

Méthodes spectroscopiques pour l'analyse des contraintes résiduelles dans les oxydes thermiques. Une approche expérimentale



Groupe :

J. Balmain, P. Girault, G. Bonnet, **J.L. Grosseau-Poussard**, F. Pedraza, (J.F. Dinhut)

Collaborateurs :

B. Panicaud, G. Geandier, P.O. Renault, P. Goudeau, J. Jedlinski

Etudiants :

C. Kemdehoundja, M. Guerain, Y. Brou, Z. Tao, F. Rakotovao, Z. Wang,

Principaux sujets :

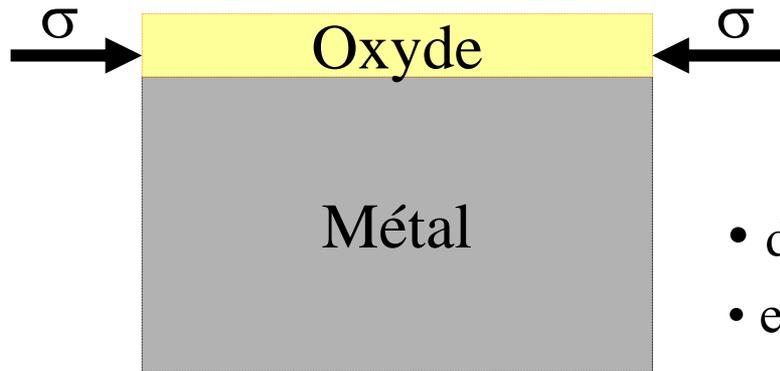
traitements de surface pour résistance à l'oxydation HT, Barrières thermiques
contrainte et endommagement dans les films d'oxydes thermiques

Méthodes spectroscopiques pour l'analyse des contraintes résiduelles dans les oxydes thermiques. Une approche expérimentale

1. Contexte et problématique
2. Aspects instrumentaux et mesure
3. Exemples de résultats

1. Contexte et problématique / **présentation du système**

à haute température : durée de vie d'un système
oxyde / métal ?



vieillessement chimique
et/ou mécanique

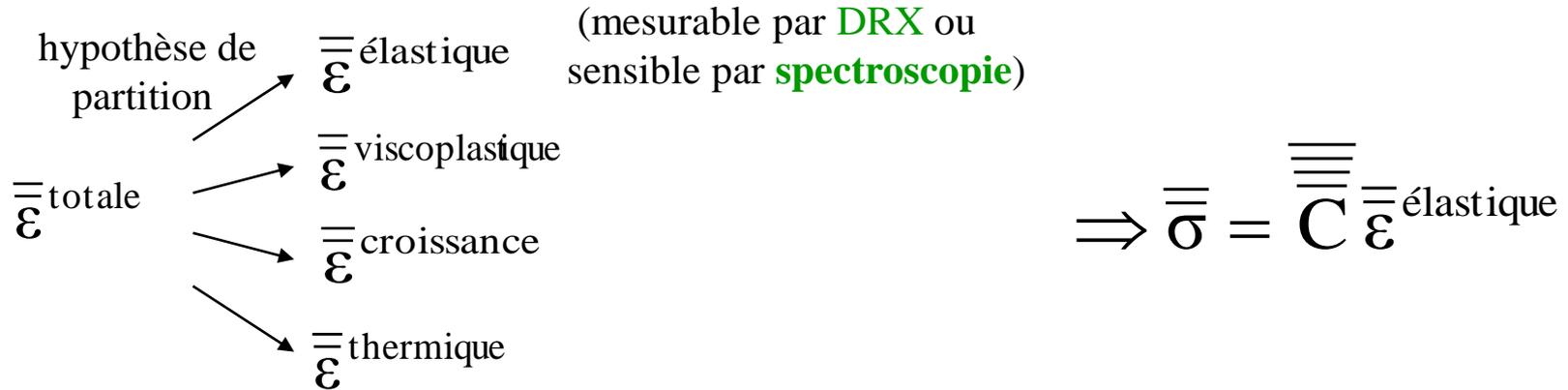
- dégradation chimique (oxydation)
- endommagement mécanique : rupture, décohésion, ...

- **état mécanique des films d'oxydes** thermiques ?
- **mesures** nécessaires pour connaître l'évolution de l'état de chargement
- confrontation avec **modélisation et identification de certains paramètres** du système ?

contraintes résiduelles internes : distinction entre contraintes
thermiques et contraintes de **croissance** ...

2. Aspects instrumentaux et mesures / principes généraux, principales hypothèses

- Etat mécanique : déformation et contrainte (macroscopiques)



- Hypothèses :

- couche d'oxyde mince et plane et $\frac{\partial \overline{\overline{\sigma}}}{\partial x} = 0$
 \Rightarrow état de contrainte plane et uniforme
- isotropie de σ_{ij} dans le plan de la surface
 \Rightarrow 2 composantes égales et non nulles
- matériau isotrope macro. (pas de texture)
 \Rightarrow C_{ijkl} a 2 paramètres indépendants : E et ν

$$\left. \right\} \Leftrightarrow \overline{\overline{\sigma}}(t) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(t) & \sigma_{xy}(t) & 0 \\ \sigma_{xy}(t) & \sigma_{yy}(t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \text{cste}, \forall \vec{r}$$

$$\left. \right\} \Leftrightarrow \overline{\overline{\sigma}}(t) = \begin{pmatrix} \sigma(t) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma(t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

la confrontation entre plusieurs méthodes de mesure et principes d'étalonnage associés peut aider à la validation des résultats

1. Contexte et problématique / conséquences sur la durabilité / stratégie

accumulation d'énergie \Rightarrow relaxation par différents processus :

- fluage de l'oxyde
- rupture par exemple par cloquage suivi d'écaillage
- ...

\Rightarrow phénomènes complexes mais importance de leur prise en compte pour qualifier l'intégrité ?

- contraintes « **de croissance** » peu étudiées / contraintes thermiques

 mesure des déformations in situ en isotherme à partir de $t = 0$
peu de matière au départ, dynamique de la mesure

\Rightarrow DRX labo ou Rayonnement Synchrotron et/ou **Spectroscopies**

\Rightarrow étude de l'historique du chargement mécanique (t)

- champs de contrainte **locaux** associés aux phénomènes de cloquages, peu ou pas étudié

 mesure des déformations en zone limitée, dynamique de la mesure

\Rightarrow **Spectroscopies** et / ou μ diffraction RS

\Rightarrow cartographie de relaxation (x, y, z ?)

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies

Raman et de fluorescence / effet piezo

piezospectroscopie : déformation \Rightarrow modification des spectres Raman ou de fluorescence des solides \Rightarrow contrainte déterminée à partir des décalages de certaines bandes caractéristiques.

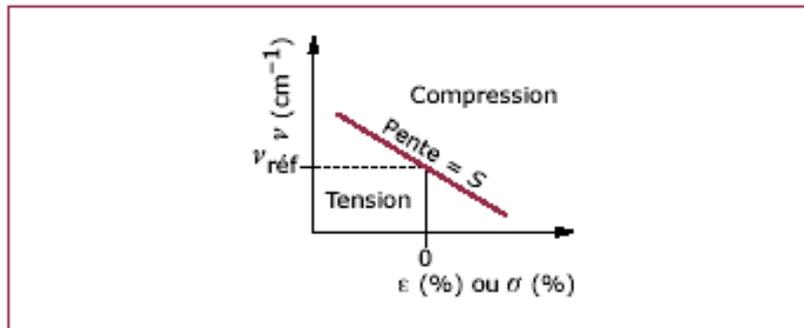


Figure 10 – Nombres d'onde Raman en fonction des contraintes (σ) ou des allongements (ε) appliqués

$$\Delta \nu = S \Delta \varepsilon = S \frac{\Delta \sigma}{E}$$

Si S connu pour une phase \Rightarrow cartographie possible

méthodologie :

- compréhension des spectres, analyse des bandes
- étalonnages préalables (puissance laser, ...)
- référence absolue (« libre de contrainte »)
- calibration nombre d'onde / contrainte \Rightarrow montage spécifique sous illumination (déformation ou contrainte imposée, chargement uniaxial, hydrostatique, flexion)

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence

$$\Delta\nu = \Pi_{ij} \sigma_{ij}$$

représentation empirique de l'effet piezo

Lipkin, Clarke, Grabner

cas des polycristaux parfaits :

* pour bandes Raman : $\langle \sigma \rangle = \frac{\Delta\nu}{3\langle \Pi \rangle}$

$\langle \sigma \rangle$: contrainte hydrostatique moyenne
 $\langle \Pi \rangle$: coeff piezo moyen déterminé par flexion ou chargement hydrostatique

* pour bandes de fluorescence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$: $\langle \sigma \rangle = \frac{\Delta\nu}{2\Pi_a + \Pi_c}$

Π_a et Π_c : coeff piezo le long des axes a et c de la cellule hexagonale d' Al_2O_3 , déterminés par chargement uniaxial

$$2\Pi_a + \Pi_c = 7.6 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$$

- le décalage $\Delta\nu$ serait principalement sensible à la trace de σ_{ij}
- attention : les coeff piezo sont en principe ds caract intrinsèques

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopie Raman

• Spectroscopie Raman

- Technique non destructive
- Mesures locales (**zone endommagée**)
- Mesures in-situ (**à HT**)

Spectromètre utilisé:

XY Dilor-Yvon Jobin 0,1cm⁻¹ de précision

- Laser HeNe ($\lambda_{\text{HeNe}} = 632,817 \text{ nm}$)
- Détecteur CCD multicanaux
- Cellule HT ($T \leq 1200^\circ\text{C}$)

Thèse Kemdehoundja 2008

Spectre Raman de la
chromine ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$)



Comporte généralement 5
modes visibles: 4E_g et 1A_{1g}

**Le mode A_{1g} est le plus
intense et isotrope**

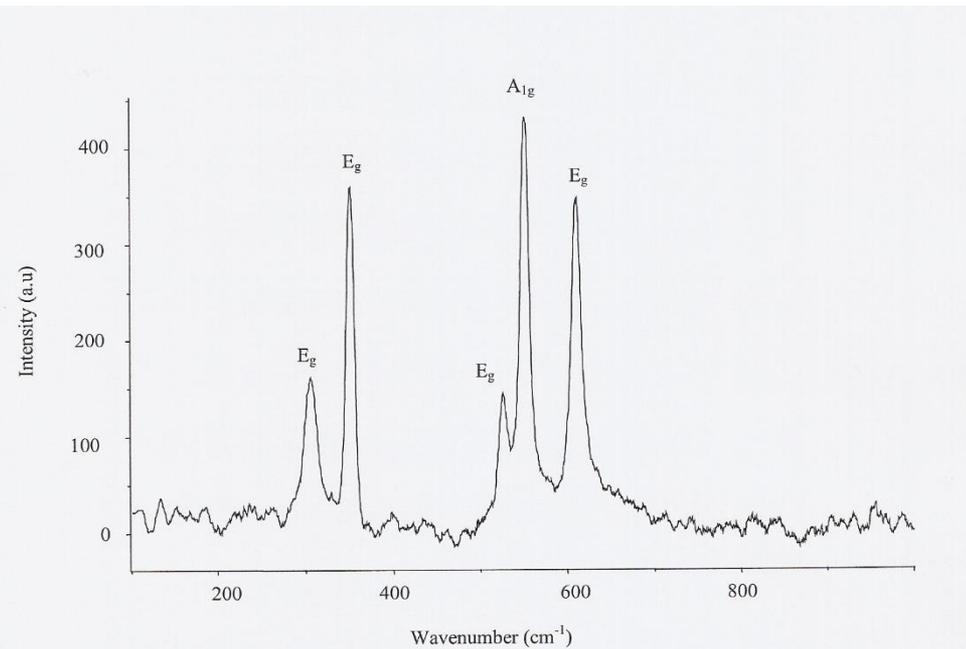
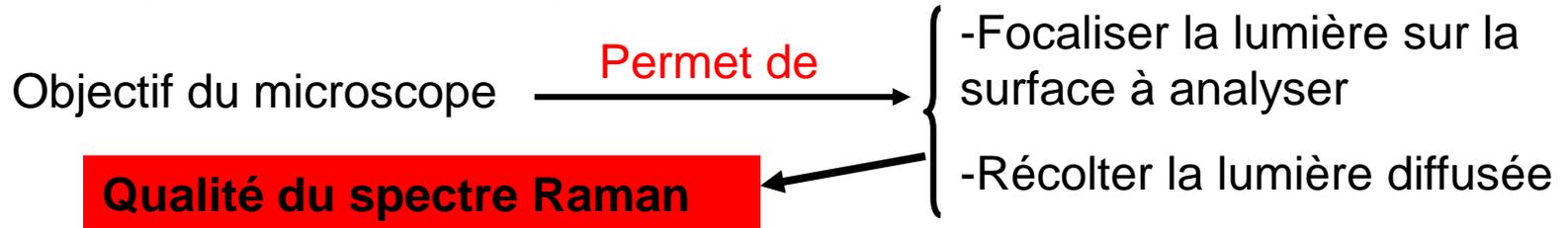


Fig.4: Reference spectrum recorded at RT on chromia scraped film.

Réglages préliminaires et étalonnages

Thèse Kemdehoundja 2008

- Choix de l'objectif du microscope

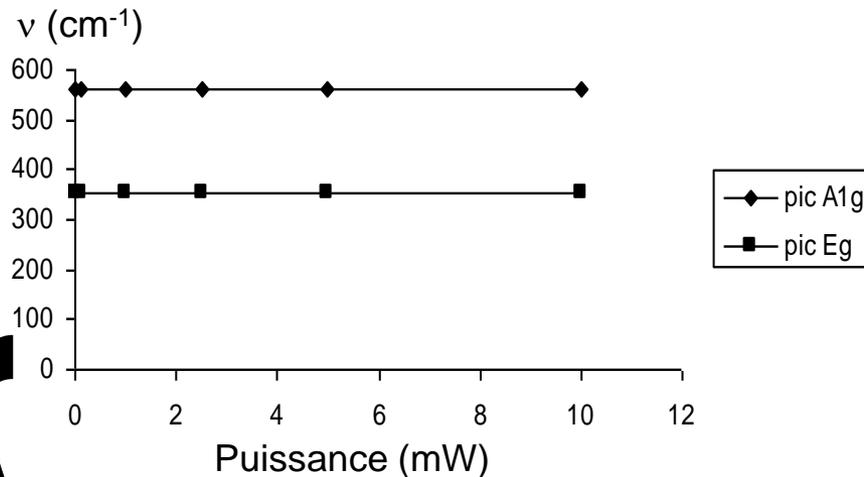


Objectifs utilisés

-50x et 100x à l'ambiante
-50x longue focale à T

**Taille du spot
~ 2 μm^2**

- Étalonnage de la puissance laser



Pas de déplacement des pics

Puissance trop importante

Échauffement local de l'échantillon

Déplacement des pics vers les
petits ν (cm^{-1})

Erreur sur la position des pics

Réglages préliminaires et étalonnages

Thèse Kemdehoundja 2008

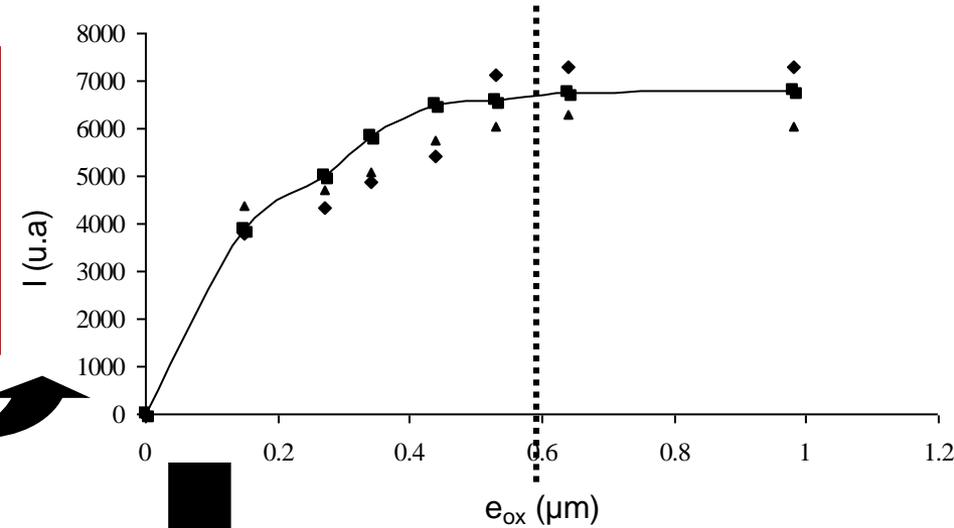
- Étalonage de la profondeur de pénétration du faisceau laser

Profondeur de pénétration

Estimation

Intensité du pic A_{1g} en fonction de l'épaisseur de la couche

Dépend du coefficient d'absorption



La profondeur de pénétration du laser HeNe dans la chromine développée sur le Ni-30Cr est estimée à 0,6-0,7 μm

- État de référence

- Relation entre le nombre d'onde ν et la contrainte σ

- Relation Nombre d'onde - Contrainte

Relation de Birnie et al.

$$\sigma = -\Delta\nu * 0,28 \pm 0,08$$

où σ (GPa) et $\Delta\nu$ (cm^{-1})

obtention

Étalonnage Pression hydrostatique - $\nu_1(\text{A}_{1g})$

Sur monocristal et poudre polycristalline de Cr_2O_3

confirmation

Thèse de J. Mougin (2001)

J. Birnie, C. Craggs, D.J Gardiner, P.R. Graves, Corr. Sci. (1992)

Mougin J. Phys. Chem Solids 2001

$$\sigma(\text{GPa}) = -\Delta\nu (\text{cm}^{-1}) * 0.307 \pm 0.005$$

avec $\Delta\nu = \nu_c - \nu_{\text{ref}}$

dans les films minces d'oxydes, l'état de contrainte est supposé biaxial

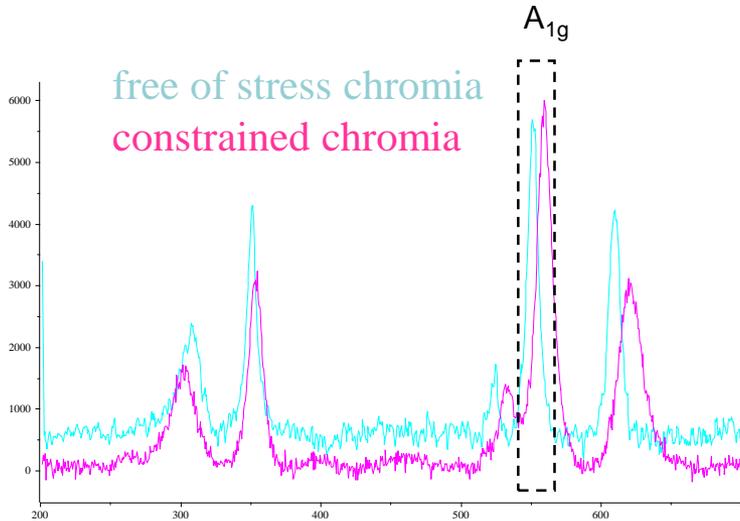
conditions

- taille de grain d'oxyde < taille du spot
- orientation aléatoire des grains d'oxyde
- pas de gradient de contrainte

restrictif ?

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence/ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

piezospectroscopic effect : vibration and fluorescence bands may shift with stress



- chromia Raman spectra at RT : 4 E_g and 1 A_{1g} modes
- Gauss/Lorentz simulations (Lab Spec software) the wave number of the A_{1g} mode is deduced

Gardiner, Mougin, Lucazeau, ..

[Mougin *J. Phys. Chem Solids* 2001]

$$\sigma(\text{GPa}) = -\Delta\nu (\text{cm}^{-1}) * 0.28 \pm 0.08, \text{ with } \Delta\nu = \nu_c - \nu_{\text{ref}}$$

calibration procedure : hydrostatic pressure via a diamond anvil cell, on Cr_2O_3 microcrystalline powder.

valid for oxide films/substrate if :

- mean grain size < Raman probe size
- equibiaxial stress state for polycrystalline chromia
- no stress gradient

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopie Raman

- **Effet piezospectroscopique:**

Relation matricielle $\Delta\nu = \Pi_{ij}\sigma_{ij}^*$

Matériau polycristallin non texturé $\rightarrow \overline{\Delta\nu} = \Pi\sigma$

$$\text{avec } \sigma = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$$

Calibration : $\Delta P = \Delta\sigma = A \times \overline{\Delta\nu}$; Obtention du coefficient A

[Birnie *Corr. Sci.* 1992] [Mougin *J. Phys. Chem Solids* 2001]

$$\Delta P = \begin{pmatrix} \sigma_p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_p \end{pmatrix}$$

Application à un état de contrainte bi-axial : $\sigma_{\text{couche}} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

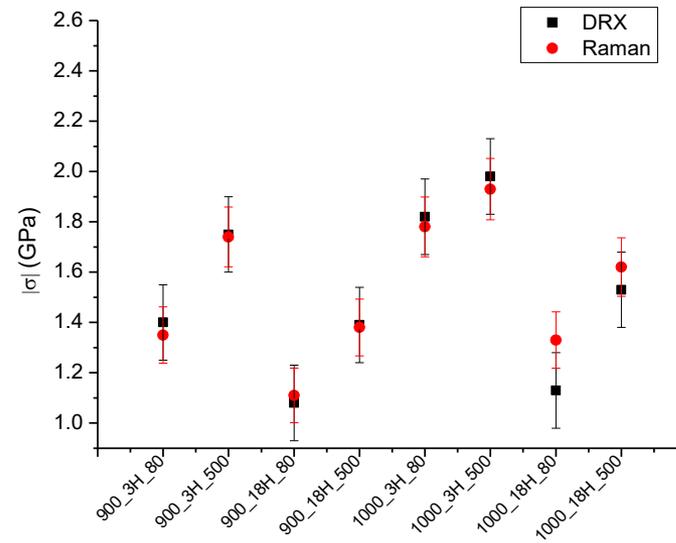
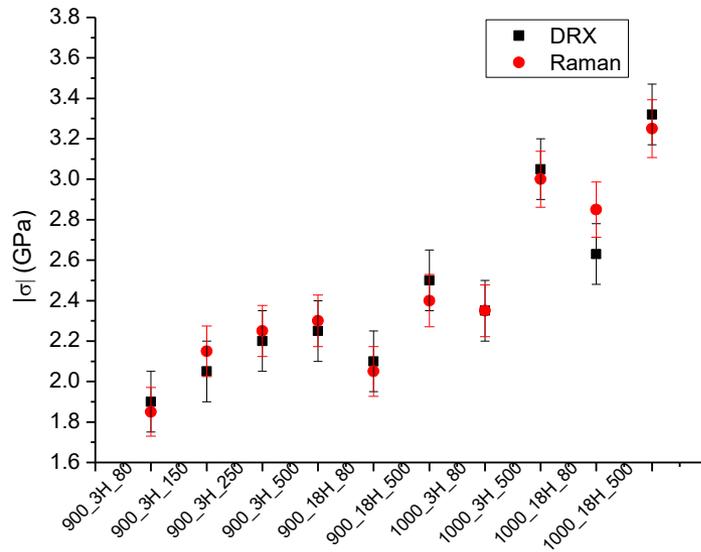
$$\frac{\text{Tr}(\Delta P)}{3} = \frac{\text{Tr}(\sigma_{\text{couche}})}{3} = A \overline{\Delta\nu}$$

$$\sigma_p = \frac{2}{3}\sigma = A \overline{\Delta\nu}$$

[Lamri *Mat. Sci. Eng.* 2010] \rightarrow **Calibrations ne tiennent pas compte du facteur 3/2**

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopie Raman

- Comparaison Raman/DRX pour plusieurs conditions d'oxydation
- Détermination de contraintes sur Ni-30Cr/Cr₂O₃ et Fe-47Cr/Cr₂O₃



✓ La comparaison DRX/Raman semble satisfaisante ($\Delta\sigma = 200$ MPa)

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopie Raman

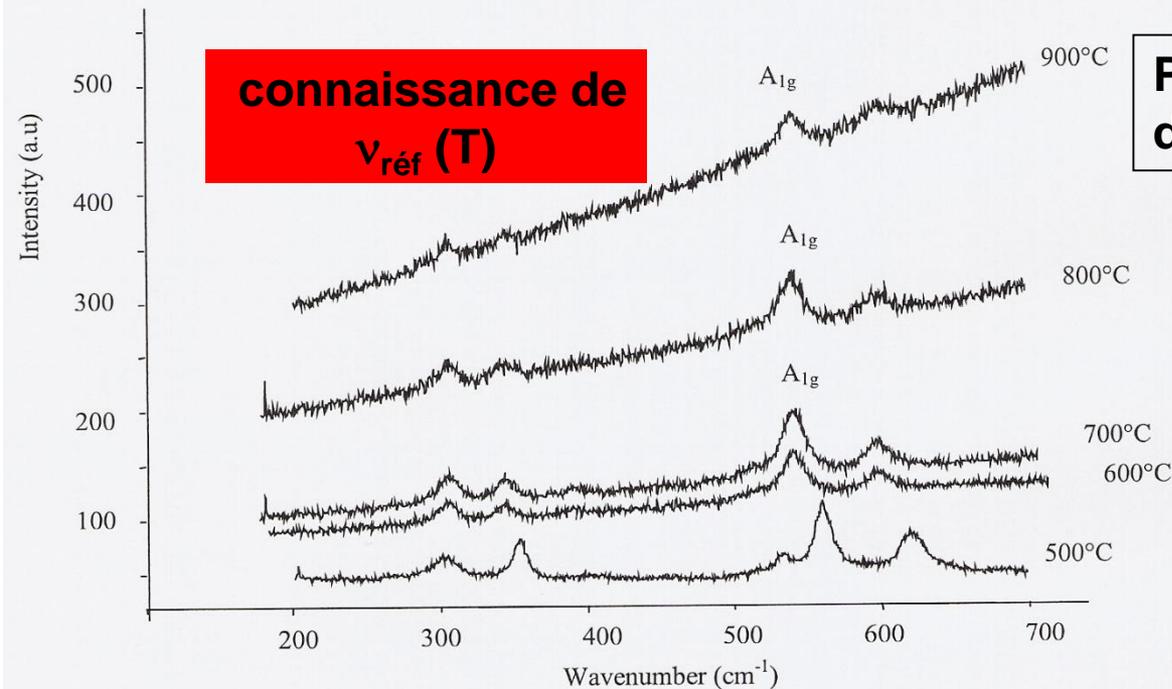
- État de référence ou état non contraint

- Propre au système étudié
- Dépend de T

Pour le système $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ni-30Cr}$

poudre de Cr_2O_3 / récupérée sur un échantillon de Ni-30Cr oxydé

Thèse Kemdehoundja 2008



Pics de moins en moins bien définis quand T augmente

Effet thermique

limite T de travail
(900°C)

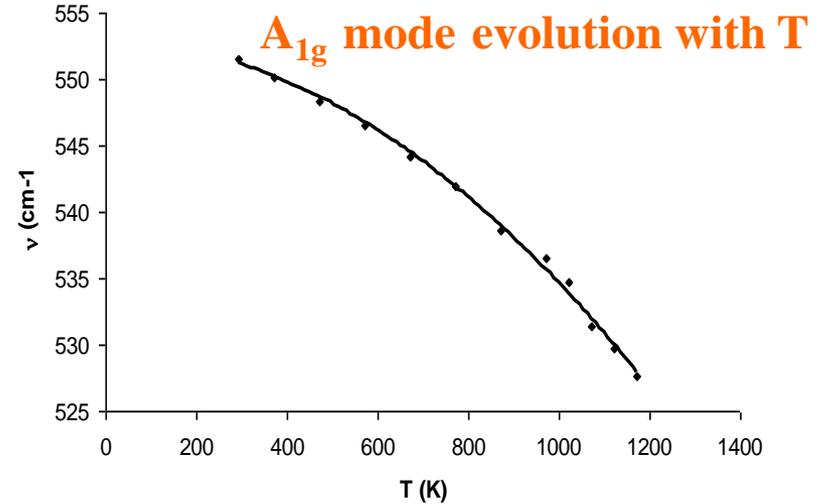
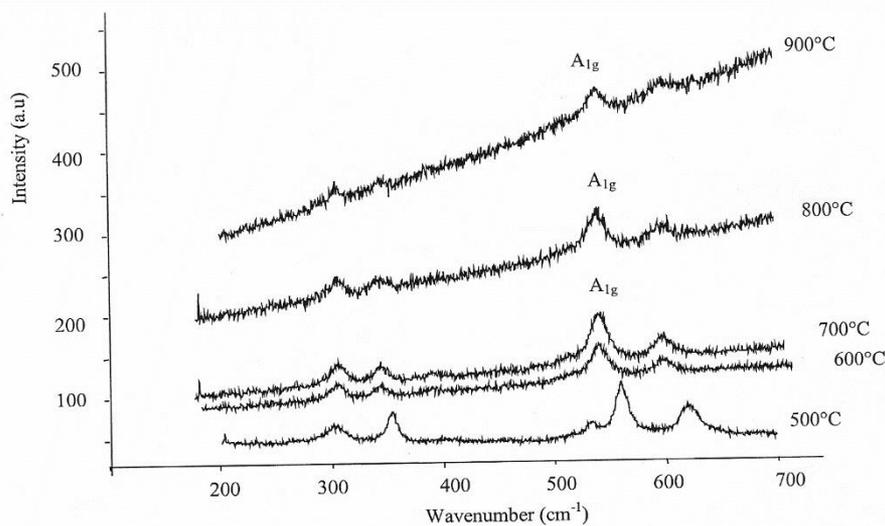
$\Delta\nu = \nu_c - \nu_{\text{réf}}$ est déterminé
pour $20^\circ\text{C} < T \leq 900^\circ\text{C}$

Fig.5: Reference spectra recorded at indicated temperatures on chromia scraped film.

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman / $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ in situ

heat radiation effect

Thèse Kemdehoundja 2008



quadratic evolution, reversible with temperature

$$\nu - \nu_0 = -7 * 10^{-4} T - 2 * 10^{-5} T^2$$

ν_0 and ν : A_{1g} reference wave number at RT and oxidation temperature

**in-situ measurements can be performed up to 900°C,
i.e. the chromia $\nu_1(A_{1g})$ band can be treated**

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence / intérêt du **mode confocal**

différents objectifs de microscope \Rightarrow résolution micrométrique

mode confocal : éclairage ponctuel (laser) + filtrage spatial du signal émis

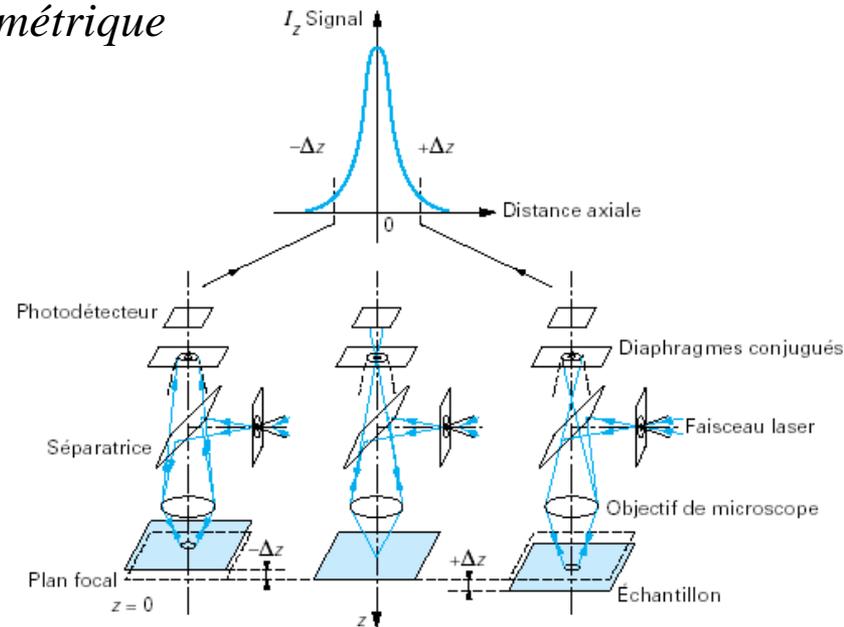
\Rightarrow élimination de la lumière provenant des régions de part et d'autre de la zone focale

\Rightarrow **accroissement du contraste** du spectre + excellente **discrimination en profondeur**

balayage optique \Rightarrow information **plan par plan**, attention à l'absorption

conséquences :

- dynamique de la mesure \Rightarrow analyse spatio-temporelle : isotherme (T, t) et cartographie (x,y)
- exploration des gradients (z ?)

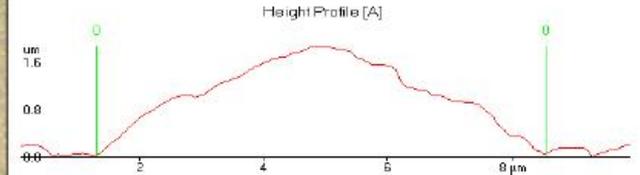
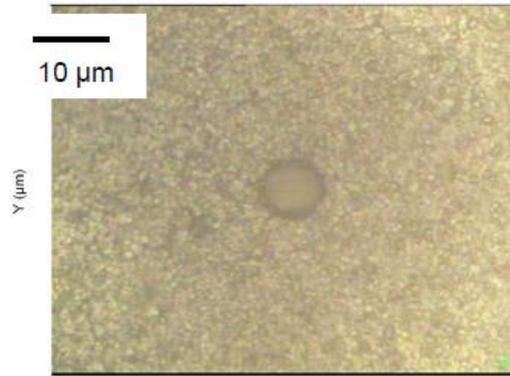


μ -Raman

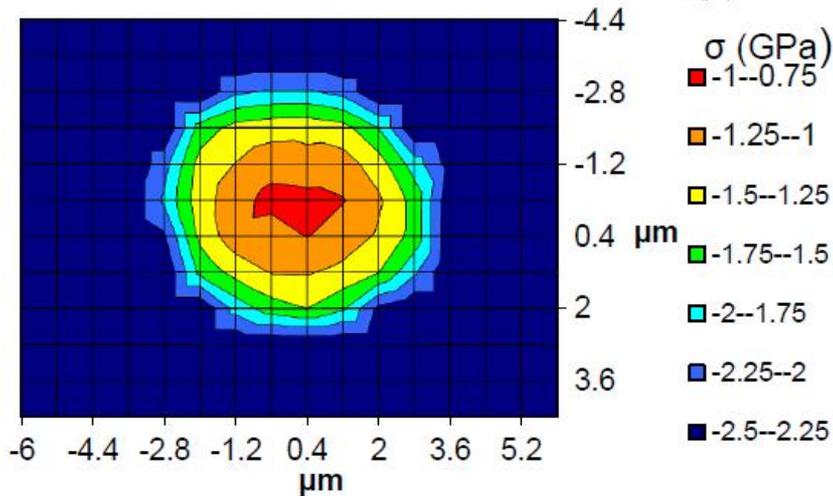
α -Cr₂O₃/NiCr₃₀

buckle type 1: $2b < 10 \mu\text{m}$

μ -Raman stress map:
stress distribution through
and around buckles



AFM or OM: geometrical and
morphological parameters



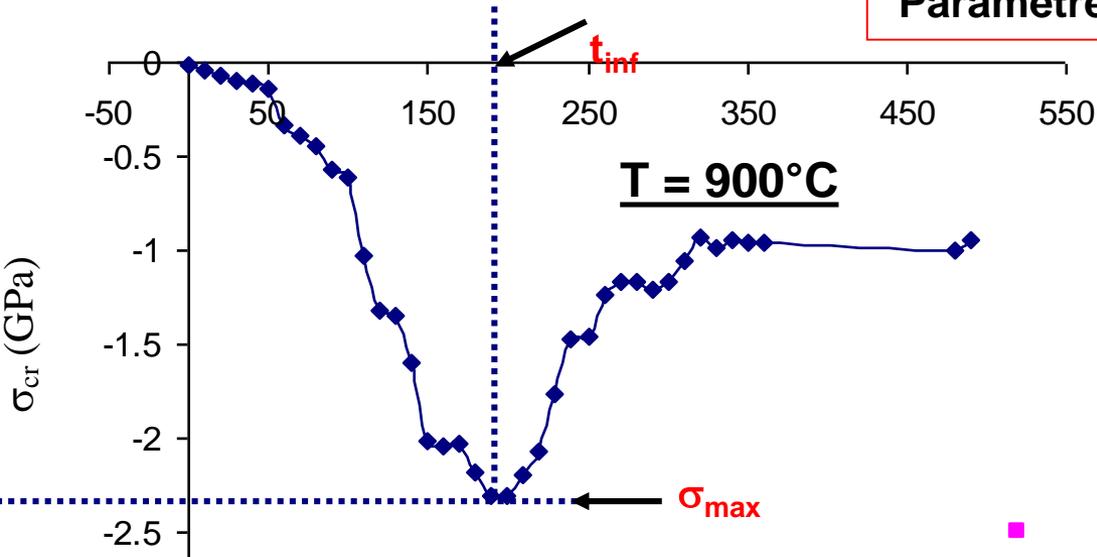
$\sigma \sim 2.25 \text{ GPa}$ near buckle
 $\sigma \sim 1 \text{ GPa}$ at the top

Thèse Guerain 2012

Détermination des contraintes - σ_{cr} (Raman - mesure in-situ à T)

• Contraintes de croissance

Paramètres caractéristiques: t_{inf} et σ_{max}

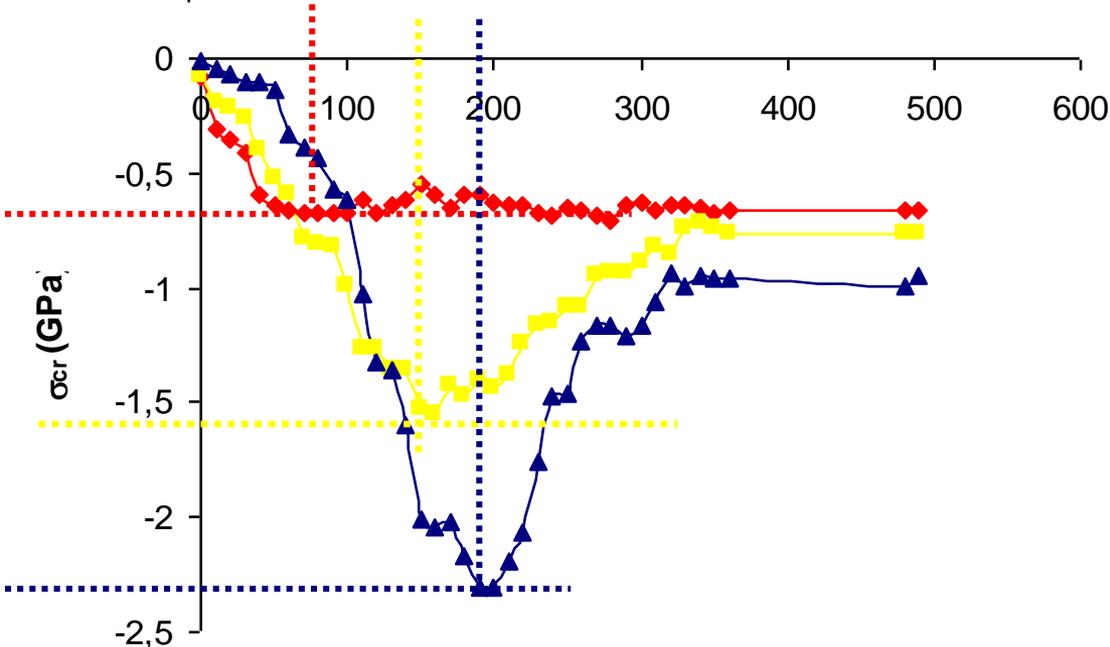


1) $t < t_{inf} \rightarrow$ génération

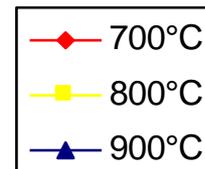
$\sigma_{cr} \uparrow$ jusqu'à σ_{max}

2) $t > t_{inf} \rightarrow$ relaxation

$\sigma_{cr} \downarrow$ jusqu'à σ_0

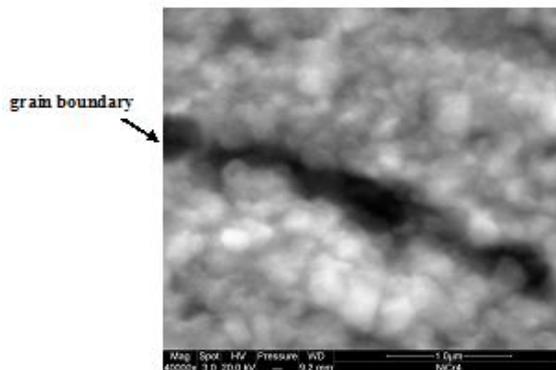
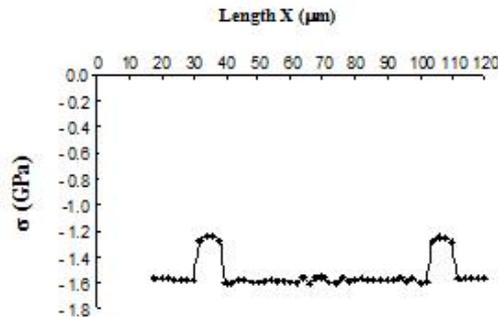
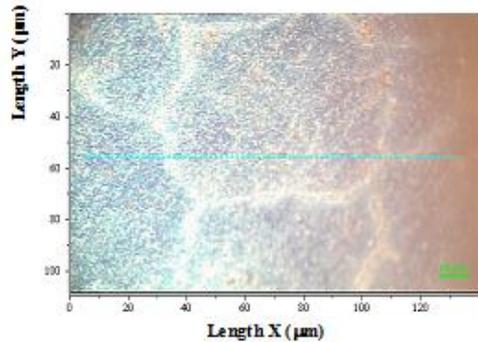


- Comportement similaire
- t_{inf} et $\sigma_{max} \uparrow$ avec T



Thèse Kemdehoundja 2008

$t = 20 \text{ min}$



$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sur NiCr / 700°C

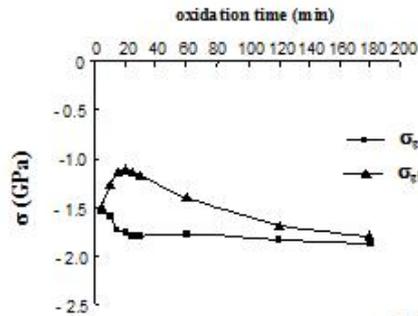
* $\sigma_{\text{rés}} < 0$ et # cte (croiss+ther) à l'intérieur d'un grain de NiCr, et indépendant de l'orientation cristalline

* $d_{\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3} \in [0.1 - 0.2 \mu\text{m}] \ll d_{\text{NiCr}} \sim 35 \mu\text{m}$, et μ structure homogène au coeur d'un grain de NiCr \Rightarrow incompatibilité de déformation semble homogène

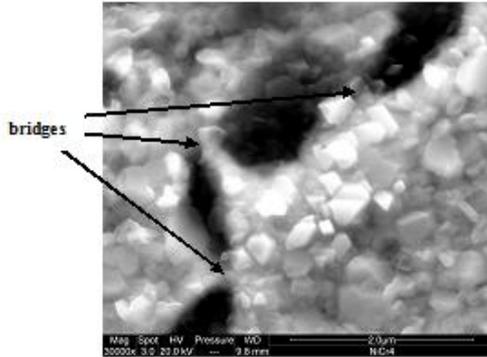
* $\sigma_{\text{rés}} \downarrow$ au voisinage des joints de grains de NiCr sur $\sim 5 \mu\text{m}$

* les + faibles densité et taille de grains de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3 \Rightarrow$ facilite un mécanisme de relaxation local

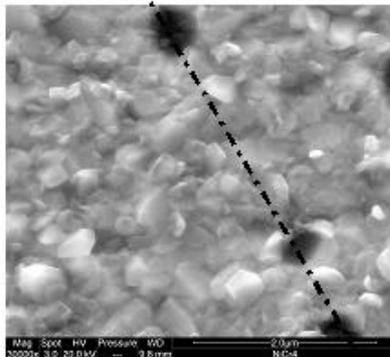
$0 < t < 180$ min



grain boundary



grain boundary trace



$$\Delta\sigma = \sigma_g - \sigma_{gb}$$

σ_g : α -Cr₂O₃ / grain de NiCr

σ_{gb} : α -Cr₂O₃ / joint de grain de NiCr

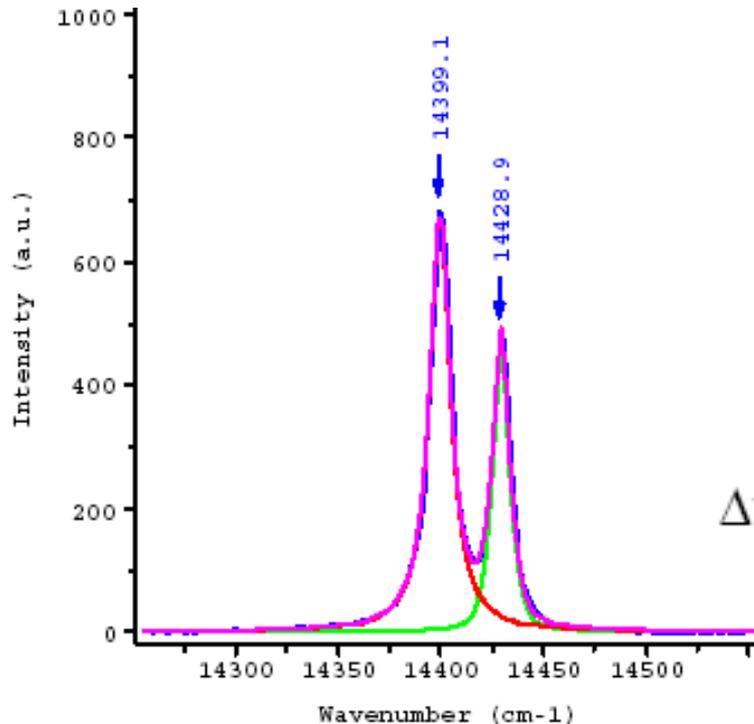
* $t = 0 \Rightarrow \Delta\sigma = 0$

* $0 < t < 20$ min $\Rightarrow \Delta\sigma \uparrow$, avec $\sigma_g \uparrow$ via déformation latérale de croissance et $\sigma_{gb} \downarrow$ via relaxation locale

* $20 < t < 180$ min $\Rightarrow \Delta\sigma \downarrow$ via homogénéisation progressive de la μ structure au voisinage des joints de grains

* $t = 180$ min $\Rightarrow \Delta\sigma = 0$

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence / $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$



$$\Delta\nu_{Ri} = \frac{1}{3} \text{tr}(\pi)(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

contrainte equibiaxiale :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_b \text{ et } \sigma_{zz} = 0.$$

$$\Delta\nu_{Ri} \text{ (en cm}^{-1}\text{)} = 2/3 \text{ tr}(\Pi) \sigma_b = 5.1 * \sigma_b \text{ (en GPa)}$$

Raies	Largeur (cm ⁻¹)	Proportion de Gaussienne (G+L=1)	Position (cm ⁻¹)	Rapport amplitude R1/R2
R1	11,96	0	14399,1	1,46
R2	7,80	0,34	14428,9	***

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence / $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$

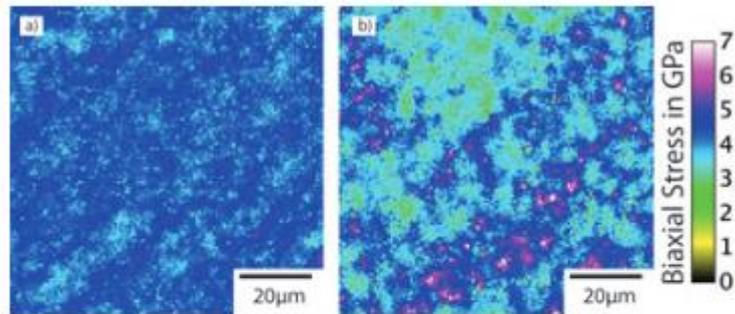


Fig. 7. Stress maps generated from the R2 fluorescence peak of the Al_2O_3 TGO on (a) Ni20Pt20Al and (b) Ni20Pt20Al+0.5Hf which were oxidized at 1150°C for 100 h. The biaxial compressive stresses arise mainly from the thermal expansion mismatch between the TGO and the alloys. The average stress is slightly lower in the Hf-containing alloy, but the range of residual stresses is much greater.

- niveau de contrainte plus faible en présence d'Hf
- gamme de contrainte plus élevée en présence d'Hf

D.B. Hovis, A.H. Heuer

- corrélation entre topographie et niveau de contrainte

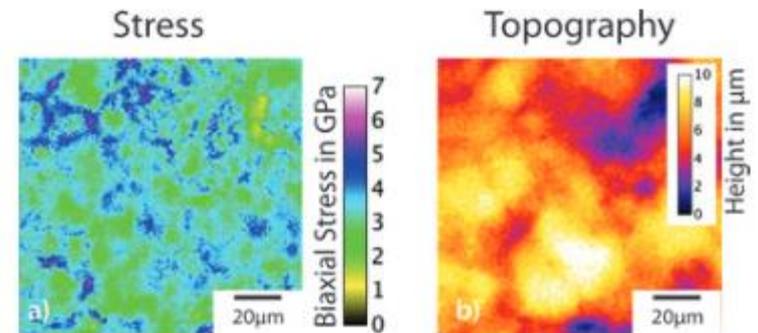


Fig. 10. (a) Stress map generated from the R2 fluorescence of the TGO formed on a GE Ni(Pt)Al bond coat after 24 one-hour cycles at 1100°C. (b) The topographic map from the same region.

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence / $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$

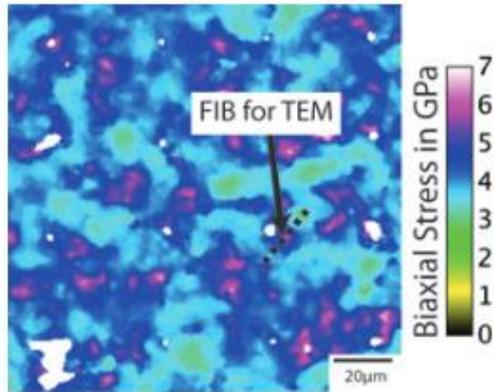


Fig. 8. A stress map generated from the R2 fluorescence peak of the Ni20Pt20Al+0.5HF alloy from Fig. 7(b), after the deposition of a grid of platinum dots in a FIB system. The white regions are areas where the fluorescence was blocked by the deposited metal. The platinum dots provided a location reference to obtain a TEM specimen in the FIB, as indicated by the dashed line.

- corrélation entre épaisseur d'oxyde et niveau de contrainte

D.B. Hovis, A.H. Heuer

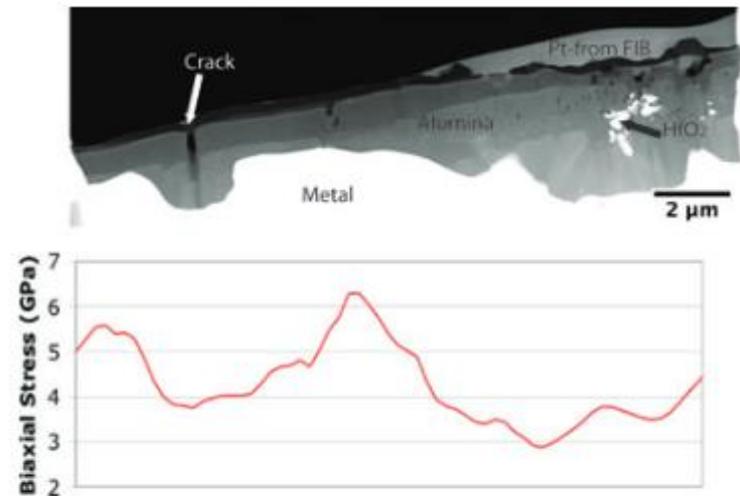
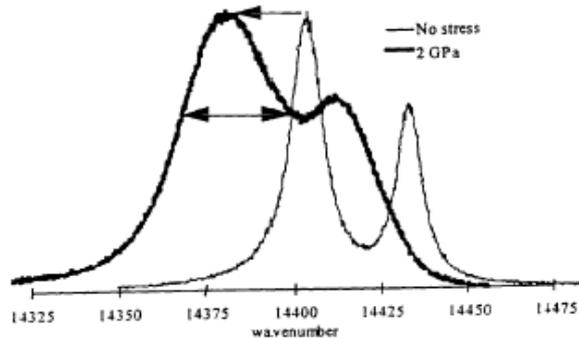
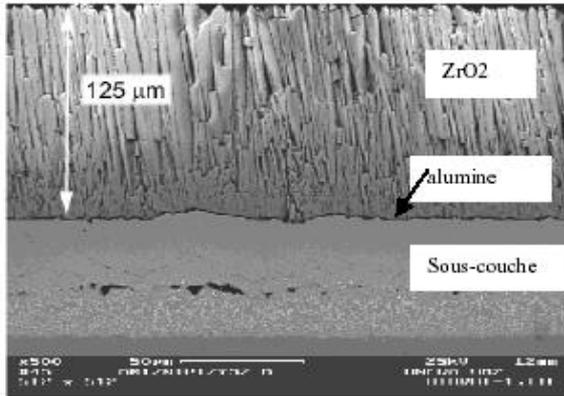


Fig. 9. A high-angle annular dark field image in the scanning TEM mode of the TEM specimen prepared from the region shown in Fig. 8. The stress profile measured by fluorescence is shown below the image. The thickest oxide supports the lowest stress.

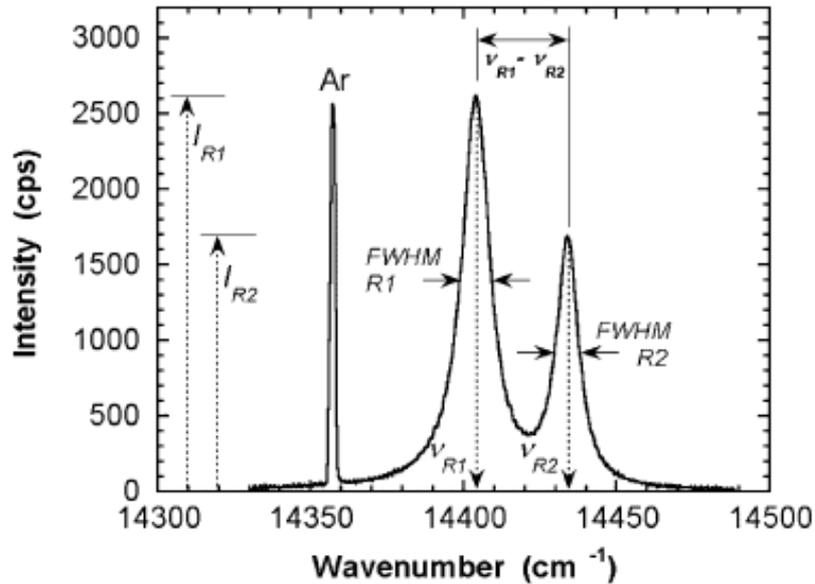
2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence / $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$



- la majorité des applications utilisent le shift de R1, R2

- **élargissement** : anisotropie cristalline, défaut inhomogène, endommagement, ..

2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence / $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$



7 paramètres pour caract le doublet :
position, largeur, rapport intensité, ..

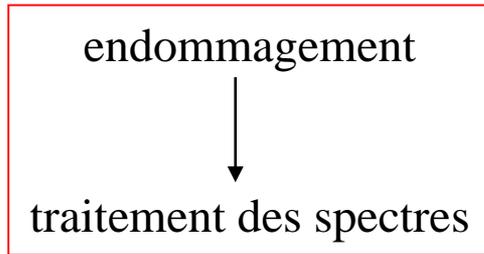
D.R. Clarke, S. Margueron, F. Lepoutre, D.J. Gardiner

Polarisation : lever la sensibilité uniquement à la trace, distinguer chaque composante dans le plan, important en bord d'éch

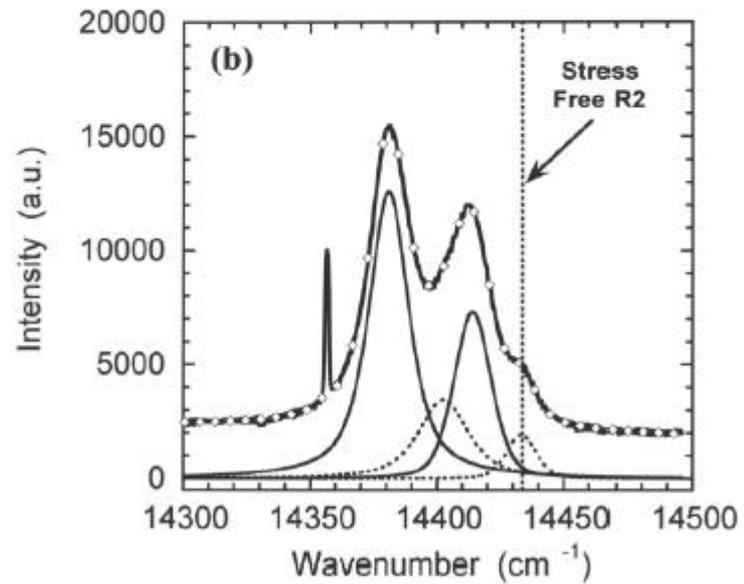
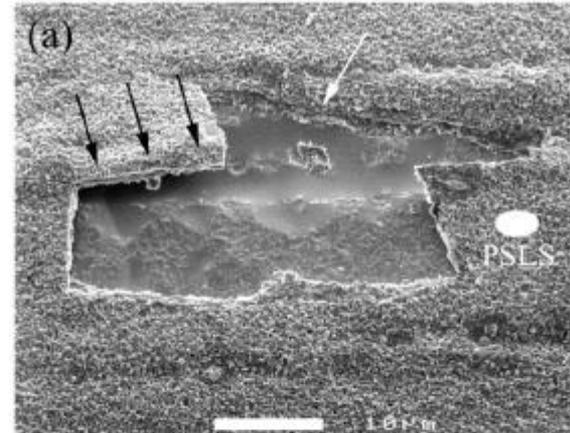
Durée de vie du signal de fluo : prop à pression hydro, utilisé en complément pour avoir contrainte, mesure plus rapide

Composante hors plan + analyse du gradient : analyse proposée par Margueron et Lepoutre dans BT

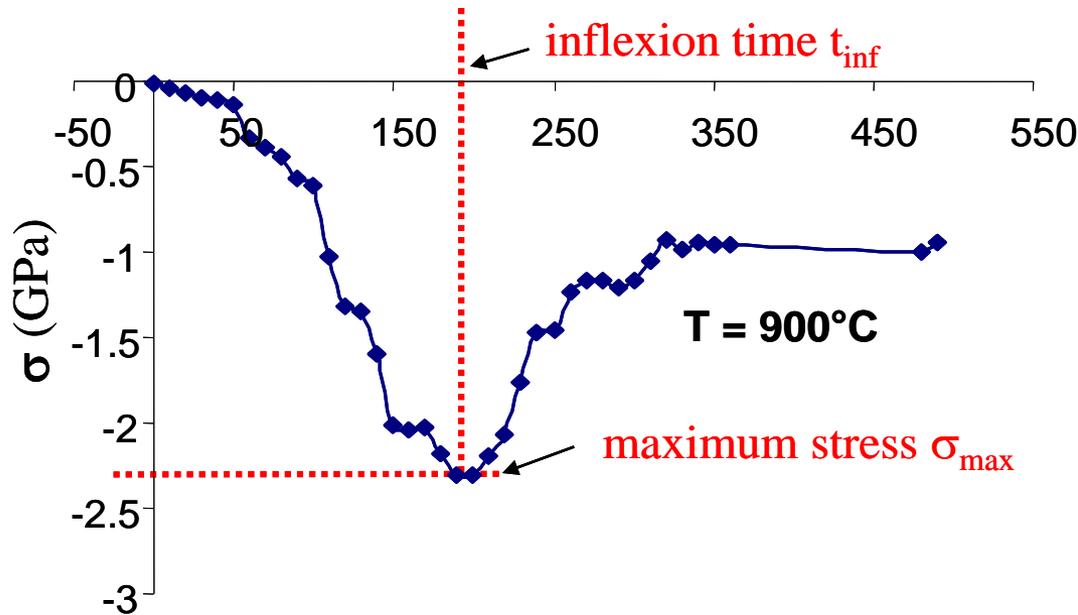
2. Aspects instrumentaux et mesures / spectroscopies Raman et de fluorescence / $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$



D.R. Clarke, J.A. Nychka



3. Exemples de résultats / contraintes in situ / spectroscopie Raman

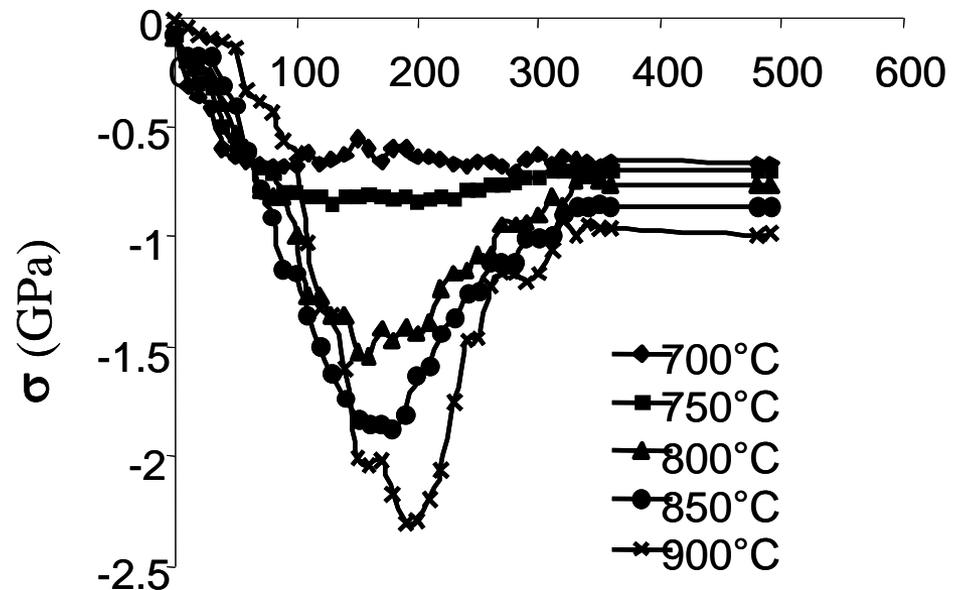


$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3 / \text{NiCr}$

- significant growth stress level
- characteristic evolution and associated parameters

Thèse Kemdehoundja 2008

- same behaviour for different temperature
- t_{inf} and σ_{max} increase with T

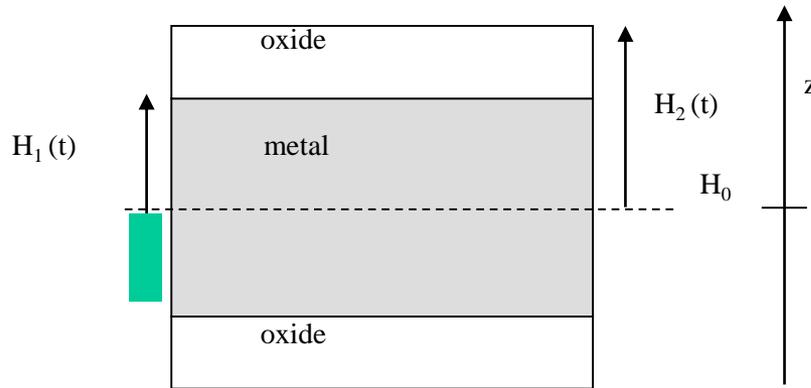


3. Exemples de résultats / contraintes in situ / analyse

- évolution des contraintes en isotherme $\Rightarrow \sigma_{ox}(t)$?

principales hypothèses :

- cinétique d'oxydation parabolique ;
- oxydation symétrique ;
- 1 seule phase d'oxyde présente ;
- couche d'oxyde plane et mince ;
- pas de décohésion mécanique.



$$h_{ox}(t) = H_2(t) - H_1(t) = \sqrt{k_{CP}t} \equiv A_P \sqrt{t}$$

formulation mathématique :

Thèse Panicaud 2004

- équilibre des forces

$$\int_{H_0}^{H_1} \sigma_m dz = - \int_{H_1}^{H_2} \sigma_{ox} dz \quad \sigma_m H_1 + \sigma_{ox} [H_2 - H_1] = 0$$

- continuité de la déformation à l'interface

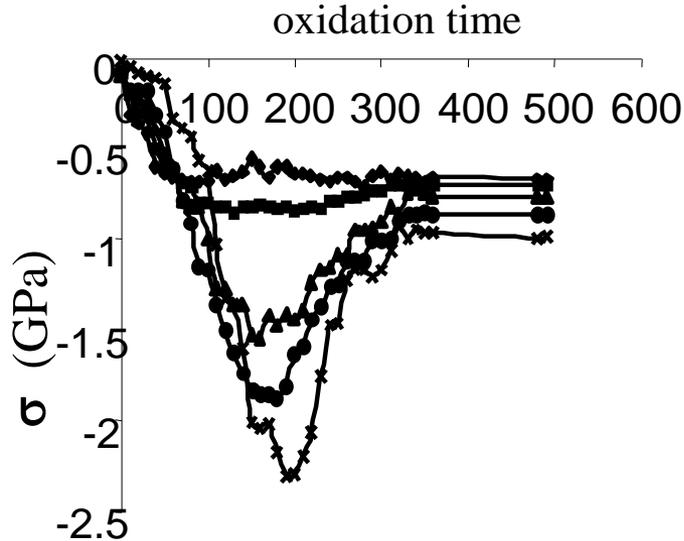
$$\dot{\epsilon}_{ox} = \dot{\epsilon}_m, \forall z$$

$$\Rightarrow (\dot{\epsilon}^{\text{élastique}} + \dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}} + \dot{\epsilon}^{\text{crois}})_{ox} = (\dot{\epsilon}^{\text{élastique}} + \dot{\epsilon}^{\text{viscoplastique}})_m$$

3. Exemples de résultats / contraintes in situ / analyse

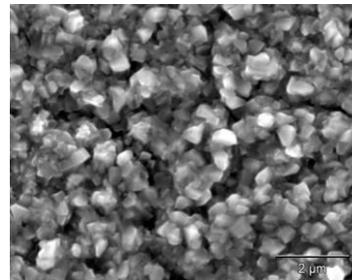
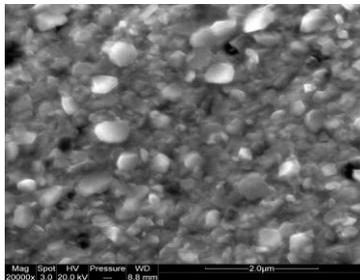
- confrontation entre $\sigma_{\text{croiss}}(t)$ et évolution microstructurale

$$0 < t < t_{\text{inf}}$$



700°C, 3h

900°C, 3h



d : grain size range : [0.1 – 0.2 μm] and [0.2 – 0.5 μm]

- $\sigma \uparrow$ avec t et T car $A_p = (k_{cp}(T))^{1/2}$

- $d \uparrow$ avec t et $T \Rightarrow J \downarrow$ avec T

$$\Rightarrow t_{\text{inf}} \text{ et } \sigma_{\text{max}} \uparrow \text{ avec } T$$

$$t > t_{\text{inf}}$$

- $\sigma \downarrow$ avec t car fluage

- $d \approx \text{constant} \Rightarrow$ microstructure figée

$$\Rightarrow \sigma_0 \text{ fixé pour chaque } T$$

$$\sigma_0 \approx \sigma_{\text{max}}$$

$$t \text{ courts : } \sigma_{\text{ox}}(t) \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_P E_{\text{ox}}}{1 - \nu_{\text{ox}}} \sqrt{t}$$

$$t \text{ longs : } \sigma_{\text{ox}}(t) \approx \sigma_0 \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ox}}}}$$

$$\Rightarrow \sigma_{\text{max}} \approx -\frac{D_{\text{ox}} A_P \sqrt{E_{\text{ox}}}}{\sqrt{1 - \nu_{\text{ox}}} \sqrt{2J}}$$

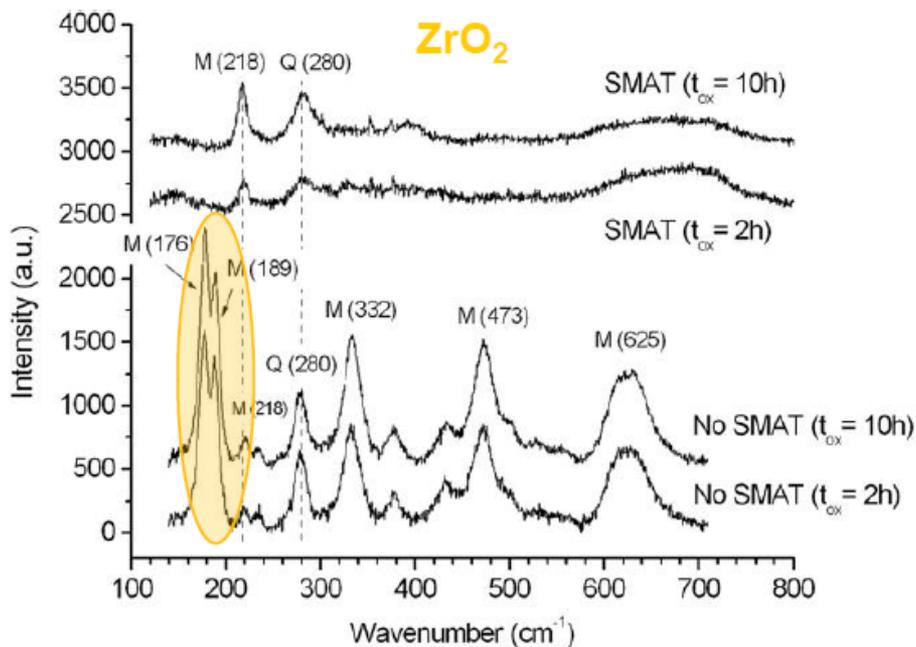
$$\Rightarrow t_{\text{inf}} \approx \frac{\tau_{\text{ox}}}{2} = \frac{1 - \nu_{\text{ox}}}{2 E_{\text{ox}} J}$$

3. Exemples de résultats / contraintes in situ / spectroscopie Raman

ZrO₂/alliageZr

[Panicaud et al. Corr. Sci. 2012]

Les résultats expérimentaux

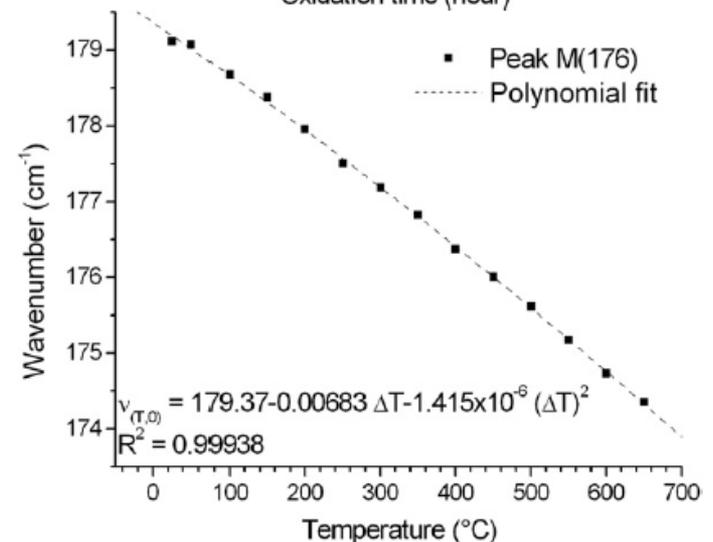
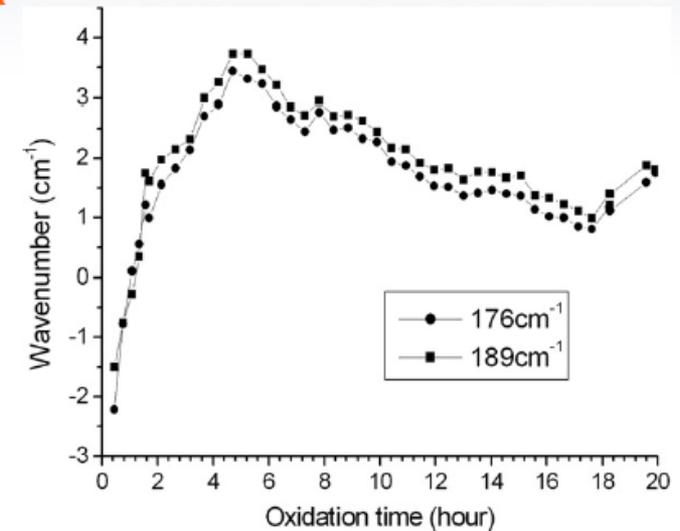


$$\text{Peak at } 176 \text{ cm}^{-1} \sigma_{\text{ox}} = -0.683 \Delta \nu \pm 0.02$$

$$\text{Peak at } 189 \text{ cm}^{-1} \sigma_{\text{ox}} = -0.528 \Delta \nu \pm 0.04$$

$$\text{Peak at } 219 \text{ cm}^{-1} \sigma_{\text{ox}} = -1.110 \Delta \nu \pm 0.02$$

Thèse Bouvier 2000

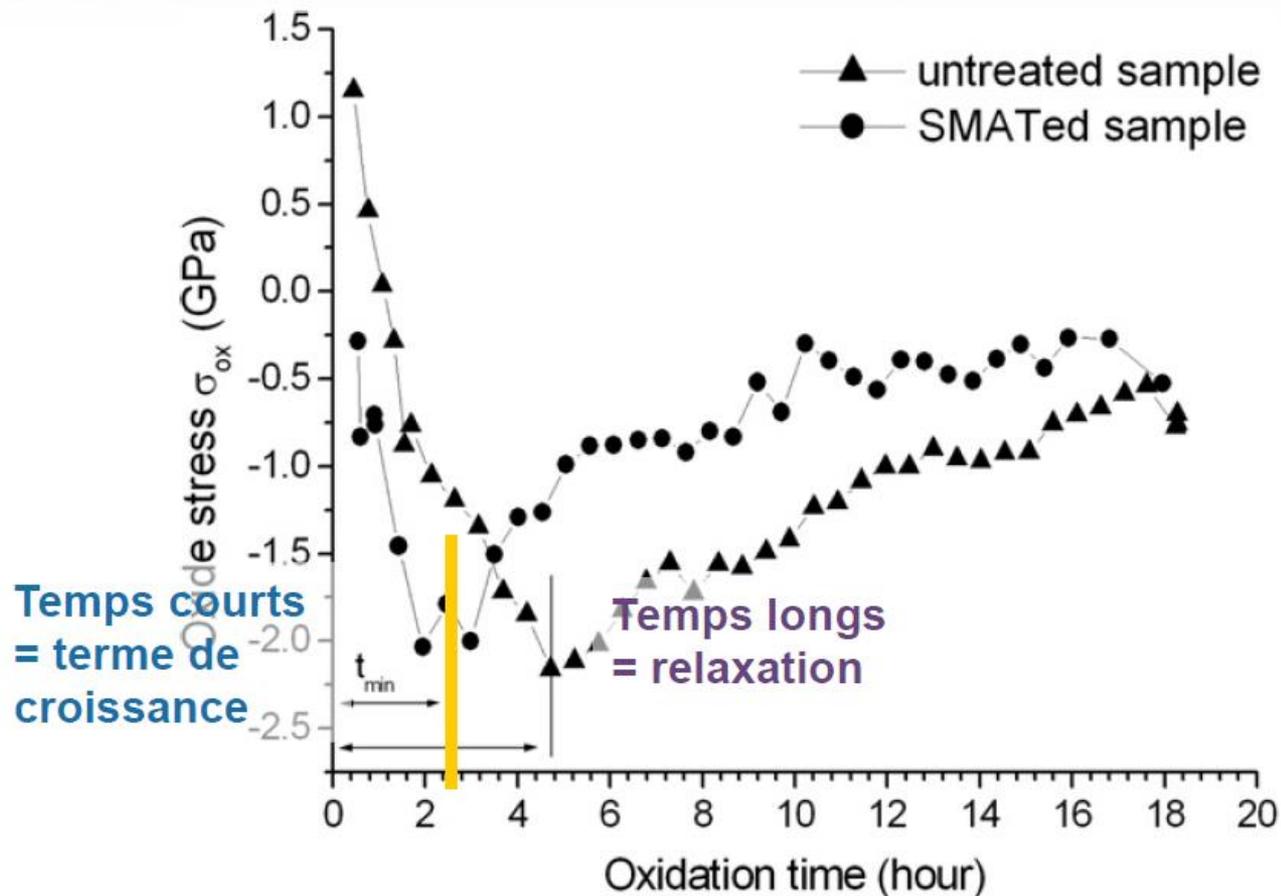


3. Exemples de résultats / contraintes in situ / spectroscopie Raman

ZrO₂/alliageZr

[Panicaud et al. Corr. Sci. 2012]

Les résultats expérimentaux



3. Exemples de résultats / **contrainte résiduelle** / spectroscopie Raman

ZrO₂/M5

I. Idaraga, M. Mermoux

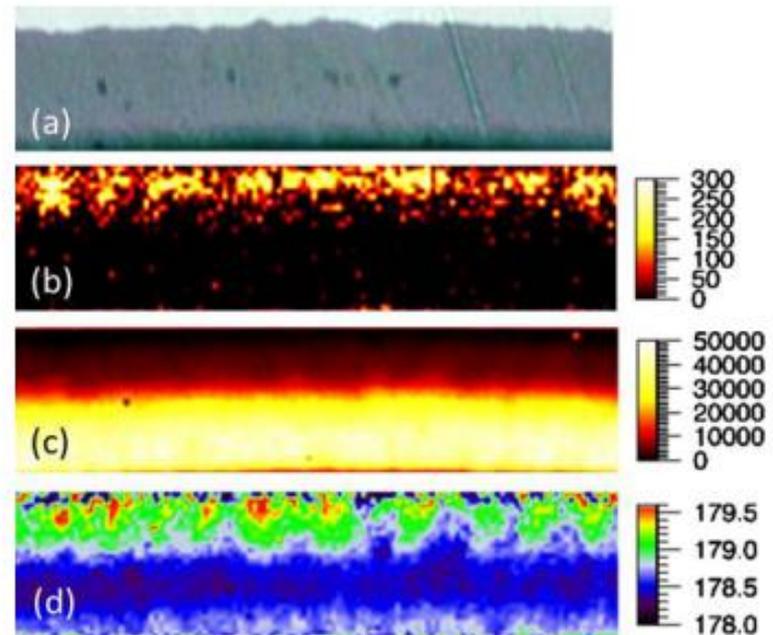


Fig. 5 Raman images ($150 \times 30 \mu\text{m}$) obtained from the analysis of an oxide scale formed on M5[®] in air at 800 °C. **a** optical image, **b** integrated intensity of the 280 cm^{-1} characteristic of *t*-ZrO₂ observed at the metal/oxide interface **c** integrated intensity of one of the *m*-ZrO₂ lines, **d** frequency image of the *m*-ZrO₂ 178 cm^{-1} line. The reference position of unstressed *m*-ZrO₂ was found at about 178 cm^{-1}

- gradient de contrainte dans l'oxyde ($\Delta\nu = 1.5 \text{ cm}^{-1}$)
- shift maximum dans la région à forte intensité en tétragonal, contrainte de compression stabilise la tétragonal
- contrainte relaxée dans la région à forte intensité en monoclinique, microfissure ou microporosités dans cette région

3. Exemples de résultats / contraintes in situ / analyse

ZrO₂/alliageZr

[Panicaud et al. Corr. Sci. 2012]

Contraintes dans les oxydes : identification

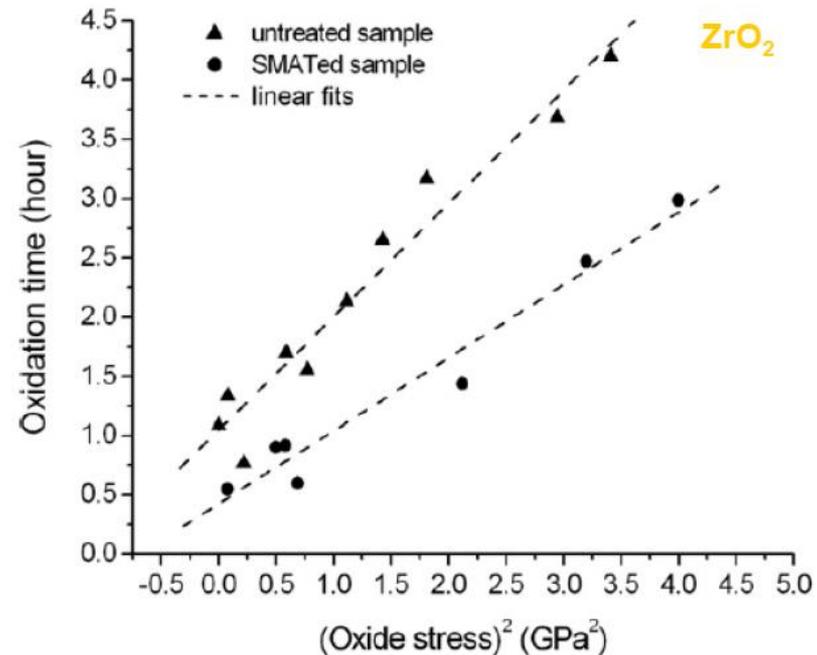
Démarche systématique :

Etape 1 : identification
asymptotique aux temps courts

$$\left(\Sigma^{ox}\right)^2 = \left(\frac{D_{ox} A_P E_Y^{ox}}{1 - \nu_{ox}}\right)^2 t$$

⇒ **Bonne concordance**

→ Via la cinétique, cela conduit
à D_{ox}



Etape 1: identification de D_{ox}

3. Exemples de résultats / contraintes in situ / analyse

ZrO₂/alliageZr

[Panicaud et al. Corr. Sci. 2012]

Contraintes dans les oxydes : identif

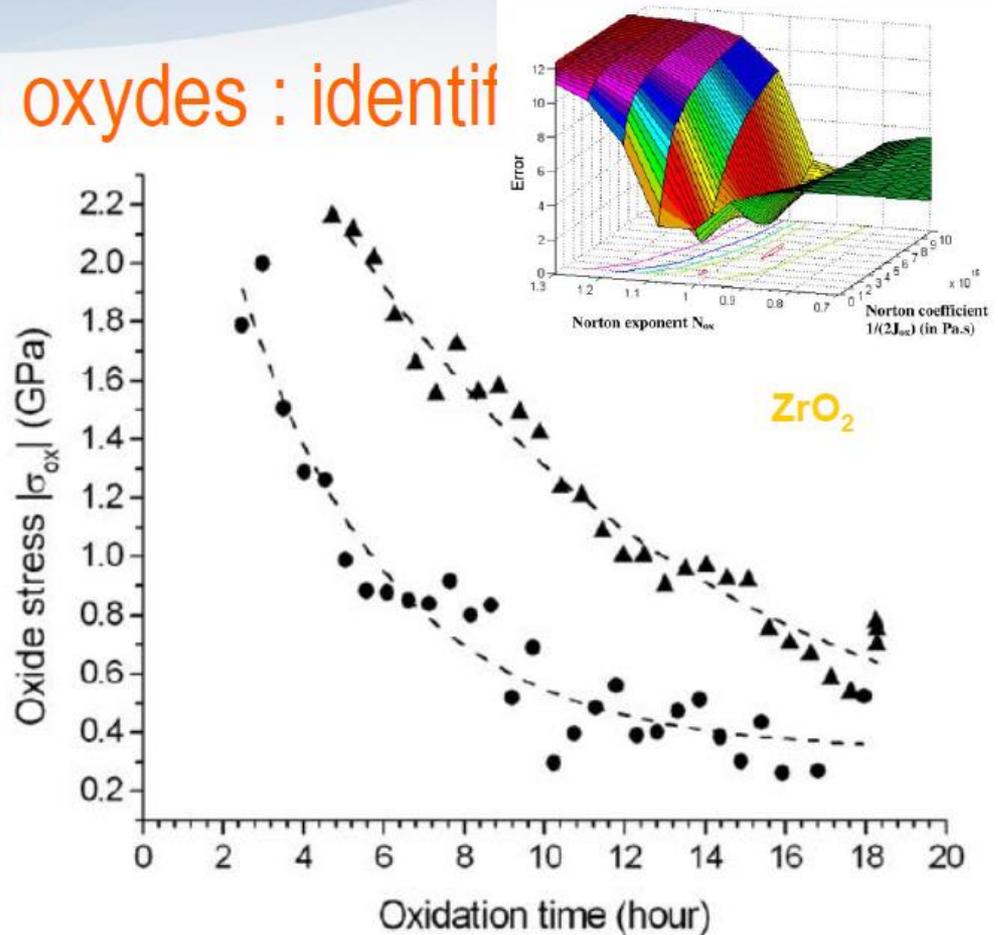
Démarche systématique :

Etape 2 : identification asymptotique aux temps longs

$$N_{ox} = N_m = 1$$
$$\Rightarrow \Sigma^{ox} \approx Cste \times \exp(-t / \tau_{ox})$$

⇒ **Bonne concordance**
(mauvais si $N \neq 1$)

→ Cela conduit à un ordre de grandeur de J_{ox}

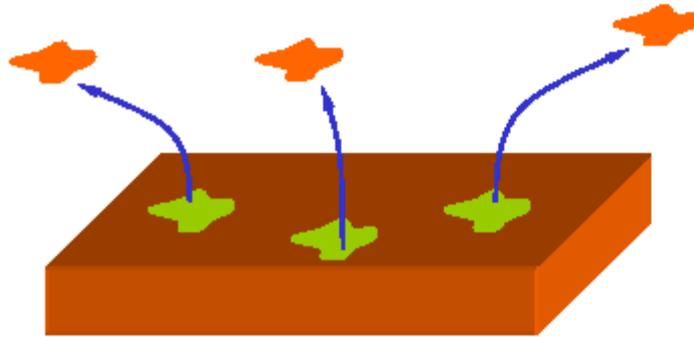


Etape 2: identification de J et N

3. Exemples de résultats / **approche locale** / cloquage, écaillage

Ecaillage des couches d'oxyde

Contraintes  Ecaillage des couches d'oxyde



Paramètres importants:

Environnement

- T_{ox}
- ΔT , vitesse de refroidissement
- durée d'oxydation (t_{ox})
- atmosphère oxydante

Matériaux (substrat et oxyde)

- caractéristiques mécaniques
- CTE

Interface

- énergie de rupture / ténacité
- défauts (cavités,...)
- chimie (S, Pt, REE)

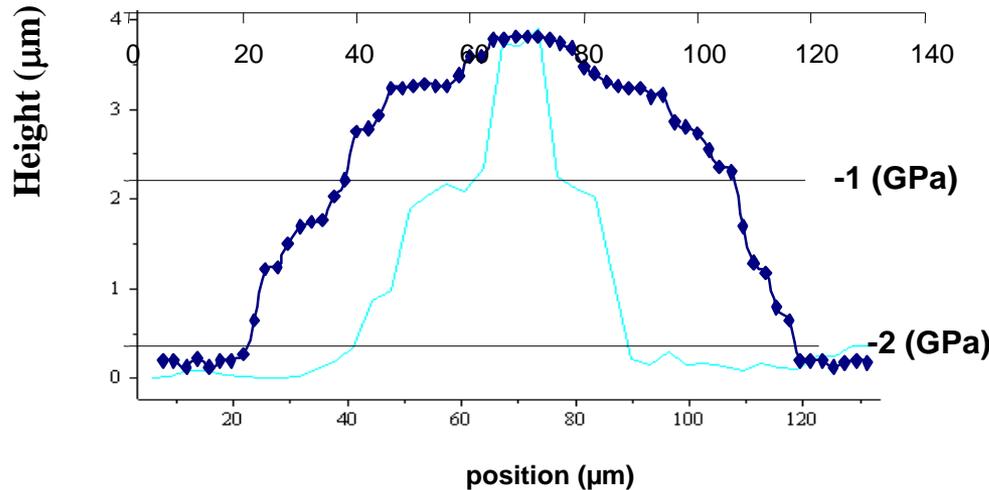
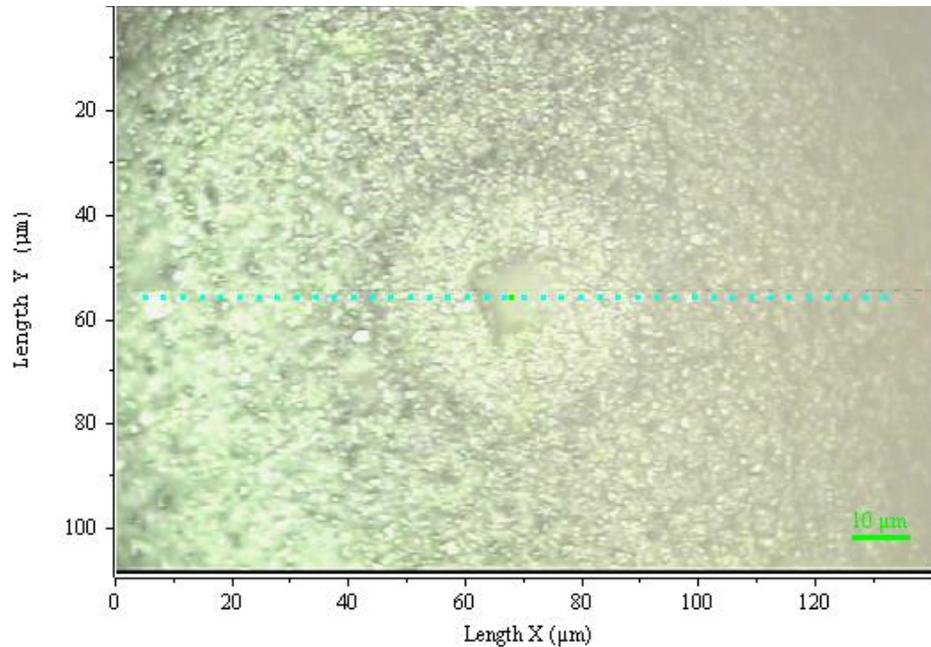
3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage

Experimental results

$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / NiCr

Ni33at.%Cr oxidised in air at 900°C

Blister after 18 h of oxidation
black dot surrounded by a black ring



- relative variations of height (blue) and stress (dark)
- lateral extension of the stress relaxation

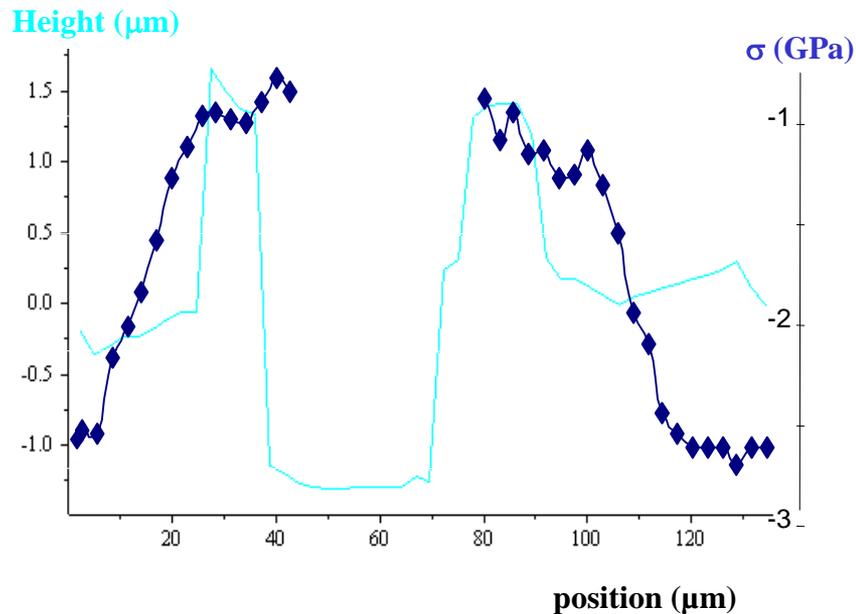
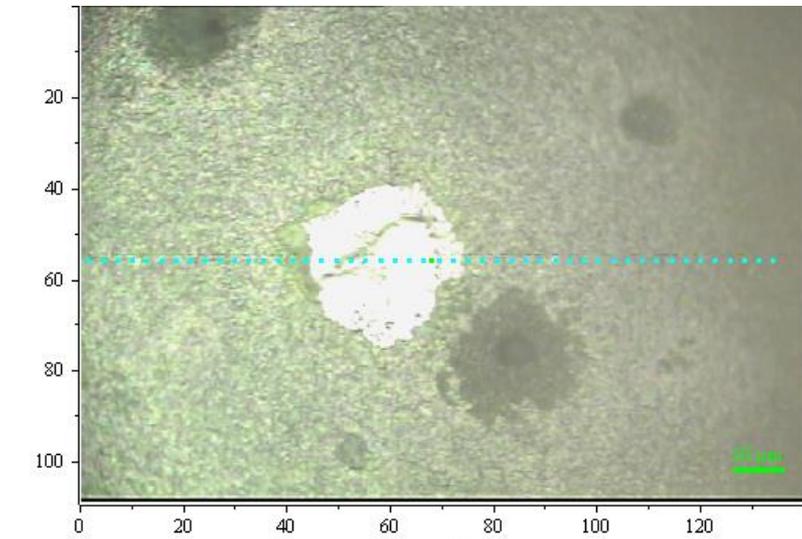
Thèse Kemdehoundja 2008

3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage

Experimental results

$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3 / \text{NiCr}$

Spalled area (white) and blisters (dark) in Cr_2O_3 grown onto Ni33Cr at 900°C



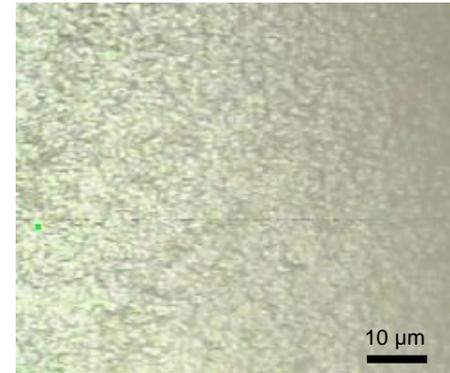
Stress (dark blue) and profile (light blue) across the spalled zone

Thèse Kemdehoundja 2008

3. Exemples de résultats / endommagement

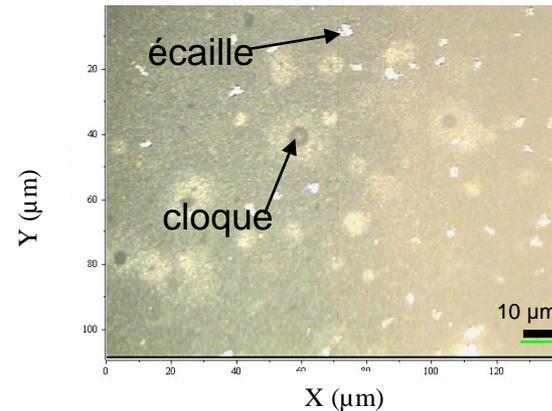
Cr₂O₃/Ni-30Cr (e_s=1,5mm, T=900°C)

- Refroidissement lent (5°C/mn)



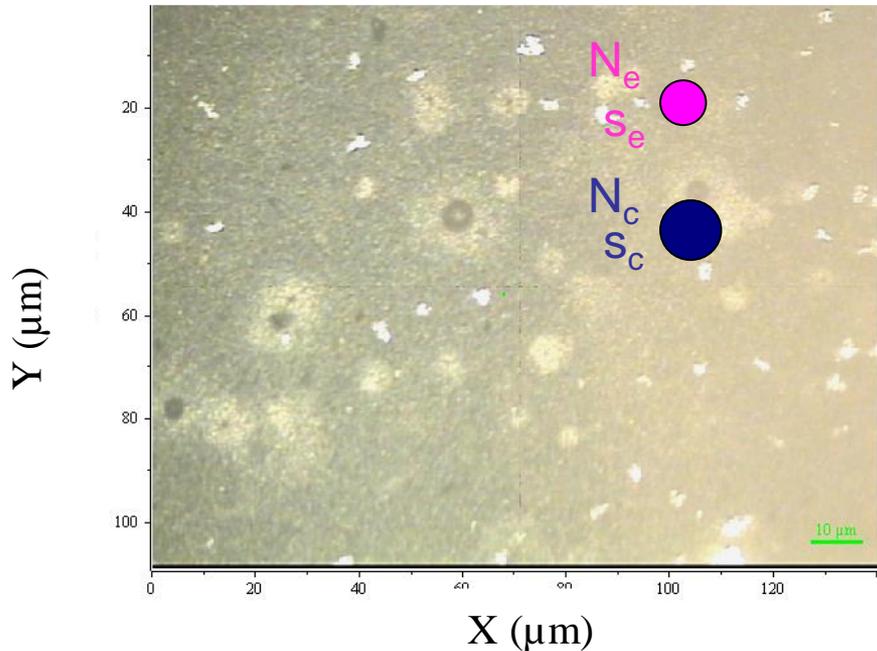
Pas de dégradation

- Trempe à l'air (100°C/mn)



Cloques et écailles

3. Exemples de résultats / endommagement $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / NiCr

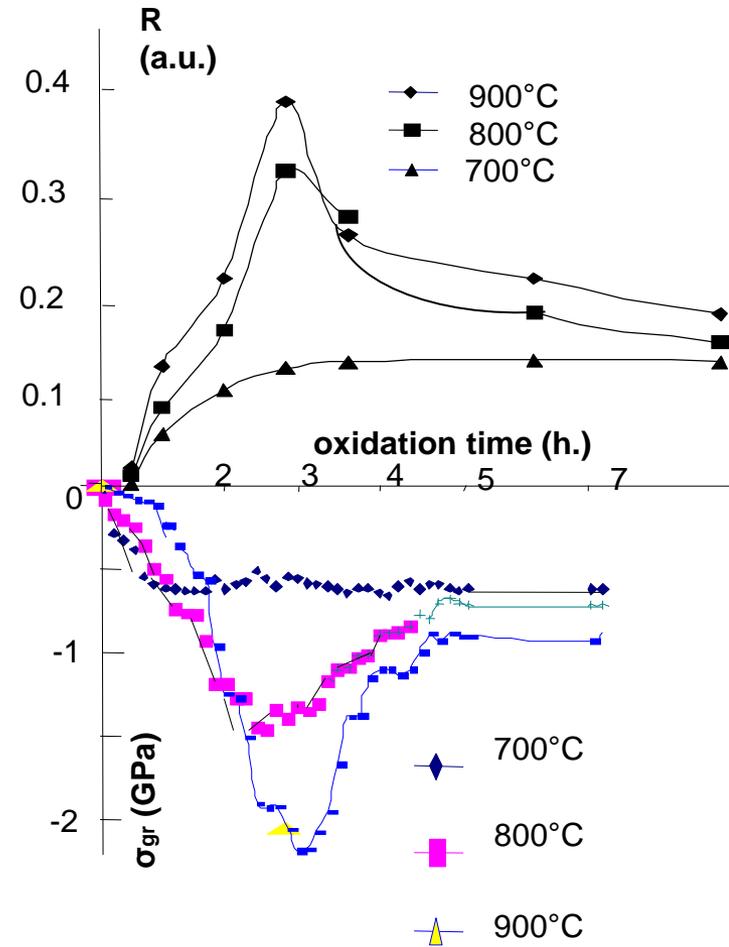


Taux d'endommagement (T_{endo})

$$T_{\text{endo}} = (S_c + S_e)/S$$

avec $S_c = N_c s_c$

$$S_e = N_e s_e$$



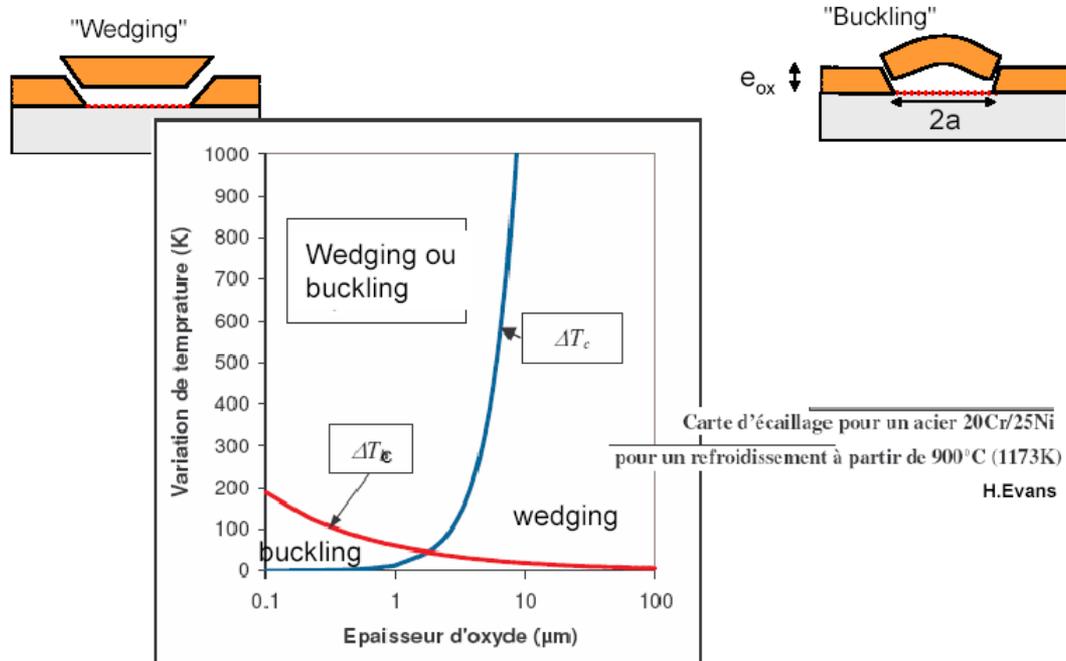
Concl : T_{endo} (caractérisé ici par la fraction de surface délaminée) dépend du niveau de contrainte de croissance depuis lequel la phase de refroidissement est amorcée.

Thèse Kemdehoundja 2008

3. Exemples de résultats / endommagement

- lorsque les mécanismes de relaxation n'ont pas le temps d'être favorisés (vitesse de fluage trop lente, maintien du palier isotherme trop court), ce sont les décohésions locales du film d'oxyde qui vont être prépondérantes.

⇒ les cartes d'écaillage doivent être revisitées en fonction de nouveaux paramètres ? (niveau de contrainte de croissance, éléments de microstructure, ...)

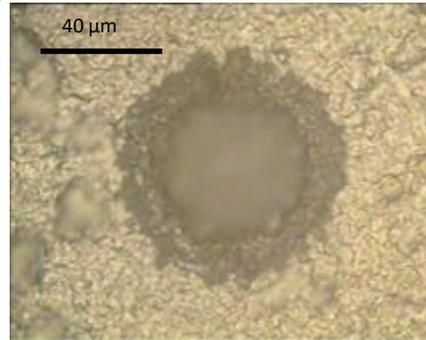
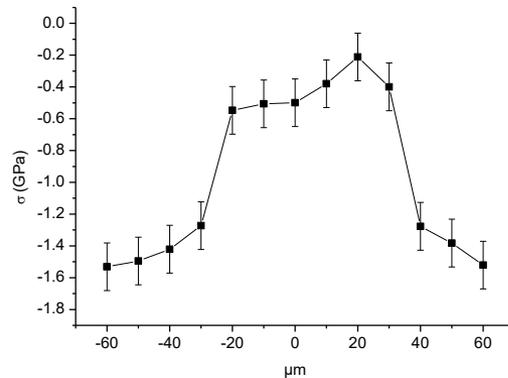


3. Exemples de résultats / **approche locale** / cloquage, écaillage

- **Comparaison μ -Raman/ μ -DRX réalisée à l'ESRF Grenoble**

- ✓ Profil en contrainte sur une même cloque par μ -Raman et microdiffraction.
- ✓ Sommet de la cloque: $-0,5 < \sigma < 0$ GPa en μ -Raman et $-0,7 < \sigma < -0,4$ GPa en μ -diffraction
- ✓ Pied de la cloque: $-2 < \sigma < -1,5$

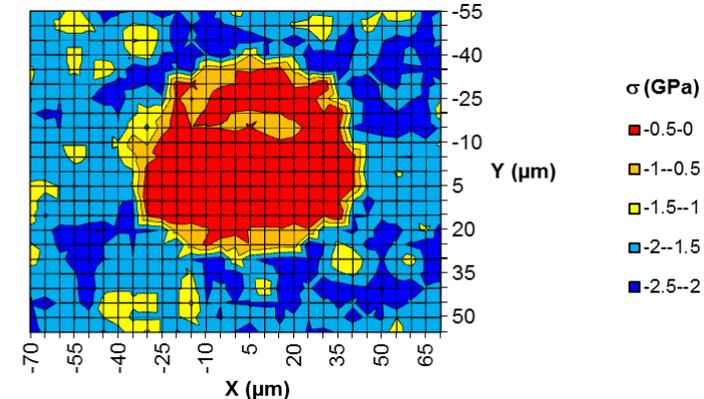
Microdiffraction



système Fe-Cr/ Cr_2O_3 oxydé à 1000°C durant 18 heures

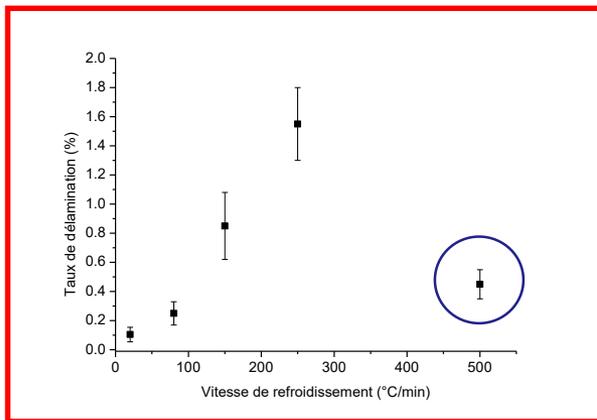


μ -Raman

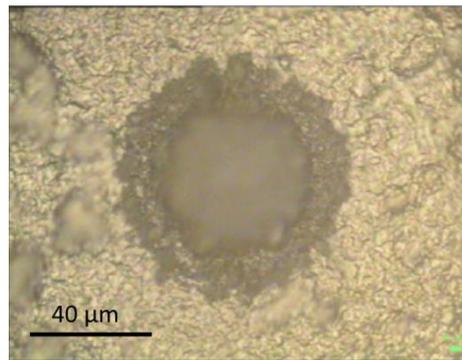


Thèse Guerain 2012

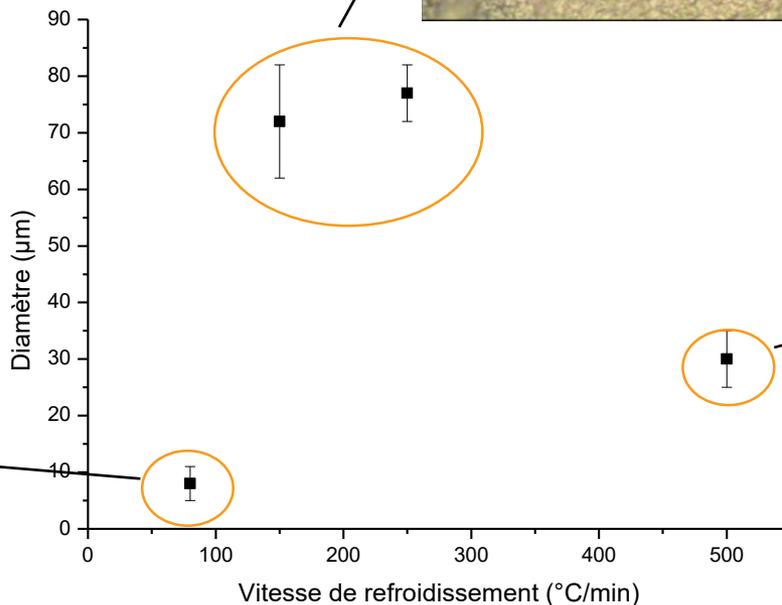
3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage



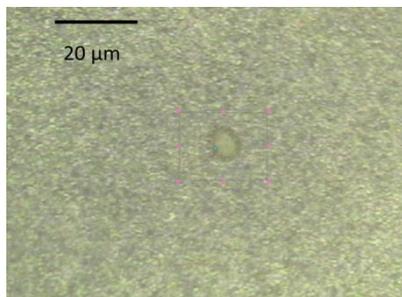
Cloques de type 2



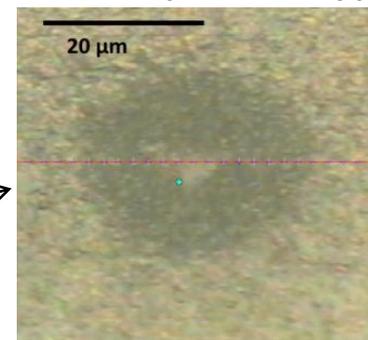
$\sigma_2 > \sigma_1 \rightarrow$ propagation



Cloques de type 1



Cloques de type 3

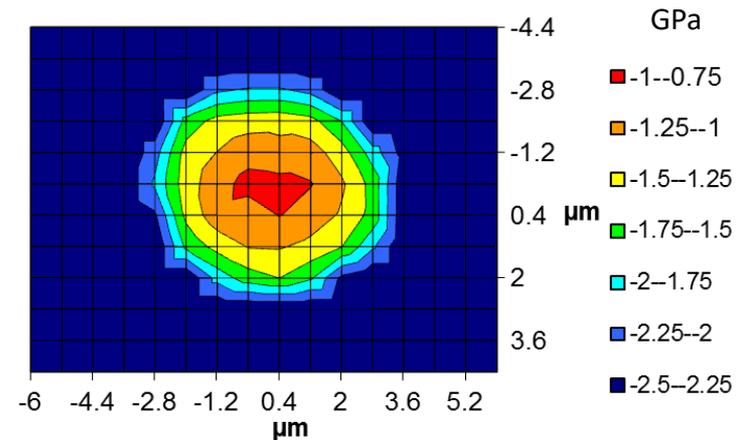
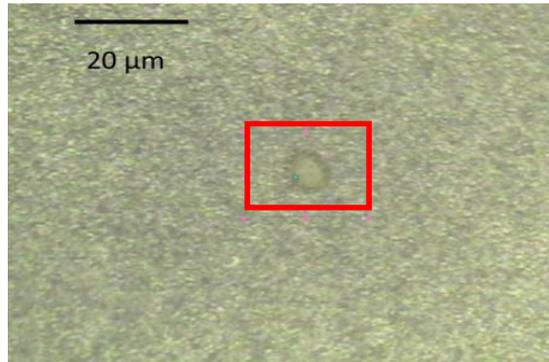


$\sigma_1 \rightarrow$ pas de propagation

$V \geq 500^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow$ effondrement

3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage

- Cloques de type 1



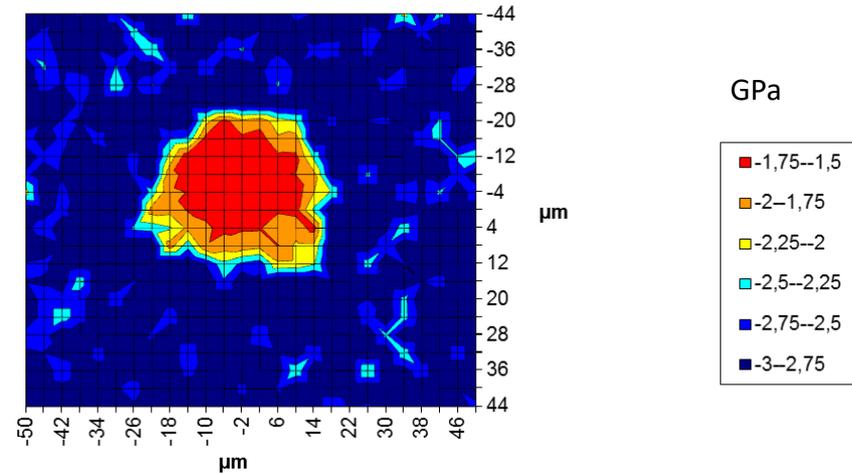
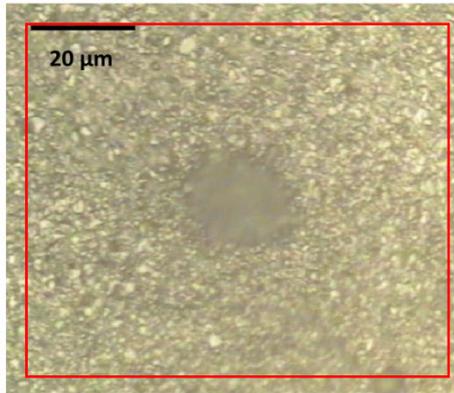
- ✓ Faible diamètre
- ✓ Indice de cloquage : $\Pi < 1,22$
- ✓ Apparente contradiction avec les lois de la mécanique du cloquage
 - Zones avec un niveau de contrainte local plus élevé
 - Hétérogénéités d'épaisseur

Thèse Guerain 2012

**cloques majoritaires pour $V_r \leq 80^\circ\text{C}/\text{min}$
observées indépendamment des conditions d'oxydation**

3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage

- Cloques de type 2



-Diamètre variant entre 20 et 120 μm

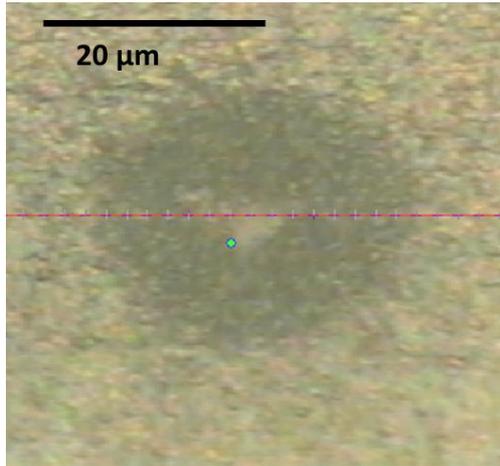
-3 GPa < σ < -2,5 GPa au pied des cloques

Respect des lois de la mécanique du cloquage

Mécanisme de propagation expliquant la taille de certaines cloques
Cloques majoritaires pour $150 \leq V_r \leq 250^\circ\text{C}/\text{min}$
Observées indépendamment des conditions d'oxydation

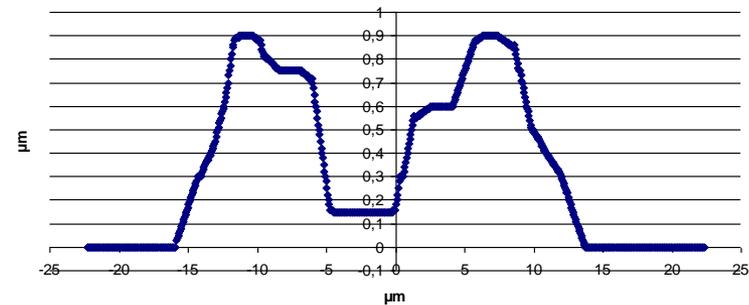
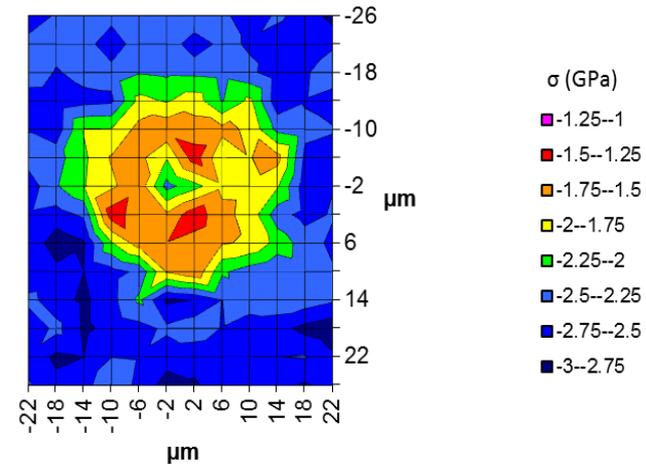
3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage

- Cloques de type 3



- Taille intermédiaire proche de 30 μm
- Effondrement au centre de la cloque

$\sigma < -2,5$ GPa au pied des cloques
 $\sigma > -1,75$ GPa au « sommet »

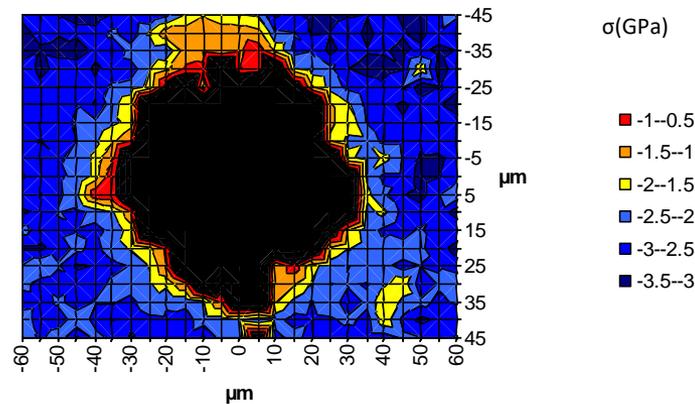


Lorsque $V \geq 500^\circ\text{C}/\text{min}$, la cloque s'effondre au lieu de se propager
Observées après 3H d'oxydation à 900°C

3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage

- **Ecailles**

- ✓ Présentes sur les systèmes oxydés à 1000°C
- ✓ Zones noires : pas de signal Raman → Zone écaillée
- ✓ Données : Diamètre, niveaux de contraintes

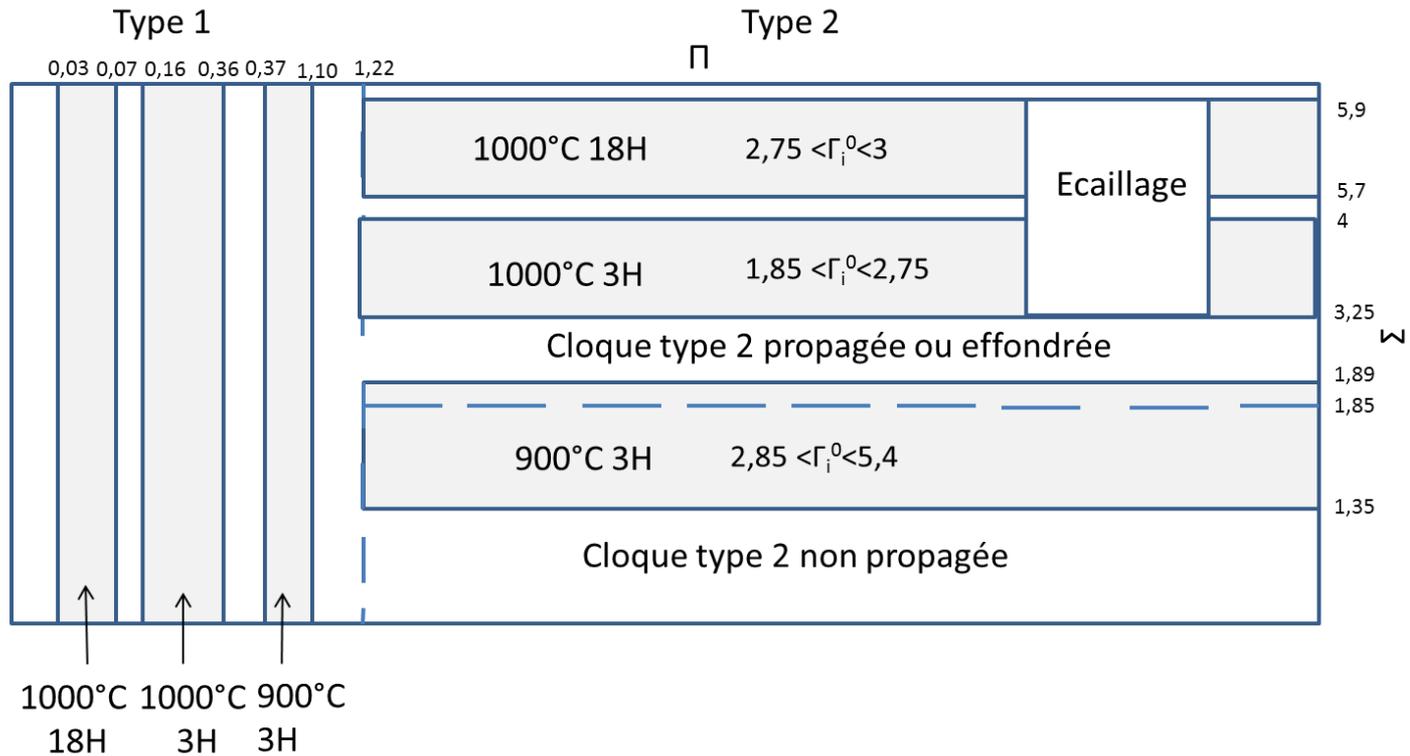


$$\Gamma_i^0 = \frac{0,7\Gamma_{ox}}{1,25 + \ln\left(\frac{D_e}{2,2e_{ox}} \sqrt{\frac{\sigma_{ox}}{E_{ox}}}\right)}$$

2,75 > Γ_i^0 > 1,85 J/m² après 3 heures d'oxydation à 1000°C
3,00 > Γ_i^0 > 2,75 J/m² après 18 heures d'oxydation à 1000°C

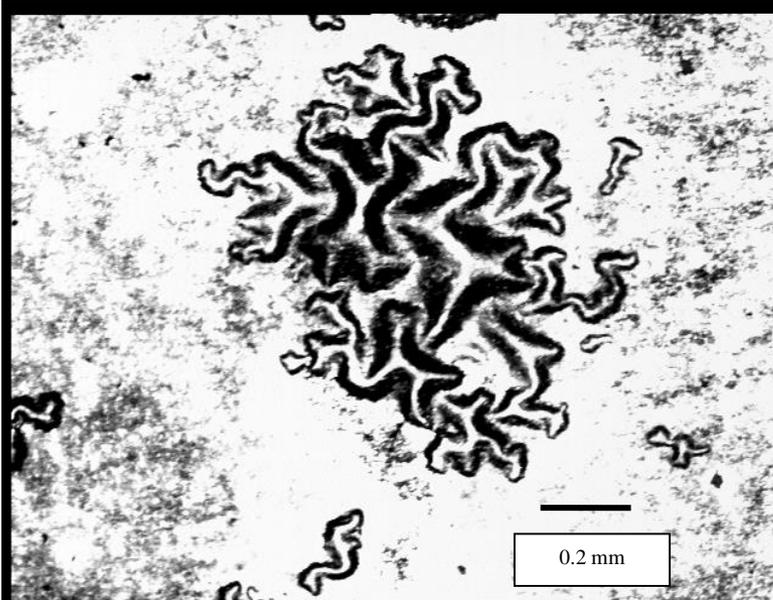
3. Exemples de résultats / approche locale / cloquage, écaillage

- $\Pi = \frac{\sigma_{ox}(1-\nu_{ox}^2)}{E_{ox}} \left(\frac{b}{e_{ox}}\right)^2$ Indice de formation
- $\Sigma = \sigma_{ox} \left(\frac{e_{ox}(1-\nu_{ox})}{\Gamma_i^0 E_{ox}}\right)^{1/2}$ Indice de propagation
- Données obtenues : $b, e_{ox}, \sigma, \Gamma_i^0$

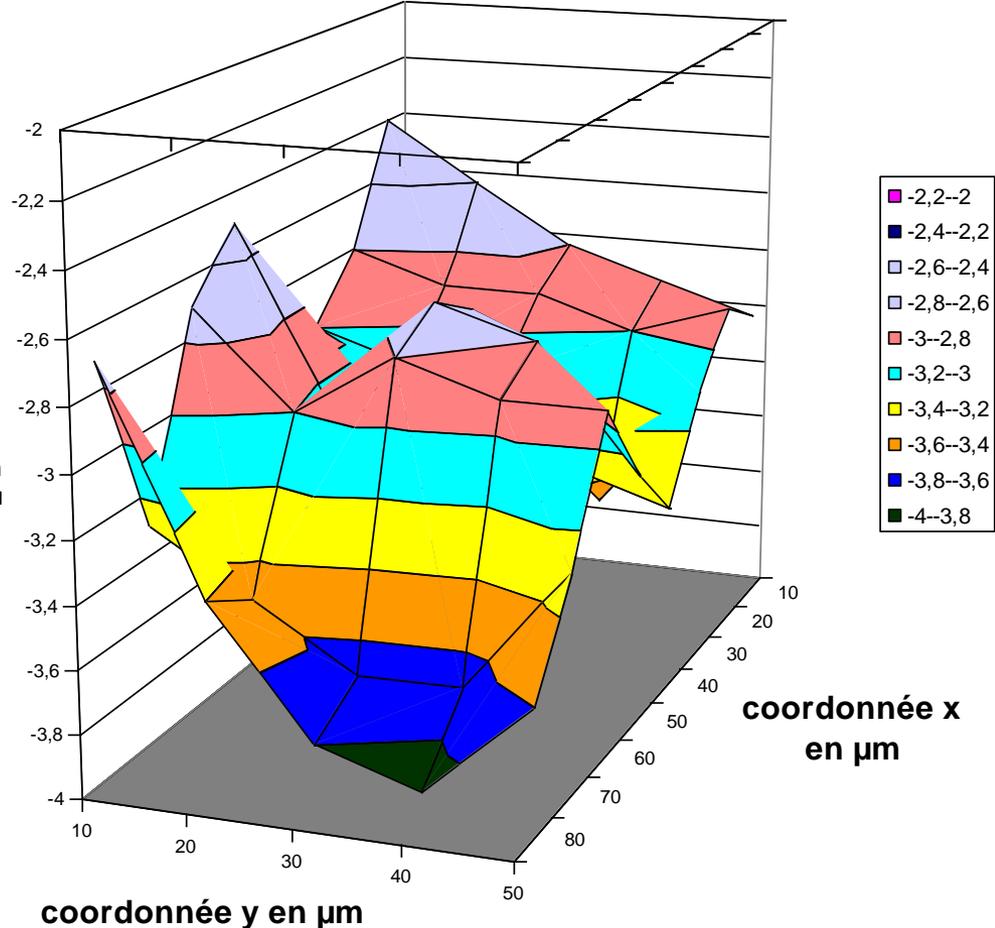


cartographie ↔ spectroscopie Raman

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}$



décalage par rapport à la position de référence en cm^{-1}



cartographie ↔ spectroscopie Raman

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}$

[Panicaud et al. Appl. Surf. Sci. 2010]

Exemple sur des oxydes de fer

