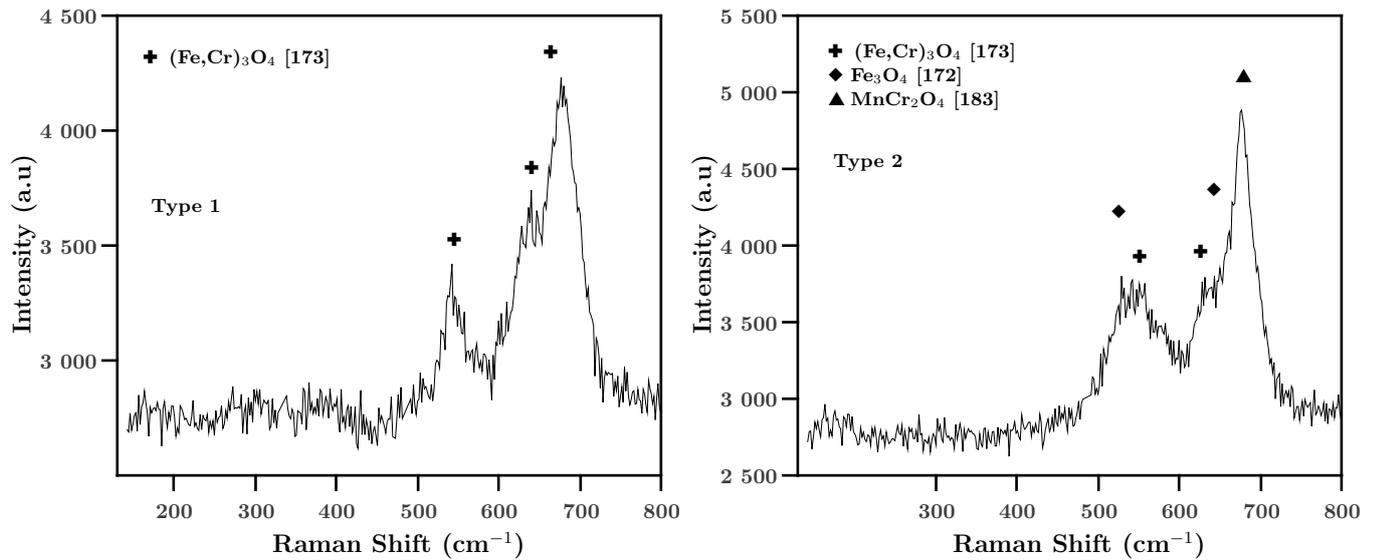


FIGURE IV.21 – Spectre Raman moyen (spectre-1 6pointés, spectre-2 4pointés) mesuré sur la surface de l'acier inox 316L oxydé 600 h à 850 °C sous  $O_2$ .

obtenus et sont difficilement identifiables en raison de la largeur des pics. A l'aide des résultats de diffraction des rayons X (DRX) et des pointés EDS nous avons pu associer les pics aux différents oxydes. Le premier spectre (type 1-Figure IV.21) présente des pics caractéristiques de la phase d'oxyde type corindon riche en fer de type  $Fe_{2-x}Cr_xO_3$  de composition variable. Le deuxième spectre moyen (type 2-Figure IV.21) présente des bandes vibrationnelles caractéristiques de magnétite ainsi que d'un spinelle manganèse.

### c) Microstructure de la couche d'oxyde

Afin de détailler plus finement la structure des nodules, une lame FIB a été préparée en coupe transverse à partir d'un échantillon oxydé 150 h. La cartographie STEM-EDS (Figure IV.22) confirme la configuration en deux parties externe/interne déjà observée en MEB ; la partie interne riche en chrome, et la partie supérieure est plus riche en fer. La microstructure des nodules présente des pores concentrés dans la moitié de la zone interne. Ils sont dus probablement à la coalescence des lacunes créées lors de la diffusion externe des espèces métalliques. Les liserés de silice initialement formés à l'interface métal/oxyde disparaissent pour laisser place à des îlots de silice dispersés dans la partie interne du nodule. La présence de silice à plusieurs niveau dans la couche indique probablement une oxydation interne de chromine. Les pores peuvent entraîner la création de chemins préférentiels de diffusion de l'oxygène, et donc leur présence vient corroborer l'hypothèse de la croissance interne de l'oxyde riche en chrome.

La structure cristalline des grains composant un nodule formé après 150 h d'oxydation a été déterminée en réalisant une cartographie de phase ACOM-TEM de la couche d'oxyde,

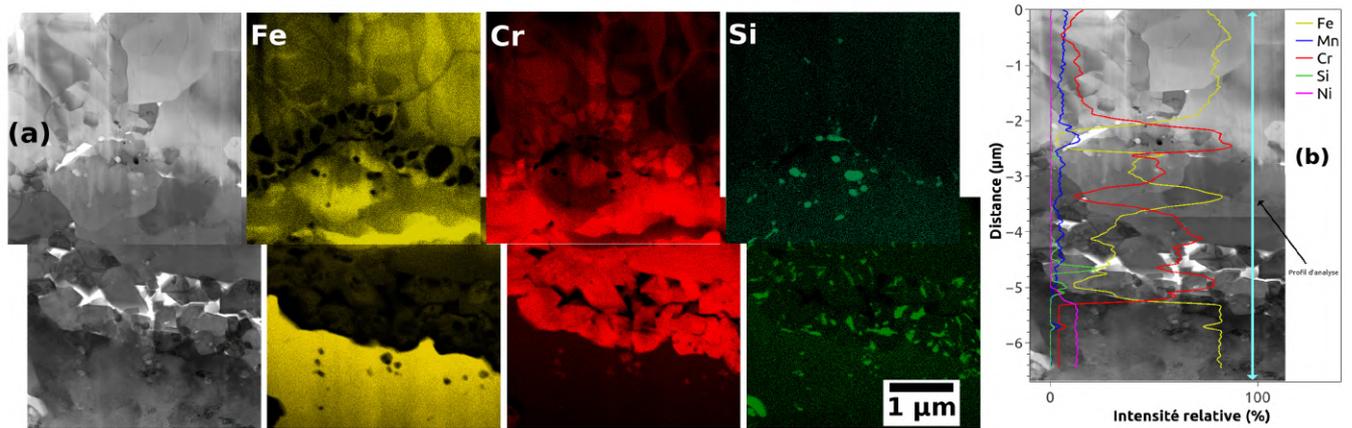


FIGURE IV.22 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 316L oxydé 150 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr et vert pour le silicium Si. (b) un profil d'analyse EDS en intensité relative

avec une taille de sonde de 1 nm et un pas de 3 nm. Cette identification de phase a été réalisée à l'aide des résultats de la diffraction des rayons X (DRX).

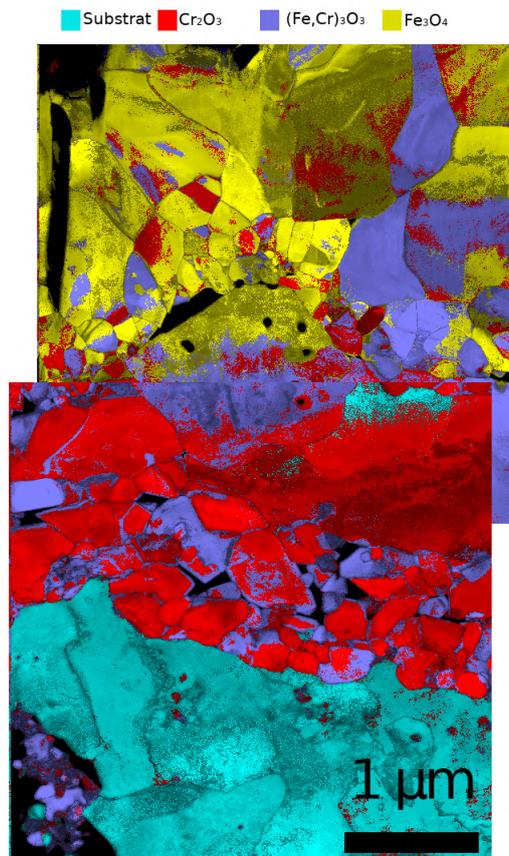


FIGURE IV.23 – Cartographie de phase ACOM-TEM combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (Conditions : 316L oxydé 150 h à 850 °C sous  $O_2$ ).

D'après la Figure IV.23 le nodule peut être décomposé en trois phases. Les grains de la partie interne riches en chrome correspondent à la phase de chromine ( $Cr_2O_3$ ) légèrement substituée en fer Fe (d'après les cartographies STEM-EDS). Les grains sont facettés et de taille inférieure à 500 nm. Les grains qui constituent la partie externe du nodule correspondent à la magnétite ( $Fe_3O_4$ ). Entre ces deux oxydes, se trouve une 3<sup>eme</sup> phase correspondant à un oxyde de structure spinelle ( $Fe, Cr$ ) $_3O_4$ . Cette configuration laisse penser que la croissance de la magnétite et de la chromine est externe et interne, respectivement. Les grains des deux oxydes en contact à l'interface sont ensuite progressivement convertis en spinelle chromite fer ( $Fe, Cr$ ) $_3O_4$ . Néanmoins, il faut garder à l'esprit qu'une bonne indexation dépend de la qualité de correspondance entre les diffractogrammes obtenus et simulés. Dans cette cartographie de phase, les zones claires indiquent de fortes correspondances entre clichés de diffraction enregistrés/simulés ayant une bonne fiabilité. Dans les zones sombres la faible correspondance peut être expliquée par une structure différente, une incorporation qui modifie les paramètres de maille, ou encore plusieurs grains traversés par le faisceau d'électron.

#### IV.1.4 Cinétique d'oxydation de l'acier inox 316L Poli

Pour cette étude, la configuration de nos échantillons Polis sur une seule face jusqu'à un grain fin (1/4 $\mu$ m) puis revêtus d'un dépôt de 100 nm de chrome dans le cas du 316L Revêtu, ne permet pas une étude gravimétrique. Le comportement en oxydation des deux faces sont différents, ce qui fausse la prise de masse globale. Nous avons donc choisi de réaliser le suivi quantitatif de la cinétique d'oxydation par des mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde.

Pour cela, nous avons préparé des coupes transverses d'échantillons oxydés. La cinétique d'oxydation a été calculée à partir des mesures d'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. Celle-ci est déterminée par un traitement d'images prises sur une distance représentative (entre 100 et 200  $\mu$ m) de la couche d'oxyde. Les paramètres d'oxydation sont ; une température de 850 °C, une atmosphère d'oxygène ; et les durées d'oxydation varient de 15 min à 1000h. Deux types d'épaisseurs moyennes sont mesurées : l'Épaisseur Moyenne de la Couche (EMC) qui tient compte de l'ensemble de l'oxyde thermique, et l'Épaisseur Moyenne de la Couche Sans Nodules (EMCSN) qui exclut des mesures des zones présentant des nodules d'oxyde de fer.

La Figure IV.24 présente la cinétique d'oxydation de l'acier inox 316L Poli à 850 °C. Le suivi de la cinétique d'oxydation de l'acier 316L met en évidence une évolution du régime cinétique sur la gamme de durée d'oxydation étudiée (15 min - 1000 h). La cinétique présente trois régimes successifs. D'abord un pseudo-régime logarithmique caractéristique des premiers instants d'oxydation (15 min à 4 h) ( Figure IV.24b ), puis un régime parabolique caractérisé par une croissance lente de la couche d'oxyde (4 h à 48 h). Après seulement 48h d'oxydation, la cinétique présente une transition vers un deuxième régime accéléré d'allure parabolique caractéristique de la croissance et du développement des nodules

d'oxyde de fer (Figure IV.24a). Ce deuxième régime parabolique se maintient tout au long de la durée de l'oxydation testée dans cette étude (2000 h). Dans la suite de ce chapitre et pour les substrats du 316L Poli, on ne considérera que deux régimes paraboliques.

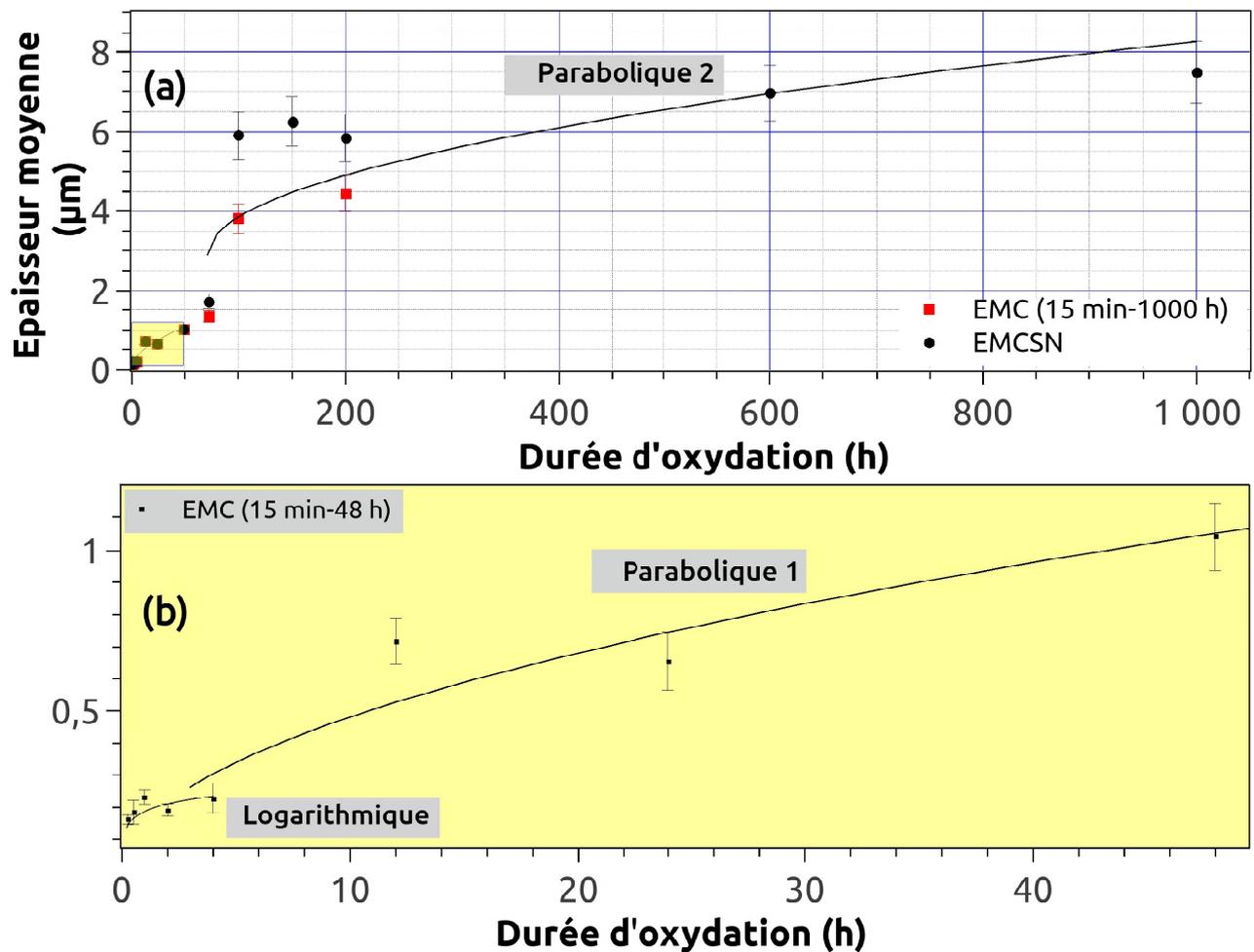


FIGURE IV.24 – Cinétique d'oxydation (a) de 15 min à 1000 h, (b) de 15 min à 48 h des échantillons de l'acier inox 316L oxydés à 850 °C sous oxygène. Épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (EMC) (courbe noire) et épaisseur moyenne de la couche d'oxyde sans tenir compte des nodules (EMCSN) (courbe rouge).

A partir de ces résultats cinétiques, des observations et des analyses réalisées, on peut dégager deux intervalles de durées : un premier domaine entre les tout premiers instants d'oxydation jusqu'à 48 h, où la croissance de l'oxyde est lente et caractéristique d'un régime protecteur qu'on appellera par la suite "stade protecteur". Le deuxième domaine correspondant aux durées d'oxydation supérieures à 72 h. L'épaisseur de l'oxyde connaît alors une brusque augmentation suite à l'apparition continue de nodules riches en oxyde de fer. Le substrat se dégrade rapidement. La présence de nodules d'oxydes de fer caractérise un régime d'oxydation catastrophique. Cette gamme de durée sera nommée par la suite le "stade d'oxydation catastrophique".

## IV.2 Impact du dépôt de chrome sur la tenue à l'oxydation

Nous avons évalué l'impact d'un film de 100 nm de chrome déposé par PVD sur le comportement à l'oxydation haute température de l'acier inox 316L. Les substrats revêtus de chrome sont oxydés dans les mêmes conditions (à 850 °C sous  $O_2$ ) que les substrats Polis (à 850 °C sous  $O_2$ ).

### IV.2.1 Impact sur la morphologie de la couche d'oxyde et la cinétique d'oxydation

Le suivi de la morphologie a été réalisé de la même manière que pour l'acier 316L Poli à l'issue des différentes durées d'oxydation.

#### a) Temps courts

Les micrographies MEB de surface en électrons secondaires SE des couches d'oxydes thermiques formés sur l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome, à différentes durées entre 15 min et 24 h sont présentées sur les Figures IV.25 et IV.26. A faible grandissement (Figure IV.25a, IV.25c et IV.26a), on note que le substrat revêtu de chrome développe une couche d'oxyde dès les premiers instants d'oxydation. Néanmoins des surépaisseurs sont observées en aplomb des joints de grains avec une densité de surface qui augmente avec la durée d'oxydation. Après 24 h d'oxydation (Figure IV.26c) l'oxyde formé sur l'acier 3016L Revêtu s'est partiellement écaillé probablement lors du refroidissement, car on observe de réoxydation du métal.

A plus fort grandissement, les observations MEB à 15 min (Figures IV.25b) mettent en évidence une surface recouverte de cristallites facettées de taille moyenne entre 200 et 300 nm. Cette morphologie ressemble à celle observée par Lillerud, Polman et Parsa [31, 33, 34] à l'issue de l'oxydation du chrome pur. Ces cristallites pourraient correspondre à de la chromine.

Pour des durées d'oxydation supérieures à 2 h même après écaillage à (24 h) (Figure IV.25d, IV.25d et IV.26b), la morphologie de surface présente des cristallites facettées de taille plus importante (environ 700 nm) en plus des petites cristallites. La croissance de ces grosses cristallites a été observée également lors de l'oxydation de l'acier inox 316L pendant le stade protecteur. Ils correspondrait au spinelle manganèse ( $MnCr_2O_4$ ). (section IV.1).

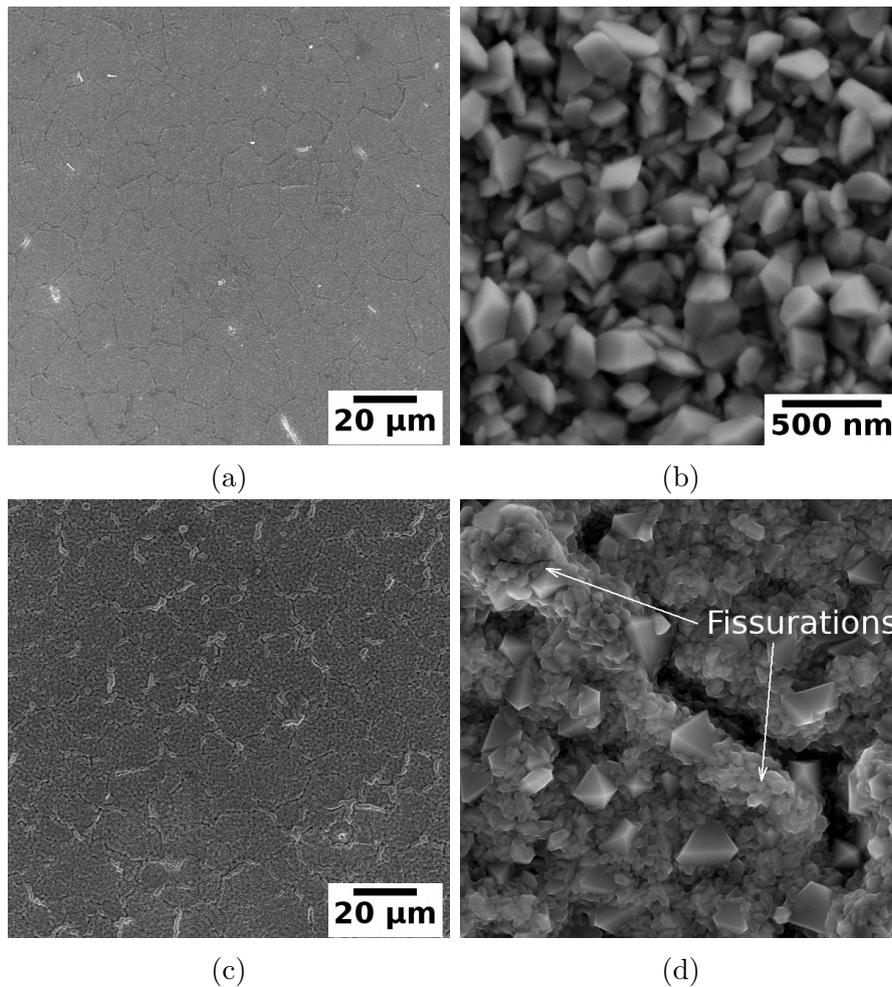


FIGURE IV.25 – Micrographies MEB-SE de la morphologie de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C pendant (a-b) 15 min ; (c-d) 2 h.

Nous avons observé en détail les surépaisseurs qui apparaissent en aplomb des joints de grains dès les premiers instants d'oxydation. En plus de l'augmentation de leur densité on a noté que quelques surépaisseurs présentent des nanofissures de quelques centaines de nanomètres. Ainsi ces surépaisseurs pourraient avoir été formées, au moment du refroidissement, par flambage de la couche d'oxyde. La formation de ces cloques sera détaillée et discutée dans la section ( IV.2.3) du manuscrit.

## b) Temps longs

La Figure IV.28 présente les micrographies de surface à faible/fort grandissement des couches d'oxydes obtenues à des durées d'oxydation plus longues, après 24 h la surface est partiellement écaillée mais ce phénomène n'est plus observé après 72h d'oxydation. L'écaillage ayant lieu pendant le refroidissement, son origine peut être associée à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat métallique et l'oxyde. La tenue mécanique de l'oxyde s'améliore avec la durée d'oxydation.

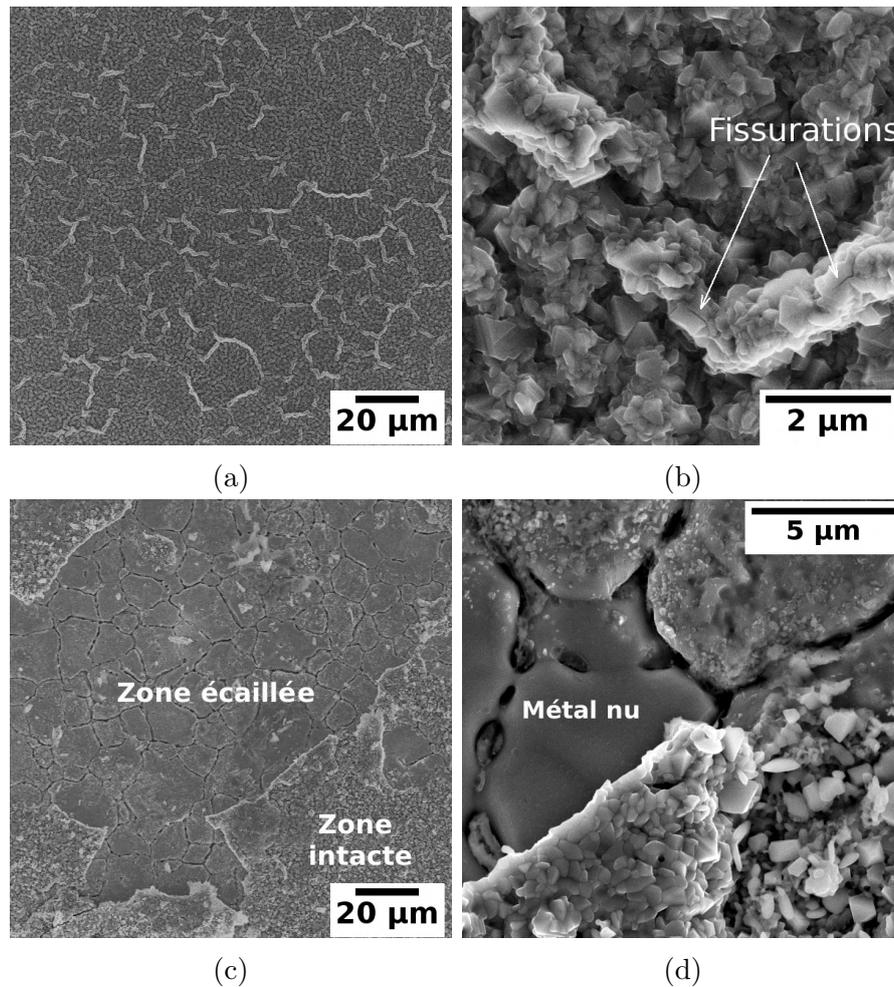


FIGURE IV.26 – Micrographies MEB-SE de la morphologie de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C pendant (a-b) 4 h ; (c-d) 24 h.

La Figure IV.27 présente le taux de décohésion de l'oxyde qui se traduit soit par la formation de cloques à l'aplomb des joints de grain, soit par l'écaillage de l'oxyde. Le taux de décohésion sur les échantillons a été mesuré à partir d'un traitement d'image des surfaces d'oxydes (cloquées et écaillées). Les images ont été traitées sur des surfaces représentatives de chaque échantillon avec une surface moyenne de  $35000\mu\text{m}^2$ , le contraste a été réglé de sorte à noircir les zones intactes, les images sont ensuite binarisées et analysées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image afin de déterminer le taux de décohésion défini par le rapport surfacique des zones d'intérêt <sup>2</sup> sur la surface d'image analysée. Pour les courtes durées, la décohésion suit une loi parabolique où la densité des cloques augmente jusqu'à former des cloques à l'aplomb de tous les joints de grain du substrat sous-jacent. La tenue mécanique est plus faible et la relaxation des contraintes thermiques subies engendre l'écaillage de la couche. On constate également que l'écaillage au refroidissement diminue avec la durée d'oxydation et disparaît à partir de 100 h d'oxydation. Cette évolution du taux de décohésion (augmentation suivie de diminution) laisse penser qu'il y a un paramètre en jeu autre que les contraintes thermiques liées à la différence des coefficients de dilatation de l'oxyde

---

2. Zones cloquées et écaillées

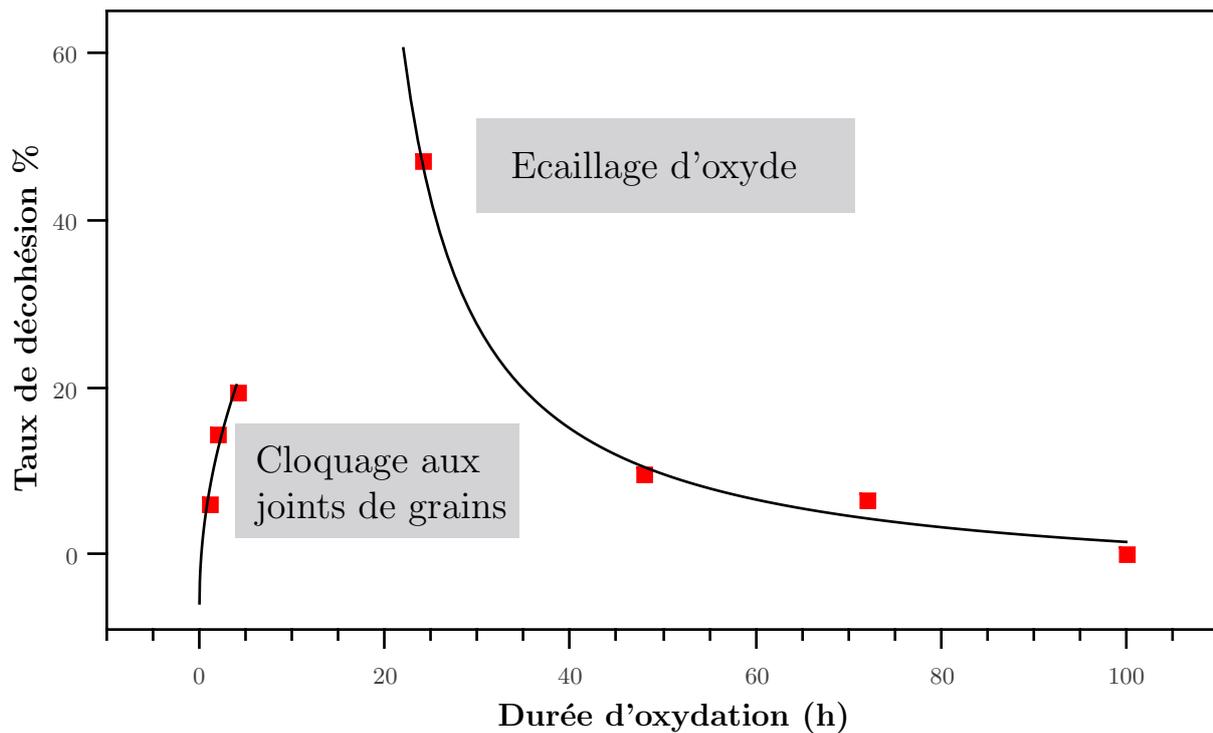


FIGURE IV.27 – Taux de décohésion d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation. Les taux de décohésion sont calculés à partir d'un traitement d'image sur une surface minimum de  $35000\mu\text{m}^2$ .

et du métal (ce point sera discuté dans la section des contraintes dans l'oxyde).

L'écaillage est le résultat d'une rupture de l'oxyde, là où la résistance à la rupture est plus faible qui peut se passer selon deux scénarios. Dans le cas d'une rupture à l'interface métal/oxyde on parle d'une rupture adhésive, quant à la rupture cohésive définie une rupture à l'intérieur de la couche ou encore à l'intérieur du substrat (moins courant). Les zones écaillées laissent voir le métal sous-jacent, la rupture se fait donc de façon adhésive à l'interface métal/oxyde au refroidissement. Cependant des traces de fine couche d'oxyde dans les zones écaillées sont observées (Figures IV.26d et IV.28b). Elles correspondent probablement à l'oxyde qui n'aurait pas été écaillé mais elles sont trop faibles pour considérer qu'il s'agit d'une rupture cohésive.

Pour des oxydations au delà de 100 h (Figures IV.28c et IV.28e), on n'observe plus d'écaillage même après refroidissement. La surface des échantillons présentent un oxyde uniforme composé d'une couche couvrante de petites cristallites facettées d'une taille maximum de 500 nm quelle que soit la durée d'oxydation et de grosses cristallites facettées qui gagnent en taille pour atteindre 5 à 6  $\mu\text{m}$  après 1000 h d'oxydation. La même morphologie est observée à 150, 200, 600 et 2000 h.

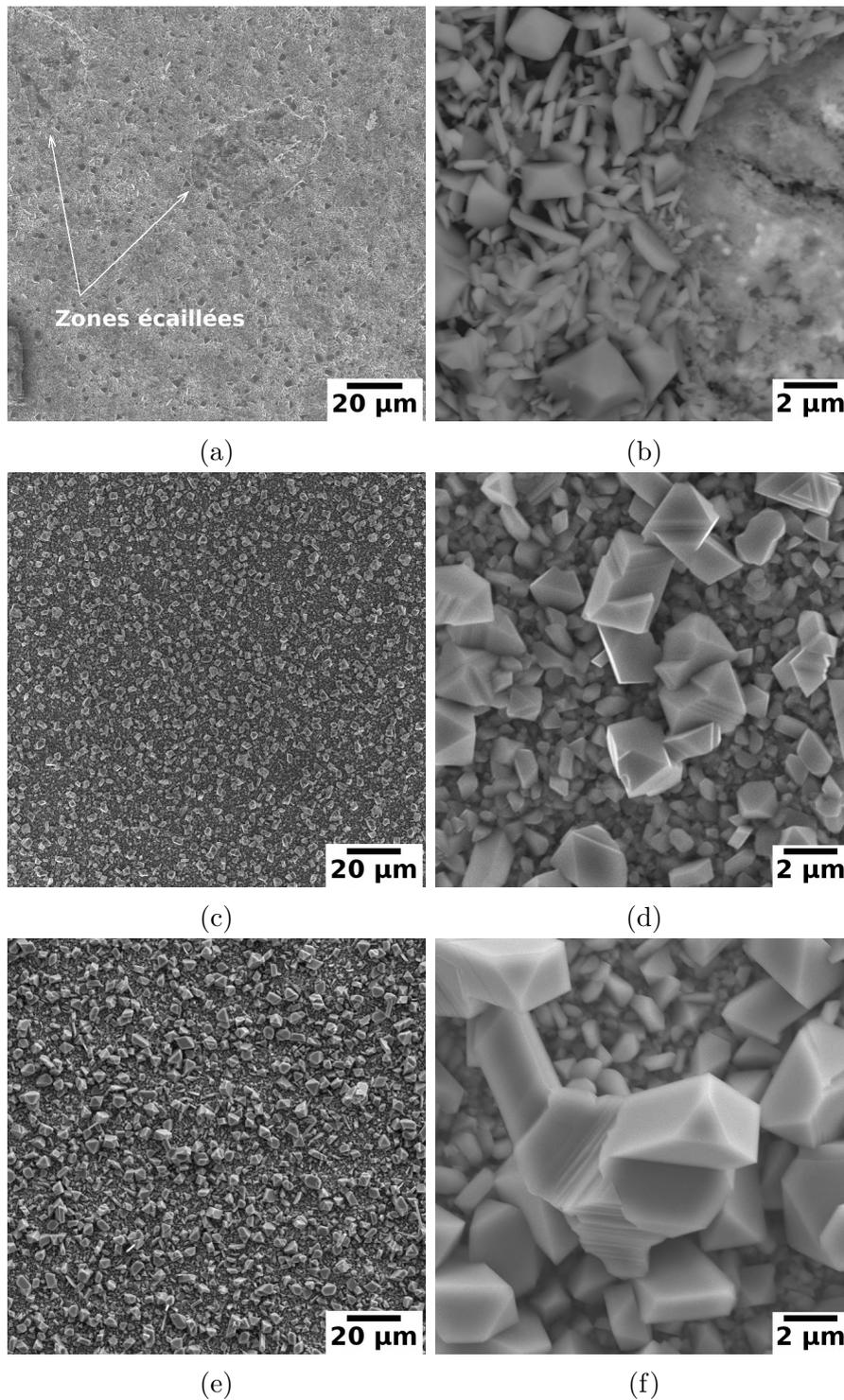


FIGURE IV.28 – Micrographies MEB-SE de la morphologie de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C pendant (a-b) 48 h ; (c-d) 100 h et (e-f) 1000 h.

### c) Cinétique d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu

La même démarche que celle appliquée à l'acier 316L Poli est entreprise ici sur l'acier 316L Revêtu de chrome. L'étude de la cinétique d'oxydation à 850°C permettra de déterminer les conditions pour lesquelles la couche d'oxyde est protectrice et les conditions pour lesquelles ce n'est pas le cas. L'influence du dépôt de chrome sur la cinétique sera ainsi mise en évidence.

La Figure IV.29 présente l'évolution de l'épaisseur moyenne d'oxyde formé l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome à 850 °C. Cette courbe contrairement à la cinétique d'oxydation de l'acier 316L Poli, révèle un seul régime parabolique précédé d'un pseudo-régime logarithmique caractéristique aux premiers instants d'oxydation (15 min à 4 h) (Figure IV.29b). Ce régime parabolique est maintenu jusqu'aux plus longues durées d'oxydation testées (1000 h). Il est caractéristique d'un régime protecteur.

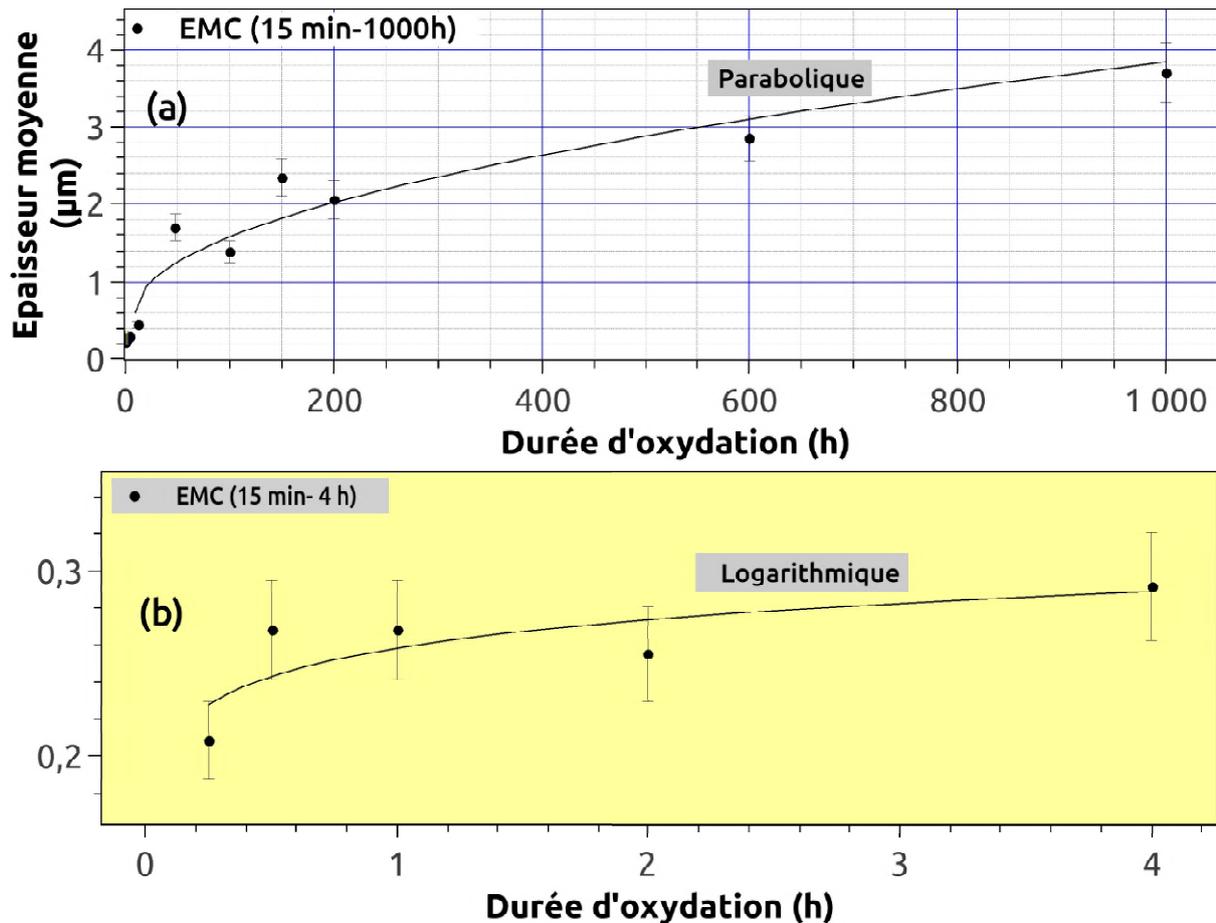


FIGURE IV.29 – Cinétique d'oxydation (a) de 15 min à 1000 h, (b) de 15 min à 4 h des échantillons de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydés à 850 °C sous oxygène. épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (EMC).

Les caractérisations de l'épaisseur et de la microstructure de l'oxyde formé ont été réalisées de la même façon que pour l'acier 316L Poli. Nous avons choisi de présenter dans la Figure IV.30 les micrographies représentatives de l'ensemble des micrographies observées.

Une fine couche uniforme d'une épaisseur d'environ 210 nm se forme dès les premiers instants d'oxydation après 30 min (Figure IV.30a). Une croissance parallèle progressive en surface du spinelle manganèse vient ensuite pour former des cristallites qui croissent avec la durée d'oxydation. Néanmoins une décohésion de la couche d'oxyde sous forme de cloques

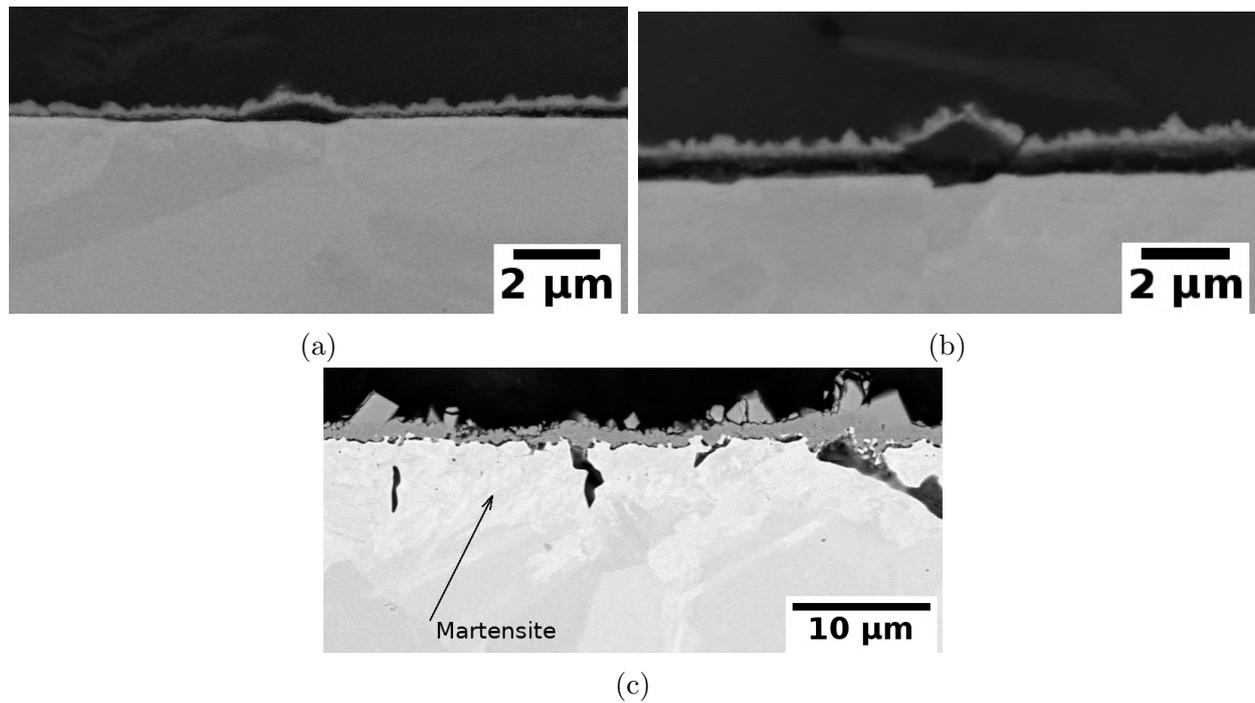


FIGURE IV.30 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C sous oxygène., (a) 15 min, (b) 2 h et (c) 600 h.

(Figures IV.30a et IV.30b) pour toutes les durées d'oxydation inférieures à 24 h. Les cloques sont localisées uniquement en aplomb des joints de grains. L'oxyde possède un caractère protecteur en raison de son régime de croissance lente mais reste sensible au refroidissement, autrement dit aux contraintes thermiques. Au moment où l'écaillage se manifeste, on ne retrouve plus ces cloques dans les zones intactes. On pourrait expliquer cette constatation par la relaxation des contraintes dans la couche après écaillage. La décohésion complète de la couche d'oxyde le long de l'interface métal/oxyde est initiée au cours de la préparation métallographique des coupes transverses. On l'appellera par la suite "le stade protecteur sensible au refroidissement".

Pour les durées d'oxydation supérieures à 100h la surface ne présente plus de cloques ni d'écaillage. L'observation MEB de la couche d'oxyde montre qu'elle est compacte, d'une épaisseur uniforme, et présente une microstructure très cristallisée (Figure IV.30c). La couche d'oxyde à l'issue des oxydations longues de l'acier 316L Revêtu semble plus adhérente que sur l'acier 316L Poli. La croissance de liserés de silice est également mise en évidence à l'interface métal/oxyde et le long des joints de grains sous-jacent. Pour ce qui va suivre, on appellera ce stade "le stade protecteur long terme".

Coté substrat, et pour les durées longues d'oxydation, on note une forte déchromisation du substrat à proximité de l'interface métal/oxyde qui se traduit par une transformation martensitique (Figure IV.30c). La profondeur de déchromisation augmente progressivement avec de la durée d'oxydation. Une forte déchromisation au voisinage de l'interface métal/oxyde pourrait avoir un effet néfaste par une rupture chimique intrinsèque.

## IV.2.2 Impact sur la composition de l'oxyde

A partir des observations des morphologies de surface et de l'étude cinétique, nous avons défini 3 intervalles de durée d'oxydation. Les premiers instants d'oxydation (entre 15 min et 1 h), le Stade protecteur sensible au refroidissement (entre 1 h et 72 h) et le Stade protecteur long terme (entre 72 h et 2000 h).

Comme pour l'acier 316L Poli, nous avons préparé des lames FIB afin d'analyser en détail par MET la microstructure et la chimie de la couche d'oxyde pendant les premiers instants d'oxydation, ainsi que pour chacun des deux stades protecteurs définis précédemment.

### a) Premiers instants d'oxydation

La Figure IV.31 présente une image STEM en champ clair, des cartographies STEM-EDS et un profil d'analyse EDS en intensité relative, effectués sur un échantillon d'acier 316L Revêtu de 100 nm de chrome et oxydé 30 min à 850 °C sous oxygène. La couche d'oxyde a une épaisseur moyenne de 260 nm. Une couche d'oxyde riche en chrome est mise en évidence, avec des inclusions de petite taille (environ 80 nm) d'oxyde de silicium réparties à l'interface métal/oxyde.

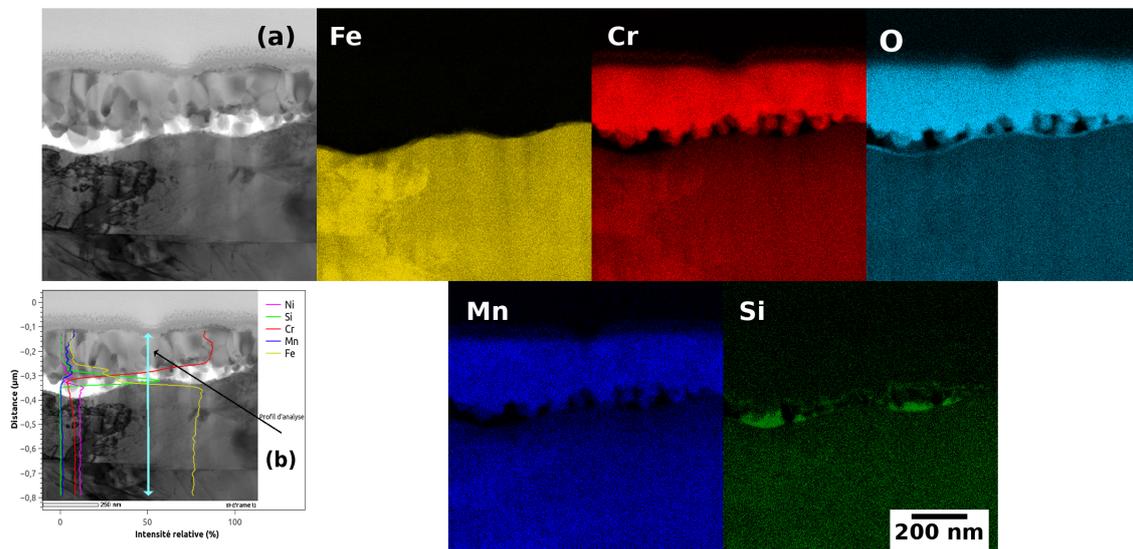


FIGURE IV.31 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 30 min à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleur sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si et cyan pour l'oxygène O. (b) profil d'analyse EDS en intensité relative.

Contrairement au substrat d'acier 316L Poli oxydé dans les mêmes conditions, nous constatons que la couche d'oxyde à l'issue de l'oxydation d'un substrat revêtu, est exempte de fer

ce qui nous permet d'envisager d'abord la conversion du chrome déposé en chromine, puis la croissance de chromine à partir du chrome contenu dans l'alliage.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) et Raman ont été réalisées sur l'échantillon d'acier inox 316L Revêtu oxydé 15 min. Le diffractogramme et le spectre Raman obtenus, présentés sur la Figure IV.32, permettent de déterminer la nature de l'oxyde formé ainsi que sa structure cristalline.

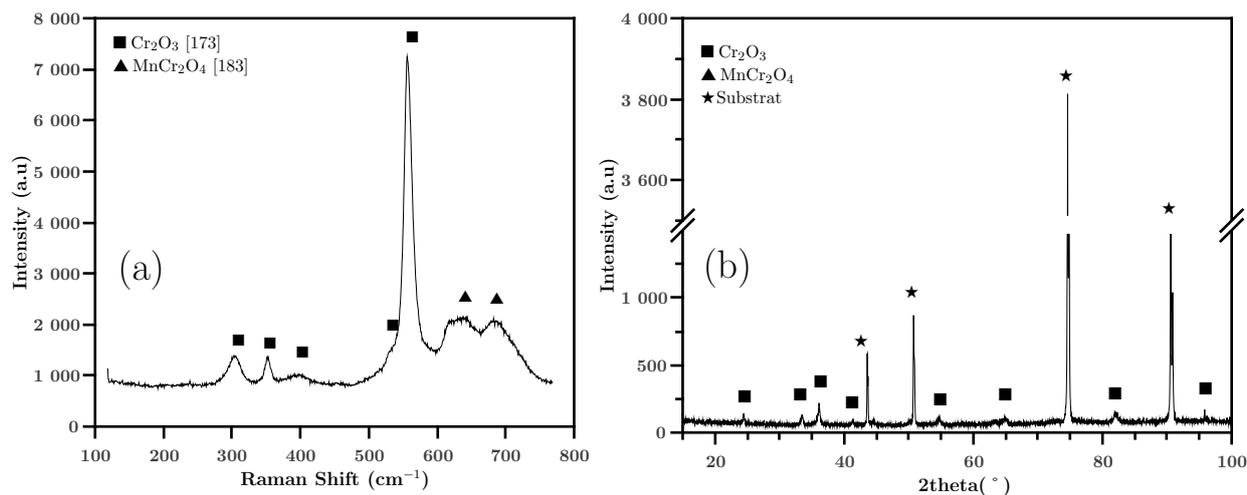


FIGURE IV.32 – (a) Spectre Raman moyen mesuré sur la surface de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$ . (b) Diffractogramme de surface du même substrat.

Les 10 spectres de spectroscopie Raman réalisés à la surface de l'échantillon sont quasi identiques (Figure IV.32a) et présentent des pics caractéristiques de deux phases d'oxyde : la chromine ( $Cr_2O_3$ ) et la chromite de manganèse ( $MnCr_2O_4$ ). La chromine ( $Cr_2O_3$ ) est très marquée par la signature de sa bande vibrationnelle située à  $551\text{ cm}^{-1}$  [173]. Sa présence est confirmée par les raies de chromine identifiées sur le diffractogramme (Figure IV.32b). La composition du chromite de manganèse ( $MnCr$ ) $_3O_4$  est légèrement variable. Cette phase n'est pas identifiable par DRX. Néanmoins la présence du manganèse observée dans les cartographies STEM-EDS (Figure IV.31) est en accord avec l'identification par la spectroscopie Raman, qui est bien plus sensible aux variations de composition.

## b) Stade protecteur sensible au refroidissement

La Figure IV.33 présente une image STEM à champ clair, des cartographies STEM-EDS et un profil d'analyse EDS en intensité relative, effectués sur un échantillon d'acier 316L Revêtu de chrome et oxydé 4 h à 850 °C sous oxygène. La couche d'oxyde continue à se développer lentement, la chromine atteint une épaisseur de 300 nm après 4 h d'oxydation. Les grains de forme pyramidale à la surface de la couche d'oxyde (Figure IV.25d)

sont riches en manganèse et correspondent au spinelle ( $MnCr_2O_4$ ). L'oxyde ne contient pas de fer et comporte des îlots de silice localisés à l'interface métal/oxyde. Sur cette dernière on note également des décohésions à petite échelle de la couche d'oxyde (taille environ 60 nm), probablement engendrées pendant le refroidissement. La déchromisation observée (Figure IV.31) s'accroît après 4 h d'oxydation (environ 300nm) (Figure IV.33).

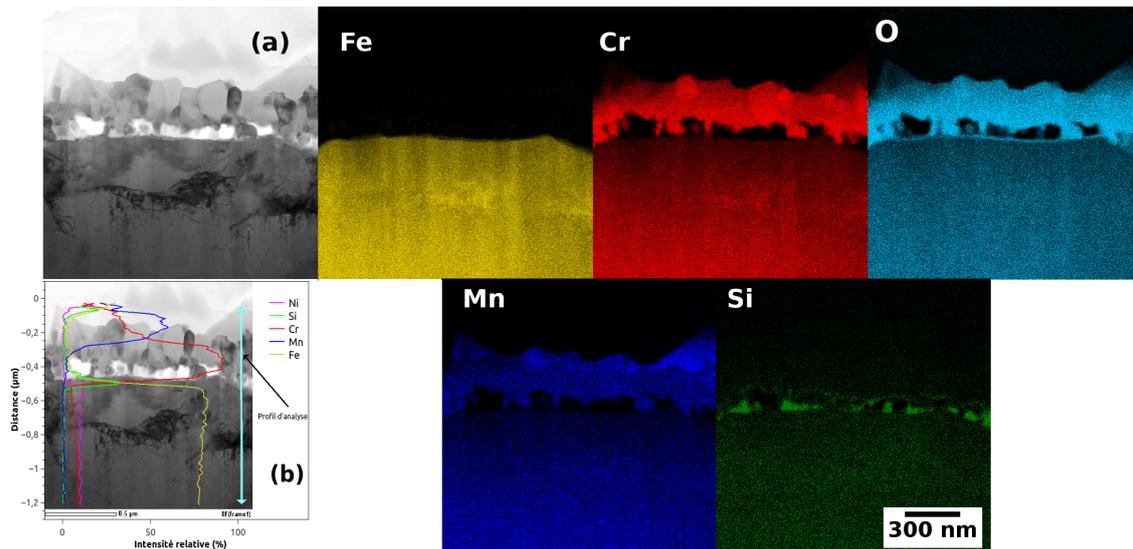


FIGURE IV.33 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 4 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si et cyan pour l'oxygène O. (b) profil d'analyse EDS en intensité relative.

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sur les oxydes formés pendant le stade protecteur présentent des raies correspondantes de la chromine. Les raies sont légèrement plus étroites, probablement dues à une contribution d'une deuxième structure qui diffracte aux mêmes positions  $2\theta$ . Pour une meilleure identification des analyses Raman ont été réalisées sur les oxydes issus du stade protecteur. Les analyses Raman réalisées sur la surface des échantillons d'acier 316L Revêtus et oxydés pendant 2h, 12h et 24 h (zones intactes) donnent lieu à des spectres semblables. La Figure IV.34a, présente le spectre représentatif après 2 h d'oxydation. Les raies sont caractéristiques de la chromine, ainsi que du spinelle au manganèse. L'intensité du spinelle est plus importante et présente que après 1 h d'oxydation.

### c) Stade protecteur long terme

Les cartographies STEM-EDS effectuées sur un échantillon d'acier 316L Revêtu de chrome et oxydé 150 h à 850 °C sous oxygène, illustrées sur la Figure IV.35, montrent que la couche d'oxyde atteint une épaisseur de 1.5  $\mu m$ . Elle est de même nature après 150 h d'oxydation : un oxyde riche en chrome et exempt de fer ( $Cr_2O_3$ ), et des grains d'oxyde riches en manganèse

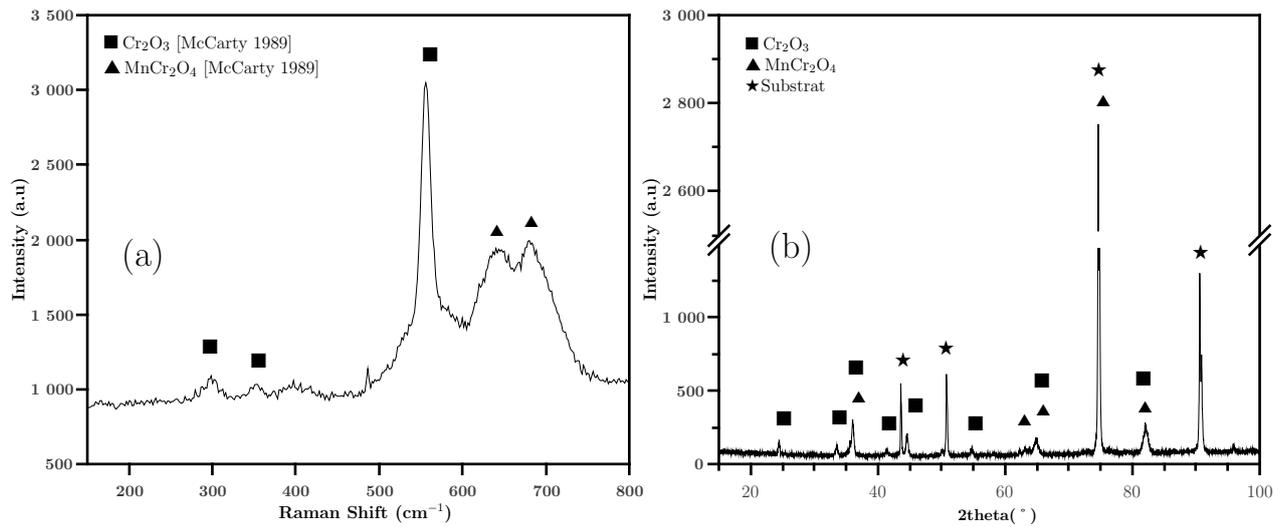


FIGURE IV.34 – (a) Spectre Raman moyen mesuré sur la surface de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 4 h à 850 °C sous  $O_2$ . (b) Diffractogramme de surface du même substrat.

$(MnCr)_3O_4$  en surface.

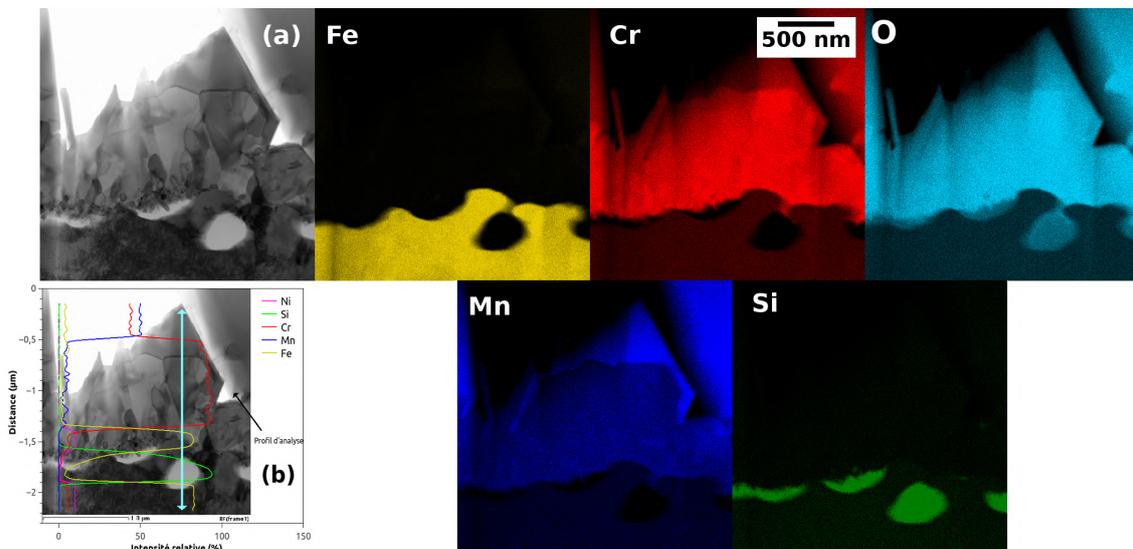


FIGURE IV.35 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 150 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si et cyan pour l'oxygène O. (b) profil d'analyse EDS en intensité relative.

Les analyses DRX réalisées sur l'acier 316L Revêtu pour les durées longues d'oxydation, indiquent clairement que les couches d'oxydes sont toujours constituées de la chromine ( $Cr_2O_3$ ) et de spinelle manganèse  $(MnCr)_3O_4$ . On note que la proportion des raies relatives au spinelle manganèse évolue nettement avec la durée d'oxydation (pour 600 h et 1000 h

non-présentés ici).

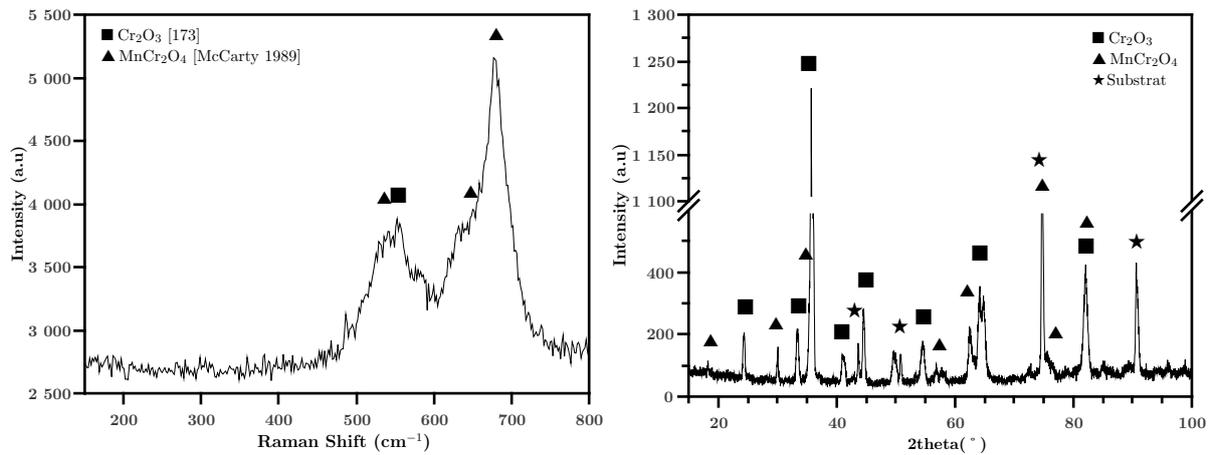


FIGURE IV.36 – (a) Spectre Raman moyen mesuré sur la surface de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 600 h à 850 °C sous O<sub>2</sub>. (b) Diffractogramme de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 200 h.

Les analyses par spectroscopie Raman sur l'acier 316L Revêtu, après 600 h d'oxydation isotherme à 850 °C, sont présentées sur la Figure IV.36a. Sur le spectre moyen des 10 pointés effectués en surface, on note que les pics relatifs à la chromine sont moins nets. La profondeur de pénétration du laser dans les couches d'oxydes d'environ 1µm ne permet pas de sonder totalement l'oxyde contrairement à la DRX qui pénètre à quelques micromètres en profondeur (entre 5 et 10 µm selon la densité de l'oxyde).

#### d) Bilan d'oxydation de l'acier 316L Revêtu de chrome

Le film de chrome de 100 nm déposé sur l'acier 316L, se convertit en chromine (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dès les tout premiers instants d'oxydation. Cette première couche de chromine limite la réactivité de surface et joue le rôle de barrière de diffusion pour le fer. Le chrome dans le substrat aura alors suffisamment de temps pour diffuser vers la surface. La formation des oxydes de fer est ainsi limitée. En parallèle, le manganèse diffuse vers la surface à travers la couche de chromine pour se combiner avec la chromine et former des grains très cristallisés de spinelle manganèse (MnCr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en surface selon la réaction :



Une oxydation interne du silicium accompagne la formation de la couche d'oxyde par oxydation intergranulaire du silicium qui forme des liserés fins le long des joints de grains du substrat sous-jacent, la silice est également présente sous forme d'un film discontinu à l'interface métal oxyde.

### IV.2.3 Impact sur la microstructure de l'oxyde

La composition chimique et la structure cristalline de la couche d'oxyde pour les différents stades d'oxydation combinées à des analyses réalisées avec ACOM-TEM nous permettent de reconstruire la microstructure locale de l'oxyde.

#### a) Premiers instants d'oxydation

La Figure IV.37 montre les cartographies de phase, d'orientation et celle du réseau de joints de grains obtenues par ACOM-TEM d'un acier inox 316L Revêtu de chrome et oxydé 30 min à 850 °C sous oxygène. Comme observé précédemment l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 260 nm. Les zones non-indexées (noires) observées à l'interface métal/oxyde correspondent à de l'oxyde de silicium amorphe. La couche d'oxyde est composée uniquement de chromine. Sa morphologie est polycristalline et duplexe. En effet la partie externe est composée de gros grains (une seule épaisseur) de forme colonnaire (environ 60 nm de large et 150 nm de long), alors que la partie interne est constituée de petits grains équiaxes (environ 40 à 50 nm).

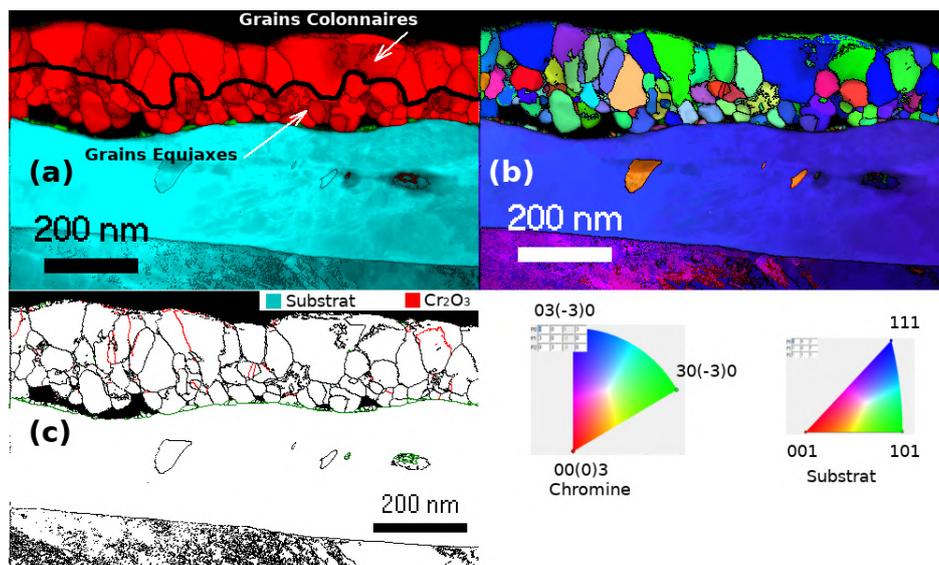


FIGURE IV.37 – Cartographies ACOM-TEM. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation. Orientation donnée selon la direction y. (c) Cartographie du réseau des joints de grains avec joints maclé de 60° tracés en rouge.

(Conditions : 316L oxydé Revêtu de 100 nm 30 min à 850 °C sous  $O_2$ ).

L'interface entre les grains équiaxes et colonnaires est rectiligne. Si on considère le système de départ (dépôt de 100 nm de chrome sur l'acier inox 316L), et compte tenu du mécanisme de croissance de la chromine pendant les premiers instants d'oxydation (*cf* section IV.1.1 croissance interne), on peut raisonnablement penser que l'interface rectiligne pourrait corres-

pondre à la position initiale de l'interface métal/dépôt. La Figure IV.38 présente les profils EDS en intensité relative réalisés dans la couche d'oxyde. En terme de composition chimique, les deux éléments métalliques majoritaires présents dans l'oxyde sont le Cr et le Mn à plus de 98%. Le rapport atomique Mn/Cr est plus faible dans la partie supérieure de l'oxyde (grains colonnaire) que dans la partie inférieure (grains équiaxe) (Figure IV.38). Ces variations peuvent être expliquées par des mécanismes de croissance d'oxyde différents dans les deux parties. Cette constatation paraît cohérente avec l'hypothèse de la position initiale de l'interface métal/dépôt qui se situe entre les grains colonnaires et les grains équiaxes. Les grains colonnaires sont le résultat de la conversion du chrome du dépôt en chromine ( $Cr_2O_3$ ) ce qui explique un rapport Mn/Cr plus faible, tandis que les grains équiaxes croissent à partir de la diffusion du chrome depuis l'alliage accompagné d'une diffusion simultanée de manganèse qui accroît le rapport Mn/Cr.

La cartographie d'orientation (Figure IV.37b) révèle deux orientations préférentielles alternées de la chromine :  $\langle 01 - 10 \rangle$  (grains bleus) et  $\langle 10 - 10 \rangle$  (grains verts) plus marquée sur les grains gros externes (colonnaires). D'autre part nous avons analysé par l'outil de traitement ACOM la désorientation des grains (Figure IV.37c). Cette dernière présente une signature typique de joints macles caractérisée par la présence de plusieurs désorientations très marquées de  $60^\circ \pm 0.5^\circ$  dans le plan (0001) de l'hexagonal (joints rouges dans la Figure IV.37c). A partir des résultats de la cartographie d'orientation (Fig IV.37b) et du réseau de joints de grain (Fig IV.37c), on peut supposer que la croissance de la chromine a commencé selon une seule orientation. Les grains vont ensuite subir des déformations par glissement aux joints de grains qui se traduiront par rotation des grains voisins, mais également des sous grains et la formation de macles.

La Figure IV.39 propose une représentation schématique du mécanisme d'oxydation pendant les premiers instants d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu de chrome. Les conditions de température (850 °C) et de pression (1 atm) d'oxygène favorisent la conversion quasi-instantanée du chrome du dépôt en chromine qui donne lieu à la formation de grains colonnaires, suivie d'une croissance interne de chromine à partir du chrome du substrat via la création de lacunes d'oxygène ( $V^{\bullet\bullet}$ ). Pour rappel les défauts interstitiels d'oxygène sont moins probables vu la taille volumineuse de l'anion d'oxygène devant les sites interstitiels.

## b) Stade protecteur sensible aux contraintes thermique

Comme déjà observé, après les premiers instants d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu, la couche d'oxyde présente une morphologie duplexe, avec une sous-couche interne de chromine et une sous-couche externe composée de cristaux de spinelle manganèse. Cette morphologie est à nouveau mise en évidence par les cartographies des phases ACOM-TEM (Figure IV.40a).

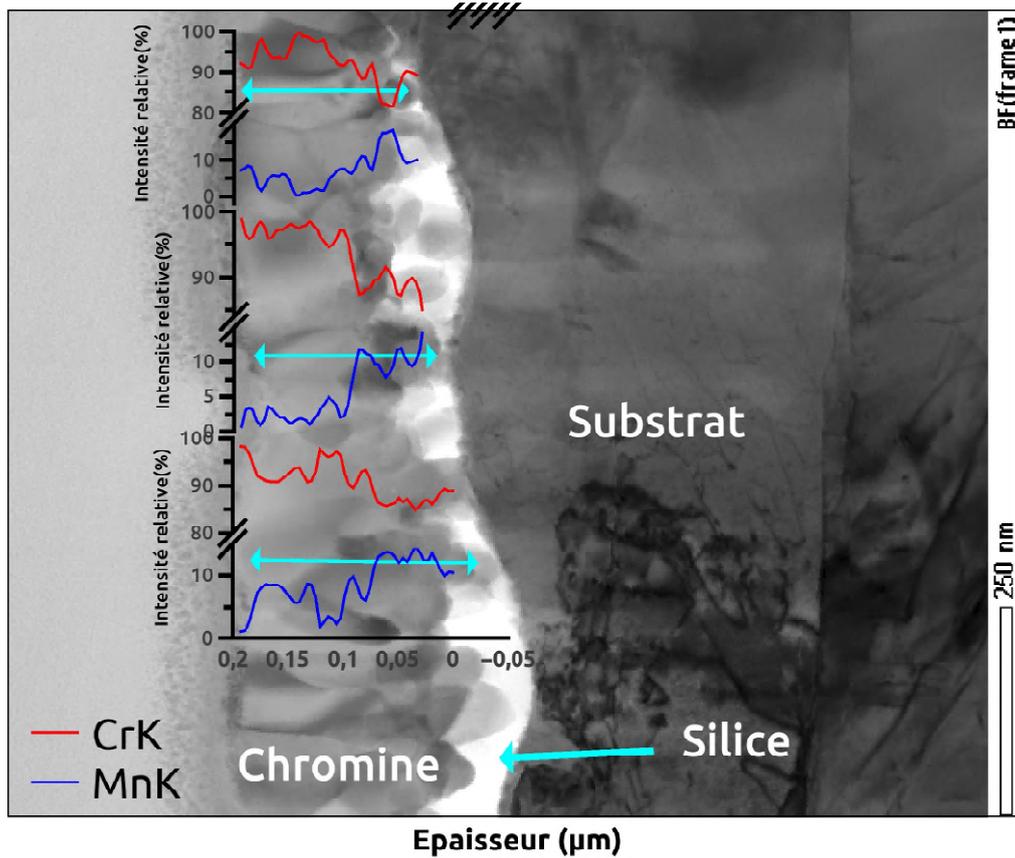


FIGURE IV.38 – Des profils d'analyse EDS en intensité relative de la couche de chromine.

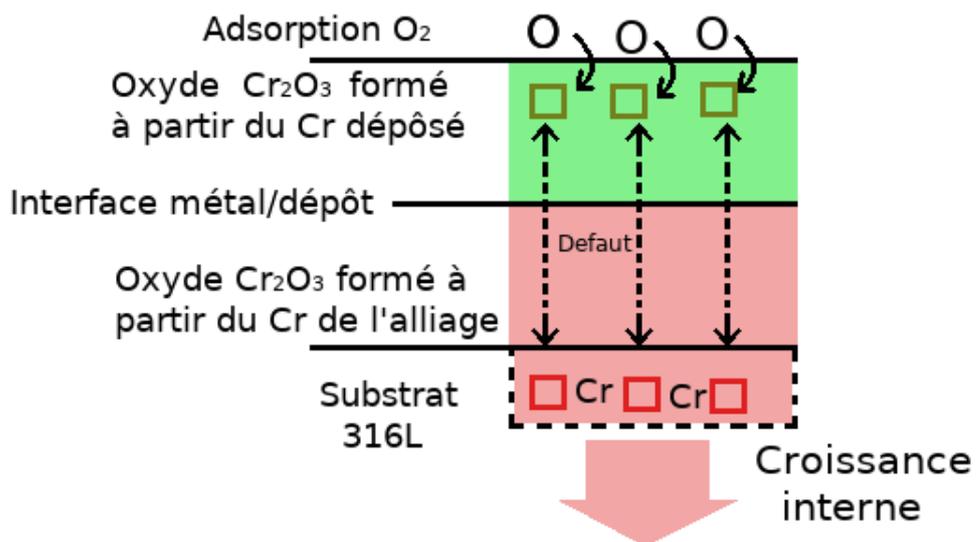


FIGURE IV.39 – Représentation schématique du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde pendant les premiers instant d'oxydation sur un acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome.

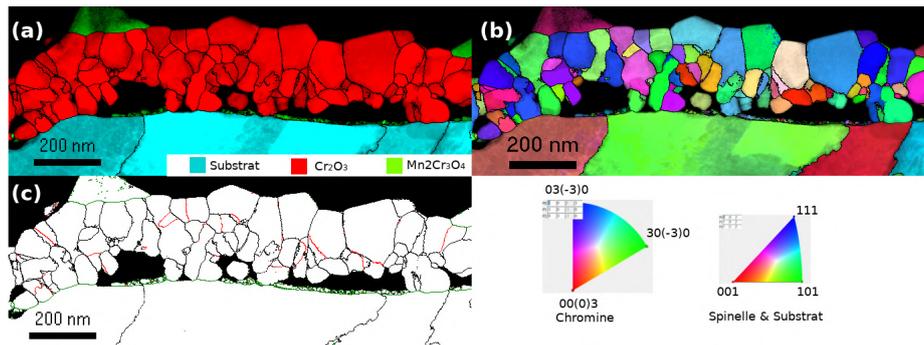


FIGURE IV.40 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB d'un centre de grain du substrat sous jacent. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation. Orientation donnée selon la direction y. (c) Cartographie du réseau des joints de grains avec joints macle de  $60^\circ$  tracés en rouge. (Conditions : 316L Revêtu de 100 nm oxydé 4 h à  $850^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ ).

La croissance des deux sous-couches est accompagnée de la formation de silice à l'interface métal/oxyde. Cette configuration donne à l'oxyde un caractère protecteur, mais il reste sensible aux contraintes thermiques. Ces dernières conduisent à la décohésion de l'oxyde pour former des cloques stables <sup>3</sup> [195] à l'aplomb des joints de grains du substrat sous-jacent. La densité et la hauteur des cloques formées lors du refroidissement évoluent avec la durée d'oxydation. La formation des cloques stables indique une bonne adhérence de l'oxyde sur le métal.

Une lame FIB a été préparée en coupe transverse perpendiculairement à une cloque formée au refroidissement après oxydation de 4 h à  $850^\circ\text{C}$  sous oxygène d'un acier inox 316L Revêtu de chrome. Les cartographies de phase d'orientation et de joints de grains réalisées sur la cloque par la technique ACOM-TEM sont présentées sur la Figure IV.41.

La cartographie de phase (Figure IV.41a) met en évidence particulièrement pour cette coupe transverse une décohésion non pas à l'interface métal/oxyde mais à l'interface métal/métal. Des grains du substrat d'une taille moyenne 50 à 100 nm sont restés adhérents à la partie inférieure de la couche de chromine. La rupture à cette interface métal/métal peut être expliquée par la formation d'inclusion de silice à l'interface métal/oxyde. Cette oxydation est d'abord discontinue et forme des protrusions de métal dans l'oxyde [6, 196, 197]. Les précipités de silice s'allongent puis forment une couche continue de silice. Les protrusions passent au stade d'inclusions de substrat dans l'oxyde [1, 179, 181]. La structure amorphe de la silice ne permet pas son observation sur les cartographies ACOM-TEM. Par contre la formation de silice autour des inclusions du substrat est mise en évidence par les cartographies de chimie STEM-EDS (Figure IV.42).

---

3. Le diamètre des cloques reste constant en augmentant en hauteur.

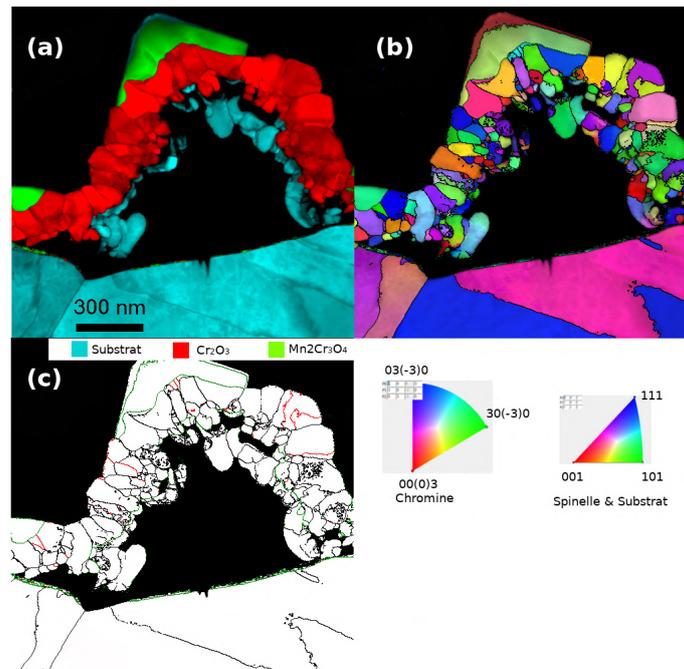


FIGURE IV.41 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB présentant une cloque d'oxyde en coupe transverse au dessus d'un joint de grain du substrat sous jacent. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation. Orientation donnée selon la direction y. (c) Cartographie du réseau des joints de grains avec joints macle de  $60^\circ$  tracés en rouge. (Conditions : 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 4 h à  $850^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ ).

Après 4 h d'oxydation la couche d'oxyde, notamment la chromine semble garder sa morphologie initiale composée de grains colonnaires en externe et équiaxes en interne. L'orientation préférentielle des grains colonnaires n'est plus apparente (Figure IV.41b). On note également une augmentation de la densité des joints macles de  $60^\circ$  dans la nanostructure de chromine avec la durée d'oxydation (Figure IV.41c). La formation de macle peut être associée à des déformations plastiques, probablement à haute température, sans lien avec les déformations d'origine thermique liées au refroidissement.

La Figure IV.43a présente une cartographie de désorientation construite par un traitement numérique appelé Kernel Average Misorientation (KAM) de la cartographie d'orientation. Le KAM représente la moyenne des désorientations entre un pixel analysé (0) et les pixels voisins (1 ou 2 ou 3 ou...) (Figure IV.43b). Cette technique permet de quantifier les déformations plastiques via la mesure des désorientations locales sous forme d'un critère de densité de désorientations.

Dans notre cas, nous choisissons un kernel au 2ème voisin (soit un rayon de 4 nm pour un pas de mesure de 2 nm) et un seuil de définition d'un joint de grains à  $3^\circ$ . Lehockey et al. [198] montrent l'existence d'une relation linéaire entre la déformation plastique et la désorientation locale et estiment le niveau de déformation à partir d'une courbe de calibration

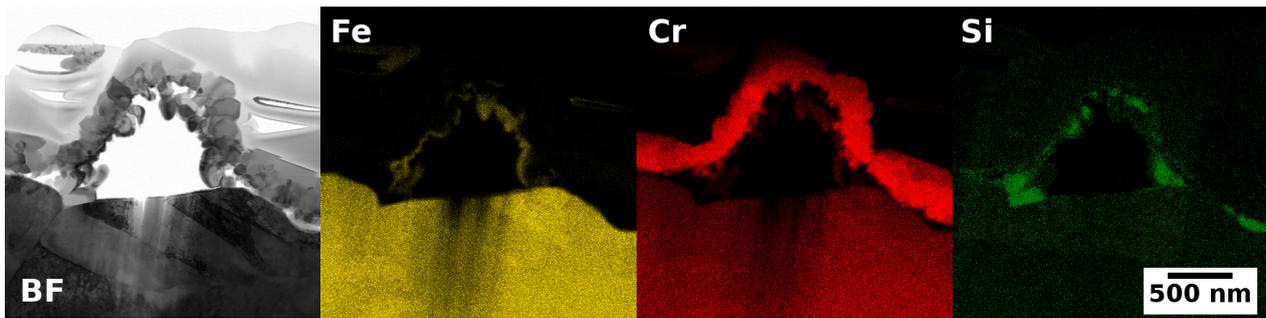


FIGURE IV.42 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 4 h à 850 °C sous  $O_2$ . Image STEM en champ clair d'une cloque d'oxyde au dessus d'un joint de grain du substrat sous-jacent, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr et vert pour le silicium Si.

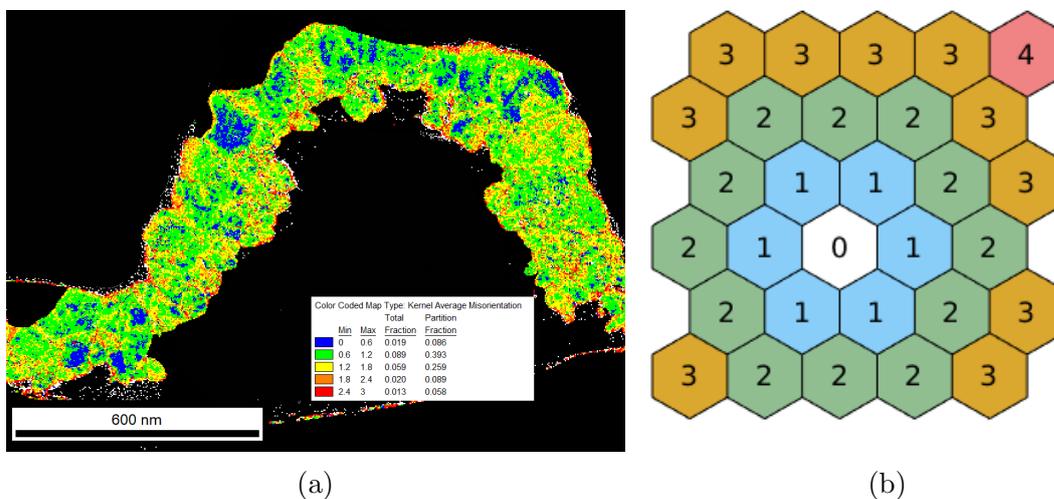


FIGURE IV.43 – (a)Cartographie de désorientation locale calculée avec le Kernel Average Misorientation (KAM) de la chromine formé sur l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome et oxydé 4 h à 850 °C sous oxygène. Les critères de calcul sont : Une désorientation maximum de  $3^\circ$  avec le deuxième  $2^{eme}$  voisin.(b) Représentation du kernel suivant le nombre de voisins choisis.

reliant la désorientation à des niveaux connus de déformation dans des matériaux de référence. Dans notre cas, il n'y a pas moyen d'établir une courbe de calibration propre à la chromine en raison de la difficulté de préparation d'un matériau modèle de chromine. On se contentera d'évaluer l'évolution de la désorientation locale entre les différentes durées d'oxydation.

La Figure IV.44 représente l'évolution de la distribution des désorientations locales de la chromine dans la couche d'oxyde après 30 min et 4 h d'oxydation. A 30 min on note une distribution de KAM concentrée à des valeurs au voisinage de  $0.5^\circ$ , cette distribution de KAM tend à se décaler vers les valeurs plus élevées ( $0.8^\circ$ ) et à s'étaler jusqu'à  $2^\circ$  après 4 h d'oxydation. Le décalage du pic de KAM traduit une augmentation de la désorientation locale associée à la déformation plastique des grains. On pose l'hypothèse qu'une grande partie de

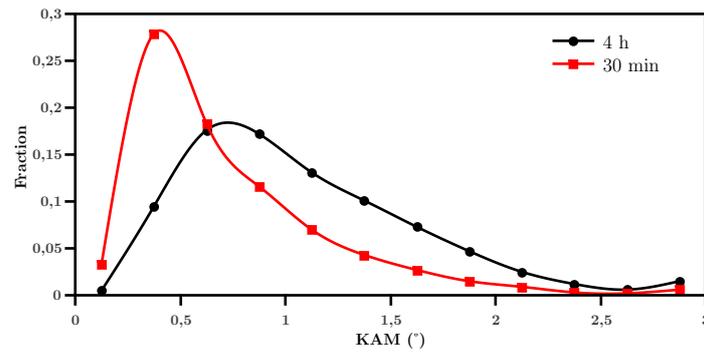


FIGURE IV.44 – Distribution des désorientations locales de l'oxyde à 30 min et 4 h d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu de chrome.

ces déformations apparaît à haute température à laquelle s'ajoutent les déformations d'origine thermique liées au refroidissement. L'état de déformation représenté dans les cartographies de KAM est la résultante. Cette hypothèse sera discutée un peu plus loin dans le manuscrit (section IV.5).

### c) Stade protecteur long terme

La Figure IV.45 montre des cartographies de phase, d'orientation et du réseau de joints de grains obtenues par ACOM-TEM sur un acier inox 316L Revêtu de chrome et oxydé 150 h à 850 °C sous oxygène. La morphologie duplex (chromine + spinelle) de la couche est toujours observée pour les durées d'oxydation plus longues (Figure IV.45a). L'oxyde garde son caractère protecteur, et ne présente pas de rupture dues aux contraintes thermiques.

Les trois cartographies mettent en évidence la configuration duplex de la chromine, des grains équiaxes localisés à l'interface métal/oxyde sur une épaisseur de 150 à 200 nm, tandis que les grains colonnaires s'étendent sur le reste de l'épaisseur de la chromine (environ 700 nm à 1  $\mu$ m). La morphologie équiaxe de la chromine à l'interface métal/oxyde pourrait être associée à une croissance interne, puisqu'elle se trouve contrainte à l'interface métal/oxyde, à l'opposé des grains colonnaires, et être le résultat d'une croissance externe, relaxée vers l'interface libre. Contrairement à ce qu'on a constaté pour les tout premiers instants d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu, la croissance de la chromine à partir du chrome du substrat se fait majoritairement en interne.

La Figure IV.46 présente la cartographie de désorientation (KAM) de la chromine de l'acier inox 316L Revêtu après 150 h d'oxydation. On observe une forte baisse des désorientations internes des grains de la chromine. Cela s'explique probablement par un mécanisme de recristallisation par germination suivie d'une croissance. Néanmoins une désorientation reste présente et localisée à l'interface métal/oxyde qui pourrait correspondre à une relaxation des contraintes de la croissance interne contrainte, puisque la couche croît à l'interface

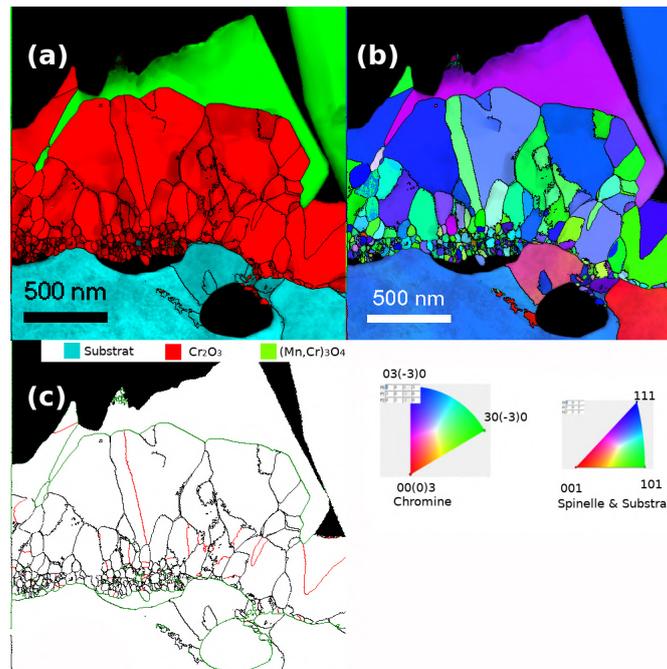


FIGURE IV.45 – Cartographies ACOM-TEM d’une lame FIB d’un joint de grain du substrat sous jacent. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d’indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d’orientation combinée aux cartographies d’indexation et de fiabilité d’orientation. Orientation donnée selon la direction y. (c) Cartographie du réseau des joints de grains avec joints de maële de 60° tracés en rouge. (Conditions : 316L Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 15 h à 850 °C sous  $O_2$ ).

métal/oxyde. Cette relaxation des contraintes de croissance se traduirait alors par une déformation plastique.

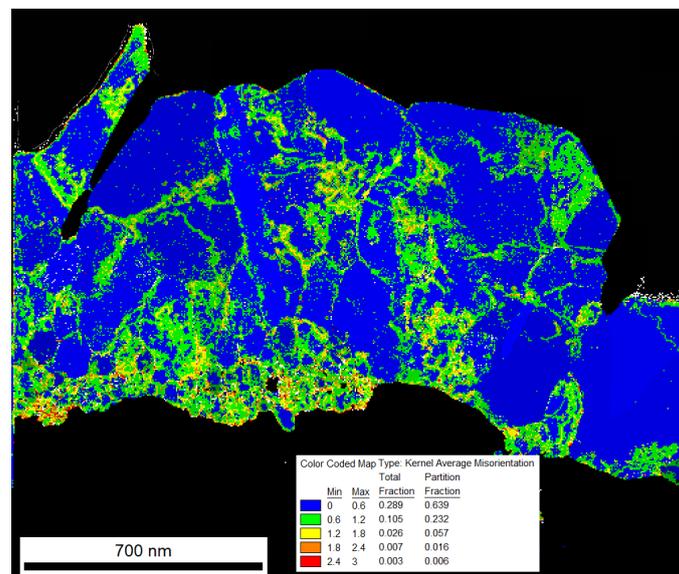


FIGURE IV.46 – Cartographie de désorientation locale calculée avec le Kernel Average Misonorientation (KAM) de la chromine formé sur l’acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome et oxydé 150 h à 850 °C sous oxygène. Les critères de calcul sont : Une désorientation maximum de 3° avec le deuxième 2<sup>ème</sup> voisin.

Les déformations plastiques subies à haute température ainsi que les déformations liées 2780

aux contraintes thermiques modifient considérablement l'orientation cristalline des grains. Cela se traduit par la rotation de grains d'une orientation  $\langle 01 - 10 \rangle$  vers  $\langle 10 - 10 \rangle$  pour des déformations à 30 min. A 4 h les déformations conduisent à une orientation cristalline aléatoire de la microstructure de la chromine. Une recristallisation pour les temps longs se produit ensuite comme l'indique l'orientation préférentielle observée la cartographie d'orientation sur la figure IV.45b.

#### IV.2.4 Impact sur la tenue mécanique de la couche d'oxyde

La résistance à l'oxydation haute température dépend directement du maintien de l'intégralité de la couche d'oxyde au cours du temps. La tenue mécanique de la couche d'oxyde est donc un paramètre essentiel pour la prédiction de la durée de vie d'un matériau en service.

Nous avons choisi ici de mettre en œuvre un essai d'adhérence (essai gonflement-décollement) avec pour objectif d'estimer les énergies d'adhérence des couches d'oxyde formées sur l'acier inox 316L et de mettre en évidence l'impact du dépôt de chrome sur la tenue mécanique de ces oxydes.

Pour rappel, les essais ont été réalisés sur des feuillards commerciaux d'acier 316L d'environ  $150\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces feuillards ont subi la même préparation de surface que les substrats massifs.

##### a) Énergie d'adhérence : *blister test inversé*

En tenant compte de la géométrie du test et de la configuration de l'échantillon (déjà décrites dans le *Chapitre II*), la rupture lors du *blister test* peut avoir lieu à trois interfaces : l'interface métal/oxyde dont les mesures permettent de calculer une énergie d'adhérence, mais aussi à l'interface oxyde/colle ou encore à l'interface colle/porte-échantillon. Ce dernier type de rupture n'a pas été observé sur nos essais. Lorsqu'elle se produit, un défaut de collage ou encore une mauvaise qualité de colle peuvent être mis en cause.

La Figure IV.47 résume les types de rupture rencontrés pour les tests sur des feuillards d'acier inox 316L Poli et Revêtu, oxydés à  $850\text{ }^\circ\text{C}$  sous  $O_2$  à différentes durées d'oxydation. Nous avons représenté en abscisse de l'épaisseur d'oxyde correspondant aux différentes durées d'oxydation. Le type de rupture a été déterminé par observation visuelle après réalisation du test. Les points tracés entre les deux interfaces correspondent aux ruptures mixtes à deux interfaces.

Pour les épaisseurs inférieures à  $1\mu\text{m}$  qui correspondent aux oxydes formés pendant les

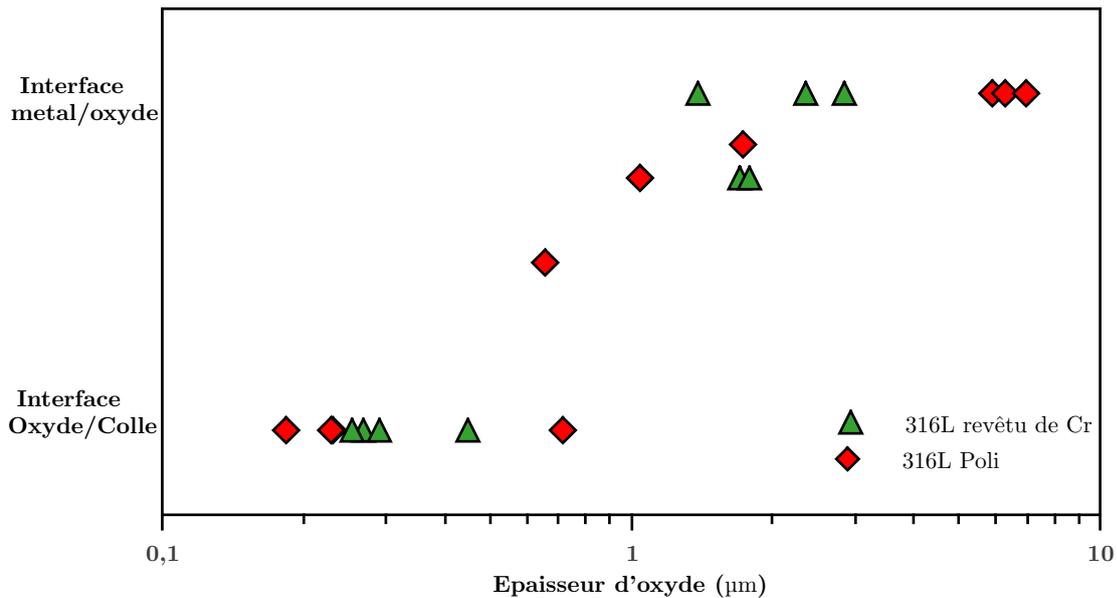


FIGURE IV.47 – Différents types de rupture rencontrés pour des feuillets d'acier 316L Poli et Revêtu oxydés à 850 °C sous oxygène

premiers instants d'oxydation (entre 15 min et 4h), la rupture a lieu à l'interface oxyde/colle pour les deux substrats (316L Poli et 316L Revêtu de Cr). Ceci peut s'expliquer par une forte adhérence de l'oxyde sur le substrat qui dépasse la plage de mesure avec cette technique. La rugosité avant oxydation étant d'une dizaine de nanomètre, elle peut également s'expliquer par la trop faible rugosité de surface au contact oxyde/colle. Pour les épaisseurs d'oxyde supérieures à 1 μm, la rupture s'effectue le plus souvent à l'interface métal/oxyde. On observe également des décollements mixtes : à l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/colle pour des épaisseurs intermédiaires (1 à 2 μm). Cette évolution du mode de rupture semble indiquer que l'oxyde est de moins en moins adhérent quand de l'épaisseur. Ce résultat est cohérent avec les constatations faites par Mougin et Toscan [2, 6].

La détermination des énergies d'adhérence a été faite à partir des échantillons ayant conduit à une rupture à l'interface métal/oxyde. De ce fait, il n'était pas possible de déterminer l'énergie d'adhérence pour les oxydes inférieurs à 1 μm d'épaisseur avec la technique du *bulge-blister-test-Inversé*.

La Figure IV.48 présente l'évolution de l'énergie d'adhérence en fonction de l'épaisseur de l'oxyde formé sur l'acier 316L Poli et 316L Revêtu. Pour les faibles épaisseurs nous n'avons pas réussi à obtenir des ruptures à l'interface métal/oxyde, on suppose que l'énergie d'adhérence pour ces faibles épaisseurs dépasse la valeur de l'énergie d'adhérence de la colle estimée à 120 Jm<sup>-2</sup> pour les épaisseurs d'oxyde inférieures à 100 nm. Nous avons estimé également des valeurs très basses de l'énergie d'adhérence correspondant aux oxydes qui ont présenté

de l'écaillage au refroidissement dans le cas de l'acier 316L Revêtu.

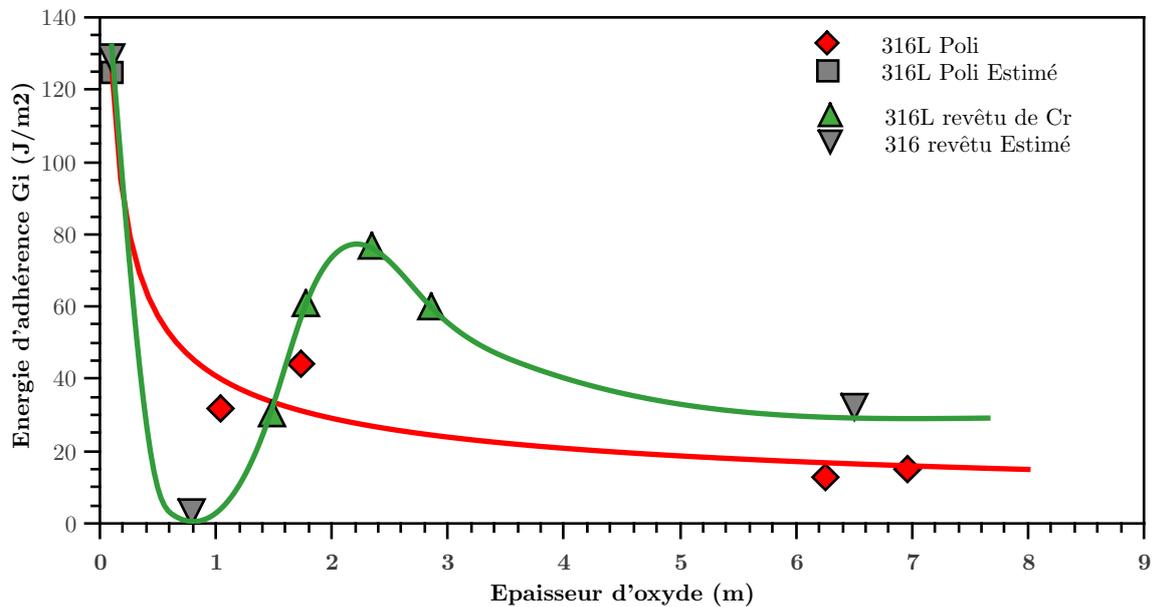


FIGURE IV.48 – L'influence du dépôt de chrome sur l'énergie d'adhérence de l'oxyde pour des feuillards d'acier 316L Poli et Revêtu oxydés à 850 °C sous oxygène

Pour l'acier inox 316L Poli, l'influence de l'épaisseur de l'oxyde est très marquée. L'énergie d'adhérence connaît une forte décroissance quand l'épaisseur de l'oxyde augmente. Cette décroissance a été observée dans la littérature sur plusieurs nuances austénitiques [2,6]. Ceci est dû au changement de la nature de la couche d'oxyde avec la durée d'oxydation. L'oxyde de fer est moins adhérent que l'oxyde de chrome.

Comme mentionné précédemment, on suppose que l'énergie d'adhérence est très élevée pour les épaisseurs inférieures à 100 nm. L'adhérence chute brutalement dans le cas de l'acier 316L Revêtu à cause des décohésions et l'écaillage observés sur l'oxyde pendant les temps courts. Pour des épaisseurs entre 2 et 5  $\mu m$ , l'énergie d'adhérence est maximale puis diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

Les oxydes formés sur des substrats plus épais peuvent présenter des énergies d'adhérence plus petites en raison de la faible capacité de relaxer les contraintes thermiques générées lors du refroidissement, contrairement aux feuillards qui peuvent s'allonger macroscopiquement permettant une relaxation des contraintes dans l'oxyde de façon globale et donc assurer une adhérence meilleure. Mougin [2] a mis en évidence l'influence du substrat sur l'écaillage des couches d'oxyde. Il a montré qu'un substrat de même nature chimique conduit à un écaillage de l'oxyde d'autant plus marqué que son épaisseur est grande.

## IV.4 Modélisation des cloques observées après refroidissement

Dans cette partie nous introduisons un modèle mécanique afin de décrire le cloquage des couches d'oxydes, et de mieux comprendre les mécanismes possibles qui conduisent à la formation des cloques expérimentales présentées dans la section IV.2.3.b .

Les calculs sont menés numériquement, à l'aide de la méthode des éléments finis, avec une implémentation dans le code de calcul ABAQUS. Dans un premier temps, l'hypothèse d'un flambage purement élastique est considérée. Des confrontations des résultats des calculs aux données expérimentales mettent en évidence les limites de ces hypothèses. Dans un deuxième temps, un comportement élasto-plastique est considéré pour la couche d'oxyde, intégrant des données déduites d'essais expérimentaux. Sous ces hypothèses, il est alors possible de retrouver des résultats numériques en très bon accord avec les données expérimentales.

### IV.4.1 Modèle mécanique pour la couche d'oxyde et implémentation numérique

En raison de la symétrie du système (invariance par translation dans la direction de la cloque), on traite le problème mécanique sous les hypothèses de déformations planes. On représente donc le système dans le plan ( $xOz$ ) correspondant au plan de coupe transverse de la cloque droite (Figure IV.49). La couche d'oxyde d'épaisseur  $h$  est supposée décollée du substrat dans la direction ( $Ox$ ) sur une longueur  $2b$ . Elle est parfaitement liée au substrat au delà de la distance  $2b$ . Le substrat est supposé rigide. Finalement, un contact rigide est défini entre la partie inférieure décollée du film et la surface du substrat.

Abordons maintenant le chargement mécanique de notre système. Les contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde ont été estimées par DRX en mode incidence rasante. Le tableau IV.4 résume les valeurs de contraintes résiduelles des couches d'oxyde calculées par DRX après 15 min, 2h et 4 h d'oxydation.

Durée d'oxydation :	15 min	2 h	4 h
Contrainte résiduelle (GPa)	-1.8	-2.2	-2.4

TABLEAU IV.4 – Les contraintes résiduelles ( $\sigma_0$ ) estimées sur chaque couche d'oxyde après différentes durées d'oxydation

On a pu ainsi établir que les contraintes estimées étaient très proches des contraintes

thermiques  $\sigma_{th}$  liées au refroidissement des échantillons se développant lors du refroidissement depuis la température de traitement thermique jusqu'à la température ambiante :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{th} = -\frac{E_{ox}(\alpha_m - \alpha_{ox})|\Delta T|}{1 - \nu_{ox}} \quad (\text{Eq. IV.3})$$

où  $E_{ox}$  et  $\nu_{ox}$  sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de l'oxyde,  $\alpha_m$  et  $\alpha_{ox}$  les coefficients de dilatation thermique respectivement du métal et de l'oxyde, et  $\Delta T < 0$  le changement de température du système lors du retour à la température ambiante. On peut ainsi calculer les contraintes thermiques  $\sigma_{th}=2,1\text{GPa}$ .

Une déformation thermique  $\varepsilon^{th}$  sera appliquée dans la simulation pour générer une contrainte de compression isotrope ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma^{th}$ , avec  $\sigma^{th} < 0$ ;  $\sigma_{xy} = 0$ ).

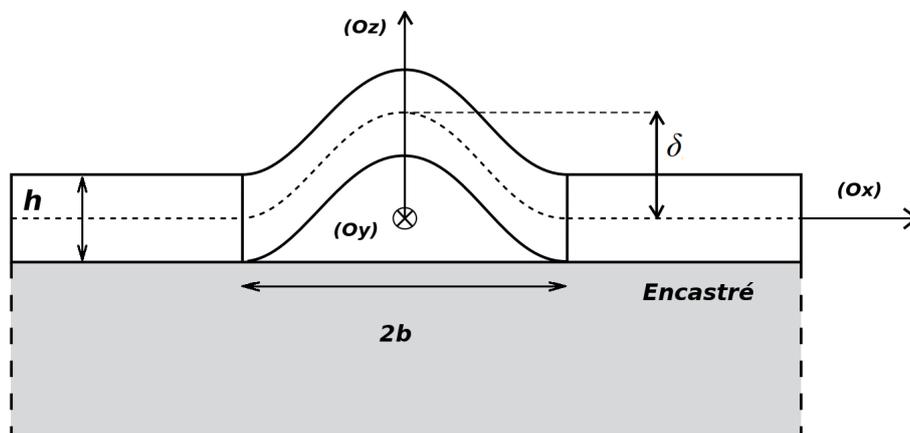


FIGURE IV.49 – Représentation schématique du modèle du système couche-substrat en configuration flambée.

La géométrie du système à simuler est constituée d'un substrat rigide sous forme d'un domaine rectangulaire de longueur 4 fois supérieure à la largeur de la cloque pour éviter les effets de bord. Pour la couche nous utilisons des éléments rectangulaires à interpolation quadratiques avec 8 nœuds situés à ses sommets et au milieu des côtés. La taille des éléments est choisie de façon à avoir au moins environ 250 éléments dans la longueur de la couche. Pour les arrêtes parallèles à l'axe x, le déplacement n'est autorisé que le long de l'axe z et aucune rotation n'est autorisée autour des axes x et z. Pour amorcer le cloquage nous avons créé un petit défaut géométrique (un centième de l'épaisseur de la couche) dans la zone du flambage. L'interaction est définie comme rigide et sans frottement pour éviter toute pénétration du film dans le substrat.

Le chargement consiste ici uniquement à appliquer uniformément une variation de température  $\Delta T$  à la couche d'oxyde, qui en raison de ses conditions aux limites (bloquage des déplacements sur la partie inférieure encastree), va alors être le siège d'une contrainte de

compression.

Enfin nous avons utilisé une approche d'intégration implicite (utilisation du module ABAQUS/Standard) pour résoudre le problème par la méthode des éléments finis FEM avec des incréments de chargement inférieurs à  $10^{-5}$  fois le chargement total. Il faut également noter que les grandes déformations sont prises en compte dans ce calcul, ce qui est nécessaire pour décrire les états post-critiques du flambage de la cloque (c-à-d les états caractérisés par une valeur importante du déplacement, qui sont obtenus au delà de la charge critique de flambage).

#### IV.4.2 Modèle de flambage élastique

Dans ce modèle nous supposons que la couche d'oxyde suit une loi de comportement élastique linéaire. L'étude consiste à modéliser la cloque d'oxyde observée (Figure IV.42) sur un échantillon d'acier inox 316L Revêtu oxydé 4h à 850°C sous oxygène. Les propriétés élastiques sont tirées d'un travail réalisé dans le cadre d'un Projet (PICS) [203] et les données géométriques telle que l'épaisseur  $h$  de la couche et la largeur  $2b$  de la cloque sont issues des observations expérimentales de l'échantillon. Ces paramètres sont résumés dans le tableau IV.5.

On note  $\sigma_0$  la contrainte de compression (en valeur absolue) présente dans le film. En utilisant un modèle mécanique incluant les grands déplacements et un comportement élastique linéaire de la cloque dans un contexte de déformation plane, on peut calculer analytiquement la contrainte critique de flambage de la cloque  $\sigma_c$ , ainsi que sa hauteur  $\delta$  en fonction de la contrainte  $\sigma_0$  [204] :

$$\sigma_c = \frac{\pi^2}{12} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \left( \frac{h}{b} \right)^2 \quad (\text{Eq. IV.4})$$

$$\delta = h \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{\sigma_0}{\sigma_c} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Paramètre expérimentale	E (GPa)	$\nu$ (-)	h (nm)	2b ( $\mu\text{m}$ )
La chromine	150 [203]	0.25 [205]	295	3.15

TABLEAU IV.5 – Propriétés élastiques des couches de chromine (E : module d'Young,  $\nu$  : coefficient de Poisson), géométries de la cloque (h : épaisseur de la couche, 2b : diamètre de la cloque) et contraintes résiduelles de couche mince ( $\sigma_0$ )

La Figure IV.50 présente les profils obtenus après diverses simulations de la cloque en utilisant les données dans le Tableau IV.5. Les profils prédits par le calcul FEM sont comparés au profil expérimental.

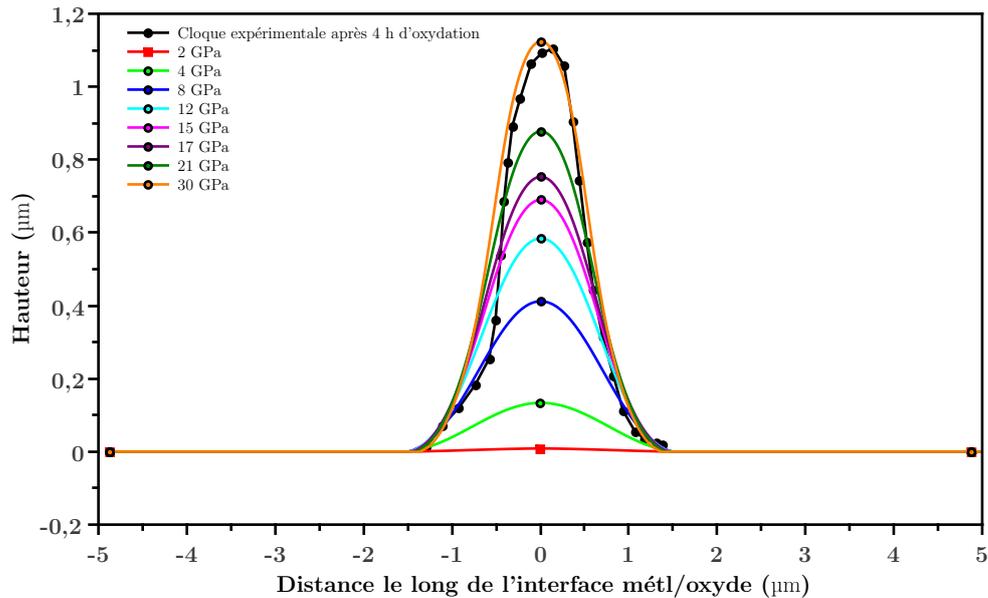


FIGURE IV.50 – Comparaison entre le profil expérimentale de la cloque et les résultats de la simulation FEM supposant un comportement élastique linéaire de la couche d'oxyde, obtenu après une oxydation de 4 h d'un substrat d'acier 316L revêtu de 100 nm de chrome.

Les contraintes résiduelles expérimentales mesurées dans la couche d'oxyde ont été estimées à environ 2.4 GPa et la cloque expérimentale forme une flèche maximale d'environ 1.09µm. La prédiction obtenue en utilisant la même contrainte résiduelle montre un flambage relativement très faible. Cela est dû au fait que la contrainte critique calculée à l'aide de l'équation ( Eq. IV.4) ( $\approx 4.1$  GPa) est légèrement inférieure à  $\sigma_0$ . Afin d'obtenir une hauteur de cloque aussi élevée que la hauteur expérimentale, une contrainte de 30 GPa est nécessaire comme le montre la Figure IV.50. En outre, le profil calculé obtenu pour  $\sigma_0 = 30$  GPa et le profil expérimental présentent certaines différences : le profil obtenu à l'aide du modèle FEM élastique montre un profil classique de type cosinus [204], alors que le cas expérimental montre une courbe avec une pente plus faible à la base.

En conclusion, le profil expérimental obtenu à partir de l'échantillon présente une hauteur plus importante et une différence notable de morphologie par rapport à celui prédit dans le cadre du modèle purement élastique et dans des conditions géométriques et de chargement identiques. Nous proposons dans le paragraphe suivant de prendre en compte la déformation plastique de la couche et d'étudier l'effet des différents paramètres d'érouissage sur le profil de la cloque. En effet, l'étude par MET a permis d'observer des signes de déformation plastique dans la couche.

### IV.4.3 Modèle de flambage élasto-plastique

Dans cette section, nous présentons et discutons nos résultats les plus significatifs en tenant compte du flambage élasto-plastique des couches d'oxyde. La limite d'élasticité  $\sigma_y$  est évaluée à l'aide d'essais d'indentation. La contrainte interne  $\sigma_0$  dans le film étant également connue (estimée expérimentalement), nous pouvons déterminer une loi d'érouissage permettant de reproduire par le calcul la forme de la cloque observée expérimentalement. Grâce à notre calcul, il est aussi possible de présenter la répartition de la déformation plastique dans la couche d'oxyde.

Pour modéliser le comportement élasto-plastique du film, nous avons choisi de travailler principalement avec un critère de Von Mises associé à un érouissage suivant une loi de Ludwik, pour de faibles taux d'érouissage.

Le critère de von Mises permet de déterminer le seuil de déformation plastique est atteint, lorsque :

$$\sigma_{eq} = \sigma_y \quad (\text{Eq. IV.6})$$

avec  $\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2}s_{ij}s_{ij}}$  la contrainte équivalente de Von-Mises et  $\sigma_y$  la limite d'élasticité du matériau. Les  $s_{ij}$  sont les composantes déviatoriques du tenseur des contraintes.

La loi d'érouissage de Ludwik est quant à elle donnée par :

$$\forall \sigma_{eq} \geq \sigma_y, \sigma_{eq} = \sigma_y + K(\varepsilon_{eq}^p)^n \quad (\text{Eq. IV.7})$$

avec  $K$  est le module d'érouissage,  $n$  l'exposant d'érouissage, et  $\varepsilon_{eq}^p$  la déformation plastique équivalente, définie par :

$$\varepsilon_{eq}^p = \sqrt{\frac{2}{3}\varepsilon_{ij}^p\varepsilon_{ij}^p} \quad (\text{Eq. IV.8})$$

Enfin la notation  $\varepsilon_{ij}^p$  désigne les composantes du tenseur des déformations plastiques.

Il est intéressant d'estimer la variation de température nécessaire à l'obtention d'un niveau de contraintes résiduelles en présence de déformation plastique. La déformation totale au sein de la couche peut être décomposée en trois parties : déformation thermique  $\varepsilon^{th}$ , déformation élastique  $\varepsilon^{el}$  et la déformation plastique  $\varepsilon^{pl}$ . On suppose que le substrat métallique d'une épaisseur bien supérieure à celle de la couche d'oxyde impose sa déformation à la couche lors du refroidissement. On a ainsi :

$$\varepsilon^{tot} = \varepsilon^{el} + \varepsilon^{pl} + \varepsilon^{th} + \varepsilon^* = \alpha_m \Delta T \quad (\text{Eq. IV.9})$$

où  $\varepsilon^*$  représente une déformation propre de la couche d'oxyde ayant pour origine les phénomènes autres que thermiques et de plasticité conventionnelle et dépend du temps d'oxydation.

Dans le film, le tenseur des contraintes prend la forme suivante :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} -\sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. IV.10})$$

avec  $\sigma_0 > 0$  l'amplitude de la contrainte résiduelle dans la couche d'oxyde (le signe  $-$  étant présent dans le tenseur des contraintes car il s'agit d'un état de compression).

Le déviateur des contraintes, défini de la manière suivante :

$$\bar{\bar{s}} = \bar{\bar{\sigma}} - \frac{1}{3} \text{tr}(\bar{\bar{\sigma}}) \bar{\bar{I}}_d \quad (\text{Eq. IV.11})$$

avec  $\bar{\bar{I}}_d$  le tenseur identité et  $\text{tr}(\bar{\bar{\sigma}})$  la trace de  $\bar{\bar{\sigma}}$ . On obtient ainsi :

$$\bar{\bar{s}} = \begin{pmatrix} -\frac{\sigma_0}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sigma_0}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\sigma_0 \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. IV.12})$$

On a ainsi  $\sigma_{eq} = \sigma_0$ .

De même on peut calculer  $\varepsilon_{xx}^p$  en fonction de  $\varepsilon_{eq}^p$ . Du fait de la symétrie du problème, on a  $\varepsilon_{xx}^p = \varepsilon_{yy}^p$ . De plus, le caractère incompressible de la déformation plastique permet d'écrire  $\varepsilon_{zz} = -2 \varepsilon_{xx}$ . On en déduit que  $\varepsilon_{eq}^{pl} = \sqrt{\frac{2}{3}(\varepsilon_{xx}^{pl})^2(1 + 1 + \frac{1}{4})} = \sqrt{\frac{3}{2}}|\varepsilon_{xx}^{pl}|$ .

Dans la mesure où on a un état de compression dans le film,  $\varepsilon_{xx}^{pl}$  a une valeur négative :

$$\varepsilon_{xx}^{pl} = -\sqrt{\frac{2}{3}}\varepsilon_{eq}^{pl} \quad (\text{Eq. IV.13})$$

Finalement, la loi de Hooke permet d'écrire :

$$\varepsilon_{xx}^{el} = \frac{1 - \nu}{E} \sigma_{xx} = \frac{1 - \nu}{E} \sigma_0 \quad (\text{Eq. IV.14})$$

On peut alors écrire l'équation Eq. IV.7 sous la forme :

$$\frac{1 - \nu}{E} \sigma_0 - \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{\sigma_0 - \sigma_y}{K} \right)^{\frac{1}{n}} + \alpha_{ox} \Delta T + \varepsilon^* = \alpha_m \Delta T \quad (\text{Eq. IV.15})$$

où  $\varepsilon^*$  représente une déformation propre de la couche d'oxyde ayant pour origine les phénomènes autres que thermiques et de plasticité conventionnelle et dépend du temps d'oxydation.

On connaît  $\Delta T$ , la vraie variation de température ayant lieu dans la réalité, on connaît  $\sigma_0$ , donc il ne reste que  $\varepsilon^*$  comme inconnue. On va pour simplifier le calcul FEM inclure à la fois les déformations thermiques et les déformations propres de la couche d'oxyde  $\frac{\sigma^*}{E}$  en simulant uniquement une variation de température avec ABAQUS. Pour cela, on

définit une température équivalente  $T^*$  de la manière suivante :

$$\frac{1-\nu}{E}\sigma_0 - \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_y}{K}\right)^{\frac{1}{n}} = \alpha\Delta T^* \quad (\text{Eq. IV.16})$$

avec<sup>4</sup>  $\alpha\Delta T^* = (\alpha_m - \alpha_{ox})\Delta T - \varepsilon^*$

Finalement :

$$\alpha\Delta T^* = \left(\frac{1-\nu}{E}\sigma_0\right) + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_y}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. IV.17})$$

On peut noter que dans le cas où  $\sigma_{eq} < \sigma_y$  la déformation de la couche d'oxyde est purement élastique et donc :

$$\Delta T^* = \frac{1-\nu}{E} \frac{\sigma_0}{\alpha} \quad (\text{Eq. IV.18})$$

Pour étudier l'effet de plasticité sur le flambage de la couche, nous avons exploité les résultats d'un précédent travail [203] pour en déduire une limite d'élasticité. Il s'agit d'un essai de nano-indentation avec une pointe de type Berkovich, réalisée sur une couche d'oxyde de chromine formée sur un alliage d'acier inoxydable 304L. La Figure IV.51 présente les valeurs du module de Young et de la dureté de la chromine déduites à partir de la nano-indentation [206].

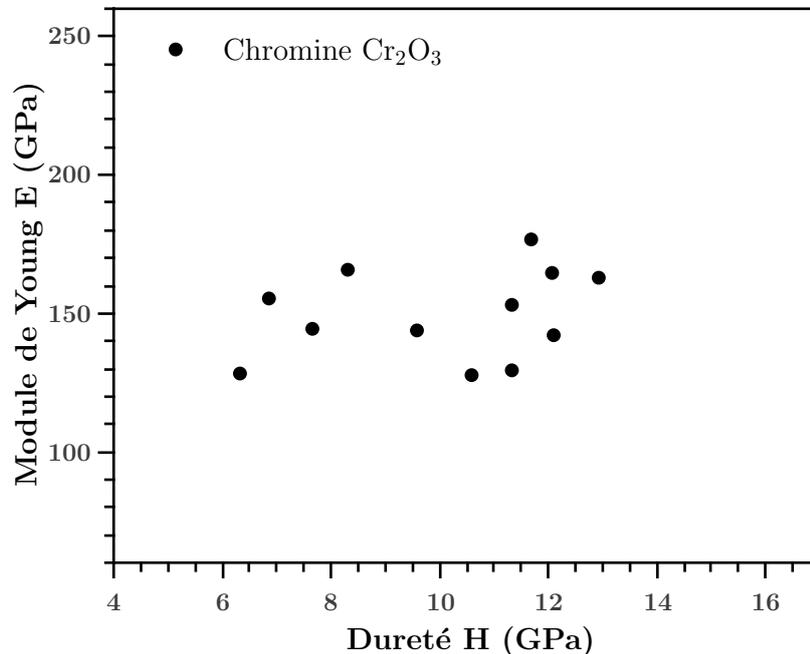


FIGURE IV.51 – Valeurs du module de Young et de la dureté de chromine formée sur un alliage d'acier inoxydable 304L, déduites à partir de la nano-indentation [203].

---

4. l'expression  $\alpha\Delta T^*$  est utilisée pour des raisons d'homogénéité d'écriture, mais dans le calcul FEM, on peut choisir arbitrairement  $\alpha = 1$  et adapter  $\Delta T^*$  de sorte que le produit  $\alpha\Delta T^*$  prenne la valeur souhaitée.

En ce qui concerne le module de Young de la chromine, il est centré autour de 150 GPa, contrairement à la dureté qui est dispersée entre 6 et 12 GPa probablement en raison de la taille de grains différente ou encore de porosités aux joints de grains. La limite d'élasticité de la couche peut être approchée grossièrement en utilisant la relation de Tabor [207] :

$$H = 2.8\sigma_y \quad (\text{Eq. IV.19})$$

Avec H la dureté et  $\sigma_y$  la limite d'élasticité. Pour la suite nous allons prendre en considération toute la plage de dureté mesurée pour déterminer les paramètres de la loi d'écroutissage, pour cela trois valeurs de limite d'élasticité ont été prises en compte dans les simulations : 2, 3 et 4 GPa.

A défaut de valeurs dans la littérature du module et d'exposant d'écroutissage pour les oxydes une étude paramétrique a été réalisée pour déterminer le K et le n dans la loi de Ludwik ( Eq. IV.7). Dans un premier temps nous avons essayé pour chaque limite d'élasticité une valeur de n entre 0.1 et 0.5, et pour chaque couple  $(\sigma_y, n)$ , nous avons déterminé la valeur de K nécessaire dans l'équation ( Eq. IV.17) pour avoir des résultats de simulation présentant une hauteur de cloque aussi proche que possible de celle mesurée expérimentalement pour l'échantillon ayant subi 4 heures d'oxydation. Le Tableau IV.6 résume les modules d'écroutissage dans la loi de durcissement de Ludwik selon chaque n et pour les trois limites d'élasticité.

Exposant n	$\sigma_y$ (GPa)		
	2	3	4
	Module d'écroutissage K (MPa)		
0.1	440	660	1760
0.21	485	715	1890
0.3	530	795	2140
0.41	580	895	2390
0.5	648	970	2600

TABLEAU IV.6

Pour savoir quels paramètres correspondent au comportement de la couche, nous avons testé l'ensemble des paramètres pour modéliser deux cloques différentes issues de la même série d'oxydation obtenues dans les mêmes conditions après 15 min et 2 h d'oxydation (Figure IV.30a et IV.30b) en tenant compte des contraintes résiduelles  $\sigma_0$  estimées dans chaque couche. La Figure IV.52 présente une comparaison entre les profils expérimentaux des cloques formées après 15min et 2h d'oxydation, et les profils les plus proches obtenus à l'aide du modèle FEM élasto-plastique en utilisant les paramètres du Tableau IV.8. Les profils

prédits par le modèle avec un exposant d'écrouissage  $n=0.5$  et  $\sigma_y=2$  GPa sont les profils qui vérifient le mieux le comportement de la couche après 15 min et 2h et donnent lieu à des profils simulés très proches des profils mesurés expérimentalement. Il s'agit là d'un résultat remarquable, dans la mesure où on n'attendait pas une telle robustesse des paramètres de la loi plastique vis à vis de 3 échantillons. En soi, ce résultat au caractère quantitatif conforte notre modèle de cloquage élasto-plastique.

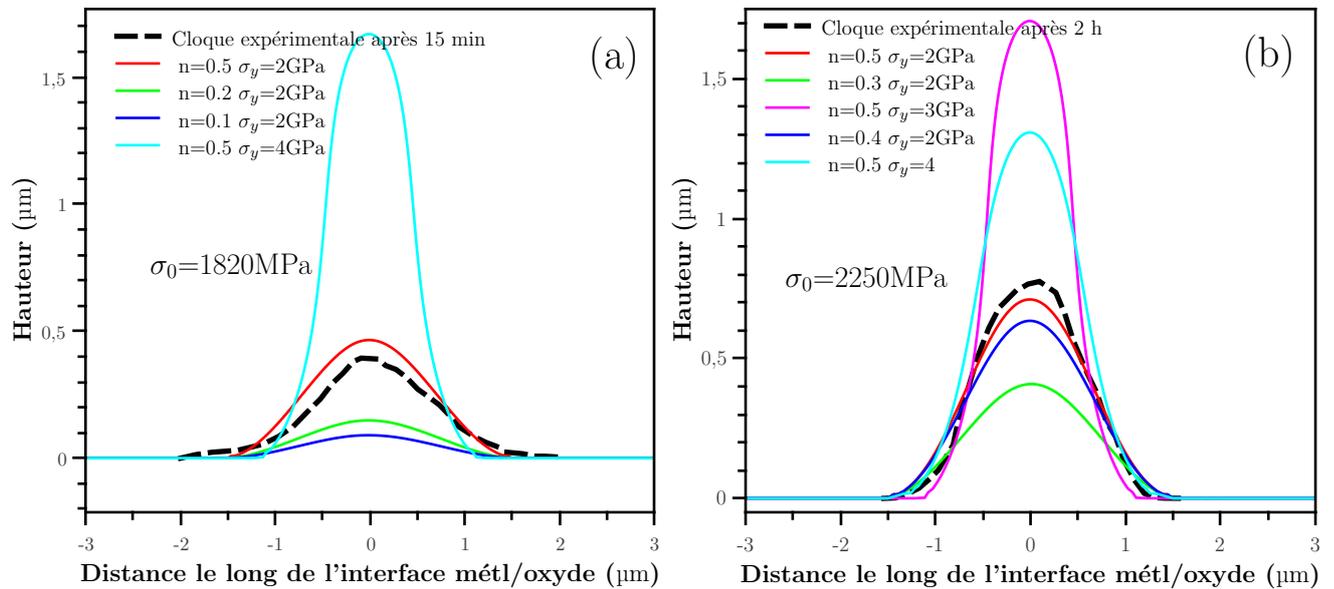


FIGURE IV.52 – .

Dans la suite des simulations pour présenter l'effet du comportement élasto-plastique de la couche ainsi que la distribution des déformation plastique, nous avons considéré la géométrie de la cloque et la couche obtenue après 4 h d'oxydation (épaisseur de la couche  $h=295$  nm et largeur de cloque  $\delta=3.15\mu\text{m}$ ). Nous avons considéré également une limite d'élasticité de la chromine ( $\sigma_y = 2$  GPa) et une contrainte finale dans la couche ( $\sigma_0 = 2.4$  GPa) dans toutes nos simulations. Nous avons fixé le module d'écrouissage  $K = 648$  MPa et l'exposant de durcissement  $n = 0,5$ . La Figure IV.53 présente le profil expérimental de la cloque obtenu après 4 h d'oxydation comparé aux profils prédits dans un modèle purement élastique et un modèle élasto-plastique. Le profil prédit dans le cas du modèle de flambage élasto-plastique met en évidence une pente plus faible à la base de la cloque par rapport au modèle élastique, donnant lieu à une forme proche de la cloque expérimentale. Cette tendance est donc étroitement liée à la déformation plastique générée à l'intérieur du film. Ici encore, on peut souligner l'aspect remarquablement quantitatif de cette prédiction du profil flambé. Il est clair que sans l'hypothèse de déformations plastiques au sein du film d'oxyde, ce profil "affaissé" ne pourrait pas être obtenu.

La Figure IV.54 présente la cartographie de distribution des déformations plastiques équivalentes dans la couche simulée. On constate une déformation plastique globale avec des

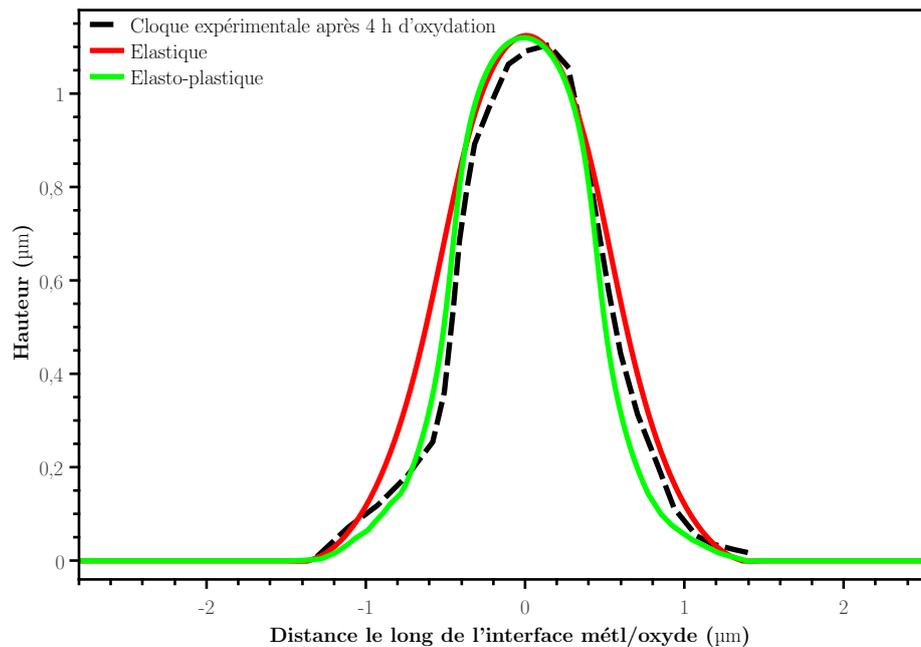


FIGURE IV.53 – Comparaison entre le profil expérimentale de la cloque après 4 h d'oxydation et les résultats de la simulation FEM avec un comportement élastique linéaire et un comportement élasto-plastique de la couche d'oxyde.  
(Les paramètres utilisés dans la loi de Ludwik :  $\sigma_y = 2$  GPa,  $K = 648$  MPa et  $n = 0,5$ ) pour  $\sigma_0 = 2.4$  GPa.

valeurs comprises entre 25% et 30% hors des zones flambées et les zones non-tordues de la cloque mais atteignent 55% à 60% localement dans les zones pliées de la cloque (la base et le sommet de la cloque).

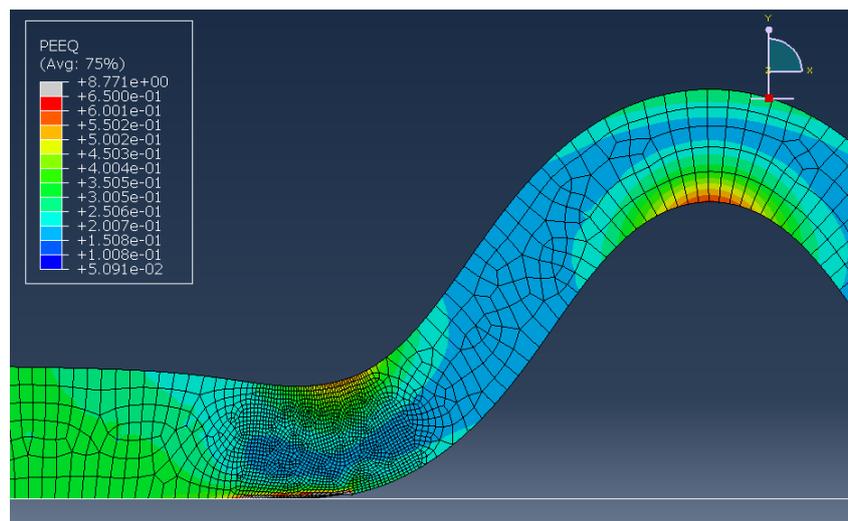


FIGURE IV.54 – Cartographie de distribution des déformations plastiques équivalentes dans la couche d'oxyde simulée, correspondant à la couche d'oxyde formé sur l'acier 316L Revêtu après 4 h.

Dans un premier temps nous avons vérifié les contraintes finales dans les simulations des couches. La Figure IV.55 montre que les contraintes relevées hors les zones flambées sont

proches des contraintes résiduelles estimées par DRX avec une différence relativement faible  $\pm 0.15$  GPa. Ce résultat indique une bonne cohérence du modèle utilisé.

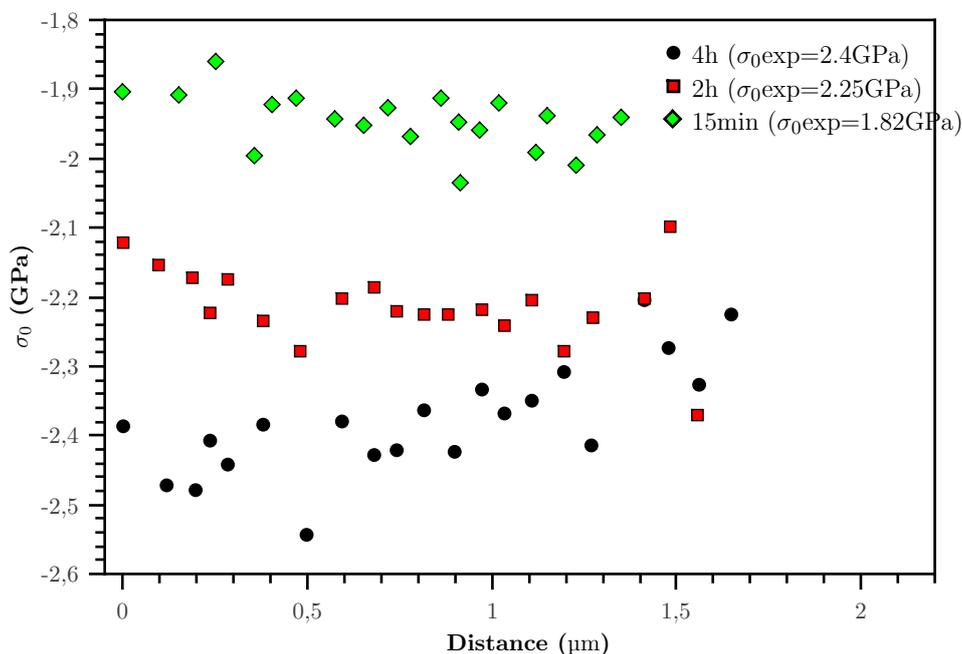


FIGURE IV.55 – Profil des contraintes finales des simulations réalisées pour les trois durées d'oxydation, relevées hors les zones de flambage.

Dans un second temps nous avons évalué les valeurs de  $\varepsilon_{eq}^p$  pour les cloques après les trois durées d'oxydation. La Figure IV.56 présente la distribution des déformations plastiques équivalentes dans les couches simulées après les trois durées d'oxydation. On constate que la déformation plastique équivalente dans la couche augmente avec la durée d'oxydation. Nous allons voir dans quelle mesure cela est lié à la déformation propre de la chromine  $\varepsilon^*$ , qui augmente aussi avec la durée d'oxydation.

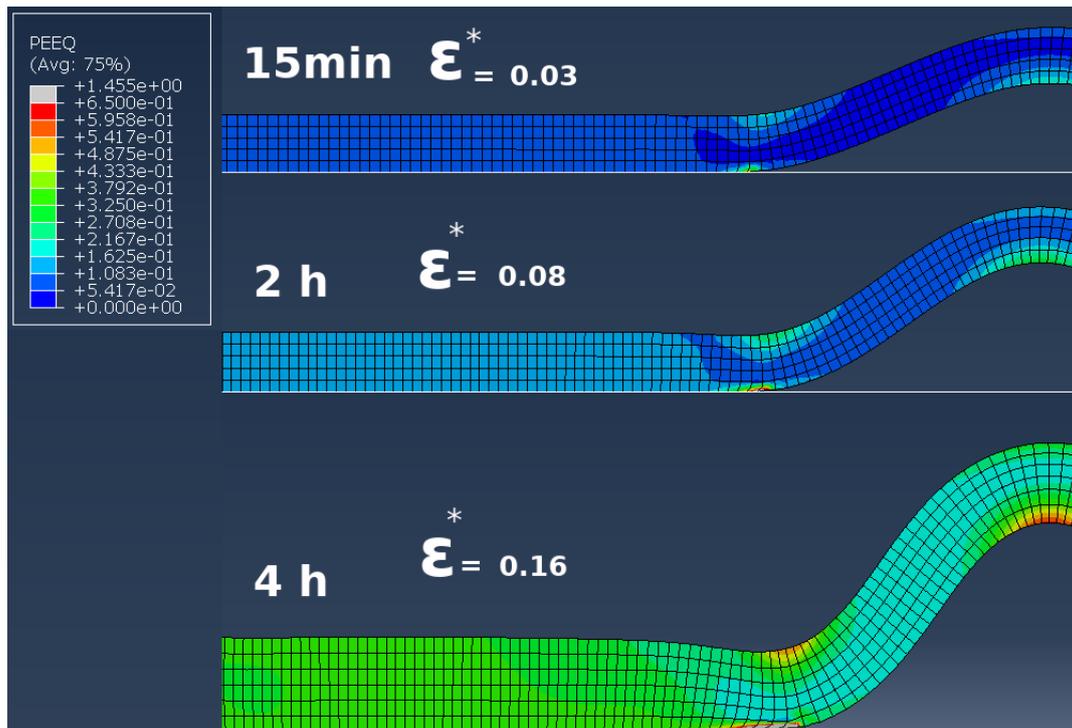


FIGURE IV.56 – Cartographies de distribution des déformations plastiques équivalentes dans les couches d'oxyde simulé (15min, 2h et 4h),

A partir des données en notre possession, nous supposons que la déformation propre  $\epsilon^*$  évaluée à l'aide de nos calculs est étroitement liée à la déformation de croissance de la couche que l'oxyde. Cette déformation de croissance :

- est bloquée dans le plan  $(xOy)$  de l'interface métal/oxyde (la présence du substrat métallique bloquant l'expansion de la couche d'oxyde), et donc va contribuer à générer des contraintes compressives dans l'oxyde.
- est libre dans la direction  $(Oz)$  (direction normale au plan de l'interface métal/oxyde).

La Figure IV.57 présente la cinétique d'évolution de l'épaisseur d'oxyde et des déformations propres  $\epsilon^*$  de la couche d'oxyde. Nous constatons que les deux cinétiques suivent à peu près la même allure :

$$\frac{d\epsilon^*}{dt} = C \frac{dh_{ox}}{dt} \quad (\text{Eq. IV.20})$$

avec  $h_{ox}$  l'épaisseur de la couches d'oxyde et  $C$  une constante de proportionalité. Ce constat renforce l'hypothèse d'une origine physique de  $\epsilon^*$  liée à la croissance de la couche d'oxyde.

Si le développement des déformations de croissance est libre dans la direction  $(Oz)$ , ces déformations sont en revanche bloquées dans le plan  $(xOy)$ , dans lequel le substrat métallique va imposer la déformation totale (c'est la condition traduite par l'équation Eq. IV.17). Dans le plan  $(xOy)$ , cette déformation génère des contraintes (qu'on peut appeler contraintes de croissance). On peut alors se demander pourquoi ces contraintes n'ont pas été relaxées à chaud. Le simple fait que l'on ait dû ajouter  $\epsilon^*$  dans l'équation Eq. IV.17 pour atteindre

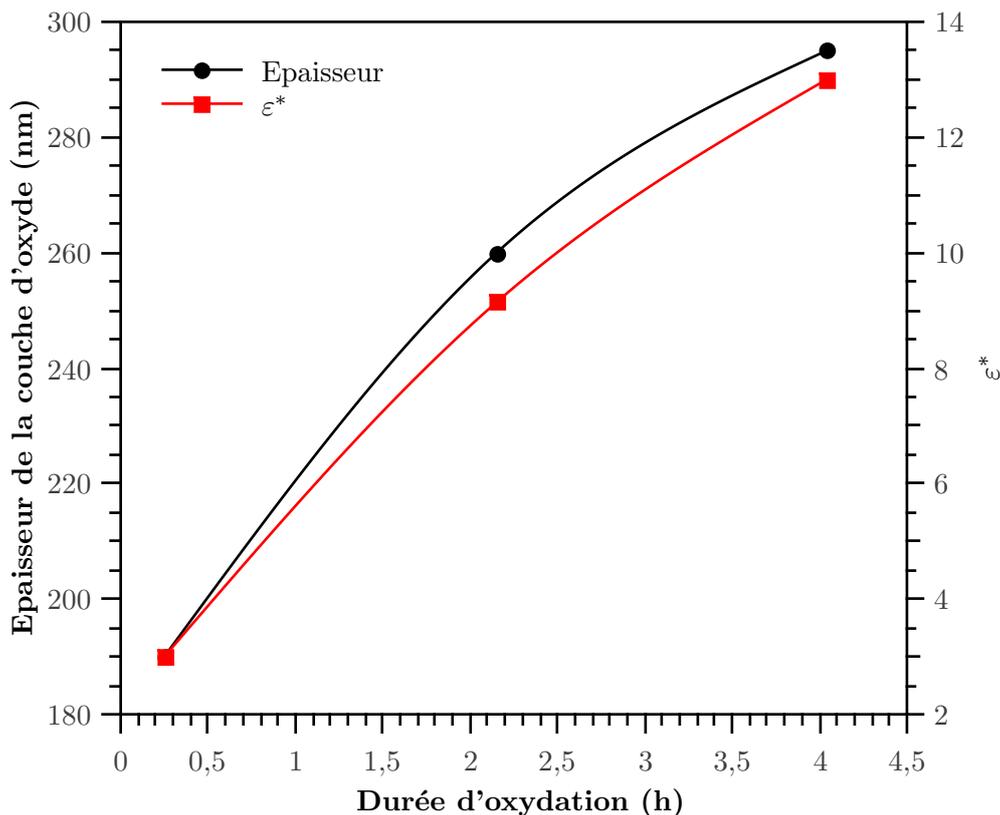


FIGURE IV.57 – Cinétique d'évolution de l'épaisseur d'oxyde et des déformations simulées liées aux contraintes de croissance des couche d'oxyde.

le niveau de contraintes finales mesurée en DRX est la preuve qu'au moins une partie de ces contraintes de croissance demeurent à la fin du traitement thermique. Nous pouvons avancer l'hypothèse que le temps caractéristique de la croissance de l'oxyde est sans doute plus court que celui lié au processus de relaxation des contraintes en température dans le métal (déformations plastiques de fluage). Rappelons que les couches d'oxyde présentaient d'abord un cloquage après des temps courts d'oxydation (15 min à 12h), suivi d'un écaillage après des temps intermédiaires (24 h à 72 h). Avec notre modèle mécanique, on comprend qu'on va atteindre au bout d'un certain temps un  $\epsilon^*$  critique, associé à des contraintes de croissances qui ne pourront pas être suffisamment relaxées ni par le fluage du substrat en température, ni par la déformation plastique de l'oxyde lors du refroidissement. Les cloques formées par flambage vont alors se fissurer sous l'effet du fort niveau de contrainte résultant. En effet, en raison de l'état de flexion dans la ride, la partie supérieure de la ride est en tension, ce qui est propice à la propagation de fissures.

Parmi les moyens de relaxation des contraintes de croissance à haute température, nous avons identifié la formation de macles dans les grains de l'oxyde. La densité de macle observée augmente avec le temps d'oxydation. Les déformations plastiques (simulées par le calcul numérique) lors du refroidissement se traduisent probablement par glissements aux joints de grain de l'oxyde pour accommoder les contraintes liées aux déformations de croissance. Les observations microstructurales ont mis en évidence que les aciers inox 316L Revêtus présentent

des orientations préférentielles selon deux directions. Cette orientation préférentielle a été perdue sur l'échantillon oxydé pendant 4 h et présentant un cloquage de la couche d'oxyde (Figure IV.40b et IV.41b). Cette perte d'orientation préférentielle corrobore l'hypothèse du glissement aux joints de grains.

Ainsi pour résumer, suivant nos hypothèses, on peut conclure que la formation des couches d'oxyde génère des contraintes de croissance que l'oxyde relaxe lentement. En cas de refroidissement rapide avant la relaxation des contraintes générées, l'oxyde adopte un comportement élasto-plastique qui se traduit par la formation des cloques via un glissement aux joints de grains.

## IV.5 Discussion sur l'impact de la température d'oxydation

Nous avons souhaité évaluer l'impact de la température d'oxydation sur le comportement de l'acier inox 316L Poli et Revêtu de Cr. Pour cela nous avons effectué des essais d'oxydations isothermes sous oxygène à trois autres températures : 750, 900 et 950 °C.

### a) Évolution de la morphologie de surface

Les observations de surface par microscopie électronique MEB effectuées sur l'ensemble des couches d'oxydes pour les quatre températures, ne montre pas pas de différences remarquables en terme de morphologie d'oxyde formé pour les deux aciers (316L Poli et Revêtu de Cr). Les analyses de surface par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X (DRX) ont montré que la nature des oxydes est la même que celle observée à 850 °C. Néanmoins, la température impacte la vitesse de formation de la couche d'oxyde, des cristallites et des nodules.

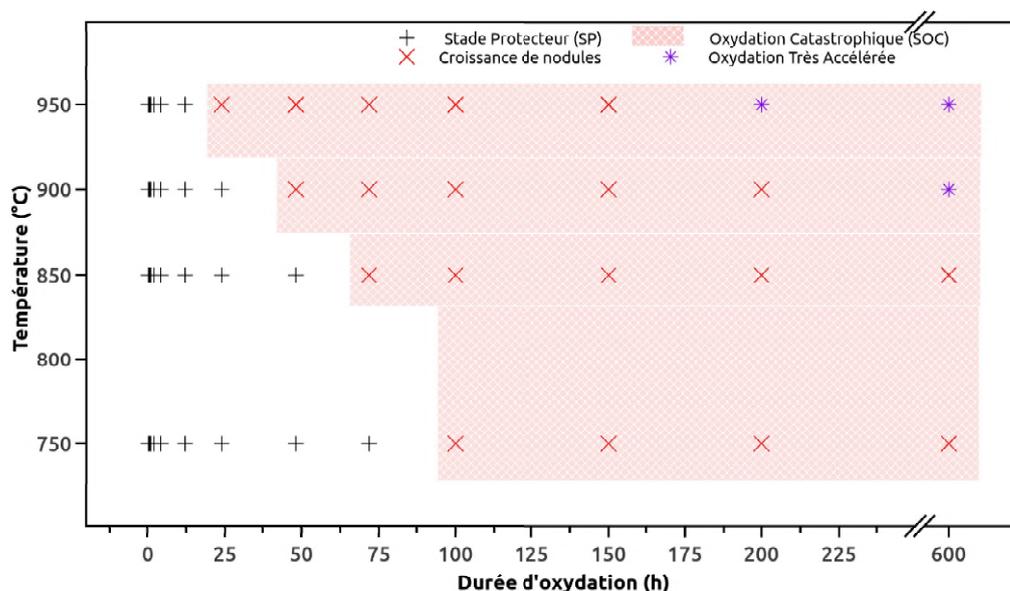


FIGURE IV.58 – L'évolution des stades d'oxydation de l'acier inox 316L Poli à différentes température (750, 850, 900 et 950 °C).

La Figure IV.58 résume les stades d'oxydations de l'acier inox 316L Poli observés à 750°, 850°, 900° et 950 °C en fonction de la durée d'oxydation. On constate que le comportement à l'oxydation de l'acier inox 316L Poli pour les températures 750°, 900°, 950 °C est quasi identique à celui observé à 850 °C avec une cinétique plus lente à 750 °C et accélérée à 900° et 950 °C. Pour les quatre températures, une couche d'oxyde riche en chrome mais contenant du fer<sup>se</sup> met en place dès les premières minutes d'oxydation. La couche est caractérisée par la formation d'une couche duplexe chromine/spinelle qui abaisse la réactivité de surface. L'oxyde perd alors rapidement son caractère protecteur et l'oxydation devient catastrophique. Elle

est caractérisée par le développement des nodules d'oxyde de fer dont la vitesse de formation dépend de la température. A 750 °C les nodules commencent à se manifester après 100 h d'oxydation. Pour une température de 950 °C, les nodules se forment après 24h. Après seulement 200 h à 950 °C l'échantillon est intégralement oxydé.

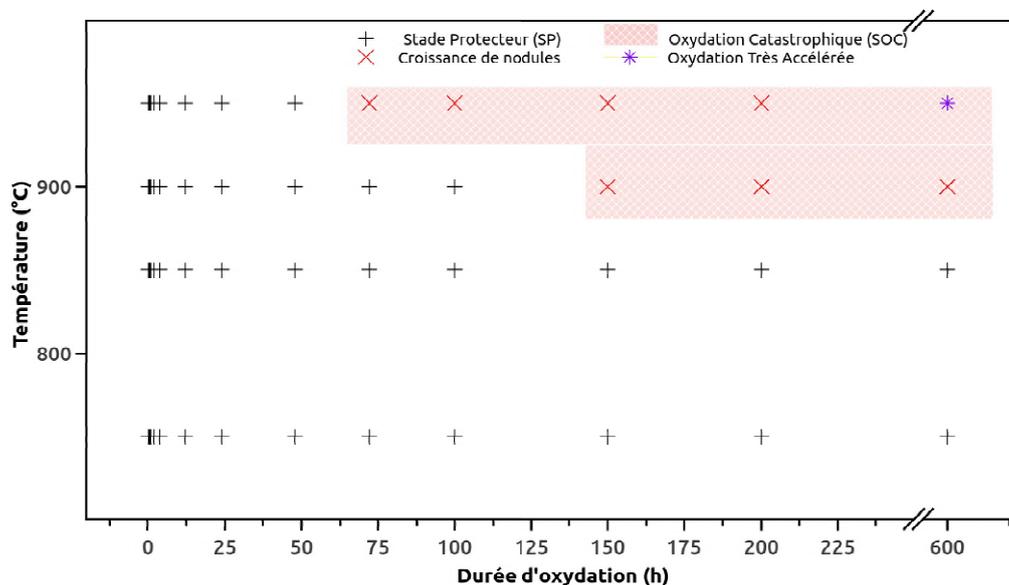


FIGURE IV.59 – L'évolution des stades d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu de 100 nm de chrome à différentes t empérature d'oxydation (750, 850, 900 et 950 °C).

Les stades d'oxydation de l'acier inox 316L Revêtu de chrome observés à 750, 850, 900 et 950 °C sont présentés sur la Figure IV.59. A 750 °C, une couche d'oxyde duplex chromine/spinelle garantie la protection jusqu'à au moins 600 h à 750 °C (l'expérience la plus longue à cette température). Cette protection est maintenue jusqu'à 1000 h à 850 °C. Après 2000 h les observations de surface nous ont révélé un tout début de l'oxydation catastro-phique avec une fraction de nodules en surface qui ne dépasse pas 5%.

La transition du stade protecteur au stade d'oxydation catastrophique se passe très tôt pour les températures de 900 et 950 °C. Les nodules se forment respectivement après 150 h et 72h. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'inefficacité du dépôt à ces deux températures. Parmi celle-ci, une rupture chimique intrinsèque. Le dépôt de chrome de 100 nm permet d'assurer la mise en place d'une couche d'oxyde exempte de fer. Celle-ci se maintient ensuite grâce à l'apport de chrome par diffusion. Si les conditions sont sévères alors la diffusion provoque une forte déchromisation sous l'interface métal/oxyde. Une fois que le taux de chrome passe sous un taux critique, l'oxyde devient de moins en moins stable thermodynamiquement [199]. L'activité de l'oxygène s'élève alors, et conduit à une réaction avec d'autres composants de l'alliage. A cette température le substrat connaît un grossissement de grains qui contribue à la diminution de l'efficacité de la diffusion. Une autre hypothèse peut être discutée, celle une rupture induite par sublimation de l'oxyde. Ce cas est moins probable en raison de l'absence

de vapeur d'eau, qui favorise la sublimation. En absence de la vapeur d'eau la sublimation devient significative à partir de 1000 °C [200]. Cependant la configuration duplexe de l'oxyde formé, permet au spinelle de jouer le rôle d'une barrière pour limiter la volatilisation de la chromine [201]. Une oxydation très accélérée est également observée après 600 h d'oxydation à 950 °C et le substrat est totalement consommé. L'oxydation accélérée a lieu majoritairement sur la face arrière et les faces de cotés non pré-revêtues et impacte la tenue à l'oxydation du d'épôt. La résistance des échantillons revêtus est donc sous estimée.

### b) Données expérimentales de la cinétique de croissance d'oxyde

Les cinétiques d'oxydation sont **généralement** déterminées par un suivi de la prise de masse qu'on ne peut pas appliquer dans notre cas en raison de la configuration de nos substrats comme précédemment expliqué (section IV.1.4).

Pour estimer des constantes d'oxydation pour nos séries d'oxydation, il existe une relation entre l'épaisseur de l'oxyde et la prise de masse, des conditions s'appliquent à l'utilisation de cette équation : une couche d'oxyde plane et compacte.

$$e = \frac{M_{ox}}{b \cdot M_O \cdot \rho_{ox}} \cdot \sqrt{k_p \cdot t} \quad (\text{Eq. IV.21})$$

Avec  $e$  l'épaisseur,  $k_p$  la constante d'oxydation parabolique,  $t$  le temps d'oxydation,  $M_{ox}$  la masse molaire de l'oxyde,  $M_O$  la masse molaire de l'oxygène,  $\rho_{ox}$  la masse volumique de l'oxygène et  $b$  est coefficient stœchiométrique propre à l'oxyde formé.

La détermination des constantes d'oxydation nous permettra d'estimer par la suite énergie d'activation :

$$k_p = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. IV.22})$$

avec  $k_p$  la constante d'oxydation parabolique,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $A$  une constante,  $T$  la température en Kelvin (K) et  $R$  la constante des gaz parfait.

Le tableau IV.7 regroupe les valeurs de  $k_p$  obtenues à 750, 850, 900 et 950 °C pour l'acier inox 316L Poli et Revêtu de chrome. Dans le cas de l'acier inox 316L Poli nous avons calculé deux valeurs de  $k_p$  et  $E_a$  qui correspondent chacune aux deux stades d'oxydation considérés (SP : stade protecteur et SOC : stade d'Oxydation Catastrophique).

La Figure IV.60 présente valeurs de  $k_p$  correspondant à la croissance de  $Cr_2O_3$  à partir des travaux expérimentaux de différents auteurs [4, 6, 33–35, 53, 59–64] et permet de comparer à celles obtenues dans notre étude.

Nuances	Stade d'oxydation	$k_p$ ( $10^{-12}$ g <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )				$(E_a$ kJ mol <sup>-1</sup> )
		750 °C	850 °C	900 °C	950 °C	
316L Revêtu	SP	-	0.12	0.305	0.9	240
316L Poli	SP	0.022	0.304	1.3	-	270
	SOC	-	0.810	1.9	8.6	275

TABLEAU IV.7 – Constantes cinétiques  $k_p$  et énergies d'activation  $E_a$  de l'acier inox 316L Poli et Revêtu.

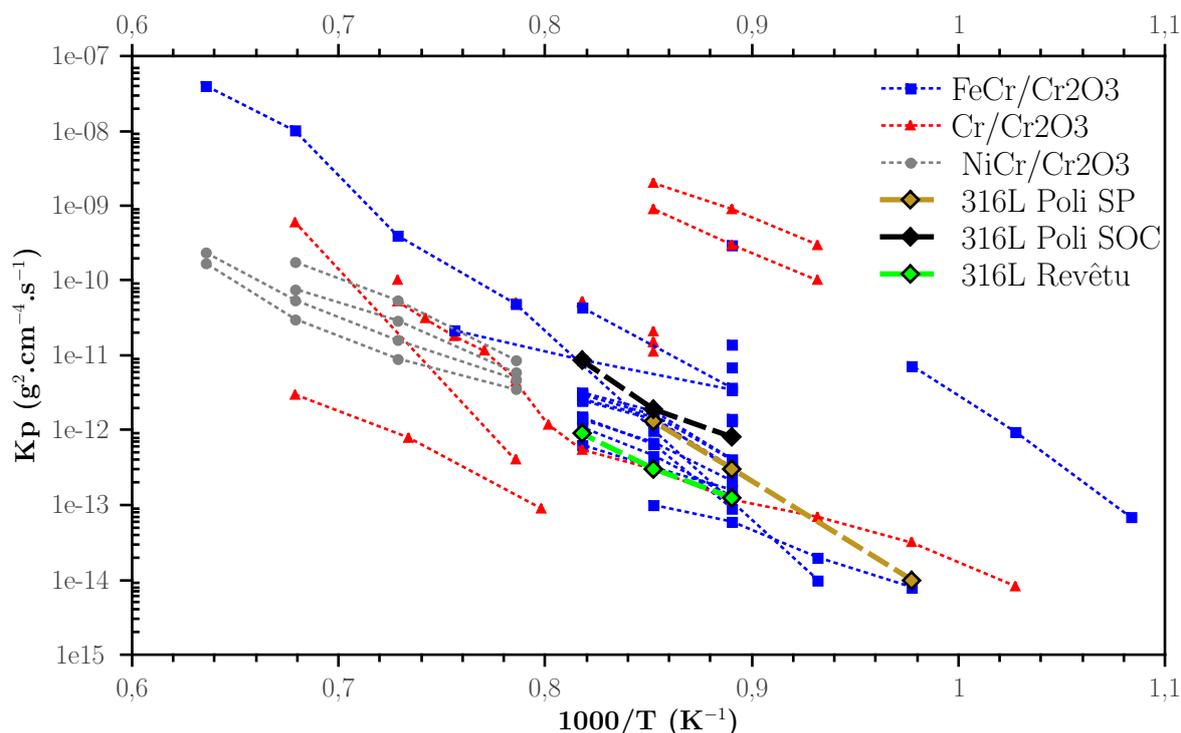


FIGURE IV.60 – Graphe d'Arrhenius représentant les valeurs de  $k_p$  caractéristiques de la croissance de la chromine sur des substrats d'aciers, de chrome pur et d'alliage NiCr recenées de la littérature [4, 6, 33–35, 53, 59–64] et les valeurs expérimentales de la présente étude.

Les valeurs de  $k_p$  obtenues sont du même ordre de grandeur que les valeurs de  $k_p$  caractéristiques de la croissance de la chromine sur les aciers inox. On note une transition non négligeable de la vitesse parabolique entre le stade protecteur et le stade d'oxydation catastrophique. On note également que le dépôt de chrome sur le 316L semble avoir un effet sur les constantes paraboliques mesurées qui diminuent. Les énergies d'activation déterminées à partir des pentes des droites de chaque série de  $k_p$  sont comprises entre 240 et 275 kJ mol<sup>-1</sup>, ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature. Les valeurs de  $k_p$  extraites de la littérature sont issues des régimes paraboliques qui s'étendent sur des durées courtes et intermédiaires (1 h à 300 h) en comparaison avec nos durées d'oxydation. Dans ce travail le régime parabolique de la cinétique d'oxydation de l'acier 316L Poli et Revêtu s'étend jusqu'à 2000 h.

## IV.6 Discussion sur l'impact de la composition du substrat

Afin d'évaluer l'influence du dépôt de chrome sur la résistance à l'oxydation, nous avons étudié une deuxième nuance d'acier austénitique (309N) dont la teneur en éléments majeurs est proche de celle du 316L mais contenant plus de chrome (22 m% Cr). Les échantillons d'acier 309N ont subi les mêmes préparations de surface. Les traitements de d'oxydation ont été réalisés à la température de 850 °C sous ( $O_2$ ) sur des substrats 309N Poli et 309N Revêtu de 100 nm de chrome.

Le tableau IV.8 résume la nature des oxydes déterminés par DRX et par spectroscopie Raman, ainsi que la morphologie observée en surface des oxydes formés sur les deux aciers austénitiques (309N et 316L) Poli et Revêtu de chrome pendant les temps courts, intermédiaires et longs.

Nuance	Traitement	Temps courts (15min-2h)	Temps intermédiaire (4h-48h)	Temps longs(72h-1000h)
316L	Poli	$Fe_2O_3 + Cr_2O_3$	$Cr_2O_3 + (MnCr)_3O_4$	$Fe_3O_4 + (FeCr)_3O_4 + (MnCr)_3O_4$
			Couche duplex + Nodules riche en oxyde de fer	Couche d'oxyde uniforme partie interne riche en Cr et partie externe riche en Fe
309N	Revêtu	$Cr_2O_3$	$Cr_2O_3 + (MnCr)_3O_4$	$Cr_2O_3 + (MnCr)_3O_4$
		Oxyde uniforme avec cloquage à l'aplomb des joint de grains	Faible écaillage au refroidissement	Couche duplexe + gros grains de spinelle en surface
309N	Poli	$Fe_2O_3 + Cr_2O_3$	$Cr_2O_3 + (CuMnCr)_3O_4$	$(FeCr)_3O_4 + Cr_2O_3 + (CuMnCr)_3O_4$
		Croissance de chromine horizontale depuis les joints de grains	Couche duplexe	Nodules riches en oxyde de fer + Faible écaillage à l'interface oxyde/oxyde
309N	Revêtu	$Cr_2O_3$	$Cr_2O_3 + (CuMnCr)_3O_4$	$Cr_2O_3 + (CuMnCr)_3O_4$
		Oxyde uniforme avec cloquage à l'aplomb des joint de grain	Couche duplex + léger cloquage à l'aplomb des joints de grains	Faible écaillage à l'interface oxyde/oxyde

TABLEAU IV.8 – Comparaison de la nature et morphologie des oxydes formés sur l'acier inox 316L et 309N.

La Figure IV.61 présente les micrographies MEB de surface en électrons rétrodiffusés BSE des oxydes thermiques formés sur l'acier inox 309N Poli et 309N Revêtu de chrome, lors des premiers instants d'oxydation (30 min) à une température de 850 °C sous oxygène. Sur l'acier inox 309N Poli (Figure IV.52a), on distingue deux principaux contrastes chimiques, les zones claires (1) situées au centre des grains, correspondent à une couche fine d'oxyde par rapport aux zones sombres (2) qui s'étendent au niveau des joints de grains du substrat sous-jacent. Les pointés Raman réalisés dans les zones claires (1) révèlent une coprésence de chromine ( $Cr_2O_3$ ) et d'hématite ( $Fe_2O_3$ ), tandis que les zones sombres (2) correspondent majoritairement à la chromine ( $Cr_2O_3$ ). Un troisième contraste plus sombre à l'aplomb des joints de grains du substrat sous-jacent est également mis en évidence. Les pointés d'EDS dans ces zones montrent que les joints de grains sont riches en silicium, probablement la signature des inclusions de silice déjà observées sur l'acier 316L.

Même si la teneur en chrome de l'acier 309N Poli est du même ordre de grandeur que celle de l'acier 316L Revêtu, la disponibilité du chrome par le dépôt impacte la qualité de la couche d'oxyde et permet de s'affranchir des limitations liées à la diffusion dans la matrice austénitique.

Le suivi de la morphologie de l'oxyde effectué sur l'acier 309N pendant les premiers instants d'oxydation met en évidence la progression de la chromine (zone sombre 2) depuis les joints de grains vers le centre des grains du substrat sous-jacent. Cette croissance horizontale peut s'expliquer par une diffusion de chrome majoritairement intergranulaire. Ce mécanisme de croissance peut être mis en relation avec la forte teneur en silicium (1.8 m%). La silice qui est formée à l'interface métal/oxyde limitant la diffusion de chrome [46, 47].

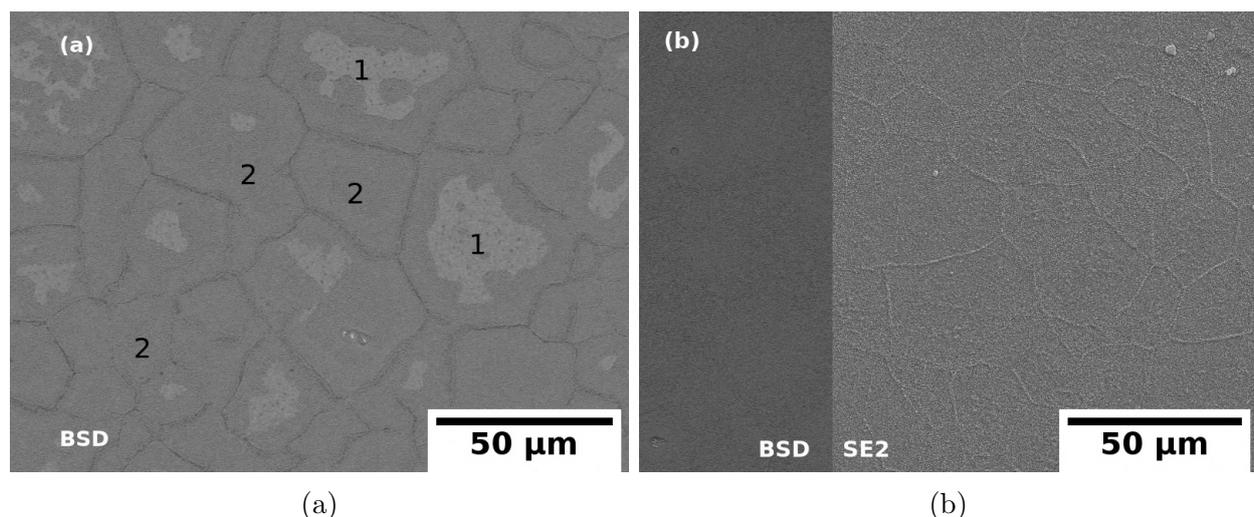


FIGURE IV.61 – Micrographies (MEB-BSE) la couche d'oxyde après 30 min oxydation de l'acier inox 309N à 850 °C , (a) Poli, (b) Revêtu de 100 nm de chrome.

Pour les temps intermédiaires l'acier 309N Poli forme des oxydes thermiques de morphologie duplexe, avec une sous-couche interne riche en chrome Cr correspondant à une solution

solide  $(Fe, Cr)_2O_3$ . La sous-couche externe riche en cuivre Cu, chrome Cr et présente un léger enrichissement en manganèse Mn. Elle correspond au spinelle de type  $(CuMnCr)_3O_4$  contrairement au cas de l'acier 316L pour lequel un spinelle au manganèse  $(MnCr)_3O_4$  est observé. La présence de Cu est lié au recyclage des aciers.

La Figure IV.62 présente la morphologie en coupe transverse et les cartographies MEB-EDS de la couche d'oxyde formé sur l'acier inox 309N Poli oxydé 150 h sous oxygène. Les cartographies MEB-EDS mettent évidence des grains riches en cuivre Cu en surface de l'oxyde correspondant au spinelle. Ces derniers sont couvrants et donnent une couleur noire mate particulière à la surface d'échantillon qui se distingue de celles observées sur les autres nuances testées dans le présent travail. Cette couleur noire mate a été observée lors de l'élaboration par la méthode sol-gel des films de spinelle type  $(CuMnCr)_3O_4$  sur silicium [202]. L'acier 309N présente une teneur plus faible en manganèse Mn par rapport à l'acier 316L (rapport de 2.1), et est plus riche en cuivre (0.5% pour 309N contre 0.3% pour 316L). La faible teneur en manganèse dans l'alliage 309N permet au cuivre de diffuser en surface.

Pour les temps longs, la couche d'oxyde formée sur de l'acier inox 309N Poli est beaucoup plus épaisse que celle formée sur le 316L Poli pour la même durée d'oxydation. Le 309N Poli présente des nodules isolés enrichis en fer Fe notamment dans ses parties externes. Ces nodules se développent peu par rapport au 316L Poli. Néanmoins les cartographies MEB-EDS confirment que la couche d'oxyde formée sur l'acier 309N Poli est enrichie en fer Fe.

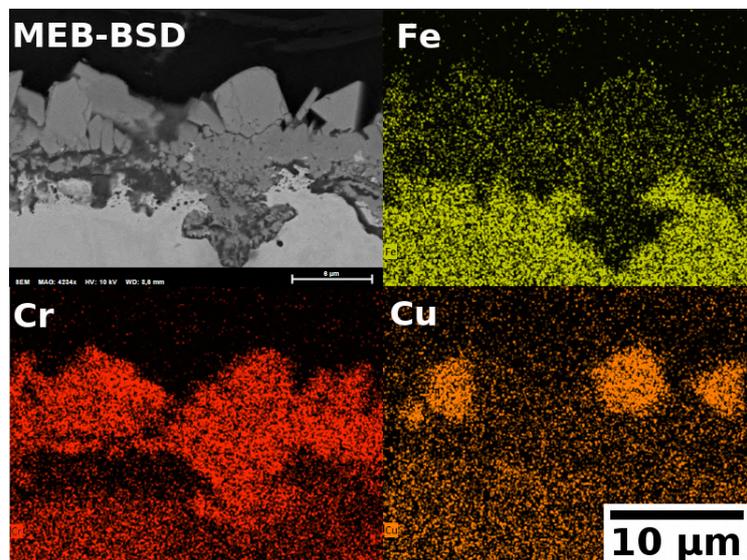


FIGURE IV.62 – Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) et cartographie EDS Fe (jaune), Cr (rouge) et Cu (orange) d'un échantillon d'acier inox 309L oxydé 100 h à 850 °C sous  $O_2$

L'oxyde formé sur l'acier 309N Revêtu de chrome (Figure IV.61b) présente une morphologie semblable à celle de l'oxyde formé sur l'acier 316L Revêtu et caractérisé par une couche

de chromine uniforme. Des décohésions à l'aplomb des joints de grains sont également mises en évidence. Elles surviennent pendant le refroidissement et sont liées à la différence des coefficients de dilatation thermique entre l'acier austénitique et l'oxyde.

L'apport du dépôt de chrome Cr sur la composition et la morphologie des deux aciers austénitiques pendant les temps intermédiaires, se caractérise par la croissance d'une couche duplexe exempte de fer Fe mais qui reste sensible au refroidissement lié à la différence du coefficient de dilatation de l'oxyde et du substrat. Elles se traduisent par un cloquage à l'aplomb des joints de grains du substrat sous-jacent pour les deux nuances d'acier austénitique, et qui va jusqu'à l'écaillage de l'oxyde dans le cas de la nuance 316L.

Le dépôt de chrome déposé sur l'acier 316L permet la formation d'une couche de chromine dès les premiers instants d'oxydation. L'oxyde formé abaisse la réactivité de surface et ralentit la cinétique d'oxydation en créant une barrière de diffusion pour le fer et assurent une croissance lente de chromine et de spinelle manganèse. Dans le cas de l'acier 309N, la couche de chromine convertie depuis le chrome déposé ralentit légèrement la cinétique d'oxydation mais elle n'est pas suffisante pour jouer le rôle de barrière de diffusion pour le fer. Des substitutions de fer ont été observées même pour des temps intermédiaires. L'échec du maintien d'une couche d'oxyde exempte de fer Fe s'explique par la forte déchromisation du substrat sur une faible épaisseur au niveau de l'interface métal/oxyde (Figure V.27). Cette faible disponibilité de chrome permet l'oxydation du fer par diffusion et substitution dans la chromine, qui peut aller jusqu'à la formation des nodules riches en oxyde de fer.

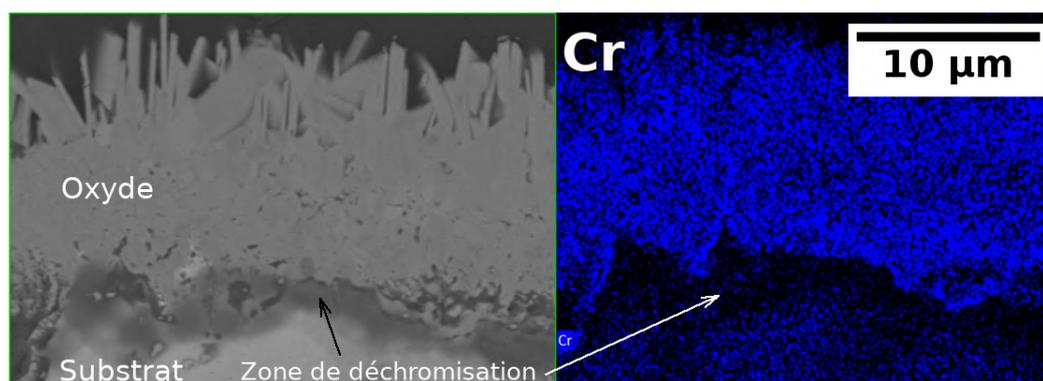


FIGURE IV.63 – Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) et cartographie EDS Cr (bleu) d'un échantillon d'acier inox 309L oxydé 100 h à 850 °C sous  $O_2$

Le teneur importante en silicium Si (1.8 m%) dans l'acier 309N conduit pour des durées d'oxydation très longues à la formation de gros îlots de silice dans le métal, en plus de la silice formée à l'interface métal/oxyde. Ces îlots se multiplient et grossissent jusqu'à ce qu'ils coalescent et créent des protrusions de métal dans l'oxyde (Figure IV.64). L'acier inox 309N apparaît inadapté pour des oxydations très longues à haute température même avec un dépôt. L'effet négatif des éléments mineurs (Si,Cu) n'est pas compensé par l'apport du dépôt.

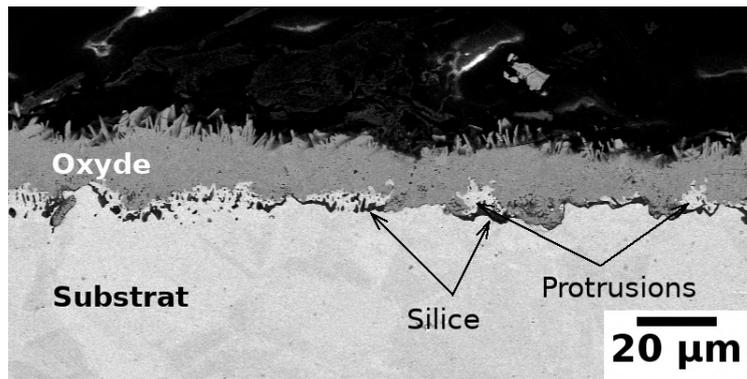


FIGURE IV.64 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 309N Revêtu de 100 nm de chrome oxydé 600 h à 850 °C sous oxygène.

La Figure IV.65 présente les cinétiques d'oxydation isotherme à 850 °C des deux nuances d'acier inox 309N et 316L avec et sans dépôt de chrome. L'étude cinétique montre que les deux nuances sont globalement protégées par leurs couches d'oxydes thermique dont la croissance suit une loi parabolique.

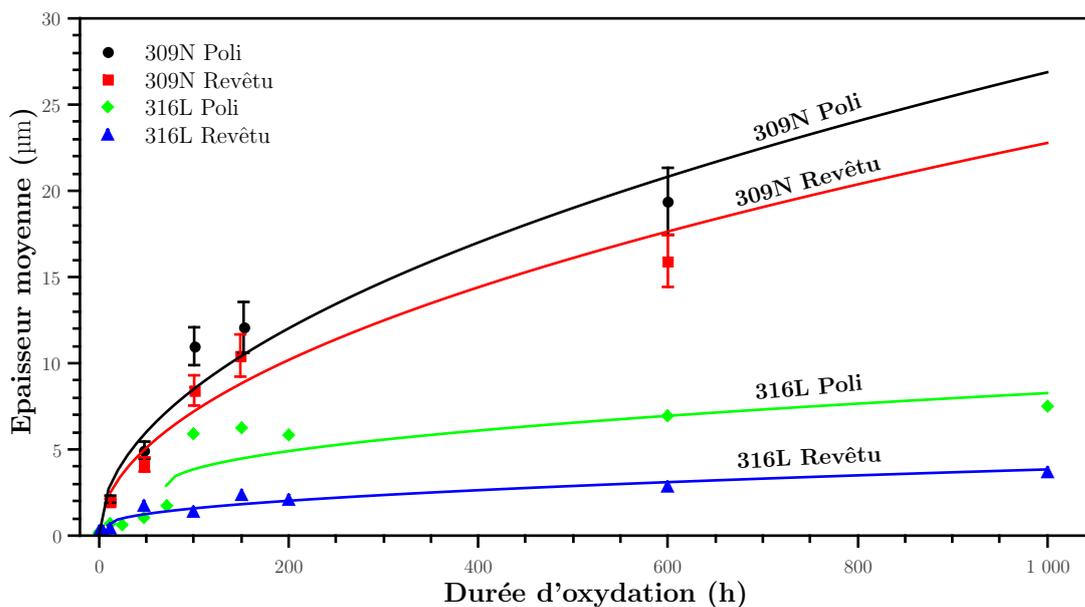


FIGURE IV.65 – Effet du dépôt de chrome sur la cinétique d'oxydation de l'acier 316L et 309N.

La nuance d'acier inox 309N présente une cinétique d'oxydation plus rapide que celle de l'acier 316L, malgré sa teneur élevée en chrome, censée favoriser la formation d'une couche d'oxyde protectrice et ralentir l'oxydation de l'alliage. Pour les deux nuances le dépôt de chrome se convertit en chromine agissant sur la réactivité de surface dès les premiers instants d'oxydation et limitant la cinétique d'oxydation. Cette couche de chromine assure une protection à court terme dans le cas de l'acier 309N. Dans le cas de l'acier 316L, la couche d'oxyde permet de contrôler la diffusion des éléments oxydants/oxydés dont la bonne adhérence contribue à assurer une protection sur le long terme.

# Chapitre V : Impact du dépôt de chrome sur l'oxydation des aciers inox ferritiques



# Chapitre V

## Impact du dépôt de chrome sur l'oxydation des aciers inox ferritiques

La démarche appliquée aux nuances austénitiques est adoptée ici sur les nuances ferritiques. L'étude porte essentiellement sur l'acier inox 441X contenant 18% de chrome. Afin d'étudier l'impact de la teneur en chrome Cr dans l'acier sur la tenue d'oxydation, quelques essais ont été également réalisés sur la nuance 409 (12% Cr).

L'influence du dépôt (100 nm) de chrome sur le comportement à l'oxydation des deux nuances sera mise en évidence. Les essais d'oxydation isotherme sous oxygène ont été entrepris à 850 °C.

### V.1 Oxydation de l'acier inox 441X à 850 °C sous $O_2$

Les traitements d'oxydation ont été effectués à une température de 850 °C pour des durées entre 15 min et 2000 h. Les résultats permettent de définir 3 stades d'oxydation marqués par des transitions : les temps courts entre 15 min et 12 h, les temps intermédiaires entre 24 h et 100 h et les temps longs entre 150 h et 2000 h. La nature, les morphologies et les microstructures des oxydes présentées dans ce *chapitre* pour chaque gamme de temps sont caractéristiques de l'ensemble des résultats obtenus .

#### V.1.1 Temps courts entre 15 min et 12 h

##### a) Morphologie de la couche d'oxyde

La Figure V.1 présente les micrographies MEB en mode électrons secondaires SE de la surface des couches d'oxydes formées sur l'acier inox 441X après 15 min et 1 h d'oxydation à 850 °C sous oxygène. Après 15 min (Figure V.1a) la surface semble peu cristallisée. Des petites cristallites de taille comprise entre 200 à 250 nm couvrent uniformément la surface. Des gros grains de forme pyramidale d'environ 500nm sont dispersés sur toute la surface.

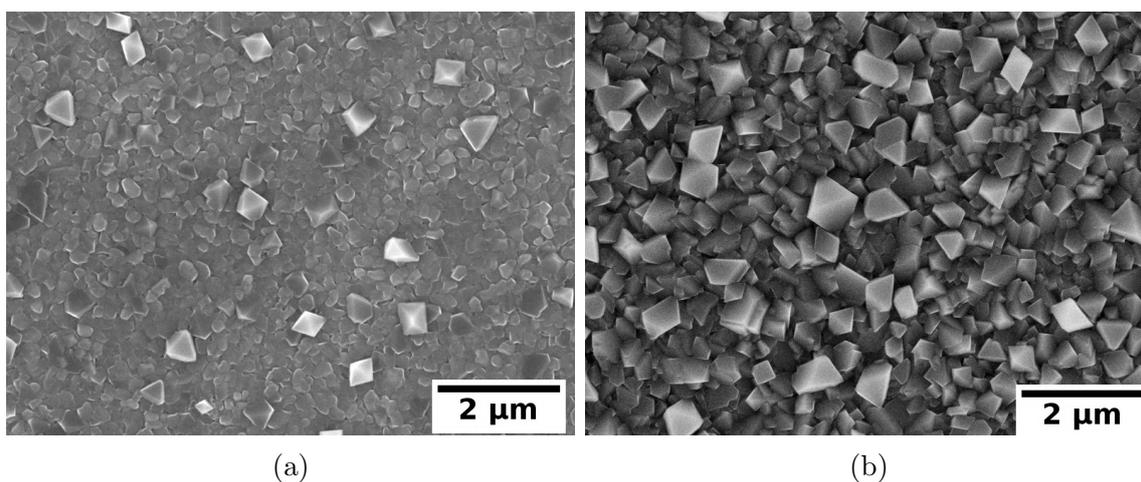


FIGURE V.1 – Micrographies MEB-SE de la morphologie des couches d'oxyde de l'acier inox 441X oxydé à 850 °C sous oxygène pendant (a) 15 min ; (b) 1 h.

Après 1 h d'oxydation, les petites cristallites ont grossi et sont davantage facettées. La taille et la densité des grosses cristallites a augmenté. La microstructure de ces cristallites pyramidaux est généralement associée au spinelle ( $MnCr_2O_4$ ) [177]. Des pointés EDX avec une énergie de faisceau incident de 10 KeV le confirment.

## b) Nature des oxydes

La Figure V.2 présente des images STEM champ clair, des cartographies STEM-EDS et un profil d'analyse EDS en intensité relative, effectués sur une lame FIB préparée sur la coupe transverse d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 15 min à 850 °C sous oxygène. Les analyses chimiques par EDS indiquent que toute la couche d'oxyde est riche en chrome en particulier au niveau de l'interface métal/oxyde. Les deux grains facettés G1 G2 (Figure V.2a) riches en chrome et manganèse correspondent au spinelle manganèse ( $MnCr_2O_4$ ). Les profils EDS (Figure V.2b) révèlent que la présence du fer dans la couche d'oxyde reste significative. Une très fine couche de 15 nm riche en silicium est également mise en évidence à l'interface métal/oxyde correspond à la silice amorphe ( $SiO_2$ ).

Dans le substrat, des phases de Laves riches en fer et en niobium précipitent le long des joints de grains. Ces précipités sont caractéristiques des aciers 441X portés à haute température. La matrice riche en fer Fe et niobium Nb permet la formation d'intermétalliques de type ( $Fe_2Nb$ ), mais également ( $FeSi)_2Nb$  [208]. Enfin de petits amas d'oxydes riches en titane sont dispersés dans le substrat à une centaine de nanomètres de l'interface métal/oxyde .

Les analyses par DRX et par spectroscopie Raman nous renseignent davantage sur la nature des oxydes. La Figure V.3 présente deux spectres Raman moyennés mesurés après oxydation de l'acier inox 441X pendant 15 min et 1 h. Après 15 min le spectre présente

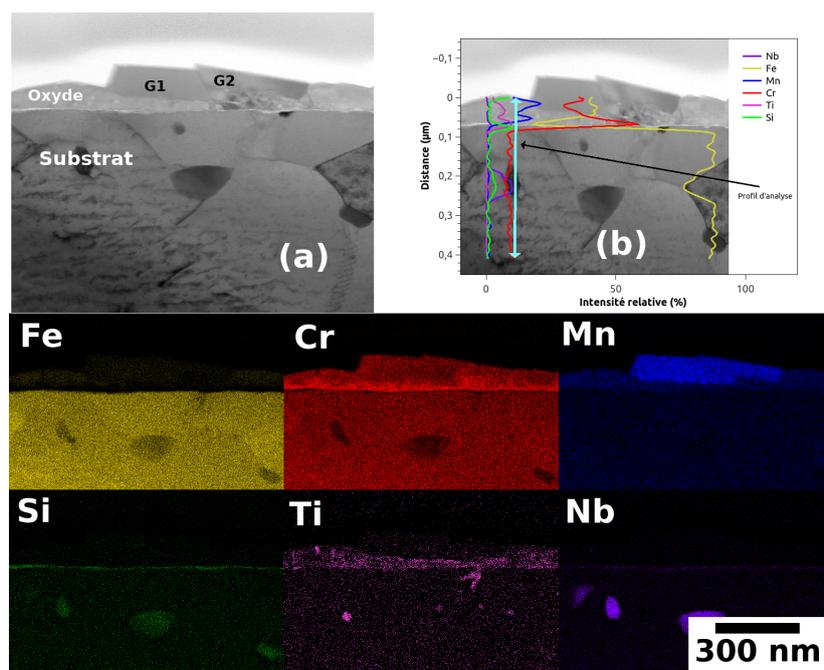


FIGURE V.2 – Observations MET de la coupe transverse de la couche d'oxyde d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si, magenta pour le titane Ti et cyan pour le niobium Nb. (b) profil d'analyse EDS en intensité relative.

deux larges pics respectivement à la position  $540$  et  $680\text{ cm}^{-1}$ . Après 1h, des pics plus fins correspondant respectivement à la bande vibrationnelle de la chromine ( $Cr_2O_3$ ) et du spinelle manganèse  $MnCr_2O_4$  ressortent. La largeur des pics peut s'expliquer par la formation d'oxyde de composition variable. Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon oxydé pendant 1 h (non présenté) révèle la présence de la solution solide  $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ . Ce résultat est en accord avec la présence de fer mise en évidence par les cartographies STEM-EDS et correspondrait à la partie supérieure de l'oxyde. Il est également cohérent avec les larges spectres observés sur les mesures Raman.

La Figure V.4 présente des images STEM champ clair, des cartographies STEM-EDS et un profil d'analyse EDS en intensité relative, effectués sur une lame FIB prélevée sur la coupe transverse d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 4 h à 850 °C sous oxygène. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est de 350 à 400 nm. La couche d'oxyde présente une morphologie duplexe avec une sous-couche interne riche en chrome, et une sous-couche externe riche en manganèse. Les profils EDS (Figure V.4b) montrent une très légère présence de fer dans la sous-couche interne qui correspondrait à la solution solide  $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ . La présence de fer est moins importante que pour l'oxyde formé après 15 min. Le fer présent en surface a été oxydé lors des tous premiers instants d'oxydation. Cependant la croissance de la chromine limite par la suite la réactivité du fer. L'oxyde contient de petites inclusions métalliques (Figure V.4). Ce résultat plaide pour une croissance interne de la chromine.

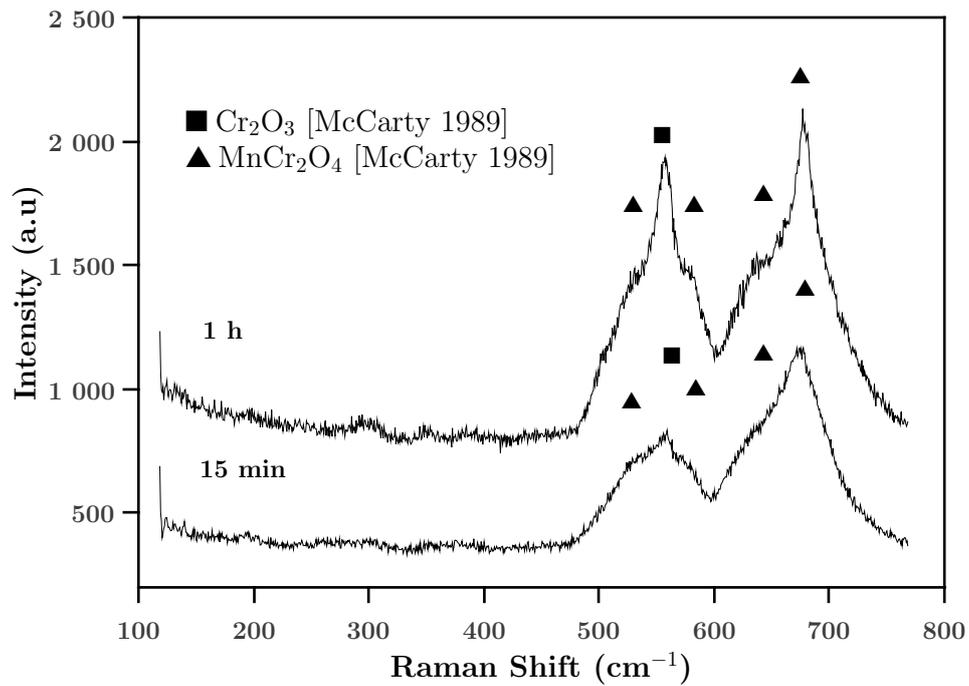


FIGURE V.3 – Spectres Raman moyennés mesurés sur la surface de l'acier inox 441X oxydé à 850 °C sous  $O_2$  pendant (a) 15 min ; (b) 1 h.

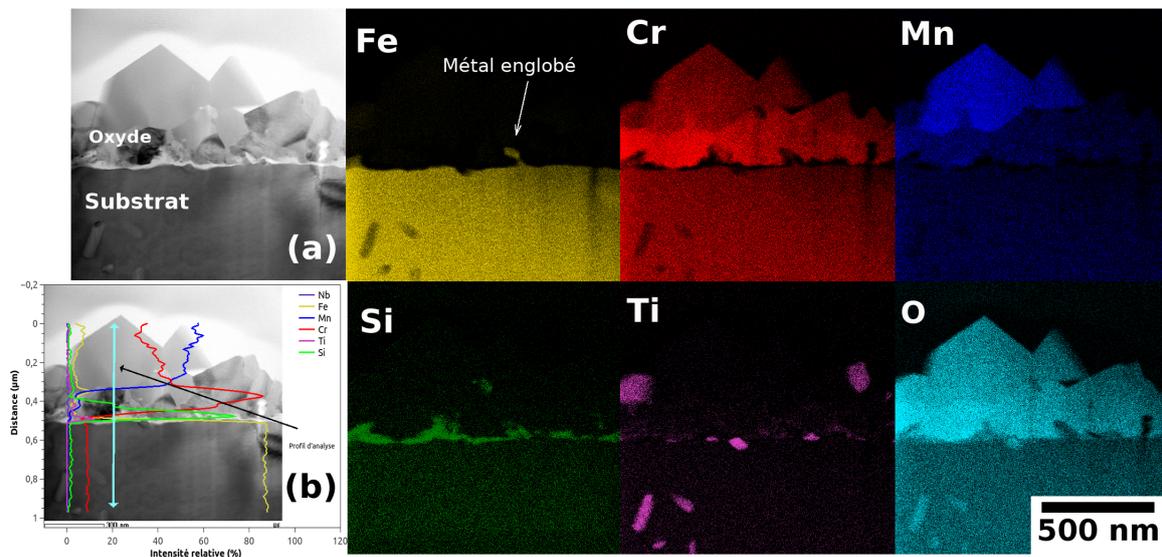


FIGURE V.4 – Observations MET de la coupe transverse de la couche d'oxyde d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 4 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si, magenta pour le titane Ti et cyan pour l'oxygène O. (b) un profil d'analyse EDS en intensité relative.

Les petits amas d'oxydes riches en titane déjà observés au voisinage de l'interface métal/oxyde après 15 min grossissent et correspondent à du  $TiO_2$ . La fine couche de silice présente à l'interface métal/oxyde s'épaissit avec le temps d'oxydation.

## c) Microstructure de la couche d'oxyde

Des cartographies ACOM-TEM ont été réalisées sur les lames FIB prélevées sur les coupes transverses des échantillons oxydés 15 min et 4 h. La figure V.5 présente les cartographies de phases et d'orientations ACOM-TEM après 15 min. L'oxyde est composé d'une couche continue, uniforme et allongée de chromine ( $Cr_2O_3$ ) d'une épaisseur inférieure à 100 nm. La couche de spinelle manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) est discontinue. D'après la Figure V.5b et également pour deux autres zones analysées sur la même lame, la couche de chromine est texturée. Les grains sont orientés dans une direction proche de  $\langle 0001 \rangle$ .

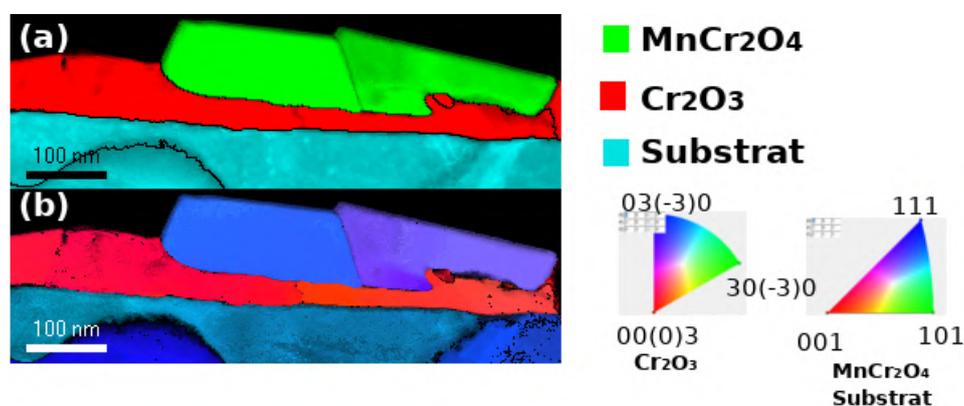


FIGURE V.5 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation avec les codes couleurs correspondante à droite. Orientation donnée selon la direction  $y$ . (Conditions : 441X Poli oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$ ).

Sur les trois zones analysés les grains du substrat sont orientés dans une direction proche de  $\langle 111 \rangle$ . La texturation  $\langle 0001 \rangle$  de la chromine pourrait être liée à l'orientation du substrat. Parsa [33] suggère le lien entre la texturation de chromine et celle du chrome. L'orientation  $\langle 0001 \rangle$  de la chromine et  $\langle 111 \rangle$  du chrome ont un réseau commun hexagonal. Ce résultat observé pour le chrome pourrait expliquer la texturation de cette première couche de chromine. Néanmoins, le substrat d'acier est polycristallin. Ce résultat n'a pas été vérifié pour d'autres orientations.

Après 4 h d'oxydation la sous-couche de chromine de taille moyenne 250 nm est composée de plusieurs grains dans l'épaisseur comme le montre la Figure V.6a. En plus des cristallites de spinelle manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) qui gagnent en taille, la sous couche externe comporte quelques grains d'oxyde de titane sous la forme rutile ( $TiO_2$ ). On note également une certaine orientation préférentielle la chromine dans la direction  $\langle 0001 \rangle$  après 4 h d'oxydation (Figure V.6b).

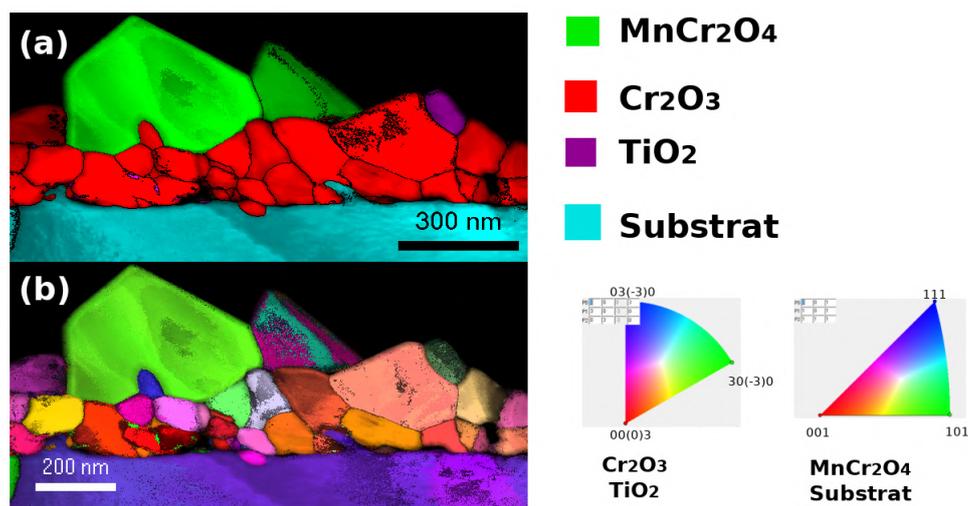


FIGURE V.6 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation avec les codes couleurs correspondante à droite. Orientation donnée selon la direction  $y$ . (Conditions : 441X Poli oxydé 4 h à 850 °C sous  $O_2$ ).

## V.1.2 Temps intermédiaires entre 24 h et 100 h

### a) Morphologie de la couche d'oxyde

La Figure V.7 présente les micrographies de surface MEB en mode électrons secondaires SE des couches formées sur l'acier inox 441X après 48 h et 100 h d'oxydation à une température de 850 °C sous oxygène. Après 48 h la couche d'oxyde (Figure V.7a) présente des gros cristallites de spinelle manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) couvrant presque totalement la surface. Ils continuent de grossir avec la durée d'oxydation et passent d'une taille moyenne de  $2\mu\text{m}$  à  $3\mu\text{m}$  après 100 h d'oxydation (Figure V.7b). Quelques nodules isolés surmontent les grains de spinelle. Des pointés EDX en surface avec une énergie de faisceau incident de 10 KeV indiquent que ces nodules sont riches en titane Ti.

Ces nodules sont entourés par des grains pyramidaux du spinelle manganèse de fines plaquettes de 600 nm d'épaisseur comme le montre la Figure V.7a.

### b) Nature des oxydes

La Figure V.8 présente des images STEM à champ clair, des cartographies STEM-EDS et un profil d'analyse EDS en intensité relative de la couche d'oxyde, effectués sur une lame FIB prélevée sur la coupe transverse d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 15 min à 850 °C sous oxygène. L'épaisseur de l'oxyde est d'environ  $0.9\mu\text{m}$  et présente à nouveau une morphologie duplexe composée d'une sous-couche externe riche en manganèse et une sous-couche interne riche en chrome.

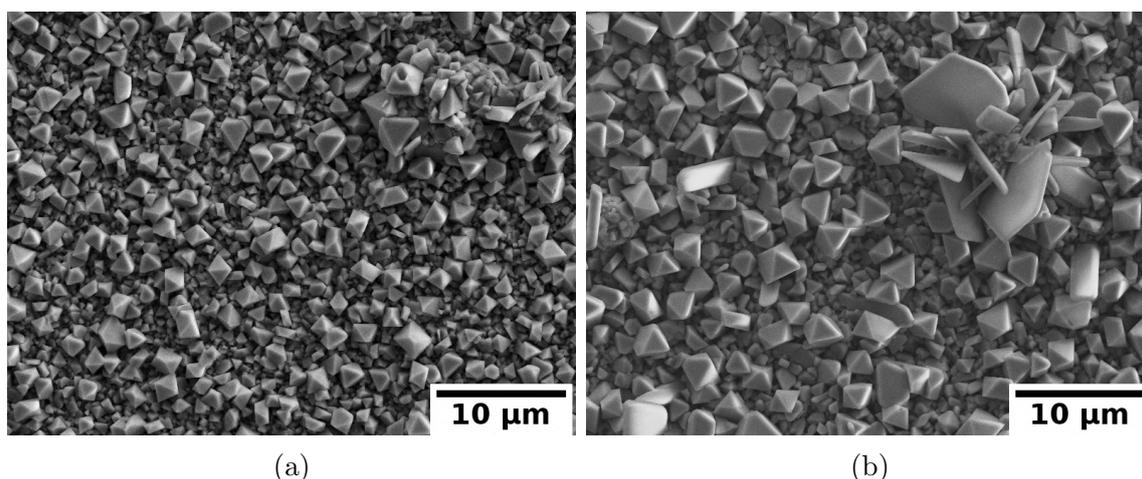


FIGURE V.7 – Micrographies MEB-SE de la morphologie des couches d'oxyde de l'acier inox 441X oxydé à 850 °C sous oxygène pendant (a) 48 h ; (b) 100 h.

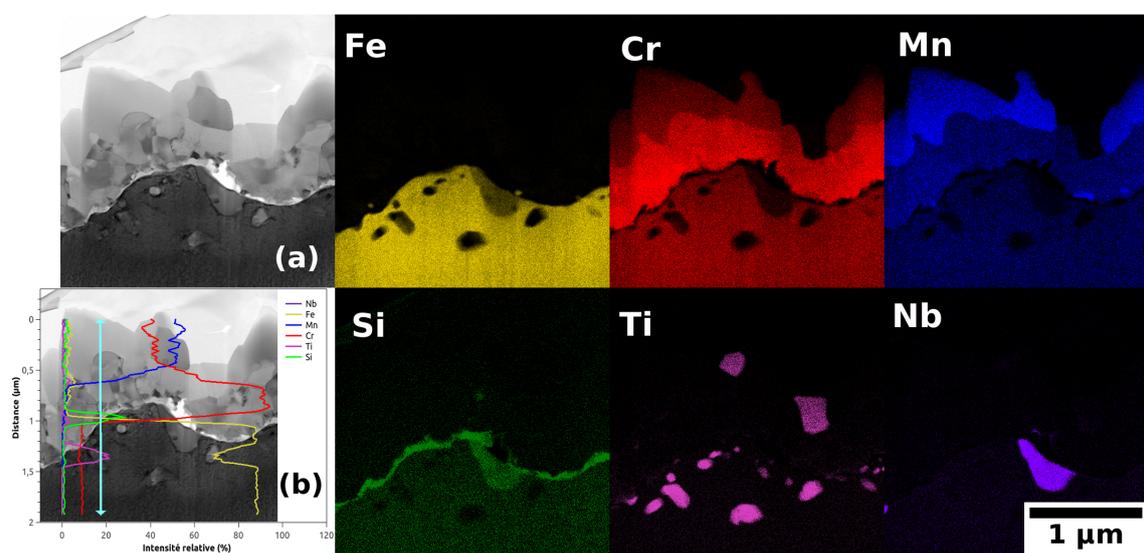


FIGURE V.8 – Observations MET de la coupe transverse de la couche d'oxyde d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 24 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si, magenta pour le titane Ti et violet pour le niobium Nb. (b) un profil d'analyse EDS en intensité relative.

On note également l'augmentation de la densité de ( $TiO_2$ ) dans le substrat proche de l'interface métal/oxyde, mais également à la surface de l'oxyde. Les phases de Laves riches en niobium sont toujours présentes et s'enrichissent en silicium.

La Figure V.9 présente des cartographies MEB-EDX de la coupe transverse d'un des nodules précédemment observés en surface après oxydation de l'acier inox 441X pendant 72h à 850 °C sous oxygène.

Ces cartographies mettent en évidence non seulement la présence du titane mais également celle du niobium au cœur des nodules. L'affinité plus forte de l'oxygène pour le titane que

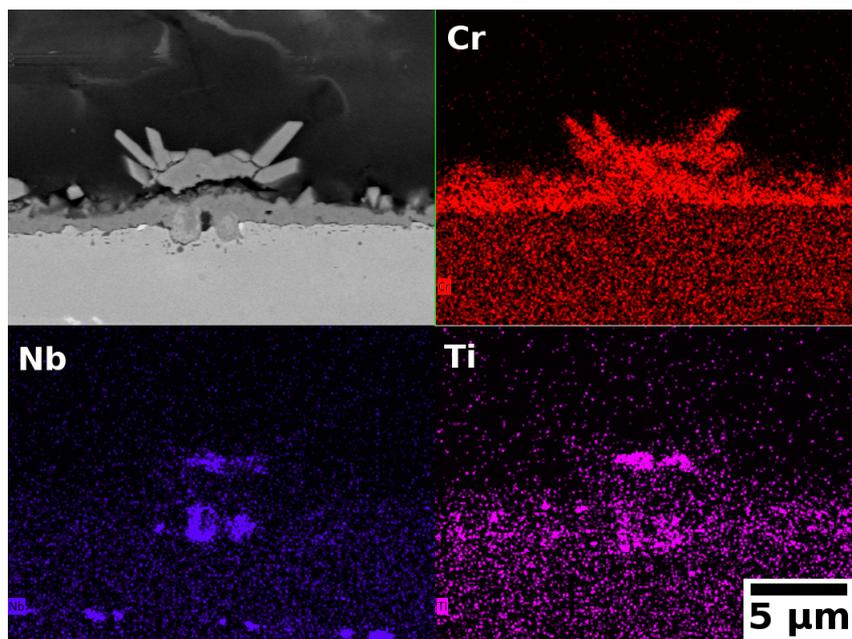


FIGURE V.9 – Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) et cartographie EDS Cr (rouge) Nb (violet) et Ti (rose) de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'acier inox 441X oxydé 72 h à 850 °C sous  $O_2$

pour les autres éléments d'alliage, le pousse à migrer vers la surface pour former ensuite de la rutile ( $TiO_2$ ) sous forme de nodules isolés. Ces nodules induisent une réduction de la pression partielle d'oxygène à proximité de l'interface métal/nodule, ce qui favorise l'oxydation sélective du Ti et conduit à son enrichissement dans la chromine ( $Cr_2O_3$ ) et à la formation de  $(NbTi)O_2$  [208]. Ce résultat peut expliquer la coexistence du titane et du niobium dans les nodules. Ces conditions locales permettent une croissance rapide de la chromine qui se traduit par la formation des plaques autour des nodules.

Des séries de pointés Raman de surface ont été également réalisées. Les spectres moyens obtenus pour les différents temps (24h, 48h, 72h et 100h) sont semblables au spectre moyenné obtenu après 24 h d'oxydation et présenté dans la Figure V.10. L'indexation du spectre met en évidence principalement la présence de chromine ( $Cr_2O_3$ ) et de spinelle au manganèse  $MnCr_2O_4$  caractérisés par les raies  $550\text{ cm}^{-1}$  et  $680\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

La profondeur de pénétration du laser en spectroscopie Raman est d'environ  $1\text{ }\mu\text{m}$  et permet de les analyser. L'épaule vers  $612\text{ cm}^{-1}$  peut donc être associé aux précipités de rutile  $TiO_2$  situés dans le métal à quelques centaines de nanomètres de l'interface métal/oxyde (comme observé précédemment).

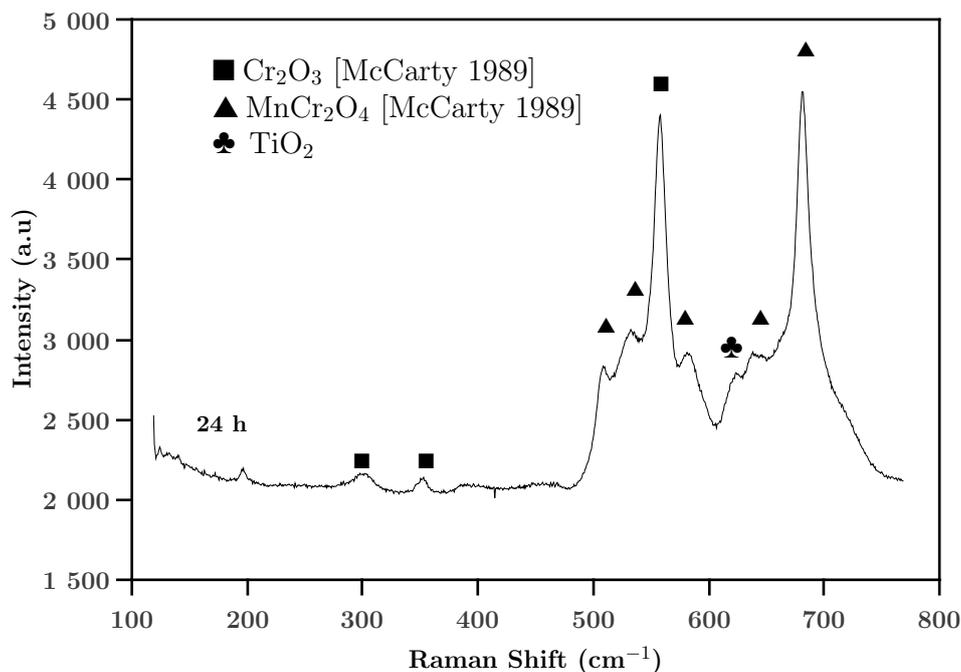


FIGURE V.10 – Spectres Raman moyens mesurés sur la surface de l'acier inox 441X oxydé à 850 °C sous  $O_2$  pendant 24 h.

### c) Microstructure de la couche d'oxyde

La figure V.11 présente les cartographies de phase et d'orientation ACOM-TEM de la coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur l'acier inox 441X oxydé 24 h à 850 °C sous oxygène. Comme mesuré précédemment, l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 0.9  $\mu\text{m}$ . La zone amorphe observée sur la cartographie de phase (Figure V.5a) à l'interface métal/oxyde correspond à l'oxyde de silicium ( $SiO_2$ ). L'oxyde thermique est composé d'une couche duplex  $MnCr_2O_4/(Cr_2O_3)$  et présente une interface ondulée avec le métal. Toscan [6] suppose que le développement de ces ondulations est le résultat des contraintes de compression liées à la croissance des oxydes sur des alliages ferritiques qui sont relativement mous à haute température. Il suppose également que l'oxydation interne du titane au niveau de l'interface métal/oxyde renforcerait les propriétés mécaniques du métal et limiterait ainsi les ondulations. Dans notre cas, malgré la formation de  $TiO_2$  dans les grains du métal l'interface métal/oxyde est ondulée.

## V.1.3 Temps longs entre 150 h et 2000 h

### a) Nature et morphologie de la couche d'oxyde

La Figure V.12 présente les micrographies de surface MEB en mode électrons secondaires (SE) des couches d'oxyde après des durées d'oxydation de 600 h et 2000 h. On retrouve les morphologies observées (Figure V.12a) avec des cristaux de taille beaucoup plus importante (en moyenne 5 à 6  $\mu\text{m}$ ). La croissance du spinelle manganèse est continue avec le temps d'oxy-

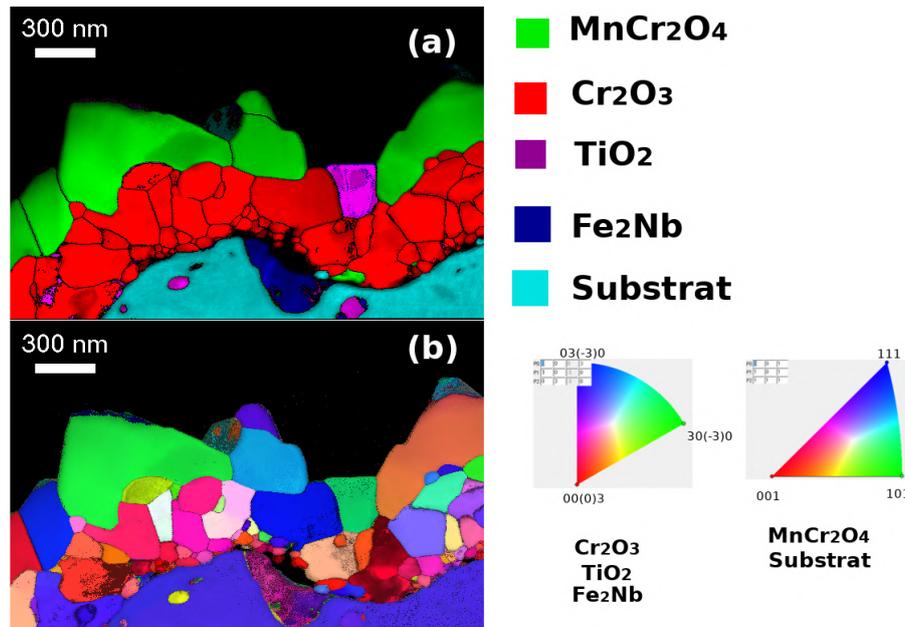


FIGURE V.11 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation avec les codes couleurs correspondante à droite. (Conditions : 441X oxydé 24 h à 850 °C sous  $O_2$ ).

dation.

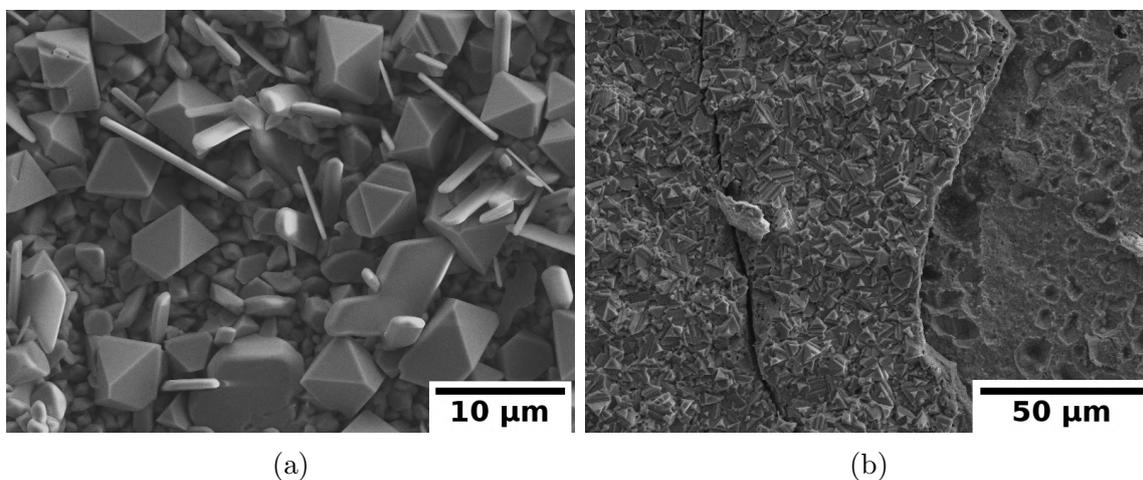


FIGURE V.12 – Micrographies MEB-SE de la morphologie des couche d'oxyde de l'acier inox 441X oxydé à 850 °C sous oxygène pendant (a) 600 h ; (b) 2000 h.

Après 2000 h la surface n'apparaît plus composée de gros cristaux mais d'un lit continu qui couvre la totalité de la surface. L'oxyde subit un écaillage pendant le refroidissement au moment de la sortie du four.

Des pointés de spectroscopie Raman ont été réalisés sur les zones intactes (Figure V.13a) et les zones écaillées (Figure V.13b) après 2000 h d'oxydation. Le spectre moyenné de la zone

intacte est caractéristique du spinelle manganèse ( $MnCr_2O_4$ ). La chromine est totalement couverte.

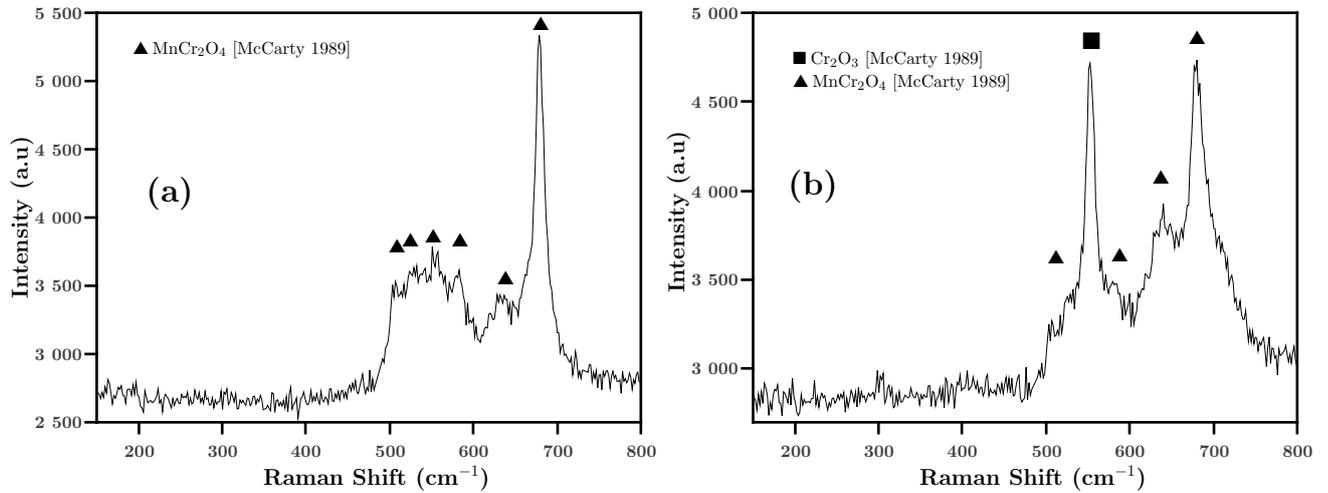


FIGURE V.13 – Spectres Raman moyens mesurés sur la surface de l'acier inox 441X oxydé à 850 °C sous  $O_2$  pendant 2000 h.

L'indexation du spectre moyenné sur 7 pointés réalisés sur les zones écaillées met en évidence la présence de la chromine mais également du spinelle manganèse. La chromine n'a pas été observée sur 3 autres pointés correspondant à l'oxyde intact. Ces résultats suggèrent que l'écaillage au refroidissement a lieu à l'interface ( $Cr_2O_3$ )/ $MnCr_2O_4$ .

Sur les spectres Raman on ne détecte plus les oxydes de titane Ti déjà observés en raison de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui devient supérieure à la profondeur de pénétration du laser. La diffraction des rayons X complète cette analyse (Figure V.14).

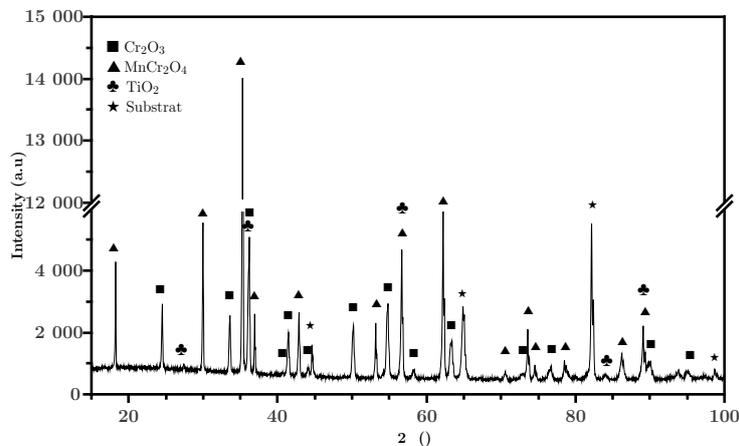


FIGURE V.14 – Diffractogramme de la surface de l'acier inox 441X oxydé à 850 C sous  $O_2$  pendant 2000 h.

La Figure V.15 présente les micrographies MEB en mode BSE des coupes transverses des couches d'oxydes formées à 850°C pendant 100 h, 200 h et 2000 h sous oxygène.

Entre 100 h et 600 h d'oxydation la couche d'oxyde garde sa morphologie duplexe composée d'une sous-couche interne de chromine et une sous-couche externe de spinelle au manganèse. Des ondulations se sont formées le long de l'interface métal/oxyde. Ces ondulations sont plus marquées quand la durée d'oxydation augmente. Nous remarquons également que dans le métal, les sommets des ondulations peuvent contenir les phases intermétalliques ( $Fe_2Nb$ ). La croissance interne de la chromine se développe entre les précipités. La présence des phases de Laves impacte le front d'oxydation et conduit à la formation de cette morphologie ondulée de l'interface métal/oxyde.

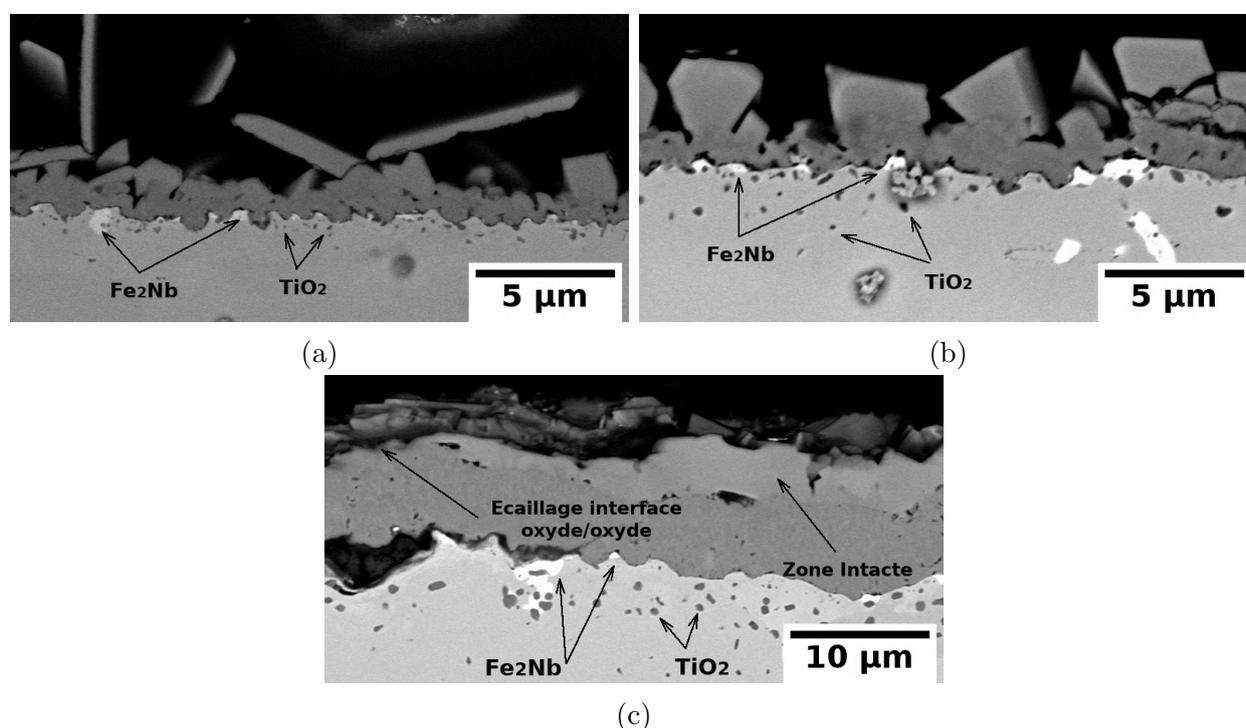


FIGURE V.15 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 441X oxydé à 850 °C sous oxygène, (a) 100 h, (b) 200 h et (c) 2000 h.

Comme observé précédemment en surface de l'échantillon oxydé 2000 h, la couche d'oxyde a subi un écaillage à l'interface chromine/spinelle. Ce résultat est confirmé par la micrographie en coupe transverse présentée sur la Figure V.15b.

Après 1000 et 2000 h d'oxydation, les couches d'oxyde sont plus épaisses (7 µm à 1000h et 9 µm à 2000 h) et le spinelle au manganèse est couvrant. Plusieurs sites de décohésion sans écaillage à l'interface métal/oxyde sont observés. L'analyse de ces micrographies en coupe transverse a été réalisée sur une longueur de 200 µm. Les zones de décohésion à l'interface métal/oxyde après 2000 h sont plus nombreuses et plus importantes qu'à 1000 h.

Ce résultat indique que l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde induit des contraintes conduisant à la décohésion métal/oxyde. Cette observation va dans le sens des constatations faites par Mougin [209]. La quantité des intermétalliques augmentent avec le temps d'oxydation et contribuent également à diminuer l'adhérence de l'interface métal/oxyde [210].

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

Les micrographies des coupes transverses pour les différents temps d'oxydation présentent de petites cavités (entre 100 et 200 nm) à l'interface métal/oxyde, elles sont associées généralement à la décohésion de l'oxyde liée aux contraintes mécaniques de compression ou à la croissance externe de la chromine [2, 31, 34, 36, 53, 63, 64, 69, 211–213]. La couche d'oxyde est duplexe et composée d'une sous-couche interne de chromine compacte, et une sous-couche externe de spinelle au manganèse.

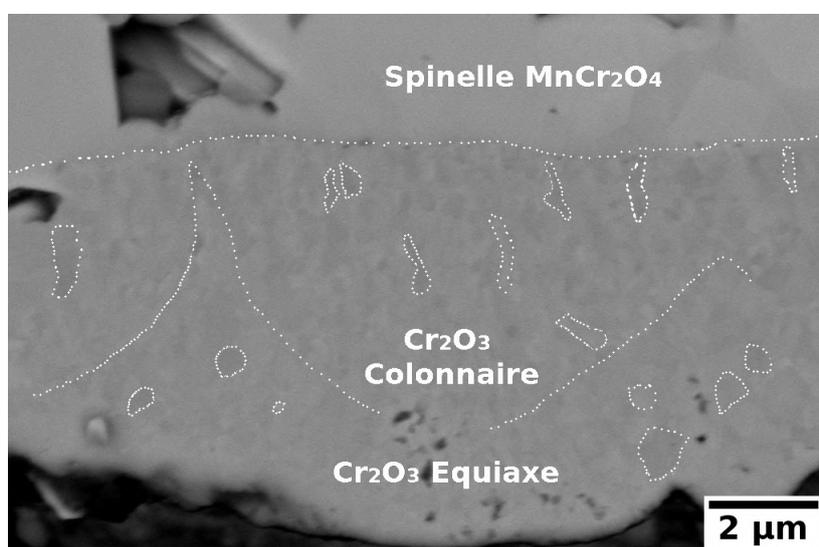


FIGURE V.16 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 441X oxydé 2000 h à 850 °C sous oxygène.

La Figure V.16 présente la micrographie MEB en mode BSE de la coupe transversale d'une couche d'oxyde épaisse obtenue après oxydation d'acier inox 441X pendant 2000 h sous ( $O_2$ ). La sous-couche interne de chromine présente une microstructure très compacte avec quelques petits pores de taille moyenne de 150 nm. Deux types de morphologies de grains de chromine sont observées : des grains équiaux situés à l'interface métal/oxyde et des grains colonnaires situés à l'interface chromine/spinelle au manganèse. L'interface chromine/spinelle est plane, tandis que l'interface entre les deux morphologies de chromine est ondulée. Cette interface ondulée correspond probablement au front de croissance interne de la chromine précédemment observée. Les sommets des ondulations correspondent aux anciens sites des phases de Laves.

### V.1.4 Cinétique d'oxydation de l'acier inox 441X

La Figure V.17 présente la cinétique d'oxydation isotherme de l'acier inox 441X Poli à 850 °C sous oxygène, établie à partir des mesures d'épaisseur. L'allure de la courbe cinétique est de type parabolique. L'étape limitante de la croissance de cette couche est généralement attribuée à la diffusion du cation  $Cr^{3+}$  dans le réseau de l'oxyde [52].

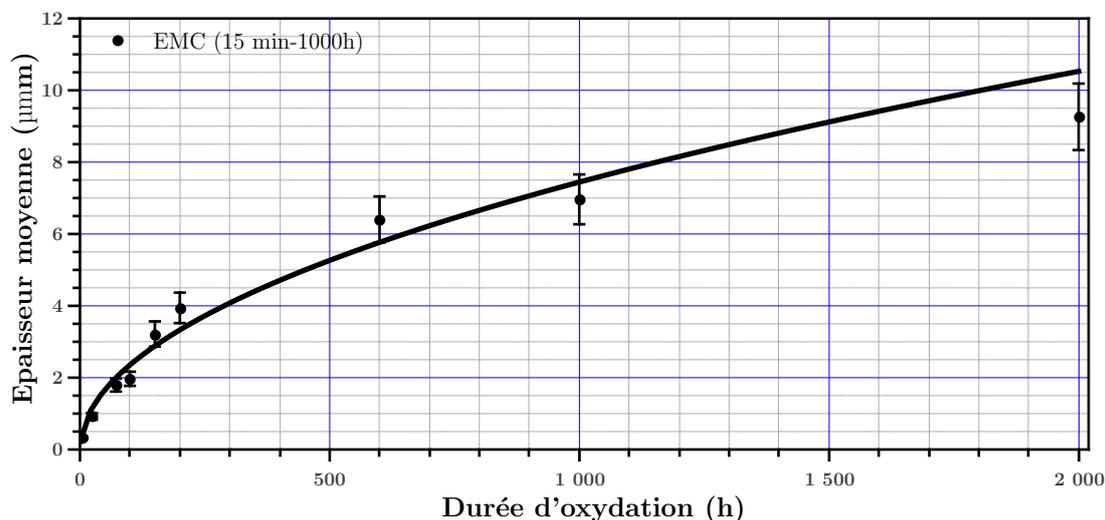


FIGURE V.17 – L'évolution de la cinétique d'oxydation des échantillons d'acier inox 441X oxydés à 850 °C sous oxygène. épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (EMC).

La constante parabolique  $K_p$  en  $g^2 cm^{-4} s^{-1}$  est calculée à l'aide de la formule ( Eq. V.1) permettant de convertir les épaisseurs obtenues en gain de masse. Cela suppose que la couche est plane et compacte. L'oxydation interne de la silice ou du titane n'est pas prise en compte. Les valeurs de  $K_p$  ainsi calculées sont sous estimées.

$$e = \frac{M_{ox}}{b.M_O.\rho_{ox}} \cdot \sqrt{k_p \cdot t} \quad (\text{Eq. V.1})$$

Avec  $e$  l'épaisseur,  $k_p$  la constante d'oxydation parabolique,  $t$  le temps d'oxydation,  $M_{ox}$  la masse molaire de l'oxyde,  $M_O$  la masse molaire de l'oxygène,  $\rho_{ox}$  la masse volumique de l'oxygène et  $b$  un coefficient stœchiométrique propre à l'oxyde formé.

La valeur de la constante parabolique  $K_p$  est estimée à  $3,5 \cdot 10^{-13} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues pour des nuances d'aciers ferritiques de composition proche de celle du 441X [2, 5, 6, 214].

## V.2 Oxydation de l'acier inox 441X avec un dépôt de 100 nm de Chrome à 850 °C sous $O_2$

Nous avons évalué l'impact d'un film de 100 nm de chrome déposé par PVD sur le comportement à l'oxydation haute température de l'acier inox 441X. Les substrats polis et revêtus sont oxydés dans les mêmes conditions (à 850 °C sous  $O_2$ ).

Nous avons défini 3 intervalles de durée d'oxydation pour présenter les morphologies de surface marquées par des transitions entre chaque intervalle : les temps courts entre 15 min et 2 h, les temps intermédiaires entre 4 h et 72 h et les temps longs entre 72 h et 2000 h. La nature et les microstructures des oxydes formés pour les premiers instants d'oxydation seront présentées. Ensuite, pour des durées supérieures à 2 h, deux types de microstructures (microstructure A et microstructure B) sont observées selon les échantillons.

### V.2.1 Morphologie des couches d'oxyde

#### a) Temps courts

La Figure V.18 présente les micrographies de surface MEB en mode électrons secondaires SE des couches d'oxydes formées sur l'acier inox 441X Revêtu de 100 nm de chrome après 15 min et 1 h d'oxydation à une température de 850 °C sous oxygène. La morphologie de la surface des couches d'oxyde est analogue à celle observée sur les échantillons non revêtus. Les couches d'oxydes sont constituées de petits cristallites qui couvrent la totalité de la surface mais également de gros cristallites isolés de spinelle au manganèse ( $MnCr_2O_4$ ).

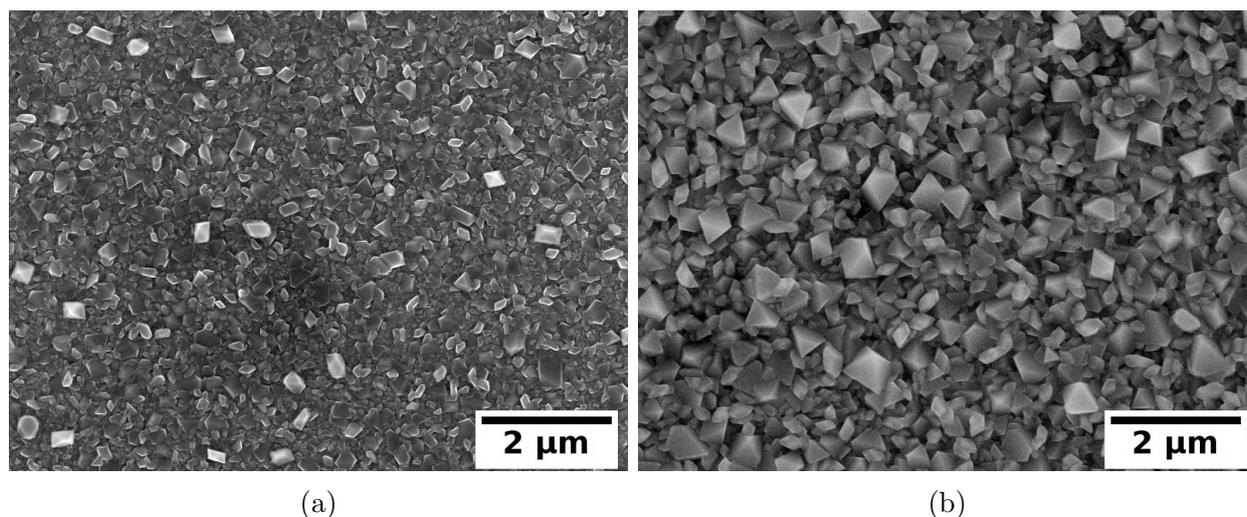


FIGURE V.18 – Micrographies (MEB-SE) de la morphologie de l'acier inox 441X Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C sous oxygène, (a) 15 min, (b) 1 h.

Pour les mêmes durées d'oxydation, on note que la densité et la taille des grains de spi-

nelle différent entre le 441X Poli et 441X Revêtu. Les grains de spinelle formés sur l'acier 441X Revêtu sont plus petits. Cette différence peut s'expliquer par un ralentissement de la cinétique de croissance du spinelle manganèse par la couche de chromine convertie à partir chrome déposé.

Après 15 min et 1 h d'oxydation, les spectres Raman (non-présentés) réalisés sur la surface des substrats revêtus présentent dès les premiers instants d'oxydation, des pics plus fins à la position  $550\text{ cm}^{-1}$  et  $680\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux deux structures ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ).

### b) Temps intermédiaires

Pour les durées intermédiaires, l'acier inox 441X Revêtu présente la même morphologie que l'acier inox 441X Poli : des cristallites de forme pyramidale, correspondant au spinelle manganèse. Des surépaisseurs sous forme de nodules localisés et isolés sont également mis en évidence comme le montre la Figure V.19. Ces nodules sont composés de petits cristallites riches en titane Ti, considérés comme étant de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).

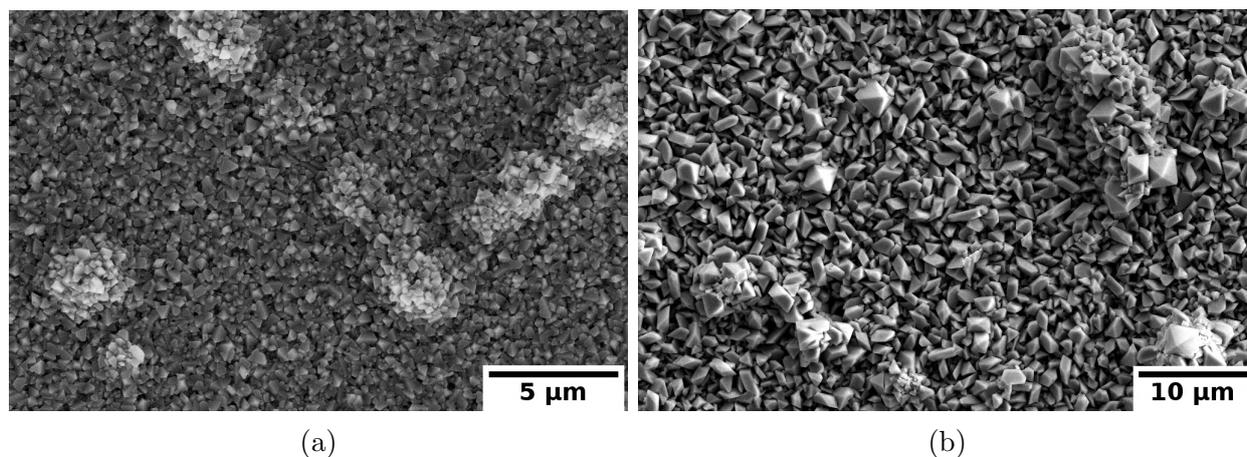


FIGURE V.19 – Micrographies (MEB-SE) de la morphologie de l'acier inox 441X Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C sous oxygène, (a) 4 h et (b) 72 h.

### c) Temps longs

Les micrographies de la surface des oxydes thermiques formés sur l'acier 441X Revêtu ont révélé pour les temps longs mais également pour les temps intermédiaires, deux types de morphologies.

La première morphologie ressemble à celle observée précédemment sur l'acier 441X Poli : des grains facettés correspondant au spinelle au manganèse qui grossissent à mesure que la durée d'oxydation augmente jusqu'à couvrir toute la surface. La figure V.20c présente cette première morphologie observée pour les durées d'oxydation de 48 h, 72 h, 200 h et 1000 h.

On l'appellera par la suite "Microstructure A".

La deuxième morphologie est composée de plaquettes qui croissent à la verticale comme présenté sur la Figure V.20a. De gros grains facettés et isolés sont également mis en évidence. Nous avons observé cette seconde morphologie pour les durées (24 h, 100 h, 150 h et 2000 h). On l'appellera par la suite "Microstructure B". Les morphologies ont été retrouvées en coexistence après 150 h et 600 h d'oxydation.

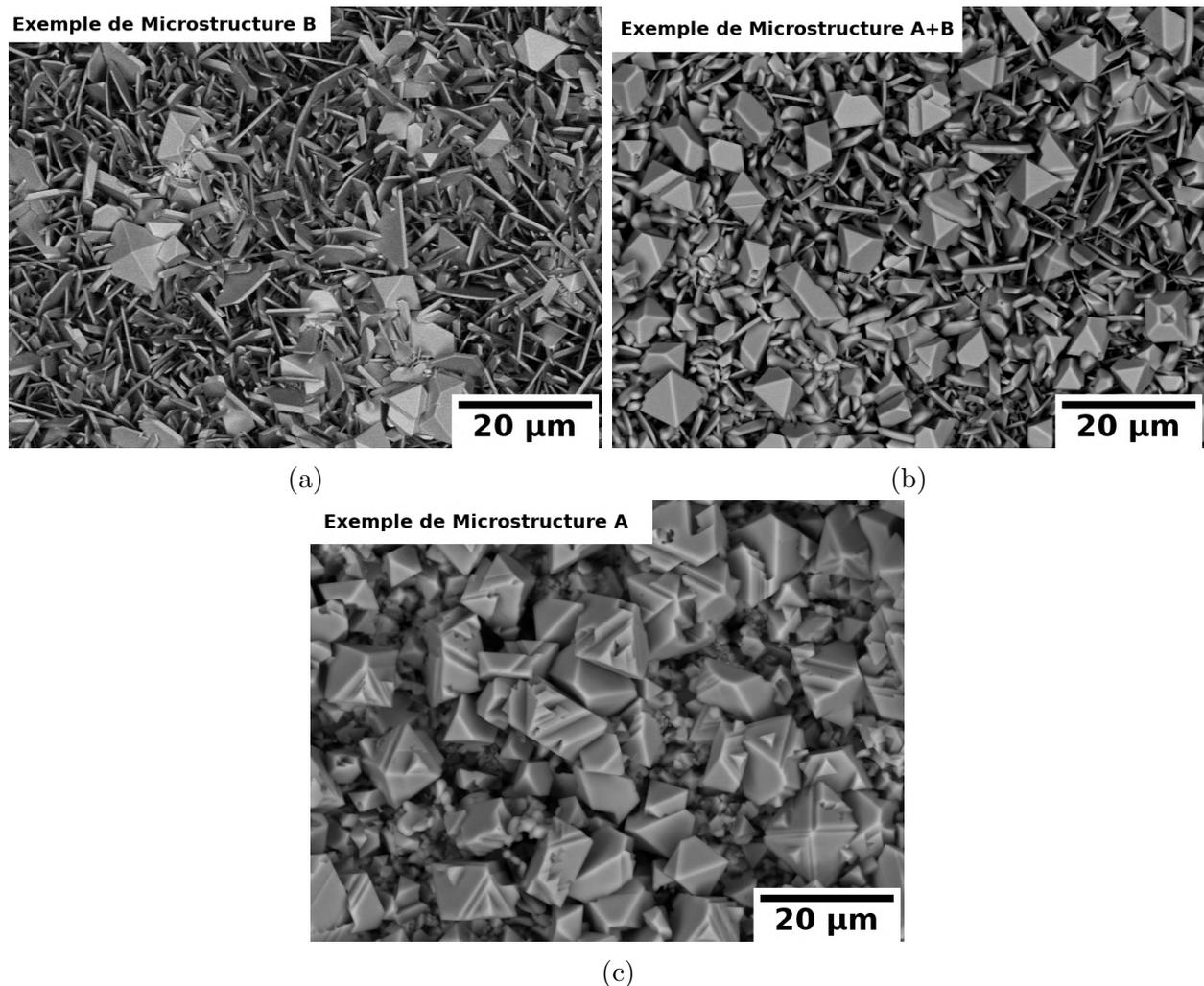


FIGURE V.20 – Micrographies (MEB-BSE) de la morphologie de l'acier inox 441X Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C sous oxygène, (a) 150 h, (b) 600 h et (c) 1000 h.

A l'issue de ces observations, nous avons reproduit les expériences à quatre durées d'oxydation (24 h, 48 h, 72 h et 150 h) afin de vérifier la reproductibilité et l'éventuelle dépendance de la microstructure à la durée d'oxydation. Le Tableau V.1 résume les morphologies issues des deux essais pour chacune des durées.

On en conclut que l'évolution de la microstructure dépend d'autres paramètres inconnus que l'on ne contrôle pas. Les mécanismes à l'origine de ces deux morphologies seront discutés dans le

Durée d'oxydation	Essai 1	Essai 2
24 h	Microstructure B	Microstructure A
48 h	Microstructure A	Microstructure B
72 h	Microstructure A	Microstructure A
150 h	Microstructure B	Microstructure A et B

TABLEAU V.1 – Les morphologie de surface observées après le premier et le deuxième essai d'oxydation.

paragraphe V.2.3- d).

## V.2.2 Cinétique d'oxydation

Les couches d'oxyde dans le cas de la "Microstructure B" présentent des épaisseurs plus importantes que dans le cas "Microstructure A". Par conséquent la cinétique d'oxydation varie selon la morphologie manifestée. La Figure V.21 présente l'évolution de la cinétique d'oxydation de l'acier inox 441X Revêtu à 850 °C sous oxygène  $O_2$  établie à partir des mesures d'épaisseur des couches d'oxyde.

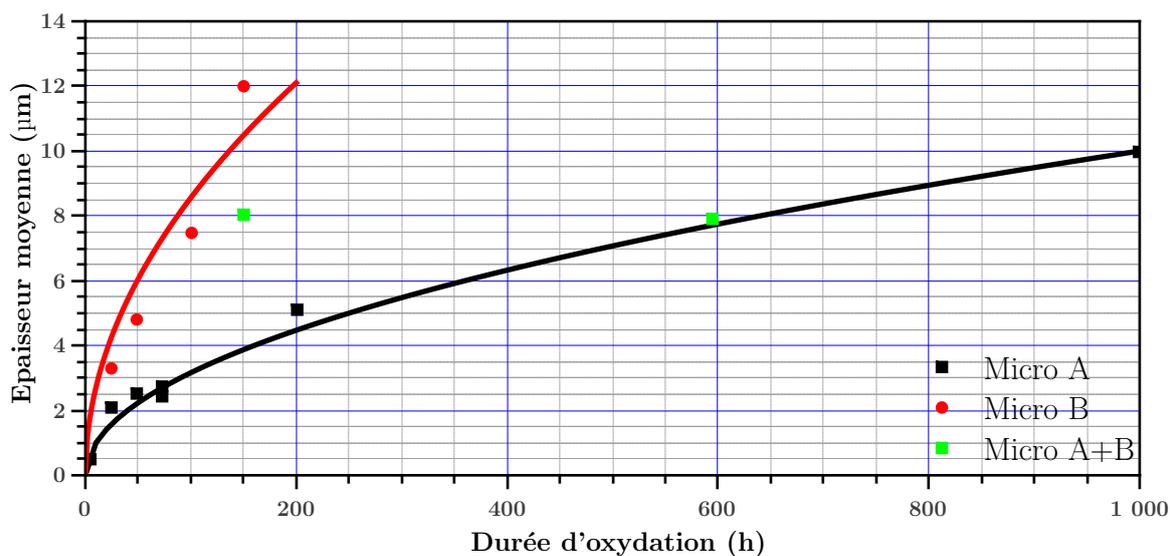


FIGURE V.21 – Cinétique d'oxydation des échantillons de l'acier inox 441X Revêtu oxydés à 850 °C sous oxygène.

On peut distinguer deux cinétiques d'oxydation de l'acier 441X Revêtu correspondant chacune à des microstructures définies. Dans le cas de la "Microstructure B" la vitesse de croissance de la couche d'oxyde est beaucoup plus rapide que pour la "Microstructure A". Néanmoins, dans les deux cas, l'allure est de type parabolique. La cinétique de la "Microstructure A" est plus proche de celle de l'acier 441X Poli avec une constante parabolique  $k_p$  de  $0,79 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4}$  contre  $5,35 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4}$  dans le cas de la "Microstructure B".

### V.2.3 Microstructure des couches d'oxyde

Dans la suite les microstructures des oxydes thermiques obtenus après les premiers instants d'oxydation sont présentées, commentées et discutées. Les microstructures relatives aux deux morphologies observées en surface sont également présentées.

#### a) Premiers instants d'oxydation

La Figure V.22 montre les cartographies de phase et d'orientation ACOM-TEM de la coupe transverse d'une couche d'oxyde formée sur l'acier inox 441X Revêtu de 100 nm de chrome après 15 min 850 °C sous oxygène. L'épaisseur de la couche est d'environ 150 nm. Elle est composée d'une couche de chromine polycristalline uniforme avec une morphologie équiaxe. La cartographie de phase (Figure V.22a) révèle également le début de la croissance du spinelle au manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) en surface de la chromine. L'interface métal/oxyde est rectiligne et on note la présence de grains (50 à 60 nm) du substrat (441X) dans l'oxyde. Les clichés de diffraction enregistrés correspondent à ceux simulés avec un bon indice d'indexation et fiabilité de phase.

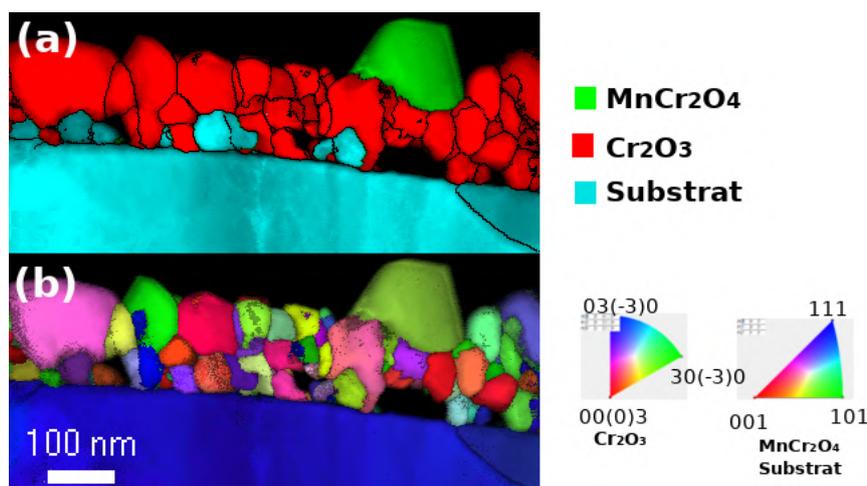


FIGURE V.22 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation avec les codes couleurs correspondante à droite. Orientation donnée selon la direction  $y$ . (Conditions : 441X Revêtu de 100 nm oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$ ).

Ces petites inclusions de métal dans l'oxyde ont été déjà observées dans le cas de l'acier inox 316L Revêtu. Ici les inclusions ont pour origine la formation de plusieurs liserés de silice dans le substrat à une centaine de nanomètre de la surface du métal, mais également à l'interface métal/oxyde (ou à l'ancienne interface métal/dépôt). Ainsi des petits grains de métal se retrouvent emprisonnés entre ces deux fines couches de silice comme illustré sur les cartographies STEM-EDS (Figure V.23). Dans la cartographie d'orientation (Figure V.22)

la chromine équiaxe ne présente pas d'orientation particulière contrairement à ce qui a été observé pour le 316L Revêtu. Les inclusions de métal ne sont pas orientées dans la même direction que les grains du métal sous jacent. Ce résultat suggère que la chromine a crû selon une certaine orientation cristalline qui s'est modifiée par rotation sous l'effet de glissement aux joints de grains. Sous le même effet, l'orientation cristalline des inclusions de métal se sont modifiées.

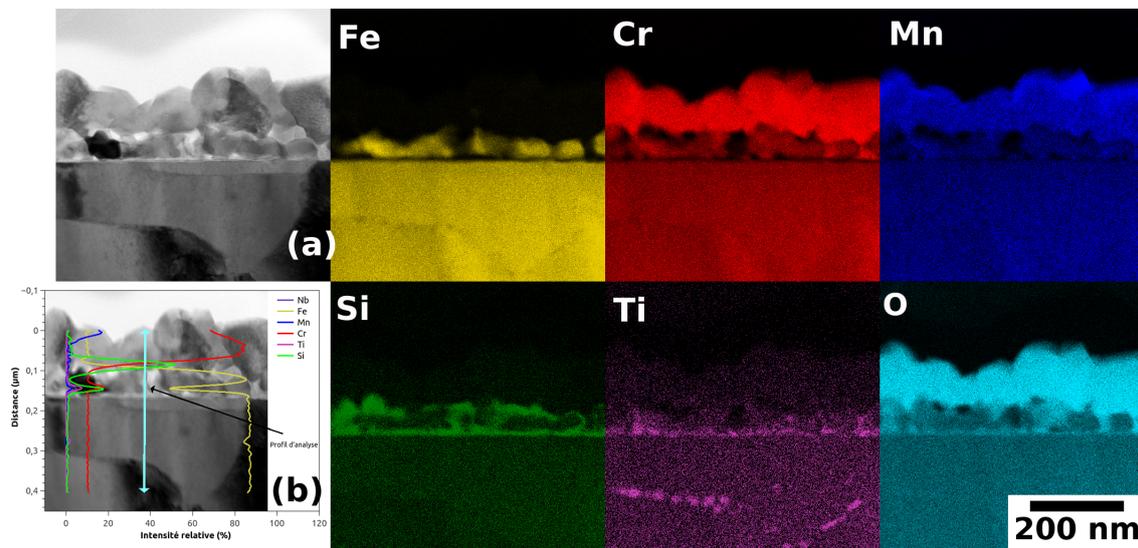


FIGURE V.23 – Observations MET de la coupe transverse de la couche d'oxyde d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si, magenta pour le titane Ti et cyan pour l'oxygène O. (b) profil d'analyse EDS en intensité relative.

Les cartographies STEM-EDS de la coupe transverse de la couche d'oxyde après 15 min d'oxydation (Figure V.23) révèlent également le début d'une oxydation interne de titane au long des joints de grains. Le silicium mis en évidence correspond à la silice amorphe qui occupe les zones opaques observées sur les cartographies ACOM-TEM.

## b) Microstructure A

Sa morphologie duplexe est similaire à celle observée pour l'acier 441X Poli : une sous-couche interne de chromine et une sous-couche externe de spinelle manganèse. Les micrographies MEB-BSE (Figure V.24) montrent la morphologie de cette microstructure obtenue après 72 h et 200 h d'oxydation de l'acier 441X Revêtu. On note comme pour le 441X Poli, une oxydation interne de titane Ti, ainsi que des phases d'intermétalliques ( $Fe_2Nb$ ) dans le substrat et à proximité de l'interface métal/oxyde.

La Figure V.25 présente les cartographies de phase et d'orientation de la coupe transverse d'une couche d'oxyde formée sur d'un acier inox 441X Revêtu oxydé 4 h à 850 °C sous

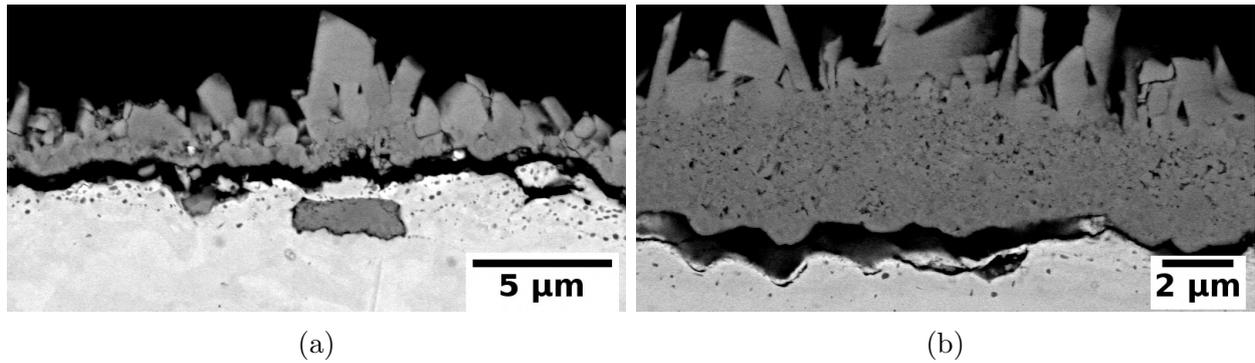


FIGURE V.24 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 441X Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C sous oxygène,, (a) 72 h et (b) 200 h.

oxygène. Cette couche d'oxyde présente une microstructure de type A. La cartographie de phase (Figure V.25a) met en évidence une couche duplex classique de  $MnCr_2O_4/Cr_2O_3$  comme décrite précédemment avec un grain de rutile  $TiO_2$  en surface de la chromine qui est probablement un précurseur pour le développement ultérieur des nodules d'oxyde de titane.

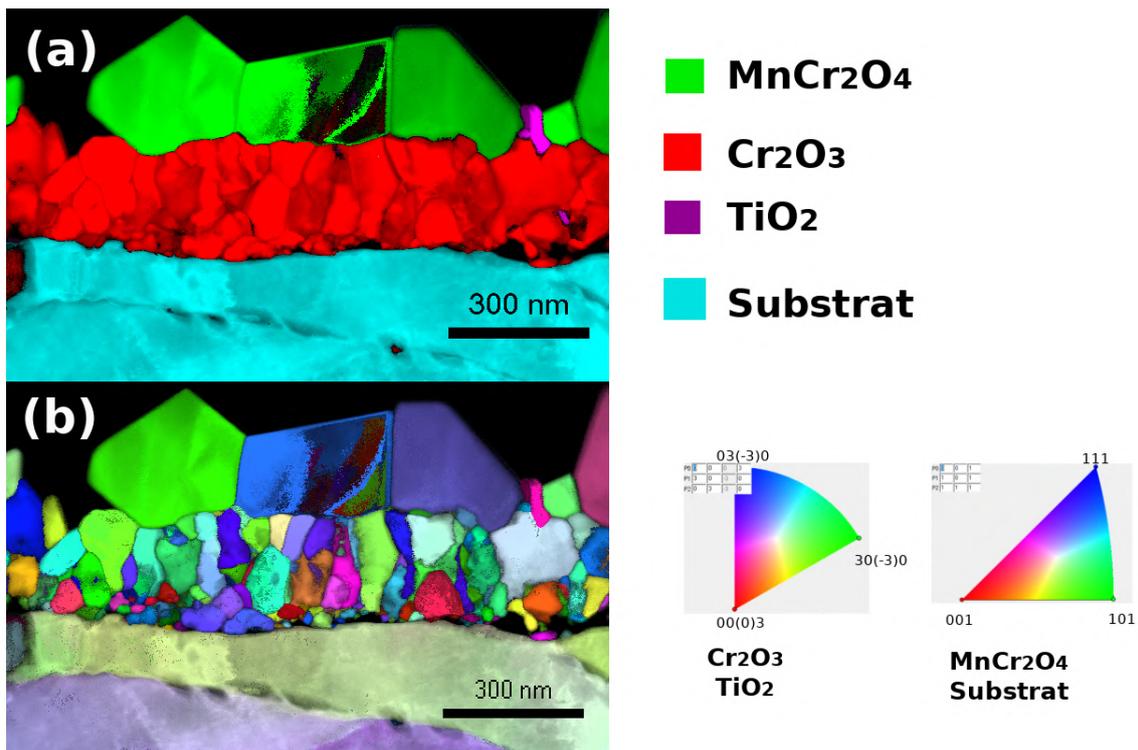


FIGURE V.25 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation avec les codes couleurs correspondante à droite. Orientation donnée selon la direction  $y$ . (Conditions : 441X Revêtu de 100 nm oxydé 4 h à 850 °C sous  $O_2$ ).

La cartographie d'orientation (Figure V.25b) permet de visualiser une microstructure duplexe équiaxe/colonnaire de la chromine. Les grains d'oxyde de la sous couche supérieure colonnaire présentent une orientation préférentielle majoritaire selon la direction  $\langle 10 - 10 \rangle$

(code couleur vert) et minoritaire selon la direction  $\langle 01 - 10 \rangle$  (code couleur bleu). La coprésence de ces deux orientations dominantes pour les grains colonnaires a été observé également sur le 441X Poli mais aussi pour la nuance 316L Revêtu. Ce résultat suggère que la croissance cristalline de la chromine se fait préférentiellement selon les deux directions mentionnées.

Sur la cartographie de phase (Figure V.25a) on note de petites zones sombres au niveau des joints de grains du substrat correspondant probablement à des précipités d'oxyde. La technique ACOM-TEM ne permet pas d'identifier la nature de ces précipités. Leur petite taille par rapport aux grains du substrat ne permet pas d'acquérir un cliché de diffraction indexable. Les analyses STEM-EDS permettent quant à elles d'identifier chimiquement la nature de ces précipités et montrent qu'ils sont riches en titane Ti et en oxygène O. Ici la formation de ( $TiO_2$ ) est intergranulaire (Figure V.26).

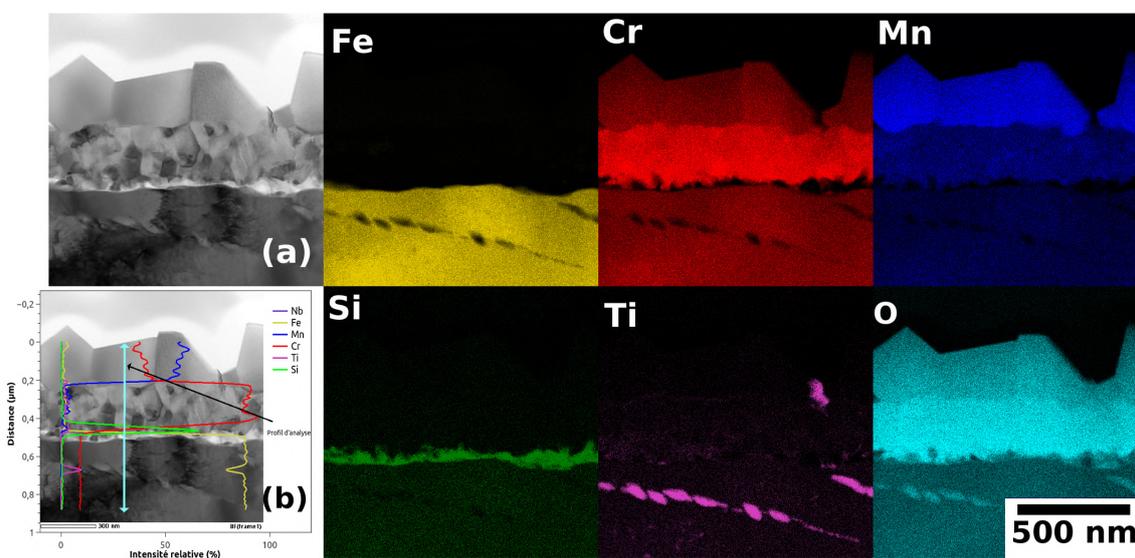


FIGURE V.26 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 4 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si, magenta pour le titane Ti et cyan pour l'oxygène O. (b) un profil d'analyse EDS en intensité relative.

Le silicium Si présent sous forme de silice forme un liseré continu à l'interface métal/oxyde. La présence de ce film de silice est le point commun des couches d'oxydes présentant la "Microstructure A" même pour des durées d'oxydation plus longues (Figure V.27). Ce liseré de silice est absent des couches d'oxyde présentant la "Microstructure B. Ce résultat sera développé par la suite.

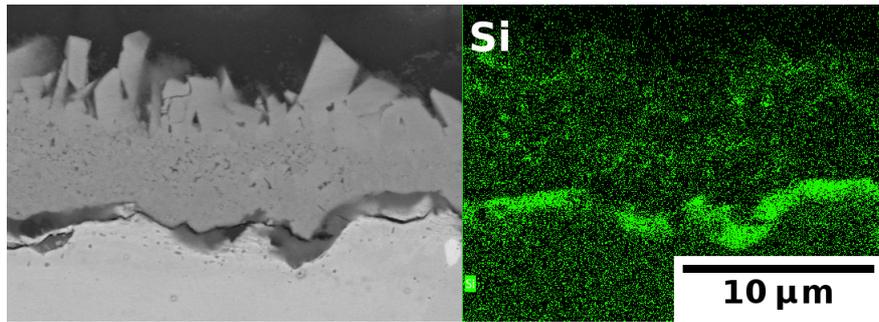


FIGURE V.27 – Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) et cartographie EDS du silicium Si (vert) d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 100 h à 850 °C sous  $O_2$

### c) Microstructure B

En surface, ce deuxième type de microstructure présente une morphologie lamellaire dominante au lieu des cristaux facettés (Figure V.20a). La Figure V.28 montre les micrographies MEB en mode BSE de deux coupes transverses obtenues après 100 h et 150 h d'oxydation de l'acier inox 441X Revêtu et présentant la "Microstructure B". La couche d'oxyde est composée de deux sous couches : une partie inférieure compacte et dense, et une partie supérieure composée de plaquettes et de gros grains facettés.

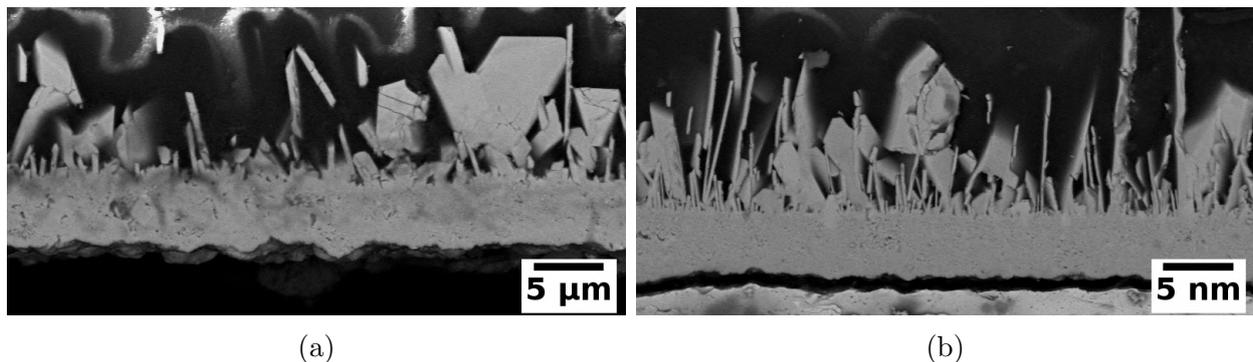


FIGURE V.28 – Micrographies (MEB-BSE) des coupes transverses de l'acier inox 441X Revêtu de 100 nm de chrome oxydé à 850 °C sous oxygène, (a) 100 h et (b) 150 h.

La partie inférieure correspondrait à une couche de chromine mais d'épaisseur plus importante que celle observée dans les "Microstructure A" pour les mêmes durées d'oxydation. Ce résultat est en accord avec la cinétique rapide précédemment constatée (Figure V.21). Les plaquettes dans la partie supérieure croissent perpendiculairement à la surface. Leur hauteur augmente avec le temps d'oxydation. Après 100 h les plaquettes font une hauteur moyenne de 10 µm contre 14 µm à 150 h.

Une lame FIB a été préparée sur un échantillon présentant la "Microstructure B" et analysée par ACOM-TEM. Les cartographies de phase et d'orientation ACOM-TEM de l'échantillon sélectionné (441X Revêtu et oxydé 24 h à 850 °C sous  $O_2$ ) sont présentées sur la Figure V.29.

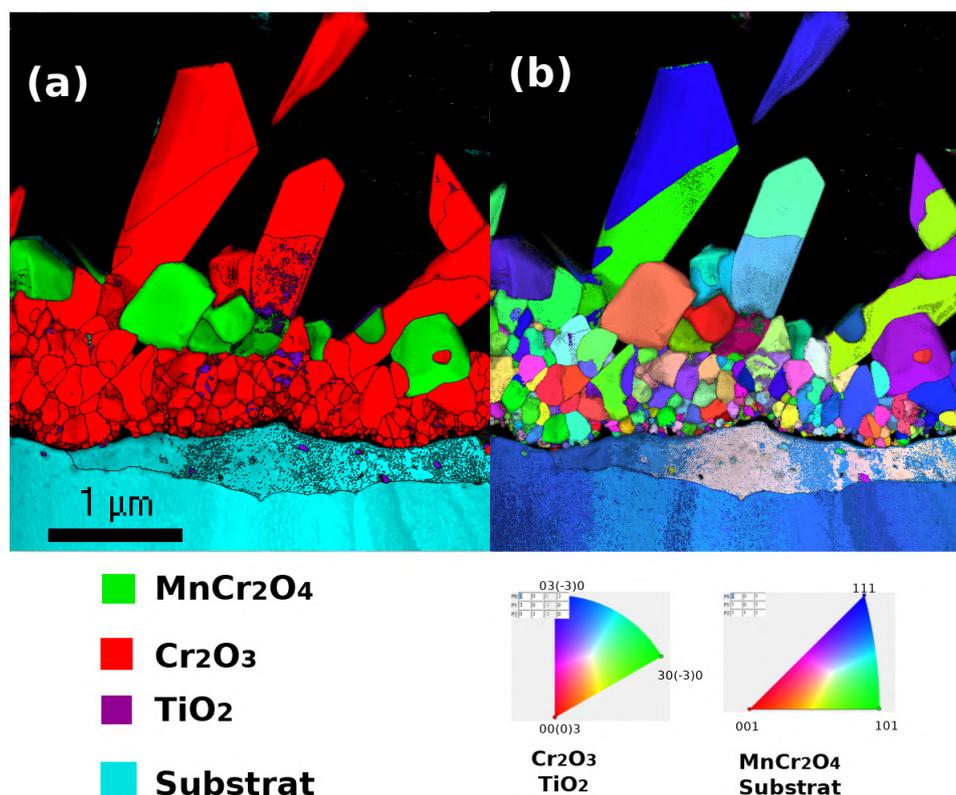


FIGURE V.29 – Cartographies ACOM-TEM d'une lame FIB. (a) Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase. (b) Cartographie d'orientation combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité d'orientation avec les codes couleurs correspondante à droite. Orientation donnée selon la direction  $y$ . (Conditions : 441X Revêtu de 100 nm oxydé 24 h à 850 °C sous  $O_2$ ).

Les phases qui composent la couche d'oxyde de la "Microstructure B" (Figure V.29a) sont identiques à celle observées sur la "Microstructure A". Cependant la configuration microstructurale n'est pas la même. La sous-couche interne de chromine est équiaxe. En surface on retrouve les grains de spinelle au manganèse  $MnCr_2O_4$  mais également les longues plaquettes de chromine  $Cr_2O_3$ . On note que les grains de spinelle au manganèse sont intercalés entre les plaquettes de chromine. Leur croissance semble limitée.

A nouveau on peut constater l'orientation préférentielle de la chromine selon les deux directions  $\langle 10 - 10 \rangle$  et  $\langle 01 - 10 \rangle$ . On suppose que les plaquettes suivent probablement le même mécanisme de croissance que les formes whiskers proposé par Rapp [37]. Cet auteur suppose que ce type de croissance est initié par diffusion surfacique rapide des cations de chrome le long d'un tunnel centré sur des dislocations vis émergeant à la surface, avec une faible croissance latérale par diffusion en volume. Dans le cas de plaquettes, la diffusion surfacique aurait lieu sur un plan perpendiculaire à la surface plutôt que via une dislocation vis.

Les cartographies STEM-EDS (Figure V.30) apportent des informations supplémentaires sur la chimie de la couche d'oxyde. Après 24 h d'oxydation, la couche d'oxyde ne présente pas encore une grande densité de plaquettes. La zone choisie présente trois longues plaquettes. On note que la couche de silice est discontinue. Deux points de rupture situés juste en dessous des plaquettes de la chromine sont mis en évidence. La silice formée à l'interface métal/oxyde limite la diffusion des espèces notamment les cations  $Cr^{3+}$  [46, 47]. Sa rupture conduit à une diffusion localement plus rapide du chrome permettant la croissance de plaquette par diffusion surfacique.

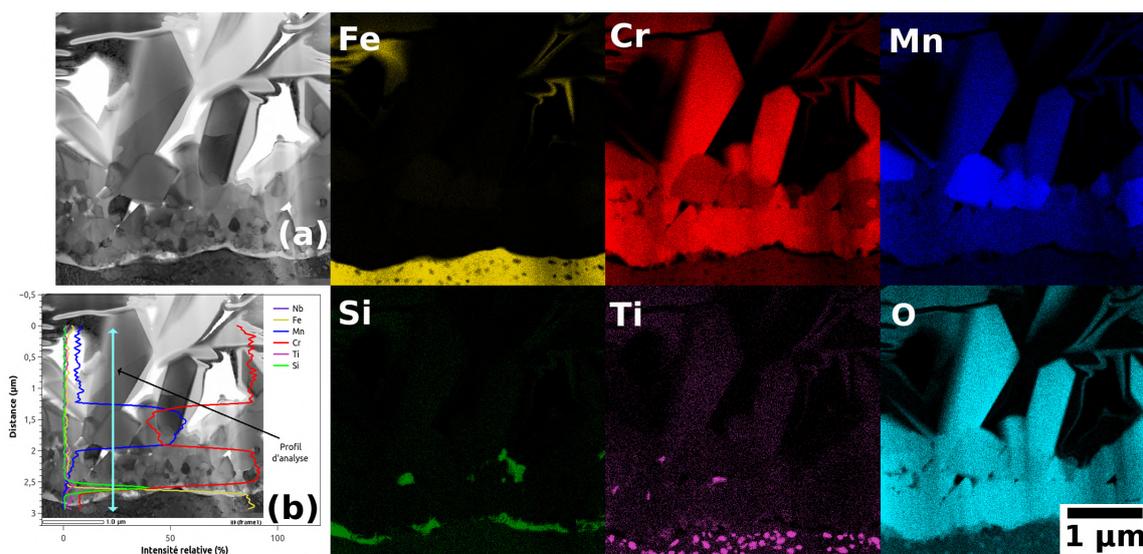


FIGURE V.30 – Observations MET d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 24 h à 850 °C sous  $O_2$ . (a) image STEM en champ clair, et des cartographies STEM-EDS dont les codes de couleurs sont : Jaune pour le fer Fe, rouge pour le chrome Cr, bleu pour le manganèse Mn, vert pour le silicium Si, magenta pour le titane Ti et cyan pour l'oxygène O. (b) profil d'analyse EDS en intensité relative.

Cette hypothèse est vérifiée sur plusieurs de nos observations. Les cartographies MEB-EDS en coupe transverse réalisées sur un échantillon oxydé 150 h et présentant une "Microstructure B" (Figure V.31), ne présentent pas de couche de silice à l'interface métal/oxyde, contrairement à ce qui a été observé pour la "Microstructure A". La silice est dispersée dans la couche de chromine et plutôt située à l'interface chromine dense/plaquettes.

#### d) Discussion sur les deux microstructures obtenues

L'évolution de la couche d'oxyde d'une microstructure A "standard" vers une microstructure B repose sur la rupture locale du film de silice. Nous proposons un mécanisme permettant d'expliquer ces scénarios.

Le film de chrome déposé se convertit en quelques minutes en chromine. La pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde est celle du couple  $Cr/Cr_2O_3$  à la température

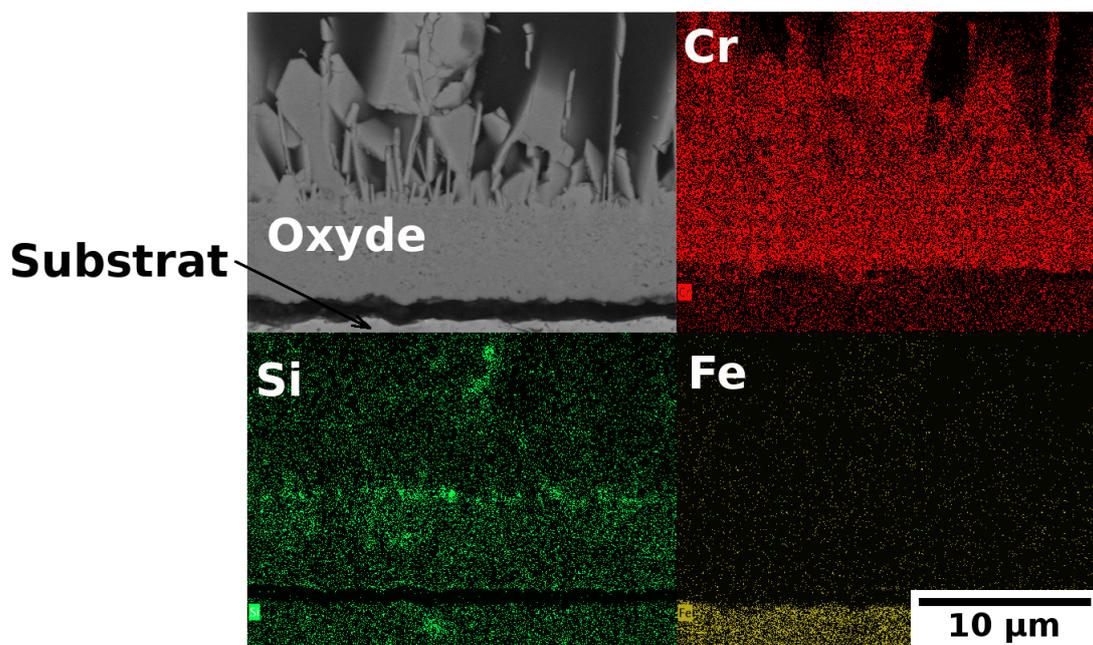


FIGURE V.31 – Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) et cartographie EDS Fe (jaune) Cr (rouge) et Si (vert) d'un échantillon d'acier inox 441X oxydé 150 h à 850 °C sous  $O_2$

d'oxydation. Cette baisse de pression partielle enrichit la formation de silice plus stable et défavorise la croissance des autres oxydes moins stable. La pression partielle d'oxygène dans le métal permet l'oxydation interne du titane Ti sous forme de précipités à quelque centaines de nanomètres sous l'interface métal/oxyde. Après 12-24 h d'oxydation, deux scénarios sont envisageables :

i) **1er scénario** : La couche de silice formée reste localisée à l'interface métal/oxyde et fait barrière à la diffusion des espèces. Sa présence maintient la stabilité thermodynamique de la chromine. L'alimentation en chrome est effective, mais limitée et la croissance de la couche d'oxyde. La morphologie finale est donc une couche duplexe d'oxyde standard spinelle manganèse/chromine que l'on a appelé "Microstructure A"

ii) **2ème scénario** : un déséquilibre thermodynamique ou mécanique conduit à la rupture de la couche continue de silice. L'oxydation sélective des éléments moins stables que la silice dont le chrome a lieu. La portion de la couche de silice se situe dans la chromine qui suggère que celle-ci croit en interne par transfert de lacune d'oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$ . L'absence de silice rend la croissance externe de la chromine plus rapide. La présence de titane dans l'oxyde peut avoir un rôle dopant accélérant la croissance de chromine [208]. L'oxydation est d'autant plus sévère que le coefficient de diffusion du chrome est important dans les aciers ferritiques. A contrario des aciers austénitiques, la cinétique d'oxydation de la chromine pourrait être limitée par la diffusion du chrome sans pour autant former une couche de chromine très épaisse.

## V.2.4 Impact sur la tenue mécanique de la couche d'oxyde

### a) Énergie d'adhérence

Les essais d'adhérence ont été réalisés comme décrit dans le *chapitre II*. Des feuillets d'acier 441X préparés à partir des tôles épaisses laminées à froid jusqu'à 140 à 150  $\mu\text{m}$  sont restaurées, puis subissent un certain nombre de traitements de surface pour obtenir des feuillets Polis et des feuillets Revêtus de 100 nm de chrome.

Les oxydes formés présentent uniquement la morphologie "Microstructure A" décrite précédemment. La rupture de l'interface métal/oxyde a lieu à partir de 0.5  $\mu\text{m}$ . Contrairement aux aciers austénitiques notamment le 316L pour lequel l'énergie d'adhérence a été évaluée en fonction de l'épaisseur pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 1 $\mu\text{m}$ . Ce résultat indique que la propagation de la fissure interfaciale est plus difficile dans l'acier 441X que dans l'acier 316L.

La Figure V.32 présente l'évolution de l'énergie d'adhérence en fonction de l'épaisseur de l'oxyde formé pour les aciers 441X Poli et 441X Revêtu. L'évolution de l'énergie d'adhérence en fonction uniquement des épaisseurs ayant conduit à une rupture à l'interface métal/oxyde pour le 441X Poli et 441X Revêtu semble linéaire. Cependant pour les faibles épaisseurs ( $< 0,5\mu\text{m}$ ) aucune rupture de l'interface métal/oxyde n'a été observée, l'énergie d'adhérence apparaît beaucoup plus importante. Pour les deux substrats (441X Poli et 441X Revêtu), on suppose que l'énergie d'adhérence pour ces faibles épaisseurs dépasse la valeur de l'énergie d'adhérence de la colle estimée à  $120 \text{ J m}^{-2}$  pour les épaisseurs d'oxyde inférieures à 100 nm.

Sans différence notable entre l'acier 441X Poli et l'acier 441X Revêtu, l'énergie d'adhérence évolue de façon similaire et présente une décroissance exponentielle de l'énergie d'adhérence avec l'épaisseur de l'oxyde. Pour la même nuance d'acier 441X, des valeurs très différentes d'énergie d'adhérence ont été recensées dans la littérature pour un même ordre d'épaisseur d'oxyde. Le Tableau V.2 regroupe les valeurs des énergies d'adhérence calculées à partir de différentes techniques de test d'adhérence réalisées sur la nuance d'acier inox 441X.

On constate que plusieurs paramètres peuvent modifier l'adhérence de la couche d'oxyde, notamment l'état de surface initial, les conditions d'oxydation, mais aussi l'épaisseur du substrat comme cela a été mis en évidence par Mougin [2].

### b) Observations microstructurales de l'interface métal/oxyde

La Figure V.33 présente une vue de l'interface métal et oxyde après délamination par *blister test*. Coté métal, quatre contrastes chimiques sont mis en évidence (numérotés de 1 à 4 dans la Figure V.33a). Le contraste "1" correspond à la surface du métal nu. Ces zones

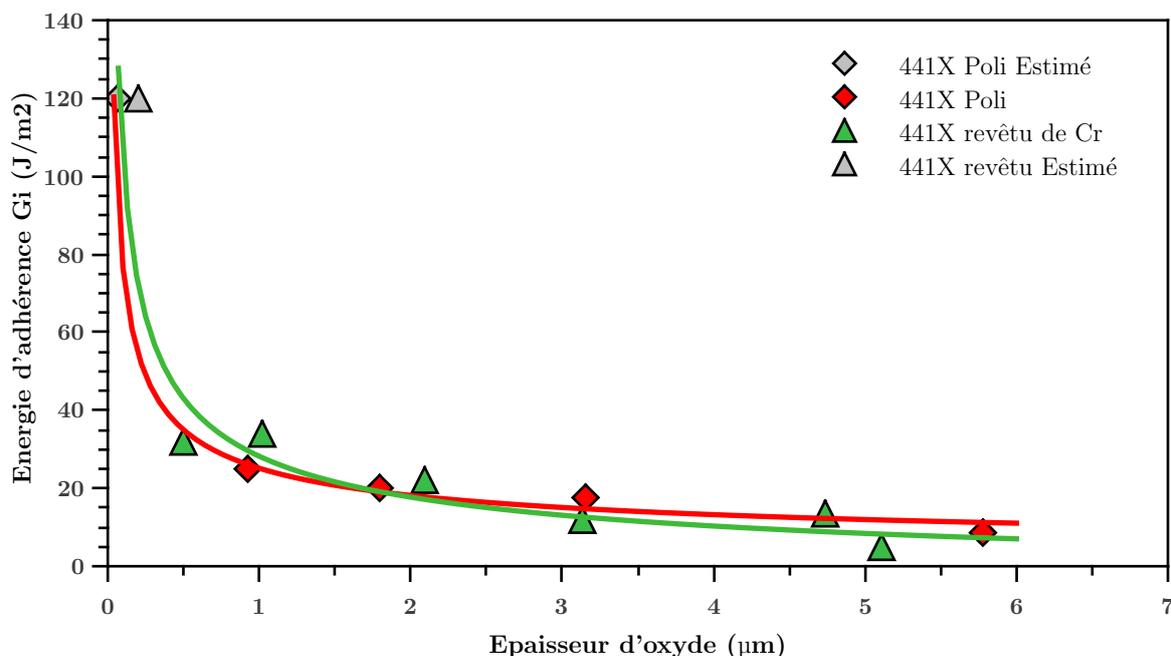


FIGURE V.32 – Influence du dépôt de chrome sur l'énergie d'adhérence de l'oxyde pour des feuillards d'acier 441X Poli et Revêtu oxydés à 850 °C sous oxygène

Technique du test d'adhérence & Ref	Épaisseur d'oxyde (µm)	Condition d'oxydation	État de surface de départ	Énergie d'adhérence (J m <sup>2</sup> )
<i>Blister test inversé</i> [2]	0,9	Isotherme 900 °C sous O <sub>2</sub>	Brut	100
<i>Blister test inversé</i> [6]	1	Cyclique 850 °C sous air	Brut	39±4
Traction sous MEB [6]	1,4	Cyclique 850 °C sous air	Brut	9
<i>Blister test inversé</i> dans La présente étude	0,9	Isotherme 850 °C sous O <sub>2</sub>	Poli & Revêtu	30

TABLEAU V.2 – Synthèse bibliographique des valeurs des énergies d'adhérence des oxydes formés sur l'acier inox 441X et comparaison avec les résultats de la présente étude.

présentent majoritairement des petits objets dispersés avec un contraste plus clair (contraste "4") correspondant à un élément chimique plus lourd. Il s'agit ici des phases intermétalliques  $Fe_2Nb$  qui reste adhérent au métal. Les pointés EDS indiquent la présence d'oxygène dans les zones de contraste plus sombres "2 et 3". Le contraste "2" indique la présence de chrome. Il s'agirait de la chromine dont la présence peut s'expliquer par l'ondulation de l'interface métal/oxyde et la formation de protrusions d'oxyde dans le métal. Ces protrusions sont rompues au moment de la propagation de la fissuration.

Coté oxyde (Figure V.33b), les contrastes "2" et "4" correspondant à la chromine et aux

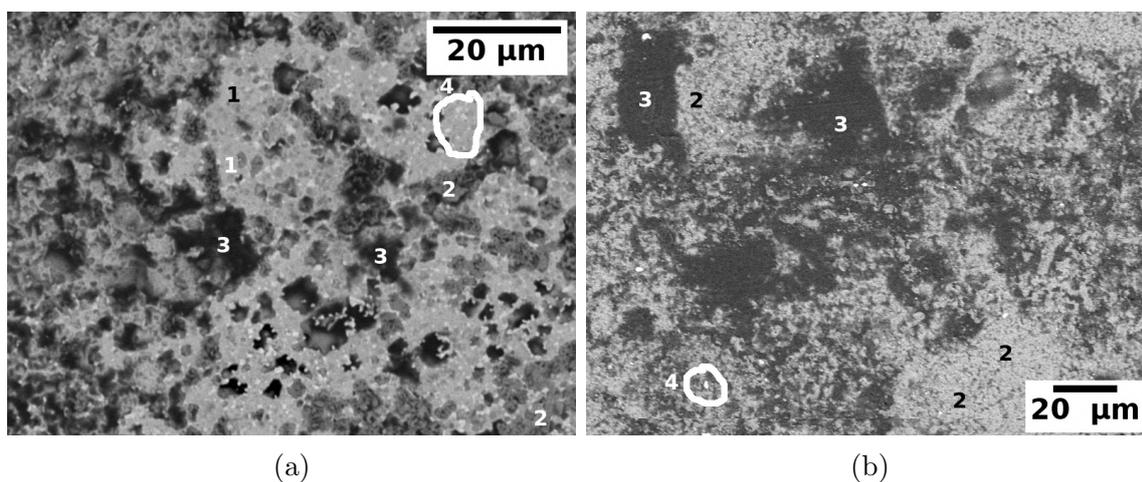


FIGURE V.33 – Observation microstructurale de l'interface de l'acier inox 441X Revêtu, oxyde faisant 0,9 µm d'épaisseur (a) coté métal et (b) coté oxyde.

intermétalliques  $Fe_2Nb$ , respectivement. On observe majoritairement des grandes surfaces de contraste sombre ("3") correspondant à la silice. La silice amorphe a un effet néfaste sur la tenue mécanique des couches. Ces étendues de silice observées coté oxyde ne favorisent pas l'adhérence des oxydes formés sur le 441X. Le dépôt de chrome semble ne pas modifier l'énergie d'adhérence des oxydes formés sur l'acier 441X.

### V.3 Discussion sur l'impact de la composition du substrat

Contrairement à la nuance austénitique, le dépôt de chrome ne semble pas avoir un effet conséquent sur le comportement à l'oxydation haute température de l'acier inox 441X. Une couche d'oxyde avec un caractère protecteur est formée grâce à la teneur importante de chrome dans la matrice et la diffusivité favorable du chrome dans la phase  $\alpha$ . Il serait donc intéressant d'évaluer l'impact du dépôt de chrome sur une autre nuance ferritique moins riche en chrome. Nous avons choisi une deuxième nuance d'acier ferritique -l'acier 409- contenant moins de chrome (12% Cr) et dont la composition des autres éléments majeurs est proche de celle du 441X.

Le Tableau V.3 résume la nature des oxydes déterminés par DRX et par spectroscopie Raman, ainsi que la morphologie observée en surface des oxydes formés sur les deux aciers ferritiques (441X et 409) Poli et Revêtu de chrome pendant les temps courts, intermédiaires et longs.

Nuance	Traitement	Temps courts	Temps intermédiaire	Temps longs
441X		$Cr_2O_3 + MnCr_2O_4$	$Cr_2O_3 + MnCr_2O_4 + TiO_2$	$Cr_2O_3 + MnCr_2O_4$
	Poli	Croissance rapide de chromine et spinelle manganèse $Cr_2O_3 + MnCr_2O_4$	Couche duplexe + Oxydation interne de titane Ti + Nodules riches en titane Ti et en niobium Nb + intermétalliques $Fe_2Nb$ $Cr_2O_3 + MnCr_2O_4 + TiO_2$	Couche duplexe à faible adhérence + chromine très épaisse $Cr_2O_3 + MnCr_2O_4$
409	Revêtu	Oxyde uniforme + couche duplex $Fe_2O_3 + (Fe, Cr)_2O_3$	Couche duplexe + Oxydation interne de titane Ti + Nodules riches en titane Ti et en niobium Nb $(Fe, Cr)_2O_3 + MnCr_2O_4$	Couche duplexe à très faible adhérence + chromine très épaisse + écaillage spontané au refroidissement $Fe_2O_3$
	Poli	Épaisseur d'oxyde différente selon l'orientation des grains du substrat sous-jacent $Cr_2O_3$	Couche duplexe + Nodules riche en oxyde de fer $Cr_2O_3 + MnCr_2O_4 + TiO_2$	Couche d'oxyde très épaisse et très riche en fer Fe $Cr_2O_3 + MnCr_2O_4 + TiO_2$
	Revêtu	Oxyde uniforme	Couche duplexe + Oxydation interne de titane Ti	Couche duplexe à bonne adhérence + Gros grains de spinelle manganèse + En surface des grains de rutile

TABLEAU V.3 – Comparaison de la nature et morphologie des oxydes formés sur l'acier inox 441X et 409.

### V.3.1 Morphologie et nature des oxydes

La Figure V.34 présente les micrographies de surface MEB en mode électrons rétrodiffusés BSE des oxydes thermiques formés sur l'acier inox 409 Poli et 409 Revêtu de 100 nm de chrome, pendant les premiers instants d'oxydation (15 min) à une température de 850 °C sous oxygène. Sur l'acier inox 409 Poli (Figure V.34a), on distingue différents niveaux de gris en lien avec les grains du substrat sous-jacent. L'observation en coupe transverse (non présentées) met en évidence une différence d'épaisseur entre les zones claires (plus minces) et les zones sombres (plus épaisses). Les analyses Raman révèlent que les oxydes formés sur ces deux zones sont de nature différente.

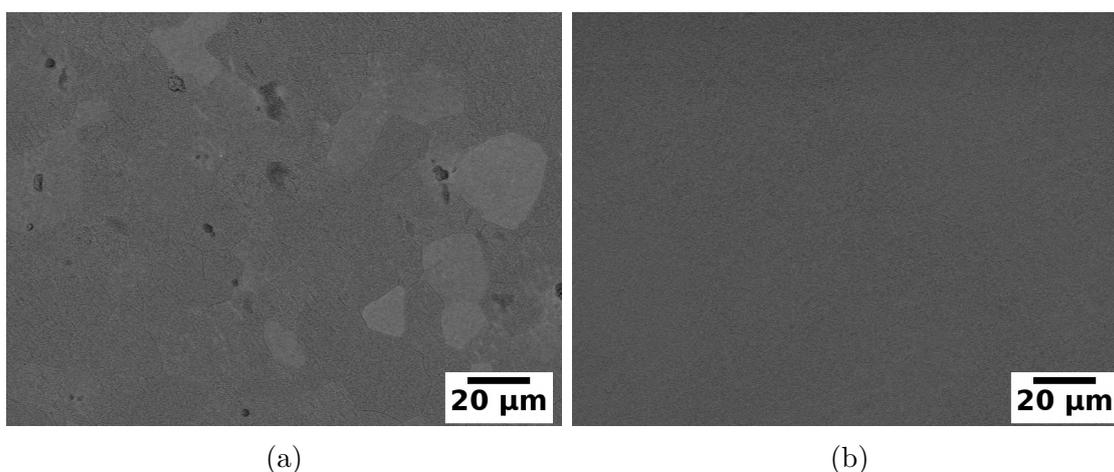


FIGURE V.34 – Micrographies de surface (MEB-BSE) de la couche d'oxyde après oxydation de l'acier inox 409 à 850 °C, (a) Poli, (b) Revêtu de 100 nm de chrome.

Les spectres moyennés obtenus pour chacune de ces deux zones après 15 min d'oxydation sont présentés dans la Figure V.35. Les zones sombres sont caractérisées par la présence d'hématite ( $Fe_2O_3$ ), tandis que les zones claires sont plutôt riches en oxyde de type corindon  $(Fe, Cr)_2O_3$ .

Les différences d'épaisseur et de nature des oxydes formés peut s'expliquer par une réactivité de surface et des vitesses de diffusion différentes du chrome et du fer selon l'orientation du grain du substrat sous-jacent. Les grains du substrat orientés dans la direction  $\langle 001 \rangle$  (Figure V.36) favorisent la diffusion du chrome qui permet de former un oxyde plus riche en chrome et baisser la réactivité de la surface. Contrairement aux autres grains orientés  $\langle 101 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ , ils favorisent plutôt la croissance de l'hématite. Pour résumer le plan le moins dense  $[001]$  favorise la diffusion de la chrome, tandis que les plans denses  $[101]$  et  $[111]$  présente une meilleure activité de surface par oxydation de fer.

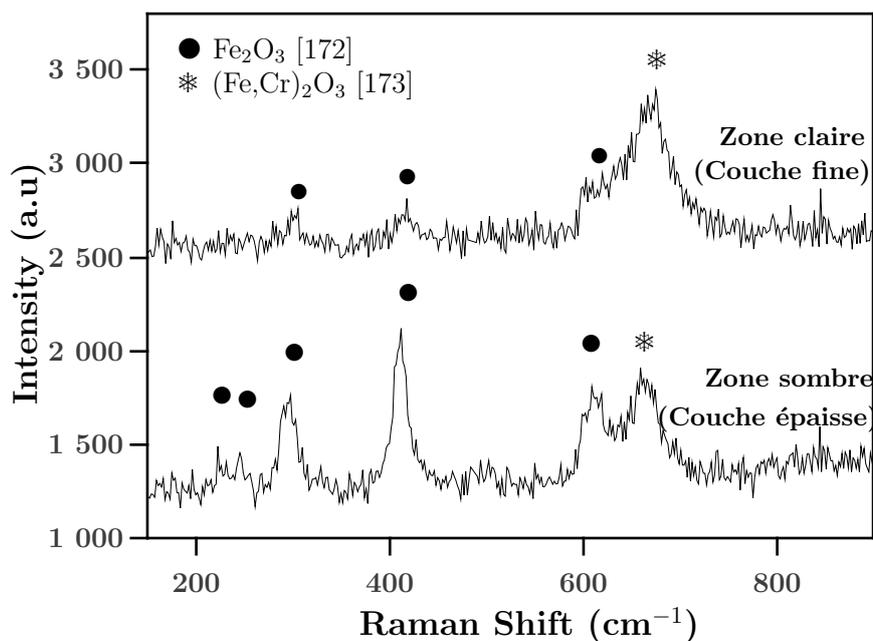


FIGURE V.35 – Spectre Raman moyennés (spectre-1 de la zone sombre avec 6 pointés, spectre-2 de la zone claire avec 4 pointés) mesuré sur la surface de l'acier inox 409 oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$ .

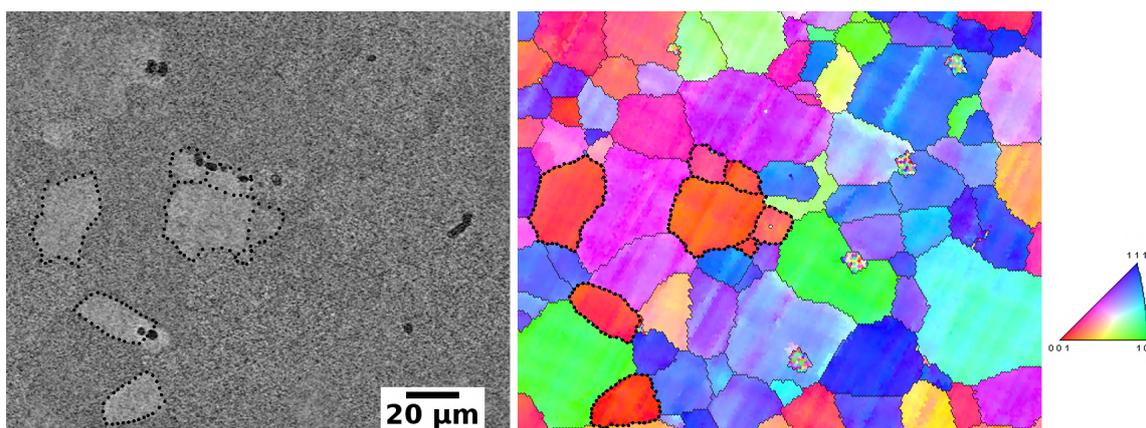


FIGURE V.36 – Micrographies (MEB-BSE) de la surface d'acier inox 409 oxydé 15 min à 850 °C sous  $O_2$  et la cartographie d'orientation EBSD du substrat sous-jacent de la même zone

L'oxyde formé dès les premiers instants d'oxydation n'est pas protecteur. Malgré l'arrivée du chrome en surface par diffusion, la formation d'un corindon de type  $(Fe,Cr)_2O_3$  ne permet pas de ralentir l'oxydation. Des nodules riches en fer Fe se forment pendant les temps intermédiaires et se développent très rapidement à la fois latéralement et verticalement. Ils coalescent ensuite pour former une couche continue très épaisse composée principalement d'hématite, observée pour les temps d'oxydation les plus longs.

Contrairement à l'acier 409 Poli, le dépôt de chrome sur l'acier 409 permet d'assurer la formation d'une couche d'oxyde uniforme riche en chrome, dès les premiers instants d'oxydation comme le montre la Figure V.34b. La réactivité du métal est réduite conduisant à la

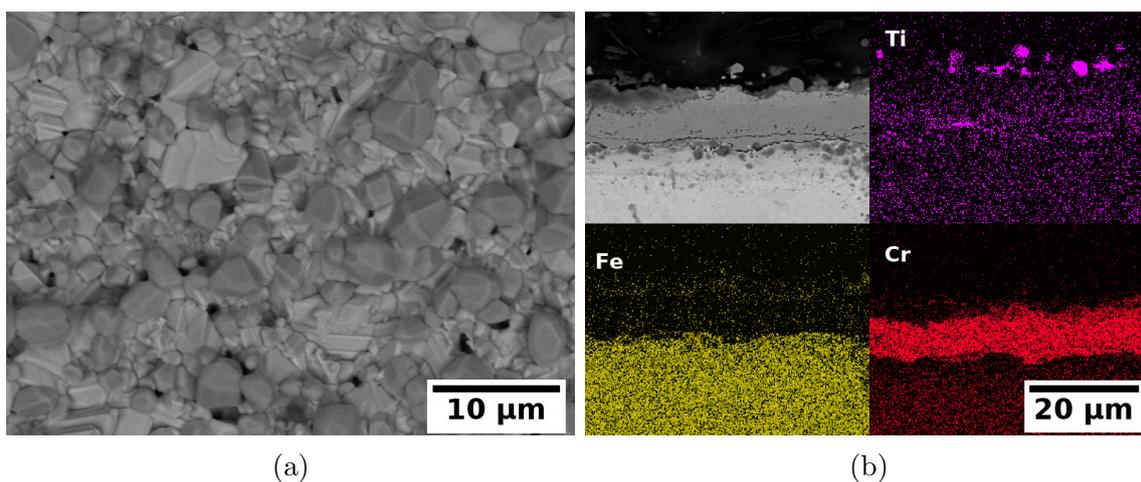


FIGURE V.37 – Micrographies (MEB-BSE) de l'acier inox 409 Revêtu et oxydé 2000 h à 850 °C, (a) en surface (b) en coupe transverse + cartographies MEB-EDS.

croissance lente de chromine. La croissance du spinelle au manganèse  $MnCr_2O_4$  en surface a lieu ensuite pendant les temps intermédiaires. La Figure V.37 présente les micrographies (a) en surface (b) en coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur l'acier 409 Revêtu de 100 nm de chrome. On note une oxydation interne de titane Ti dans le substrat sous forme de précipités proches de l'interface métal/oxyde (0,5 à 1 µm). Ces oxydes de titane surgissent ponctuellement en surface de l'oxyde (Figure V.37a) après des temps longs d'oxydation en prenant des formes sphéroïdales. La configuration compacte de la couche d'oxyde formée ( $TiO_2/MnCr_2O_4/Cr_2O_3$ ) explique la tenue à l'oxydation de l'acier 409 même pour les durées très longues.

### V.3.2 Cinétique d'oxydation

La Figure V.38 présente la cinétique d'oxydation de l'acier inox 409 Poli et Revêtu à 850°C sous oxygène. L'allure de la courbe de variation d'épaisseur en fonction de la durée d'oxydation pour le 409 Poli présente une évolution d'un régime parabolique non protecteur jusqu'à 600 h vers un régime linéaire caractéristique de l'oxydation catastrophique. Cette situation représente l'évolution d'une couche compacte vers une couche poreuse et/ou fissurée conduisant à un régime limité par une/des réactions interfaciales. L'acier 409 Revêtu présente une cinétique beaucoup plus lente. La courbe de variation d'épaisseur est de type parabolique. Ce régime sera maintenu tout au long de la durée d'oxydation testée (jusqu'à 2000 h).

L'oxydation accélérée de l'acier inox 409 se traduit par une consommation progressive du substrat en épaisseur comme montré dans la Figure V.39a. La couche d'oxyde subit d'importants endommagements par fissurations liées aux contraintes de croissance qui permettent à l'oxygène ( $O_2$ ) d'accéder à l'acier via les porosités qui entourent l'interface métal/oxyde. A

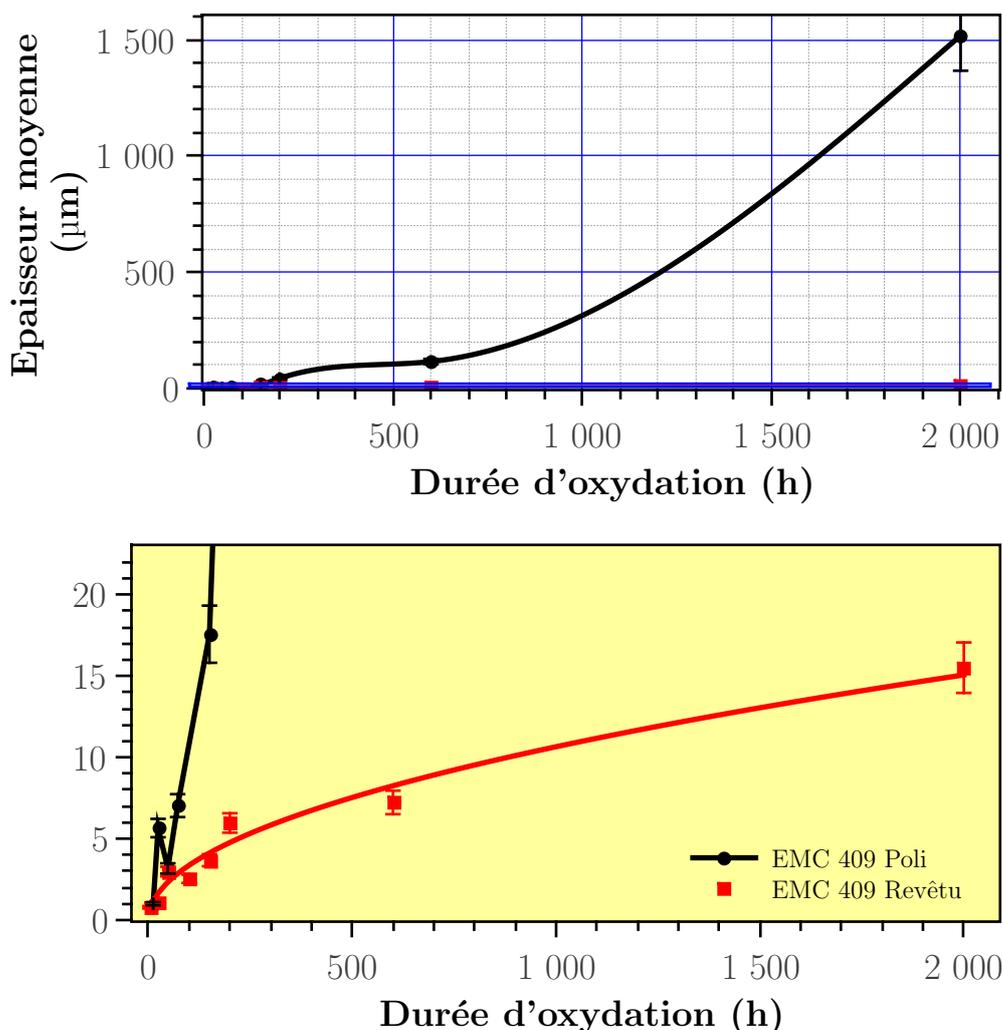


FIGURE V.38 – Effet du dépôt de chrome sur la cinétique d'oxydation de l'acier inox 409.

proximité de cette interface on peut observer plusieurs sous couches riches en chrome sous forme de strates qui ont pu ralentir la progression du front d'oxydation (Figure V.39b). L'oxygène gazeux à proximité de l'interface métal/oxyde grâce au réseau de pores, ainsi que la faible teneur de chrome dans l'acier ne permettent pas à l'alimentation en chrome de ces couches d'oxyde plus riche en chrome de limiter la progression du front d'oxydation. Cette constatation est en accord avec la littérature. La teneur de chrome critique permettant d'assurer une couche d'oxyde qui ralentirait l'oxydation est estimée à 16% massique entre 750 °C et 900 °C sous une atmosphère de dioxyde de carbone [178].

Le comportement de l'acier 409 est particulièrement surprenant dans la mesure où l'épaisseur de l'oxyde formé sur la face revêtue est négligeable devant celle de l'oxyde formé sur les autres faces non-revêtues (Figure V.40). La couche de chromine formée pendant les premiers instants d'oxydation aurait alors un effet conséquent sur la protection de la couche d'oxyde à très long terme.

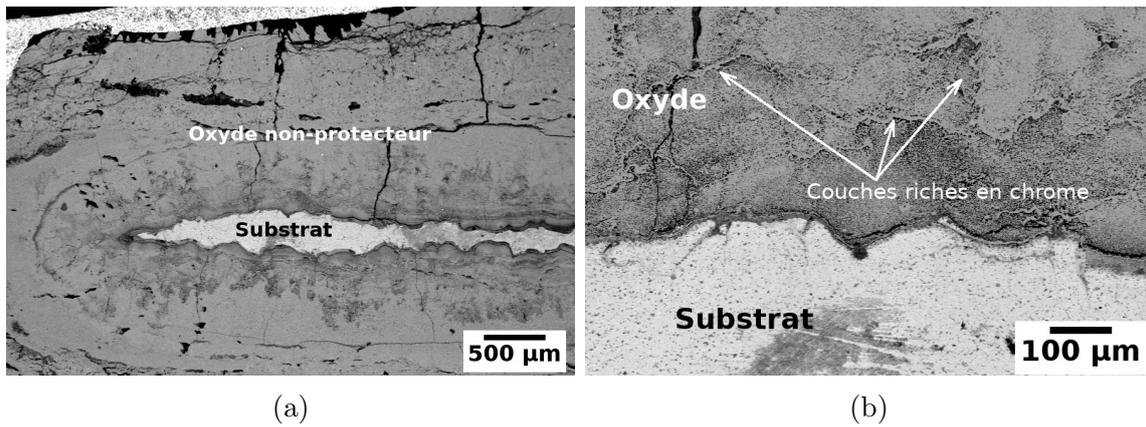


FIGURE V.39 – Micrographies (MEB-BSE) en coupe transverse d'un acier inox 409 Poli oxydé 2000 h à 850 °C, (a) Faible grandissement, (b) Fort grandissement.

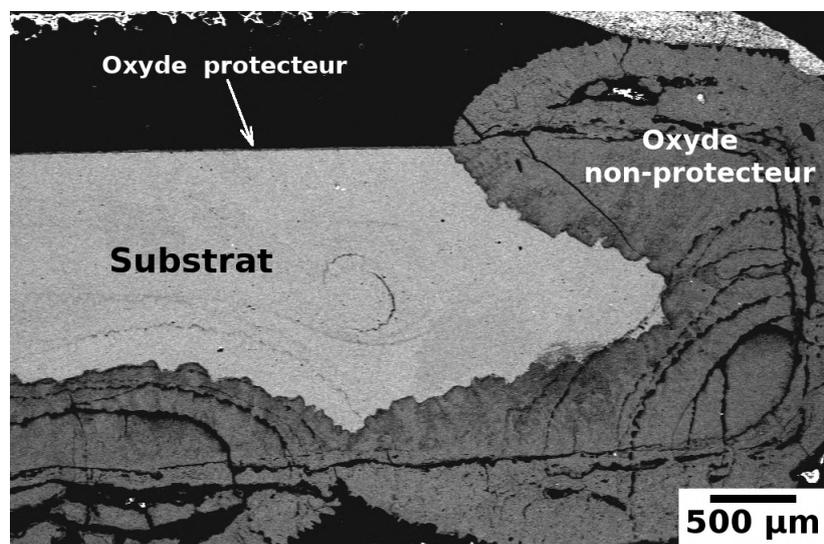


FIGURE V.40 – Micrographies (MEB-BSE) en coupe transverse d'un acier inox 409 Revêtu et oxydé 2000 h à 850 °C sous  $O_2$

## V.4 Discussion sur l'impact d'une diffusion du dépôt avant oxydation

La structure  $\alpha$  des aciers ferritiques permet la diffusion efficace de chrome. Dans le but d'améliorer l'impact du dépôt sur la tenue à l'oxydation, des traitements de diffusion ont été réalisés sur des substrats d'acier 441X Revêtu de 100 nm de chrome Cr. Le but est d'enrichir la surface en chrome sur quelques micromètres. Les traitements de diffusion ont été réalisés dans une atmosphère réductrice Ar-2% $H_2$  à une température de 660°C pendant 60 min. Une fois refroidis ils sont oxydés à 850 °C sous oxygène.

Les oxydes formés sur l'acier 441X Revêtu Recuit présentent des morphologies de surface et des microstructures en coupe transverse semblables à celles observées sur l'acier 441X Revêtu. Ils présentent une morphologie duplexe, composé d'une couche interne continue de chromine et une couche externe de spinelle au manganèse. La microstructure en plaquette

observée sur l'acier 441X Revêtu n'a pas été observée.

La Figure V.41 présente l'évolution de l'énergie d'adhérence mesurée par *bulge blister test* en fonction de l'épaisseur de l'oxyde formé sur l'acier 441X Poli, 441X Revêtu et 441X Revêtu Recuit. Nous constatons que les énergies d'adhérence des couches d'oxyde de l'acier 441X Revêtu Recuit augmentent.

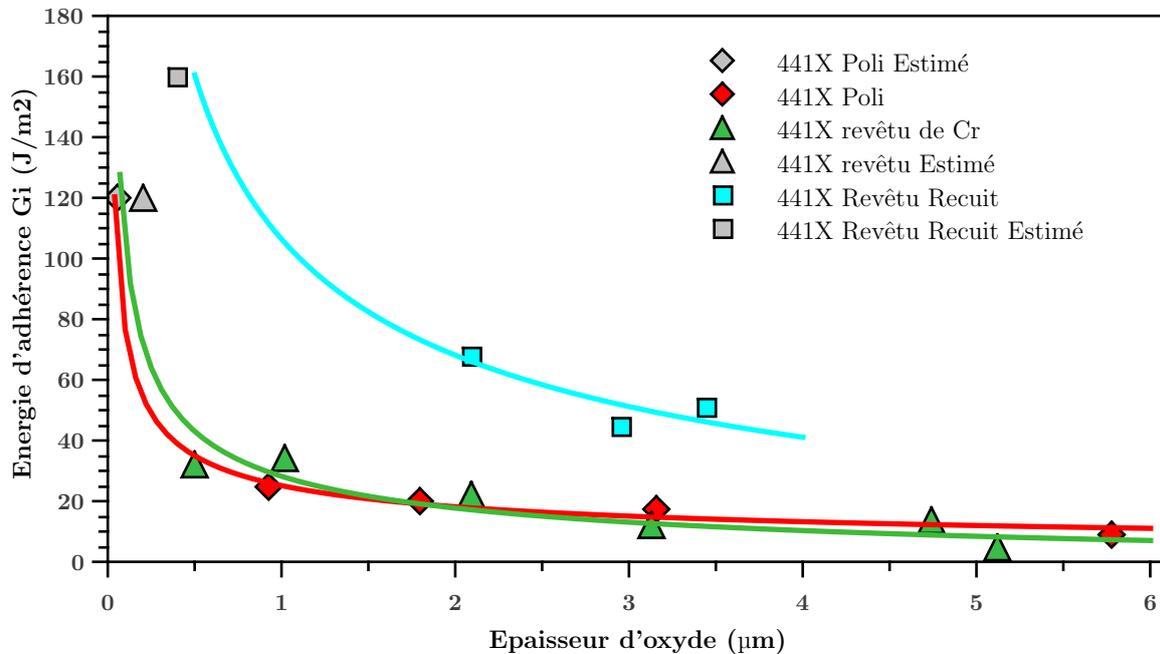


FIGURE V.41 – Influence du dépôt de chrome sur l'énergie d'adhérence de l'oxyde pour des feuillets d'acier 441X Poli et Revêtu oxydés à 850 °C sous oxygène

La diffusion du dépôt avant oxydation influence la croissance de la couche d'oxyde en permettant la formation de silice qui bloque la cinétique d'oxydation du chrome. On évite de cette façon la formation erratique de plaquettes de chromine caractéristiques de la Micro-structure B. L'interface métal/oxyde est également impactée et la tenue mécanique améliorée.

Pour une même épaisseur d'oxyde, l'énergie d'adhérence est doublée. L'effet peut être lié à la meilleure répartition de la silice, un gradient de propriétés mécanique ou une modification de la morphologie de l'interface qui promet des ondulations bénéfiques à la tenue mécanique.

# **Conclusion Générale & Perspectives**



# Conclusion générale & Perspectives

L'objectif de notre travail était de définir les mécanismes à l'origine de l'influence d'un film de chrome (100 nm) à la fois sur les cinétiques d'oxydation et sur l'adhérence des couches d'oxyde formées de manière à pouvoir définir des voies d'amélioration de la durabilité des aciers inoxydables.

Dans un premier temps nous avons poussé les investigations afin de mieux détailler la morphologie et la microstructure de la phase  $\delta$ -A15 du chrome déposé par PVD. Il s'agit d'une phase métastable de structure cubique très compacte avec un paramètre de maille 4.59 Å. La pulvérisation cathodique magnétron a conduit à une microstructure de grains colonnaires circulaires d'un diamètre moyen de 8 nm. La diffraction des rayons X en mode incidence rasante GI-XRD s'est avérée être une méthode efficace pour étudier la coexistence des phases  $\delta$ -A15 et  $\alpha$ , où la puissance de la décharge semble impacter très significativement la formation de la phase  $\delta$ -A15 au profit de la phase  $\alpha$ .

La technique de caractérisation ACOM-TEM a permis de mettre en évidence une sous microstructure du chrome à l'aide d'une reconstruction des images champ sombre virtuelle basée sur la sélection des spots de diffraction correspondants à la phase  $\delta$ -A15 et à une orientation donnée. Les grains colonnaires sont composés d'un empilement de nanoparticules d'une taille moyenne égale à la largeur des grains colonnaires (5 à 6 nm).

Dans un second temps nous avons réalisé des séries oxydations à des durées variant de quelques minutes à plus de 1000 h, à une température de 850°C, sur différents aciers inoxydables austénitiques et ferritiques avec ou sans dépôt d'un film de chrome de 100 nm d'épaisseur réalisé par PVD.

L'observation de l'oxydation des nuances austénitiques et ferritiques choisies (316L, 309N, 441X et 409) a permis de mettre en évidence la formation d'une première couche d'oxyde riche en chrome et en fer pendant les premiers instants d'oxydation (15 min). Cette première couche est composée de chromine  $Cr_2O_3$  substituée en Fer dans le cas 441X, composée d'hématite dans le cas des aciers 316L, 309N et 409 indiquant une faible disponibilité de Chrome en surface, permettant l'oxydation du fer par diffusion et substitution dans la chromine. Pour

des durées d'oxydation prolongées (4h-48h), les couches d'oxyde formées sur l'ensemble des nuances testées, présentent principalement des morphologies duplexes. Une sous-couche interne constituée de chromine  $Cr_2O_3$  et une sous-couche externe constituée du spinelle chromite manganèse  $(MnCr)_3O_4$  dans le cas des aciers 316L, 441X et 409, et chromite manganèse cuivre dans le cas de l'acier 309. Les nuances ferritiques sont marquées par une formation plus rapide de la sous couche du spinelle.

Pour des temps d'exposition à 850°C plus importants (supérieurs à 72h), des nodules sont mis en évidence sur les aciers 316L, 309N et 409 indiquant le début de l'oxydation catastrophique des alliages. Les nodules sont biphasés, comportant une partie externe d'oxydes riches en Fer, principalement de l'hématite, et une partie interne d'oxydes riches en Fer et en Chrome de type spinelle chromite fer  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ . Ce changement de nature d'oxyde formé et l'apparition systématique des nodules semblent **conduire à une rupture** de type chimique intrinsèque du caractère protecteur de la couche d'oxyde. Les nuances austénitiques sont particulièrement sensibles à l'oxydation catastrophique en raison de la faible diffusivité du chrome dans le métal en comparaison avec les nuances ferritiques. L'acier inoxydable ferritique 409 a présenté une oxydation catastrophique en raison de la faible teneur de Cr dans la matrice (12 m%), contrairement à l'acier 441X qui contient (18 m%) de chrome lui assurant une réserve en chrome suffisante pour maintenir un caractère protecteur à long terme.

Des films minces de 100 nm de Chrome sont déposés sur les aciers testés pour étudier l'influence de ces dépôts sur le comportement à l'oxydation haute température des aciers inoxydables austénitiques et ferritiques. Pendant les premiers instants d'oxydation, le dépôt de chrome assure pour l'ensemble des aciers testés, la formation d'une couche uniforme riche en Chrome constituée principalement de chromine  $Cr_2O_3$ . Les couches d'oxyde initialement formées sont exempt de Fer. Elles continuent une croissance lente en maintenant leurs caractère protecteur même après de longues durées d'oxydation (supérieure à 1000h). Ces couches d'oxyde formées sur les aciers Revêtus sont particulièrement sensibles aux contraintes thermiques qu'elles subissent lors du refroidissement après des courtes durées d'oxydation (30min et 48 h). Un modèle **numérique** mécanique a été développé par FEM, permettant de modéliser le comportement élasto-plastique des couches d'oxyde **et de décrire** le processus de flambage par cloquage.

Le Tableau V I.4 résume les nuances d'acier inoxydable testées (Polies et Revêtues) présentant ou non des oxydes de fer après des oxydations isothermes longues (supérieures à 1000 h).

Le film de chrome de 100 nm déposé par PVD sur les aciers inoxydables montre un effet bénéfique sur la nature des oxydes formés à court terme offrant une protection dès les premiers instants d'oxydation. Le caractère protecteur initié par la présence du film de chrome

Acier	316L	309N	441X	409
Poli	Oui	Oui	Non	Oui
Revêtu	Non	Non	Non	Non

TABLEAU VI.1 – Les nuances présentant des oxydes de fer après des oxydations isothermes longues (supérieure à 1000 h)

s'étend également sur le long terme. Les aciers ferritiques et austénitiques Revêtus présentent des cinétiques d'oxydation isotherme de type parabolique sur toute les durées d'oxydation testées. Ce comportement est caractéristique d'un régime protecteur, attribué à une limitation par la diffusion du cation  $Cr^{3+}$  dans le réseau d'oxyde.

A durée d'oxydation fixée, la quantité du métal consommée est significativement différente en fonction de la présence ou l'absence du dépôt de chrome avant oxydation. D'un point de vue cinétique, l'impact du dépôt sur l'acier austénitique 316L surclasse celui de l'acier ferritique 441X. L'acier 409 Poli est inadéquat pour une utilisation à haute température (850°C) en raison de la dégradation très accélérée du métal. La présence d'un dépôt de chrome en surface de l'acier 409 avant oxydation modifie son comportement et conduit à la formation d'une couche d'oxyde capable de jouer le rôle de barrière devant l'oxygène (Figure V.2).

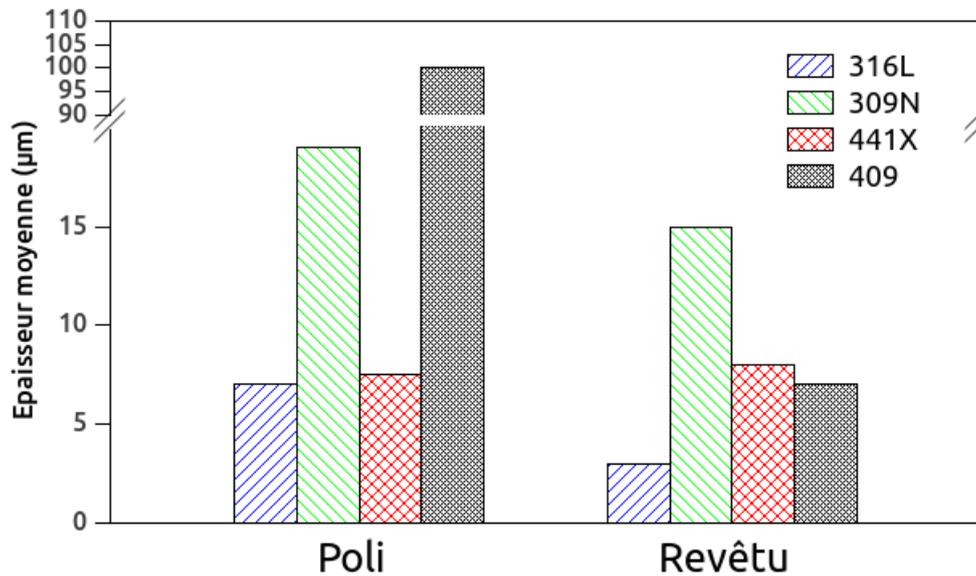


FIGURE VI.2 – Épaisseurs moyennes de l'oxyde formé après 600 h d'oxydation à 850 °C sous oxygène.

Du point de vue tenue mécanique, le dépôt de chrome présente un impact positif sur l'adhérence des couches d'oxyde formées sur l'acier 316L par l'amélioration de l'énergie d'adhérence. Les essais de gonflement-décollement inversé ont mis en évidence un écart d'un facteur deux entre les énergies d'adhérences entre les couches d'oxyde formées sur l'acier 316L Revêtu

et Poli. Quant à la nuance ferritique 441X, le dépôt de chrome ne présente pas d'effet particulier sur l'adhérence des couches d'oxyde formées. L'amélioration de la tenue mécanique a été plutôt observée à l'issue de la modification de la composition de surface de l'acier 441X par diffusion du chrome avant oxydation (Figure VI.3).

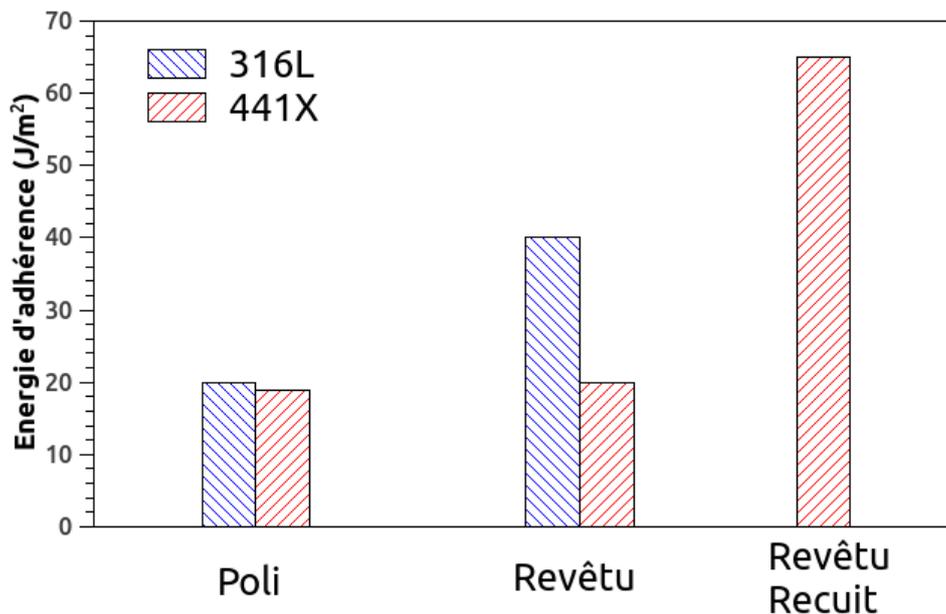


FIGURE VI.3 – Énergies d'adhérence moyennes pour une épaisseur (2 à 3 $\mu$ m) des couches d'oxydes formées à l'oxydation de l'acier 316L et 441X (Polis, Revêtus et Revêtus Recuit) à 850 °C sous oxygène.

A l'issue de cette thèse, plusieurs points pourraient être approfondis et complétés :

L'apport du dépôt de chrome sur l'acier ferritique 409 a montré un impact très positif par la formation d'une couche qui maintient son caractère protecteur même à long terme. Il serait intéressant de tester cette voie d'amélioration de la durabilité sur des aciers inoxydables à basse teneur de Chrome afin d'élargir leurs domaines d'application tout en limitant les coûts. Elle peut être testée également sur des aciers martensitiques à basse teneur de Chrome comme AISI 410, 416 ou 420.

Les oxydations cycliques ne ont pas été entreprises dans ce travail. Il serait intéressant d'étudier l'impact de ses dépôts de chrome sur le comportement à l'oxydation cyclique qui est considérée comme très néfaste pour l'adhérence de l'oxyde.

Malgré les atouts du modèle utilisé pour modéliser les contraintes développées lors du refroidissement dans le cas d'un dépôt de chrome sur l'acier inoxydable, certains paramètres n'ont pas été pris en compte, notamment l'effet de la décohésion lors de la formation des cloques des couches d'oxyde à l'aplomb des joints de grains du substrat sous-jacent. Il serait

donc intéressant d'intégrer un modèle cohésive pour se rapprocher des conditions réelles.

Dans cette thèse, travailler avec des substrats d'aciers poli-miroir, fournit un système simplifié pour la compréhension de l'apport des dépôt réalisés, mais bien éloigné des réalités industrielles. Il serait à présent judicieux de poursuivre ces travaux sur des alliages industriels avec des surfaces brutes pour se rapprocher des **condition réelles**. Enfin, l'atmosphère d'oxygène pur étudié ici n'est pas tout à fait représentative des atmosphères oxydantes **réelles**. Il serait intéressant d'étudier dans un premier temps le mélange O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, et dans un second temps considérer d'autres constituants présents, tels que N<sub>2</sub>, mais aussi CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, qui modifient sans doute les conditions d'oxydation et la nature des produits formés.

Dans le but d'exploiter les voies d'amélioration de la durabilité des aciers inoxydables, il serait également intéressant de déposer d'autres films métalliques (Ti, Nb, Al).



# Bibliographie



# Bibliographie

- [1] Jérôme Issartel. *Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et décapage*. PhD thesis, 2012.
- [2] 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*. PhD thesis, 2001.
- [3] Audrey Col. *Étude de l'oxydation catastrophique de l'acier 304L : mécanismes et effet d'une prédéformation*. PhD thesis, 2016.
- [4] Souhail Ben Afia. *Influence d'un traitement mécanique de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur l'oxydation à hautes températures de l'acier 316L Spécialité :*. PhD thesis, 2016.
- [5] W. Wongpromrat, V. Parry, F. Charlot, A. Crisci, L. Latu-Romain, W. Chandra-Ambhorn, S. Chandra-Ambhorn, A. Galerie, and Y. Wouters. Possible connection between nodule development and presence of niobium and/or titanium during short time thermal oxidation of AISI 441 stainless steel in wet atmosphere. *Materials at High Temperatures*, 32(1-2) :22–27, 2015.
- [6] F Toscan. *Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables*. PhD thesis.
- [7] George Krauss. *STEELS Processing, Structure, and Performance*. 2015.
- [8] K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K.L. Lai. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 65(4-6) :39–104, 2009.
- [9] J.R. Davis. *ASM Specialty Handbook : Stainless Steels*. 1994.
- [10] F. B. Pickering. *Physical Metallurgy of Stainless Steel Developments*. 1985.
- [11] Laurent Antoni and Alain Galerie. Corrosion sèche des métaux - Mécanismes Corrosion sèche des métaux. 33(0), 2003.
- [12] Valérie Parry. Corrosion sèche des métaux - Méthodes d'étude Corrosion sèche des métaux Méthodes d'étude. 33(0), 2015.
- [13] Pierre-jean Cunat. Aciers inoxydables - Critères de choix et structure Aciers inoxydables Critères de choix et structure. 33(0) :0–19, 2000.
- [14] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Diagramme\\_phase\\_Fe-Cr-Ni.svg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Diagramme_phase_Fe-Cr-Ni.svg).
- [15] F. B Irvine, K. J., Crowe, D. J., Pickring. The physical metallurgy of 12 % chromium steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1960.
- [16] Abdullah S. Alomari, N. Kumar, and K. L. Murty. Creep Behavior and Microstructural Evolution of a Fe-20Cr-25Ni (Mass Percent) Austenitic Stainless Steel (Alloy 709) at Elevated Temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, 50(2) :641–654, 2019.

- 
- [17] Vlastimil Vodárek, Gabriela Rožnovská, and Jaromír Sobotka. Microstructure and Creep Properties of AISI 316LN Steels with Niobium Additions. *Materials Science Forum*, 482 :275–278, 2005.
- [18] T. Sourmail. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 17(1) :1–14, 2001.
- [19] H. J. McQueen and N. D. Ryan. Constitutive analysis in hot working. *Materials Science and Engineering A*, 322(1-2) :43–63, 2002.
- [20] Risto Juhani Ilola and Kari Martti Ullakko. of Austenitic and Cr-Mn Steels Low Temperatures CrMn for Cr-MnN 3 mm. 36(7) :873–877, 1996.
- [21] J. W. Simmons. Overview : High-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 207(2) :159–169, 1996.
- [22] Zaki Ahmad. Types of Corrosion : Materials and Environments. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, pages 120–270, 2006.
- [23] Harshad Bhadeshia, Robert Honeycombe, Harshad Bhadeshia, and Robert Honeycombe. *Chapter 12 – Stainless Steel*. Elsevier Ltd, 4 edition, 2017.
- [24] Andrea Di Schino. Corrosion behavior of new generation super-ferritic stainless steels. *AIMS Materials Science*, 6(5) :646–656, 2019.
- [25] Cleiton C. Silva, Jesualdo P. Farias, Hélio C. Miranda, Rodrigo F. Guimarães, John W.A. Menezes, and Moisés A.M. Neto. Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds. *Materials Characterization*, 59(5) :528–533, 2008.
- [26] R. C. Lobb and H. E. Evans. An evaluation of the effect of surface chromium concentration on the oxidation of a stainless steel. *Corrosion Science*, 23(1) :55–73, 1983.
- [27] P. I. WILLIAMS and R. G. FAULKNER. Chemical volume diffusion coefficients for stainless steel corrosion studies. *MATERIALS SCIENCE*, di :3537–3542, 1987.
- [28] M Olette and M.F Ancey-Moret. VARIATION DE L' ÉNERGIE LIBRE DE FORMATION DES OXYDES ET DES NITRURES AVEC LA TEMPÉRATURE. 1963.
- [29] <https://en.wikipedia.org/wiki/Corundum>.
- [30] Ghanshyam Pilania, Vancho Kocevski, James A. Valdez, Cortney R. Kreller, and Blas P. Uberuaga. Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel. *Communications Materials*, 1(1) :1–11, 2020.
- [31] K P Lillerud and P Kofstad. On High Temperature Oxidation of Chromium. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(1) :155–161, 1980.
- [32] WJ Quadakkers, JF Norton, S Canetoli, K SchusMicroscopy of Oxidation–3ter, and A Gil. Hot stage microscopy of the nucleation and growth of oxide scales on Cr and Cr-based alloys. pages 609–619, 1997.
- [33] Yohan Parsa. *Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine*. PhD thesis, 2019.
- [34] E. A. Polman, T. Fransen, and P. J. Gellings. Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena. *Oxidation of Metals*, 32(5-6) :433–447, 1989.
- [35] Zbigniew Żurek. Oxidation of Pure Chromium in Water Vapor AT 1173 - 1373 K. *Solid State Phenomena*, 41 :185–196, 1995.
- [36] Ali S. Dorcheh, Michael Schütze, and Mathias C. Galetz. Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air. *Corrosion Science*, 130(November) :261–269, 2018.
-

- 
- [37] Robert A. Rapp. The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusing scales. *Metallurgical Transactions B*, 15(2) :195–212, 1984.
- [38] H Hindam and D.P Whittle. Microstructure, Adhesion and Growth Kinetics of Protective Scales on Metals and Alloys\*. 18, 1982.
- [39] Thomas Perez. *Oxydation à haute température d ' alliages modèles Ni-25Cr , Influence des éléments mineurs Mn et Si sur les mécanismes de croissance des oxydes protecteurs To cite this version : HAL Id : tel-02553558 soutenance et mis à disposition de l ' ensemble de la*. PhD thesis, 2020.
- [40] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, and H. J. Grabke. Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys. *Oxidation of Metals*, 37(1-2) :81–93, 1992.
- [41] Antônio Claret Soares Sabioni, A M Huntz, J N V Souza, M D Martins, and F Jomard. Diffusion of nickel in single- and polycrystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 88(3) :391–405, 2008.
- [42] Katrin E Daehn, Andre Cabrera Serrenho, and Julian M Allwood. How Will Copper Contamination Constrain Future Global Steel Recycling? 2017.
- [43] Stefan Pauliuk, Rachel L Milford, Daniel B Mu, and Julian M Allwood. The Steel Scrap Age. 2013.
- [44] B. GLEESON and M. A. HARPER. *Lifetime Modelling of High Temperature Corrosion Processes*. 2001.
- [45] David J. Young. Chapter 7 : Alloy Oxidation III. 2008.
- [46] H. E. Evans, D. A. Hilton, R. A. Holm, and S. J. Webster. Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel. *Oxidation of Metals*, 19(1-2) :1–18, 1983.
- [47] M J Bennett. The oxidation behaviour of uranium in air at 348-765 K. *Journal of Nuclear Materials*, 101(1081) :44–55, 1981.
- [48] In Ho Jung. Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Mn-Cr-O system for the oxidation of SOFC interconnect. *Solid State Ionics*, 177(7-8) :765–777, 2006.
- [49] A. Naoumidis, H. A. Schulze, W. Jungen, and P. Lersch. Phase studies in the chromium-manganese-titanium oxide system at different oxygen partial pressures. *Journal of the European Ceramic Society*, 7(1) :55–63, 1991.
- [50] M. R. Ardigo-Besnard, I. Popa, and S. Chevalier. Effect of spinel and perovskite coatings on the long term oxidation of a ferritic stainless steel in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmosphere. *Corrosion Science*, 148(December 2018) :251–263, 2019.
- [51] R.A. Swalin and A. Martin. TRANS AIME. *J. Met*, pages 2067–2072, 1956.
- [52] Carl Wagner. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 21B(1) :25–41, 1933.
- [53] D. Caplan and G. I. Sproule. Effect of oxide grain structure on the high-temperature oxidation of Cr. *Oxidation of Metals*, 9(5) :459–472, 1975.
- [54] Herbert H. Uhlig. Initial oxidation rate of metals and the logarithmic equation. *Acta Metallurgica*, 4(5) :541–554, 1956.
- [55] Kazuo Fueki and J. Bruce Wagner. Studies of the Oxidation of Nickel in the Temperature Range of 900 to 1400C. *Journal of The Electrochemical Society*, 112(4) :384, 1965.
- [56] G. P. Sabol and S. B. Dalgaard. The Origin of the Cubic Rate Law in Zirconium Alloy Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(2) :316–317, 1975.
- [57] David J. Young. Chapter 1 : The Nature of High Temperature Oxidation. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, pages 1–30, 2008.
-

- 
- [58] P Sarrazin, Alain Galerie, and J Fouletier. Les mécanismes de la corrosion sèche. 2000.
- [59] A. M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Sévérac, M. Herbst, F. C.T. Resende, and A. C.S. Sabioni. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 447(1-2) :266–276, 2007.
- [60] Patrice Berthod, Lionel Aranda, Stéphane Mathieu, and Michel Vilasi. Influence of water vapour on the rate of oxidation of a Ni-25wt.%Cr alloy at high temperature. *Oxidation of Metals*, 79(5-6) :517–527, 2013.
- [61] Patrice Berthod. Microstructures and Metallographic Characterization of Superalloys. *Journal of Material Science and Technology Research*, pages 39–52, 2019.
- [62] Earl A. Gulbransen and Kenneth F. Andrew. Kinetics of the Oxidation of Chromium. *Journal of The Electrochemical Society*, 104(6) :334, 1957.
- [63] D. Caplan, Alma Harvey, and M. Cohen. Oxidation of chromium at 890-1200C. *Corrosion Science*, 3(3) :161–175, 1963.
- [64] M. Skeldon, J. M. Calvert, and D. G. Lees. An investigation of the growth-mechanism of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on pure chromium in 1 atm oxygen at 950 C. *Oxidation of Metals*, 28(1-2) :109–125, 1987.
- [65] P Moulin. Relations entre l’oxydation selective et les phénomènes diffusionnels dans des alliages ternaires Fe-Ni-Cr. Influence d’additions d’Yttrium. 1980.
- [66] R. N. Durham, B. Gleeson, and D. J. Young. Factors affecting chromium carbide precipitate dissolution during alloy oxidation. *Oxidation of Metals*, 50(1-2) :139–165, 1998.
- [67] Antônio Claret Soares Sabioni, João Nepomuceno V. Souza, Vincent Ji, François Jomard, Vicente Braz Trindade, and Jussara F. Carneiro. Study of ion diffusion in oxidation films grown on a model Fe-15%Cr alloy. *Solid State Ionics*, 276 :1–8, 2015.
- [68] K. T. Jacob and C. B. Alcock. The oxygen potential of the systems Fe+FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe+FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the temperature range 750-1600C. *Metallurgical Transactions B*, 6(2) :215–221, 1975.
- [69] M. Michalik, S. L. Tobing, M. Hänsel, V. Shemet, W. J. Quadackers, and D. J. Young. Effects of water vapour on the high temperature nitridation of chromium. *Materials and Corrosion*, 65(3) :260–266, 2014.
- [70] S. C. Tsai, A. M. Huntz, and C. Dolin. Growth mechanism of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales : Oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. *Materials Science and Engineering A*, 212(1) :6–13, 1996.
- [71] Eric Schmuckera, Carine Petitjeana, Laure Martinellib, Pierre-Jean Panteixa, Sabah Laghac Ben, and Michel Vilasia. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures . I . Diffusion mechanisms through the oxide layer. *Evaluation and Program Planning*, 2016.
- [72] M. Hänsel. Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure. 59(April), 2003.
- [73] A C E Sabioni, EA Malheiros, François Jomard, W A A Macedo, and P L Gastelouis. Ion Diffusion Study in the Oxide Layers Due to Oxidation of AISI 439 Ferritic Stainless Steel. pages 407–419, 2014.
- [74] A C S Sabioni, A M Huntz, F Silva, and F Jomard. Diffusion of iron in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : polycrystals and thin films. 392 :254–261, 2005.
- [75] A C S Sabioni, A M Huntz, L C Borges, and F Jomard. First study of manganese diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystals and thin films by. (October 2014) :37–41, 2007.
-

- 
- [76] P. Kofstad. High temperature corrosion. *Elsevier Applied Science Publishers Ltd*, 39 :354–354, 1988.
- [77] M.J Grahman, J.I Eldrige, D.F Mitchell, and R.J Hussey. Anion Transport in growing Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales. 43 :207–242, 1989.
- [78] Huntz. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5. 372 :459–466, 1997.
- [79] P. Kofstad. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. *J. Wiley & Sons, Inc.*, 1972.
- [80] M G C Cox, B Mcenaney, and V D Scott. Phase interactions in the growth of thin oxide films on iron-chromium alloys. 1973.
- [81] R K Wild. HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN LOW OXYGEN PRESSURE. 17, 1977.
- [82] F. A. Kröger and H. J. Vink. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, 3(C) :307–435, 1956.
- [83] N.B. Pilling and R.E. Bedworth. No Title. *J. Inst. Met.*, 29 :529, 1929.
- [84] A. M. Huntz. Stresses in NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales. *Materials Science and Engineering A*, 201(1-2) :211–228, 1995.
- [85] B. Pieraggi and R. A. Rapp. Stress generation and vacancy annihilation during scale growth limited by cation-vacancy diffusion. *Acta Metallurgica*, 36(5) :1281–1289, 1988.
- [86] H. ENGELL and F. WEVERT. El Le Al. 4(593), 1957.
- [87] R. F. TYLECOTE. No Title. *J. Iron Steellnst.*, 1960.
- [88] H. E. Evans. Stress effects in high temperature oxidation of metals. *International Materials Reviews*, 40(1) :1–40, 1995.
- [89] Jong Hyun Park, Won Sub Chung, Young Rae Cho, and Kwang Ho Kim. Synthesis and mechanical properties of Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. *Surface and Coatings Technology*, 188-189(1-3 SPEC.ISS.) :425–430, 2004.
- [90] Da Yung Wang and Ko Wei Weng. Microstructure analyses of CrN coating synthesized by a hybrid PVD and metal-plasma ion implantation process. *Surface and Coatings Technology*, 156(1-3) :195–200, 2002.
- [91] C. Esparza. *Croissance de couches minces Ti / TiO<sub>2</sub> et Cr / CrN sur des fils en acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron au défilé et étude de la résistance à la corrosion localisée de ces fils revêtus*. PhD thesis, 2020.
- [92] MICHAEL A. LIEBERMAN and ALLAN J. LICHTENBERG. *PRINCIPLES OF PLASMA DISCHARGES AND MATERIALS PROCESSING*. 2005.
- [93] André Marlot. Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtement d ' oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane. *Journal Biomedical Materials*, page 58, 2012.
- [94] Donghyun Park, Soo Jin Shin, and Tae Sung Oh. Stretchable Characteristics of Thin Au Film on Polydimethylsiloxane Substrate with Parylene Intermediate Layer for Stretchable Electronic Packaging. *Journal of Electronic Materials*, 47(1) :9–17, 2018.
- [95] Raphael A. Guerrero, Jerry T. Barretto, Jerwin L.V. Uy, Ivan B. Culaba, and Benjamin O. Chan. Effects of spontaneous surface buckling on the diffraction performance of an Au-coated elastomeric grating. *Optics Communications*, 270(1) :1–7, 2007.
-

- [96] Yu Wang, Zhengwei Li, and Jianliang Xiao. Stretchable Thin Film Materials : Fabrication, Application, and Mechanics. *Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME*, 138(2) :1–22, 2016.
- [97] Canet Acikgoz, Mark A. Hempenius, Jurriaan Huskens, and G. Julius Vancso. Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures. *European Polymer Journal*, 47(11) :2033–2052, 2011.
- [98] Zhixiang Zeng, Liping Wang, Li Chen, and Junyan Zhang. The correlation between the hardness and tribological behaviour of electroplated chromium coatings sliding against ceramic and steel counterparts. *Surface and Coatings Technology*, 201(6) :2282–2288, 2006.
- [99] J. P. Chu, J. W. Chang, P. Y. Lee, J. K. Wu, and J. Y. Wang. On the formation of nonequilibrium A15 crystal structure chromium thin films by sputter deposition. *Thin Solid Films*, 312(1-2) :78–85, 1998.
- [100] Laxmikant Saraf, Chongmin Wang, Mark H. Engelhard, and Donald R. Baer. Temperature-induced phase separation in chromium films. *Applied Physics Letters*, 82(14) :2230–2232, 2003.
- [101] Kimoto and Nichida. An Electron Diffraction Study on the Crystal Structure of a New Modification of Chromium. 1966.
- [102] J. P. Chu, J. W. Chang, and P. Y. Lee. Phase transformation of A15 crystal structure chromium thin films grown by the sputter deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 50(1) :31–36, 1997.
- [103] C. G. Granqvist, G. J. Milanowski, and R. A. Buhrman. A15 type structure of chromium films and particles. *Physics Letters A*, 54(3) :245–246, 1975.
- [104] P. M. Petroff and W. A. Reed. Resistivity behavior and phase transformations in  $\beta$ -W thin films. *Thin Solid Films*, 21(1) :73–81, 1974.
- [105] M. J. O’Keefe and J. T. Grant. Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A-15 structure. *Journal of Applied Physics*, 79(12) :9134–9141, 1996.
- [106] Y G Shen and Y W Mai. Influences of oxygen on the formation and stability of A15  $\beta$ -W thin films. 284(2000) :176–183, 2006.
- [107] G. R. Stewart. Superconductivity in the A15 structure. *Physica C : Superconductivity and its Applications*, 514(November 1953) :28–35, 2015.
- [108] M. Gasgnier and L. Nénot. Analysis and crystallographic structures of chromium thin films. *Physica Status Solidi (a)*, 66(2) :525–540, 1981.
- [109] H. Nörenberg and H. G. Neumann. Electron and X-ray diffraction investigations of thin chromium films. *Thin Solid Films*, 198(1-2) :241–250, 1991.
- [110] M. J. O’Keefe, J. T. Grant, and J. S. Solomon. Magnetron sputter deposition of A-15 and bcc crystal structure tungsten thin films. *Journal of Electronic Materials*, 24(8) :961–967, 1995.
- [111] M J O Keefe, S Horiuchi, J M Rigsbee, and J P Chu. Effect of oxygen and carbon on the formation and stability of A-15 crystal structure chromium thin films. 247 :169–177, 1994.
- [112] Japanese Journal and Applied Physics Related. Related content Tungsten Films with the A15 Structure. 1993.
- [113] I. Nishida, T. Sahashi, and K. Kimoto. Oblique incidence effect on the crystal structure of thin vacuum-deposited chromium films. *Thin Solid Films*, 10(2) :265–272, 1972.

- [114] C. J. Doherty, J. M. Poate, and R. J.H. Voorhoeve. Vacuum-evaporated films of chromium with the A-15 structure. *Journal of Applied Physics*, 48(5) :2050–2054, 1977.
- [115] M. I. Bîrjega and N. Popescu-Pogrion. On the relations between the  $\delta$ -Cr and  $\alpha$ -Cr phases. *Thin Solid Films*, 171(1) :33–41, 1989.
- [116] Leonid R. SHAGINYAN, Geon Jeon HAN, and V Nikolay BRITUN. Effect of the Surface Temperature on Formation of Low-Temperature Phase in Magnetron-Sputtered Chromium Films. 2005.
- [117] Allen L. Johnson, Denise Parsons, Julia Manzerova, Dale L. Perry, Dan Koury, Brian Hosterman, and John W. Farley. Spectroscopic and microscopic investigation of the corrosion of 316/316L stainless steel by lead-bismuth eutectic (LBE) at elevated temperatures : Importance of surface preparation. *Journal of Nuclear Materials*, 328(2-3) :88–96, 2004.
- [118] Seung Goo Kim, Ming Zhi Hong, Sung Pil Yoon, Jonghee Han, Suk Woo Nam, Tae Hoon Lim, and Seong Ahn Hong. Preparation of YSZ coated AISI-type 316L stainless steel by the sol-gel coating method and its corrosion behavior in molten carbonate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 28(3) :297–306, 2003.
- [119] J. Pitter, F. Cerny, J. Cizner, J. Suchanek, and D. Tischler. High temperature corrosion properties of SiNx and CrNx coatings deposited by IBAD method. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4 SPEC. ISS.) :73–76, 2005.
- [120] M. Mantel, B. Baroux, J. Ragot, and P. Chemelle. Effect of the microstructure of some stabilized 17% Cr stainless steels on their creep and oxidation resistance. Role of Zr and Nb additions. *Memoires et etudes scientifiques de la Revue de metallurgie*, 87(10), 1990.
- [121] N. Fujita, K. Ohmura, M. Kikuchi, T. Suzuki, S. Funaki, and I. Hiroshige. Effect of Nb on high-temperature properties for ferritic stainless steel. *Scripta Materialia*, 35(6) :705–710, 1996.
- [122] Peggy Y. Hou and John Stringer. Oxide scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface. *Oxidation of Metals*, 38(5-6) :323–345, 1992.
- [123] J. A. Floro, E. Chason, and S. R. Lee. Real time measurement of epilayer strain using a simplified wafer curvature technique. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 406(1) :491–496, 1996.
- [124] J. A. Floro and E. Chason. Measuring Ge segregation by real-time stress monitoring during S1-xGex molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 69(25) :3830–3832, 1996.
- [125] G G Stoney. The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis. pages 172–175, 1909.
- [126] R. W. Hoffman. Stresses in thin films : The relevance of grain boundaries and impurities. *Thin Solid Films*, 34(2) :185–190, 1976.
- [127] J. A. Hinkley. A Blister Test for Adhesion of Polymer Films to SiO<sub>2</sub>. *The Journal of Adhesion*, 16(2) :115–125, 1983.
- [128] Reda Yahiaoui, Kamran Danaie, Sylvain Petitgrand, and Alain Bosseboeuf. An automated interferometric system for bulge and blister test measurements of micromachined membranes. *Microsystems Engineering : Metrology and Inspection*, 4400(33) :160–169, 2001.
- [129] K. M. Liechti and E. C. Hanson. Nonlinear effects in mixed-mode interfacial delaminations. *International Journal of Fracture*, 36(3) :199–217, 1988.

- 
- [130] K. M. Liechti and A. Shirani. Large scale yielding in blister specimens. *International Journal of Fracture*, 67(1) :21–36, 1994.
- [131] A. N. Gent and L. Lewandowski. Debonding pressures for adhering layers. 33(1) :1567–1577, 1986.
- [132] R. J. HOHLFELDER, H. LUO, J. J. VLASSAK, C.E.D CHIDSEY, and W. D. NIX. MEASURING INTERFACIAL FRACTURE TOUGHNESS WITH THE BLISTER TEST. pages 115–120, 1996.
- [133] Julien Réthoré, Thomas Elguedj, Pierre Simon, and Michel Coret. On the use of NURBS functions for displacement derivatives measurement by digital image correlation To cite this version : HAL Id : hal-00517490. 2010.
- [134] Julien Réthoré. UFreckles (v 2.0). Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1433776>.
- [135] A. Bosseboeuf, M. Dupeux, M. Boutry, and T. Bourouina. Bulge and Blister Test for Assessment of Coating Strength and Interfacial Adhesion : Experimental Challenge and Theoretical Tools. *Proc. Int. Workshop on Mechanical behaviour of P.V.D. Coated Materials*, 1997.
- [136] A. Shirani and K. M. Liechti. *A calibrated fracture process zone model for thin film blistering*. 1998.
- [137] Jim Sizemore, R. J. Hohlfelder, J. J. Vlassak, and W. D. Nix. MEASURING THE ADHESION OF DIAMOND THIN FILMS TO SUBSTRATES USING THE BLISTER TEST. 383 :197–207, 1995.
- [138] Alain Bosseboeuf, Michel Dupeux, Mathilde Boutry, Tarik Bourouina, Daniel Bouchier, and Dominique Débarre. Characterization of w films on si and sic>2/si substrates by X-Ray diffraction, AFM and blister test adhesion measurements. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 8(4-5) :261–272, 1997.
- [139] M. Dupeux and A. Bosseboeuf. Application of the blister test to adhesion energy measurements in metal-ceramic film-on-substrate systems. *Interfacial Science in Ceramic Joining*, 1997.
- [140] Smita Debnath, Paul Predecki, and Raj Suryanarayanan. Use of Glancing Angle X-Ray Powder Diffractometry to Depth-Profile Phase Transformations during Dissolution of Indomethacin and Theophylline Tablets. *Pharmaceutical Research*, 21(1) :149–159, 2004.
- [141] K. Wang, C. Steimer, D. Wamwangi, S. Ziegler, and M. Wuttig. Effect of indium doping on Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films for phase-change optical storage. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 80(8) :1611–1616, 2005.
- [142] Q. Luo and A. H. Jones. High-precision determination of residual stress of polycrystalline coatings using optimised XRD-sin $2\psi$  technique. *Surface and Coatings Technology*, 205(5) :1403–1408, 2010.
- [143] B. R. York. Residual Stress/Strain Analysis in Thin Films by X-ray Diffraction. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 20(2) :125–177, 1995.
- [144] A. A. Williams, J. M. C. Thornton, and J. E. Macdonald. Strain relaxation during the initial stages of growth in Ge/Si(001). 43(6), 1991.
- [145] Diederik Depla, G. Buyle, J. Haemers, and R. De Gryse. Discharge voltage measurements during magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200(14-15) :4329–4338, 2005.
-

- [146] U. A. Arifov, R. R. Rakhimov, and Kh. Dzhurakulov. Potential emission of electrons from the (110) and (111) faces of a molybdenum single crystal under ion bombardment. *Akad. Nauk. S. S. S. R., Bull. Phys. Ser.*, page 6, 1960.
- [147] K. Nanbu, S. Segawa, and S. Kondo. Self-consistent particle simulation of three-dimensional dc magnetron discharge. *Vacuum*, 47(6-8) :1013–1016, 1996.
- [148] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, and R. De Gryse. Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides. *Journal of Applied Physics*, 101(1), 2007.
- [149] M. P. Seah. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II : For neon, argon and xenon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 229(3-4) :348–358, 2005.
- [150] K. Van Aeken, S. Mahieu, and D. Depla. The metal flux from a rotating cylindrical magnetron : A Monte Carlo simulation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(20), 2008.
- [151] James F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter. *Treatise on Heavy-Ion Science*, pages 93–129, 2010.
- [152] Heinz Kiessig. Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 402(6) :715–768, 1931.
- [153] P. Croce and L. Nénot. Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X. *Revue de Physique Appliquée*, 11(1) :113–125, 1976.
- [154] Chromium, Molybdenum and Tungsten. In *Chemistry of the Elements*, pages 1002–1039. Elsevier, 1997.
- [155] R. J. Matyi, M. S. Hatzistergos, and E. Lifshin. X-ray reflectometry analyses of chromium thin films. *Thin Solid Films*, 515(4) :1286–1293, 2006.
- [156] J Forssell and B Persson. Interpretation of diffraction Patterns from a New Modification of Chromium.
- [157] Fatma TRABELSI. *Sol-gel / ALD low temperature process : study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and codoped TiO<sub>2</sub> nanostructures for photovoltaic applications*. PhD thesis, 2021.
- [158] Pierre-Jean Colson. *CHAPTER III Spin coating and experimental design*. PhD thesis, 2011.
- [159] Raphaël Boichot, Danying Chen, Frédéric Mercier, Francis Baillet, Gaël Giusti, Thomas Coughlan, Mikhail Chubarov, and Michel Pons. *Epitaxial growth of AlN on (0001) sapphire : Assessment of HVPE process by a design of experiments approach*. PhD thesis, 2017.
- [160] R. L. Rechtschaffner. Saturated Fractions of 2n and 3n Factorial Designs. *Technometrics*, 9(4) :569–575, 1967.
- [161] Clarisse Furgeaud. *Effets cinétique et chimique lors des premiers stades de croissance de films minces métalliques : compréhension multi-échelle par une approche expérimentale et modélisation numérique*. PhD thesis, 2019.
- [162] J Peralta, J Esteve, and A Lousa.  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and bcc phases coexist in sputtered chromium coatings with moderate oxygen contents. *Thin Solid Films*, pages 1–16, 2019.
- [163] P. Oberhauser and R. Abermann. Influence of substrate properties on the growth of titanium films : Part IV. *Thin Solid Films*, 434(1-2) :24–29, 2003.
- [164] A. Misra, S. Fayeulle, H. Kung, T. E. Mitchell, and M. Nastasi. Effects of ion irradiation on the residual stresses in Cr thin films. *Applied Physics Letters*, 73(7) :891–893, 1998.

- 
- [165] G. Abadias and R. Daniel. Stress in physical vapor deposited thin films : Measurement methods and selected examples. In *Handbook of Modern Coating Technologies*, pages 359–436. Elsevier, 2021.
- [166] R. Nowak, F. Yoshida, J. Morgiel, and B. Major. Postdeposition relaxation of internal stress in sputter-grown thin films caused by ion bombardment. *Journal of Applied Physics*, 85(2) :841–852, 1999.
- [167] M. Cremona, M. H.P. Mauricio, L. V. Fehlberg, R. A. Nunes, L. C. Scavarda Do Carmo, R. R. De Avillez, and A. O. Caride. Grazing incidence X-ray diffraction analysis of alkali fluoride thin films for optical devices. *Thin Solid Films*, 333(1-2) :157–164, 1998.
- [168] W. M. McdoMcdonald, I. G., Moehlenkamp, D. Arola, and J. Wang. Residual Stresses in Cu / Ni Multilayer Thin Films Measured Using the Sin 2  $\psi$  Method. 2018.
- [169] W D Nix and B M Clemens. Materials research. pages 3467–3473, 1999.
- [170] C Gautier, G Moulard, J P Chatelon, and G Motyl. Influence of substrate bias voltage on the in situ stress measured by an improved optical cantilever technique of sputtered chromium films. pages 102–108, 2001.
- [171] V.A. Sadykov, L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, S.V. Cherepanova, G.S. Litvak, E.B. Burgina, G.N. Kustova, V.N. Kolomiichuk, V.P. Ivanov, E.A. Paukshtis, A.V. Golovin, and E.G. Avvakumov. No Title. *J. Solid State Chem.*, 1996.
- [172] D L A De Faria. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, 28(February) :873–878, 1997.
- [173] K F McCarty, D R Boehme, and Sandia National Laboratories. A Raman Study of the Systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 27 :19–27, 1989.
- [174] D Rensch, B Veal, K Natesan, and M Grimsditch. Transient Oxidation in Fe-Cr-Ni Alloys : A Raman-Scattering Study. 46 :365–381, 1996.
- [175] T. Jonsson, S. Karlsson, H. Hooshyar, M. Sattari, J. Liske, J. E. Svensson, and L. G. Johansson. Oxidation After Breakdown of the Chromium-Rich Scale on Stainless Steels at High Temperature : Internal Oxidation. *Oxidation of Metals*, 85(5-6) :509–536, 2016.
- [176] M Halvarsson, J E Tang, and H Asteman. Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600 C. 48(2006) :2014–2035, 2006.
- [177] Shenghu Chen, Xiaojie Jin, and Lijian Rong. Improvement in High Temperature Oxidation Resistance of 9 % Cr Ferritic – Martensitic Steel by Enhanced Diffusion of Mn. *Oxidation of Metals*, 2015.
- [178] H E Evans, D A Hilton, R A Holm, and S J Webster. The Development of Localized Pits During Stainless Steel Oxidation. 14(3) :235–247, 1980.
- [179] Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, and J. P. Petit. Oxygen and water vapour oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents. *Materials Science Forum*, 461-464(II) :839–846, 2004.
- [180] Thuan Dinh Nguyen, Jianqiang Zhang, and David J. Young. Effects of silicon on high temperature corrosion of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in carbon dioxide. *Oxidation of Metals*, 81(5-6) :549–574, 2014.
- [181] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, F. Charlot, and A. Dellali. Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe-15Cr alloys as a function of their silicon content. *Acta Materialia*, 54(15) :3917–3922, 2006.
-

- 
- [182] J Mougín, T Le Bihan, and G Lucazeau. High-pressure study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *62* :553–563, 2001.
- [183] MATSUDA. Yasushi Table 1 . Chemical compositions of the. pages 32–37.
- [184] Farrow, Mattern, and Nagelberg. Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy. *212*(July) :1–4, 1979.
- [185] F Riffard, H Buscail, F Rabaste, E Caudron, R Cuffe, C Issartel, N Karimi, and S Perrier. Manganese effect on isothermal high temperature oxidation behaviour of AISI 304 stainless steel. *598* :1127–1134, 2008.
- [186] S N Basu and G J Yurek. *Effect of Alloy Grain Size and Silicon Content on the Oxidation of Austenitic Fe-Cr-Ni-Mn-Si Alloys in Pure O<sub>2</sub>*, volume 36. 1991.
- [187] Jérôme Issartel, Sébastien Martoia, Frédéric Charlot, Valérie Parry, Guillaume Parry, Rafael Estevez, and Yves Wouters. High temperature behavior of the metal/oxide interface of ferritic stainless steels. *Corrosion Science*, *59* :148–156, 2012.
- [188] Stephen E. Ziemniak, Lawrence M. Anovitz, Roy A. Castelli, and Wallace D. Porter. Thermodynamics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *39*(11) :1474–1492, 2007.
- [189] W Kunmann, D B Rogers, and A Wold. the Use of Co-Co<sub>2</sub> and Free Atmospheres Energy Oxide Systems for the Preparation. *24* :1535–1538, 1963.
- [190] Mitsutaka Hino, Ken Ichi Higuchi, Tetsuya Imagasaka, and Shiro Ban-Ya. Phase Equilibria and Activities of the Constituents in FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel Solid Solution Saturated with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *ISIJ International*, *34*(9) :739–745, 1994.
- [191] Rolf Snethlage and Dietrich D. Klemm. Intrinsic oxygen fugacity measurements on chromites from the Bushveld Complex and their petrogenetic significance. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *67*(2) :127–138, 1978.
- [192] N.S. Zabeivorota, A.A. Likasov, G.G. Mikailov, and Izv. Akad. Nauk. No Title. *SSSR, Neorg. Mater.*, *16* :181–183., 1980.
- [193] K. Nagata and R. Murohashi. itle. *Zairyo to Purosesu (CAMP-ISIJ)* *3*, page 940, 1990.
- [194] F. Goutier, S. Valette, A. Vardelle, and P. Lefort. Oxidation of stainless steel 304L in carbon dioxide. *Corrosion Science*, *52*(7) :2403–2412, 2010.
- [195] H. E. Evans, A. Strawbridge, R. A. Carolan, and C. B. Ponton. Creep effects on the spallation of an alumina layer from a NiCrAlY coating. *Materials Science and Engineering A*, *225*(1-2) :1–8, 1997.
- [196] B. A. Pint and I. G. Wright. Oxidation behavior of ODS Fe-Cr alloys. *Oxidation of Metals*, *63*(3-4) :193–213, 2005.
- [197] T. Jonsson, F. Liu, S. Canovic, H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, and M. Halvarsson. Influence of H<sub>2</sub>O(g) on the Oxide Microstructure of the Stainless Steel 353MA at 900C in Oxygen. *Journal of The Electrochemical Society*, *154*(11) :C603, 2007.
- [198] Edward M. Lehockey, Yang-Pi Lin, and Olev E. Lepik. Mapping Residual Plastic Strain in Materials Using Electron Backscatter Diffraction. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, (ii) :247–264, 2000.
- [199] H. E. Evans, A. T. Donaldson, and T. C. Gilmour. Mechanisms of breakaway oxidation and application to a chromia-forming steel. *Oxidation of Metals*, *52*(5) :379–402, 1999.
-

- [200] J. E. Croll and G. R. Wallwork. The high-temperature oxidation of iron-chromium-nickel alloys containing 0-30% chromium. *Oxidation of Metals*, 4(3) :121–140, 1972.
- [201] Xiawei Cheng, Zhengyi Jiang, Brian J. Monaghan, Dongbin Wei, Raymond J. Longbottom, Jingwei Zhao, Jianguo Peng, Ming Luo, Li Ma, Shuzheng Luo, and Laizhu Jiang. *Breakaway oxidation behaviour of ferritic stainless steels at 1150 C in humid air*, volume 108. Cheng2016, 2016.
- [202] Y. Akamatsu, A. Takamatsu, K. Makita, H. Inaba, and T. Minami. Preparation of black-colored thin films from silica sol containing dissolved metal nitrates by the sol-gel method. *Journal of Materials Science*, 36(18) :4503–4510, 2001.
- [203] Projet International de Coopération Scientifique (PICS) project supported by the National Centre for Scientific Research (CNRS, France) Ref n 6095 and the Russian Foundation for Basic Research (RFBR, Russia) Ref n 13-08-91053-CNRS\_a. 2016.
- [204] John W. Hutchinson and Z. Suo. *Mixed Mode Cracking in Layered Materials*, volume 29. 1992.
- [205] Valérie Parry, Céline Pascal, Muriel Braccini, Elena Fedorova, Marc Mantel, Yves Wouters, Djar Oquab, Daniel Monceau, Rafael Estevez, and Guillaume Parry. Relations Between Oxidation Induced Microstructure and Mechanical Durability of Oxide Scales. *Oxidation of Metals*, 88(1-2) :29–40, 2017.
- [206] W. C. Oliver and G. M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1) :3–20, 2004.
- [207] D. Tabor. Indentation hardness : Fifty years on a personal view. *Philosophical Magazine A : Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, 74(5) :1207–1212, 1996.
- [208] Valérie Parry, Wichitra Wongpromrat, Laurence Latu-Romain, Céline Pascal, Walairat Chandra-ambhorn, Somrerik Chandra-ambhorn, Yves Wouters, and Alain Galerie. Morpho-chemical investigations and thermodynamic study of Nb-rich passive nodules grown on AISI 441 oxidized in wet atmosphere. *Corrosion Science*, 141(June) :255–263, 2018.
- [209] J. Mougin, M. Dupeux, L. Antoni, and Alain A. Galerie. Adhesion of thermal oxide scales grown on ferritic stainless steels measured using the inverted blister test. *Materials Science and Engineering A*, 359(1-2) :44–51, 2003.
- [210] D. Delaunay and A. M. Huntz. Mechanisms of adherence of alumina scale developed during high-temperature oxidation of Fe-Ni-Cr-Al-Y alloys. *Journal of Materials Science*, 17(7) :2027–2036, 1982.
- [211] Gunnar Hultquist, Bent Tveten, and Erik Hörnlund. Hydrogen in chromium : influence on the high-temperature oxidation kinetics in H<sub>2</sub>O, oxide-growth mechanisms, and scale adherence. *Oxidation of Metals*, 54(1) :1–10, 2000.
- [212] I. Murris, Y. P. Jacob, V. A.C. Haanappel, and M. F. Stroosnijder. High-temperature oxidation behavior of chromium : Effect of different batches. *Oxidation of Metals*, 55(3-4) :307–331, 2001.
- [213] John Stringer, A Z Hed, and G. R. Wallwork. The Effect of a Thoria Dispersion on the High Temperature Oxidation of Chromium. 12(February), 1972.
- [214] Jan Gustav Grolig, Jan Froitzheim, and Jan Erik Svensson. Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells : Evolution of electrical properties. *Journal of Power Sources*, 284 :321–327, 2015.



# Résumé

Le présent travail vise à étudier et améliorer la durabilité chimique et mécanique des aciers inoxydables chrominoformeurs à haute température. Dans ce but, des essais d'oxydation à durée variant de quelques minutes à plus de 1000 h ont été réalisés à une température de 850°C sur différents aciers inoxydables austénitiques et ferritiques avec ou sans dépôt, d'un film Chrome de 100 nm d'épaisseur réalisé par PVD.

En absence du dépôt de Chrome, les caractérisations microstructurales ont démontré que les aciers austénitiques et les aciers ferritiques à faible teneur en Cr sont sensibles à l'oxydation catastrophique caractérisée par la formation des oxydes de Fer non protecteur. Tandis qu'en présence du film de Chrome, les oxydes thermiques présentent une morphologie duplexe ( $MnCr_2O_4/Cr_2O_3$ ) à caractère protecteur même à long terme (durée max testée 2000 h). L'étude cinétique a permis de mettre en évidence l'effet positif du dépôt par l'abaissement de vitesse d'oxydation.

Les caractérisations microstructurales fines (ACOM-TEM) ont permis de comprendre l'impact du dépôt de Chrome sur la nature des oxydes formés pendant les premières minutes d'oxydation et proposer un mécanisme de croissance.

Enfin des essais micro-mécanique de mesure d'adhérence (gonflement-décollement inversé) ont été entrepris afin de quantifier la tenue mécanique des couches d'oxyde formées. Ces essais ont pu mettre en évidence l'effet bénéfique du dépôt de chrome sur l'adhérence des couches d'oxyde formées sur les aciers austénitiques.

**Mots-clés** : Oxydation haute température, aciers inoxydables, PVD, adhérence, micro-structure, cinétique d'oxydation, chromine, mécanisme de croissance, micro-mécanique

---

## Abstract

The present work aims to study and improve chemical and mechanical durability at high temperature of iron based alloys. For this, oxidation tests were performed at 850 °C for duration varying between few minutes to more than 1000 h on austenitic and ferritic stainless steels with or without a chromium film (100 nm) deposited by PVD.

Without Chromium deposition on surface, microstructural characterizations showed that austenitic steels and ferritic steels with low Cr content are susceptible to breakaway oxidation characterized by the formation of unprotective iron oxides. While in the presence of the Chromium film the thermally grown oxide has a duplex morphology ( $MnCr_2O_4/Cr_2O_3$ ) with a protective character even in the long term (max duration tested 2000 h). The kinetics study demonstrate that the oxidation rates are slower in the presence of the Chromium thin layer on austenitic and ferritic stainless steel surface.

The thin microstructural characterizations (ACOM-TEM) allowed to understand the contribution of Chromium film on the nature of formed oxides on stainless steels during the first stages of oxidation. A growth mechanism has been proposed.

Finally, micro-mechanical tests devoted to adherence characterization (bulge-blister inverted) have been performed in order to quantify oxide layers and showed a beneficial effect of chromium deposition on the adhesion of the oxide layers grown on austenitic steels.

**Key words** : High temperature oxidation, stainless steels, PVD, adhesion, microstructure, oxidation kinetics, chromia, growth mechanism, micro-mechanic