



HAL
open science

Approche des mécanismes d'oxydation thermique par l'émission acoustique

Minh-Thi Tran

► **To cite this version:**

Minh-Thi Tran. Approche des mécanismes d'oxydation thermique par l'émission acoustique. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI042 . tel-00634851

HAL Id: tel-00634851

<https://theses.hal.science/tel-00634851>

Submitted on 24 Oct 2011

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 DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Minh-Thi / TRAN** »

Thèse dirigée par « **Alain/Galerie** » et
codirigée par « **Yves/Wouters** »

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

Approche des mécanismes d'oxydation thermique par l'émission acoustique

Thèse soutenue publiquement le « **17 Juin 2011** »,
devant le jury composé de :

Monsieur, Tony, MONTESIN

Professeur Université de Bourgogne, Rapporteur

Monsieur, Jérôme, FAVERGEON

Maître de Conférences Université de Technologie de Compiègne,
Rapporteur

Monsieur, Francis, REBILLAT

Professeur Université de Bordeaux, Président

Madame, Véronique, PERES

Ingénieur de Recherches, docteur de Grenoble INP Centre SPIN,
Examinatrice.



REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés SIMaP, au sein du groupe Surfaces-Interfaces-Réactivité (SIR). Je remercie M. Michel Pons, directeur du laboratoire, et M. Yves Wouters, responsable du groupe SIR, de m'y avoir accueillie.

Je tiens à remercier tout particulièrement les deux personnes qui ont encadré cette thèse : MM Alain Galerie, professeur à Grenoble Institut National Polytechnique et Yves Wouters, professeur à l'Université Joseph Fourier. J'ai apprécié en particulier leurs compétences scientifiques, leurs grandes qualités humaines et leurs soutiens professionnels ce qui m'a permis d'approfondir mes connaissances dans le domaine de corrosion à haute température des matériaux d'une part et d'obtenir un stage post-doc d'autre part. Toute ma gratitude à Monsieur Yves Wouters qui a mobilisé son temps et ses compétences pour le développement du code informatique permettant une analyse « intelligente » des données d'Emission Acoustique et la correction de la rédaction. Je n'oublierai pas dans ces remerciements Mickaël Boinet qui a suivi ce travail, dans un premier temps du point de vue technique d'Emission Acoustique.

J'adresse mes sincères remerciements à MM. Tony Montesin, professeur de l'Université de Bourgogne et Jérôme Favergeon, maître de conférences de l'Université Technologie de Compiègne, qui ont accepté de rapporter ce travail. J'adresse ma profonde reconnaissance à M. Francis Rebillat, professeur de l'Université de Bordeaux pour avoir accepté de présider ce jury. Merci à Mme Véronique Peres, représentante le centre SPIN, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier profondément l'ensemble des techniciens du SIMaP, du LEPMI et du CMTC, à savoir Pierre Chollat, Alain Domeyn, Gilbert Vian, Guy Espagnac et Graziella Kavaklian qui m'ont apporté une grande aide et des secrétaires pour leurs grandes disponibilités et gentillesse.

Mes remerciements vont également à tous les membres du SIMaP, spécialement à l'équipe SIR avec qui j'ai passé d'agréables moments durant ces trois années.

Merci à mes amis Abdel, Piyorose, Ann, Jérôme, Ludo, Thanasak, Panyasak, Angoon, Nanticha et mes amis Vietnamiens en France. Merci à tous pour votre bonne humeur et votre encouragement, je garderai un excellent souvenir de ces trois années.

Enfin, grand merci à mes parents, mon frère et mon mari pour leurs écoutes, encouragements et soutiens.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : INTRODUCTION A LA TECHNIQUE D'EMISSION ACOUSTIQUE

I Définition	9
II Sources d'Emission Acoustique	9
III Technique d'Emission Acoustique dans le domaine de l'oxydation thermique	10
III.1 Instrumentation	10
III.2 Paramétrage de la technique	11
III.2.1 Paramètres d'acquisition	11
III.2.1.1 <i>Seuil</i>	11
III.2.1.2 <i>Fenêtres glissantes temporelles</i>	11
III.2.1.2.1 <i>HDT (Hit Definition Time)</i>	11
III.2.1.2.2 <i>HLT (Hit lockout time)</i>	12
III.2.1.2.3 <i>PDT (Peak Definition Time)</i>	12
III.2.1.3 <i>Vitesse d'échantillonnage</i>	12
III.2.2 Nature des signaux d'Emission Acoustique	12
III.2.3 Paramètres exploitables	12
III.2.3.1 <i>Amplitude de salve</i>	13
III.2.3.2 <i>Durée de salve</i>	13
III.2.3.3 <i>Nombre de coups par salve</i>	13
III.2.3.4 <i>Temps de montée de salve</i>	13
III.2.3.5 <i>Fréquences de salve</i>	13
III.2.3.6 <i>Energie absolue de salve</i>	14
III.2.3.7 <i>Activité d'EA</i>	14
III.3 Etalonnages préalables	15
III.3.1 Vérification du couplage capteur/guide d'onde	15
III.3.2 Atténuation du signal	15
III.3.3 Récapitulatif des valeurs attribuées aux paramètres d'acquisition du signal	15
III.3.3.1 <i>Détermination du seuil</i>	16
III.3.3.2 <i>Vitesse d'échantillonnage</i>	16

<i>III.3.3.3 Fenêtres temporelles</i>	16
<i>III.3.3.4 Nécessité de l'analyse des salves en temps réel</i>	16
CHAPITRE II : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'UTILISATION DE L'ÉMISSION ACOUSTIQUE DANS LE DOMAINE DE L'OXYDATION	
I Généralité de l'oxydation catastrophique	19
I.1 Aspect cinétique	19
I.2 Aspect morphologique	19
I.3 Etudes des cas	19
I.3.1 Oxydation catastrophique dans le cas du Zr et Zy-4	19
I.3.2 Oxydation catastrophique dans le cas d'aciers inoxydables.....	20
I.3.3 Oxydation catastrophique dans le cas du Nb	21
I.3.4 Oxydation catastrophique dans le cas du Ta	21
II Origine et modes de rupture de la couche d'oxyde	21
II.1 Nature et origine des contraintes dans le système métal/oxyde	21
II.1.1 Contraintes de croissance	21
II.1.2 Contraintes thermiques	22
II.1.3 Relaxation des contraintes	22
II.2 Modes de rupture de la couche d'oxyde	23
III Etude de la corrosion par Emission Acoustique	24
III.1 Emission Acoustique et corrosion aqueuse	24
III.1.1 Etude de l'accumulation du nombre de salves	25
III.1.2 Etude de l'amplitude de salve	25
III.1.3 Etude de la fréquence de salve	26
III.1.4 Etude de la corrélation entre la fréquence et la durée de salve	26
III.1.5 Synthèse concernant l'Emission Acoustique et la corrosion aqueuse	26
III.2 Emission Acoustique et corrosion à haute température	27
III.2.1 Exemple 1 : détection de l'oxydation catastrophique	27
III.2.2 Exemple 2 : suivi de l'endommagement de la couche d'oxyde pendant le fluage en température	30
III.2.3 Exemple 3 : suivi de l'endommagement de la couche d'oxyde au cours du refroidissement	31

III.2.4 Exemple 4 : détermination de la température critique de décohésion de la couche d'oxyde pendant le refroidissement	32
III.2.5 Exemples sur le suivi de l'endommagement des barrières thermiques	33
III.2.5.1 Exemple 5 : rupture des barrières thermiques au cours de l'oxydation	33
III.2.5.2 Exemple 6 : rupture des barrières thermiques au cours de l'essai de traction.....	34
III.2.5.3 Exemple 7 : détermination de la température de transition ductile-fragile d'une barrière thermique au cours de l'essai de traction.....	37
III.2.6 Synthèse concernant l'Emission Acoustique et la corrosion à haute température	38
IV Conclusions	39

CHAPITRE III : CONDITIONS EXPERIMENTALES

I Présentation des matériaux	47
I.1 Titane pur.....	47
I.2 Zircaloy-4	47
I.3 Nickel pur	47
I.4 Chrome pur.....	47
I.5 Préparation des échantillons	47
II Gaz	48
III Dispositifs expérimentaux d'oxydation.....	48
III.1 Four thermobalance.....	48
III.2 Conditions opératoires.....	49
III.2.1 Température.....	49
III.2.2 Atmosphère	49
III.2.3 Vitesse de gaz	50
III.2.4 Durée d'expérience	50
III.3 Protocole expérimental	50
IV Dispositifs expérimentaux d'Emission Acoustique.....	50
IV.1 Four horizontal	50
IV.2 Protocole expérimental	51
IV.3 Validation de la technique d'EA en l'absence d'échantillon et sous atmosphère oxydante ; validation d'un essai à blanc	51

CHAPITRE IV: DETECTION DE L'OXYDATION CATASTROPHIQUE DU TITANE PUR PAR L'EMISSION ACOUSTIQUE

I	Revue bibliographique de l'oxydation thermique du titane	55
I.1	Données thermodynamiques	55
I.2	Oxydation du titane en vapeur d'eau	57
I.3	Oxydation du titane dans l'oxygène	57
I.3.1	Cinétique d'oxydation	57
I.3.2	Nature de l'oxyde formé et morphologie de la couche d'oxyde	58
II	Résultats expérimentaux	58
II.1	Oxydation thermique du titane en vapeur d'eau	58
II.1.1	Cinétique de l'oxydation	58
II.1.2	Morphologie de la couche d'oxyde	59
II.1.3	Emission acoustique in-situ	59
II.1.3.1	<i>Accumulation des nombres de salves d'EA</i>	59
II.1.3.2	<i>Distribution de l'énergie</i>	60
II.1.3.3	<i>Corrélation amplitude-fréquence centroïde</i>	61
II.2	Oxydation thermique du titane dans l'oxygène	62
II.2.1	Cinétique de l'oxydation	62
II.2.2	Morphologie de la couche d'oxyde	63
II.2.3	Modèle de croissance de la couche d'oxyde	63
II.2.4	Emission acoustique in-situ	64
II.2.4.1	<i>Accumulation des nombres de salves EA</i>	64
II.2.4.2	<i>Distribution de l'énergie – Etude du paramètre énergie</i>	65
II.2.4.3	<i>La corrélation amplitude-fréquence</i>	66
II.2.4.4	<i>La corrélation durée-fréquence</i>	67
II.3	Influence de la température sur l'oxydation dans l'oxygène	68
II.3.1	Cinétique de l'oxydation & Morphologie de la couche d'oxyde	69
II.3.2	Emission acoustique in-situ	70
II.4	Que caractérise la population post-transitoire ?	72
II.5	Que caractérise la population normale ?	72
II.6	Influence de l'état de surface	73

III Conclusions	77
CHAPITRE V : DETECTION DE L'OXYDATION CATASTROPHIQUE DU ZY-4 PAR EMISSION ACOUSTIQUE	
I Revue bibliographique de l'oxydation thermique du Zy-4.....	79
I.1 Données thermodynamiques	79
I.2 Cinétique d'oxydation	80
I.3 Morphologie de la couche d'oxyde.....	81
II Résultats expérimentaux.....	82
II.1 L'oxydation thermique du Zy-4 dans l'oxygène à 700°C	82
II.1.1 Cinétique de l'oxydation	82
II.1.2 Morphologie de la couche d'oxyde.....	82
II.1.3 Emission Acoustique in-situ.....	83
<i>II.1.3.1 Accumulation des nombre de salves d'EA.....</i>	<i>83</i>
<i>II.1.3.2 II.1.3.2. Distribution de l'énergie</i>	<i>83</i>
<i>II.1.3.3 Etude du paramètre discriminant énergie</i>	<i>84</i>
<i>II.1.3.4 Etude des corrélations amplitude-fréquence et durée-fréquence</i>	<i>85</i>
<i>II.1.3.5 Que caractérise la population post-transitoire ?.....</i>	<i>85</i>
<i>II.1.3.6 Que caractérise la population normale ?.....</i>	<i>85</i>
II.2 Influence de la température.....	86
II.2.1 La température 900°C	86
II.2.2 La température 450 °C	88
III Conclusions	89
CHAPITRE VI : EMISSION ACOUSTIQUE IN-SITU DE L'OXYDATION DU CHROME PUR ET DU NICKEL PUR	
I Oxydation thermique du Cr pur.....	93
I.1 Revue bibliographique de l'oxydation thermique du Cr.....	93
I.1.1 Cinétique de l'oxydation	93
I.1.2 Morphologie de la couche d'oxyde.....	94
I.2 Résultats expérimentaux.....	94
I.2.1 Oxydation thermique du Cr à 900°C sous vapeur d'eau	94

I.2.1.1	Cinétique de l'oxydation	95
I.2.1.2	Morphologie de la couche d'oxyde.....	95
I.2.1.3	Emission acoustique in-situ	95
I.2.2	Emission acoustique in-situ de l'oxydation thermique du Cr à 900°C sous oxygène ...	98
II	Oxydation haute température du Nickel pur	100
II.1	Revue bibliographique de l'oxydation thermique du Ni	100
II.1.1	Cinétique de l'oxydation	100
II.1.2	Morphologie de la couche d'oxyde formée	100
II.2	Résultats expérimentaux.....	101
II.2.1	Cinétique de l'oxydation	101
II.2.2	Morphologie de la couche d'oxyde.....	102
II.2.3	Emission acoustique in-situ	102
III	Conclusions	104
	CHAPITRE VII : SYNTHESE COMPARATIVE.....	107
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE.....	111
	Annexe 1.....	113
	Annexe 2	115

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Surface, Interfaces et Réactivité (SIR) du laboratoire Science et Ingénierie des MATériaux et des Procédés ; SIMaP, UMR CNRS 5266, Grenoble-INP, UJF. Ces travaux de recherche ont été financés par une bourse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, dans le cadre de l'Ecole Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production (I-MEP2).

Mon sujet thèse trouve son origine dans la volonté du groupe SIR de développer des outils originaux comme peut l'être aujourd'hui la technique d'Emission Acoustique dans le domaine de l'oxydation thermique. Dans les années précédentes, un travail considérable a été fourni par la communauté des mécaniciens qui utilisent aujourd'hui en routine la technique d'émission acoustique pour les épreuves des appareils à pression. Les corrosionnistes des solutions aqueuses leur ont emboîté le pas pour identifier les signatures des divers types de corrosion et, on estime qu'à ce jour, de nombreuses installations industrielles seront bientôt monitorées par l'émission acoustique. En revanche, ce travail n'a pas encore été mené à terme dans le domaine de la corrosion à chaud. Ce déficit de connaissances a pu être mis en évidence au cours de la journée « Emission Acoustique-Corrosion » organisée par l'INSA, l'UTC et le CEFRACOR en Juin 2005 et a été réaffirmé à l'assemblée générale de création de la commission « Emission Acoustique » du CEFRACOR en Décembre 2005.

L'oxydation thermique d'un métal ou d'un alliage est un phénomène complexe combinant différents processus physiques et/ou mécaniques. Dans les cas favorables, une couche d'oxydation thermique sera protectrice. Son développement sera alors associé à une vitesse d'oxydation faible et ralentissant avec le temps, le plus souvent d'allure parabolique. Les propriétés principales de la couche seront une haute compacité ainsi qu'une bonne adhérence au substrat mais aussi une stabilité chimique et mécanique face aux sollicitations extérieures. L'oxydation pourra également être de nature catastrophique, phénomène intervenant généralement après une période de latence. L'oxydation catastrophique se traduit par une accélération cinétique marquée et par une couche d'oxyde susceptible de relaxer les contraintes par flambement et décohésion.

L'émission acoustique (EA) est une technique non destructive qui permet en temps réel de suivre l'évolution d'un matériau sollicité. La technique est essentiellement utilisée pour l'étude de phénomènes physiques et mécanismes impliqués au cours de l'endommagement du matériau. Dans le domaine de l'oxydation thermique, l'endommagement de l'oxyde se traduit par une augmentation rapide de la vitesse d'oxydation que l'on parle de l'oxydation catastrophique.

L'objectif de la thèse est de mettre en place une chaîne d'EA de suivi in-situ de l'oxydation des métaux et alliages en milieu sec et/ou humide à haute température et de proposer une réflexion sur l'utilisation de l'EA pour :

- caractériser l'oxydation,
- identifier de différents phénomènes au cours de l'oxydation,
- détecter l'oxydation catastrophique.

La technique d'EA étant nouvelle au sein de notre laboratoire, les bases théoriques de cette technique sont présentées en détail dans le premier chapitre. Ce chapitre décrit également les différents paramètres d'acquisition exploitables, ainsi que les étalonnages préalables.

Dans le chapitre II, nous présentons les généralités de l'oxydation catastrophique, l'origine et les modes de rupture de la couche d'oxyde. Une brève synthèse bibliographique, afin de souligner des paramètres d'EA discriminants des phénomènes au cours de la corrosion aqueuse, y est également rassemblée. Enfin, ce chapitre s'achève par des exemples d'utilisation d'EA dans le domaine de la corrosion à chaud issus de la littérature.

Le chapitre III traite des conditions expérimentales utilisées pour réaliser ce travail.

Dans le chapitre IV, nous exposons l'étude par l'EA de l'oxydation thermique du titane pur, en tant que le matériau modèle pour le suivi in-situ de l'oxydation par cette technique. Ce chapitre commence par une brève synthèse bibliographique de l'oxydation thermique du titane. Les résultats expérimentaux sont ensuite présentés. A partir ces résultats, nous relevons les paramètres d'EA discriminant dans notre étude. Nous identifierons, dans ce chapitre, la signature d'EA de l'oxydation catastrophique mise en jeu au cours de l'oxydation thermique du Ti. Les influences de la température, de l'atmosphère oxydante et de l'état de surface sur le comportement d'EA au cours de l'oxydation sont également abordées.

Le chapitre V porte sur le suivi d'EA de l'oxydation thermique du Zy-4. Comme le titane, cet alliage subit une oxydation catastrophique au cours de son oxydation. Nous développerons, dans ce chapitre, la signature d'EA de l'oxydation catastrophique mise en jeu au cours de l'oxydation thermique de ce matériau.

Dans le chapitre VI, nous exposons le comportement d'EA au cours de l'oxydation du Cr pur et du Ni pur. Ce sont des matériaux résistants à la corrosion à chaud. Le film d'oxyde formé est protecteur qui agit comme une barrière et ralentit la corrosion du métal sous-jacent. Nous interrogeons sur la nature et l'origine des signaux enregistrés au cours de l'oxydation.

Le chapitre VII porte une synthèse comparative des résultats obtenus sur tous les systèmes métal/oxyde étudiés.

La conclusion permet de dégager les points essentiels de ce travail et d'en définir les perspectives.

CHAPITRE I

INTRODUCTION A LA TECHNIQUE D'EMISSION ACOUSTIQUE

L'émission acoustique (EA) est une technique non destructive qui permet en temps réel de suivre l'évolution d'un matériau sollicité. La technique est essentiellement utilisée pour l'étude de phénomènes physiques et mécanismes impliqués au cours de l'endommagement du matériau.

I Définition

L'EA correspond à un phénomène de libération d'énergie élastique sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau ayant des processus dynamiques de déformation.

Une fissure peut par exemple se créer au niveau d'un défaut lorsqu'un matériau est mis sous contrainte, et croître entraînant ainsi la génération d'une onde élastique transitoire. Ces ondes sont susceptibles d'être recueillies par un capteur piézo-électrique, puis amplifiées constituant alors les signaux d'émission acoustique. La technique d'EA permet donc de détecter en temps réel ce type d'onde et l'existence de défauts évolutifs.

II Sources d'Emission Acoustique

Les ondes élastiques peuvent être créées par différents mécanismes appelés sources d'EA. Les sources d'EA sont liées à des phénomènes irréversibles. De nombreux phénomènes physiques et mécanismes d'endommagement des matériaux sont susceptibles d'être à l'origine de l'EA :

- Déformation plastique, mouvement des dislocations, maclage, glissement aux joints de grains.
- Rupture d'inclusions ou de composés intermétalliques.
- Transformation de phases.
- Amorçage et propagation de fissures (contraintes statiques, fatigues, etc.).
- Fragilisation par hydrogène.
- Corrosion localisée (corrosion sous contrainte, piquûre, crevasse).
- Endommagement des matériaux composites et béton (micro-fissuration de la matrice, délaminage, ruptures d'interfaces, ruptures de fibres, etc.).
- Frottement, impact mécanique.

Dans le domaine de l'oxydation thermique des métaux, les salves recueillies peuvent être attribuées aux mécanismes d'endommagement qui conduisent à la perte du caractère protecteur du matériau. En effet, la relaxation destructive des contraintes par rupture (rupture interfaciale, délaminage et fissuration dans la couche d'oxyde) et/ou la relaxation non destructive des contraintes par déformation plastique de la couche d'oxyde sont autant de sources potentielles d'EA et seront l'objet de notre étude.

D'un point de vue énergétique, la source est un lieu de dissipation d'énergie mécanique par brusque variation du champ de contrainte. Seule une partie de cette énergie est disponible pour la création d'ondes élastiques. En effet, le reste de l'énergie est dissipé soit thermiquement par déplacement de dislocation dans le réseau, soit convertie en énergie de surface, soit enfin absorbée dans le réseau par accumulation de dislocation. Le mouvement de dislocations résultant de cette dissipation d'énergie émet également des ondes élastiques. Cependant, même si la majeure partie de l'énergie contribue finalement à la création des ondes élastiques, l'énergie reçue par un capteur d'EA est beaucoup plus faible (perte par atténuation et directivité des ondes, existence d'un seuil de détection, et largeur de bande de fréquences limitée). La part de l'énergie convertie en EA dépend non seulement de la nature de la source, mais aussi de l'environnement.

L'évaluation de l'importance et/ou de l'évolution de l'endommagement correspondant est effectuée à partir de l'analyse des paramètres d'EA. Ces derniers seront définis dans le paragraphe III.2.

III Technique d'Emission Acoustique dans le domaine de l'oxydation thermique

III.1 Instrumentation

La chaîne d'EA (figure I.1) comprend un capteur piézoélectrique, un préamplificateur et un système d'acquisition. Le capteur est positionné sur la partie terminale d'un guide d'onde qui autorise à son autre extrémité l'accueil de l'échantillon. Celui est positionné en force dans une rainure prévue à cet effet.

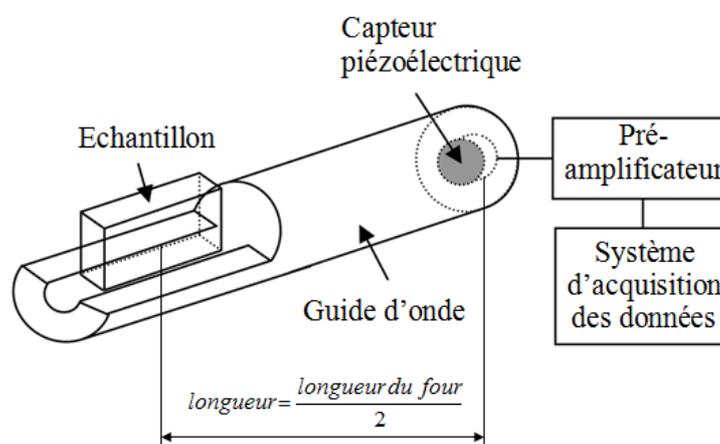


Figure I.1 : Un schéma du dispositif d'émission acoustique

Le capteur piézo-électrique est de type large bande. Ce type de capteur a l'avantage de ne pas modifier la forme réelle du signal et permet d'obtenir une réponse dans une large gamme de fréquence. Il est constitué d'une céramique piézoélectrique qui, lorsqu'elle est en contact avec le guide d'onde va convertir les ondes mécaniques transmises depuis le matériau en signaux électriques.

La température d'utilisation du capteur ne peut pas dépasser 600°C. Pour les essais à hautes températures, un guide d'onde en alumine permet donc d'isoler le capteur de l'environnement. Un côté du guide, en contact avec l'échantillon est positionné dans la zone

centrale du four isotherme. L'autre côté du guide d'onde est en contact avec le capteur, à l'extérieur du four. La bonne transmission des ondes mécaniques entre le guide d'onde et le capteur est assurée par l'utilisation d'un gel silicone.

Les ondes mesurées par le capteur sont converties en signal électrique. Les niveaux de tension générés sont très faibles. Il est alors nécessaire d'amplifier le signal à l'aide d'un préamplificateur. Cette instrumentation spécifique minimise les perturbations induites par le milieu environnant. Le signal électrique est alors transmis au système d'acquisition. L'acquisition, proprement dite, consiste alors à numériser les salves d'EA et à gérer leur analyse en temps réel.

III.2 Paramétrage de la technique

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des paramètres de la technique d'EA; soit utilisés pour l'acquisition d'un signal, soit en faisant référence aux paramètres qui seront exploités pour l'analyse d'un signal d'EA. Les valeurs fixées pour l'acquisition d'un signal seront quant à elles discutées en III.3 « Etalonnages préalables ».

III.2.1 Paramètres d'acquisition

III.2.1.1 Seuil

Préalablement à toute acquisition, il est nécessaire de définir un seuil de détection exprimée en décibel EA (dB_{EA}) en dessous duquel aucune salve ne sera prise en compte par le système d'acquisition. Le décibel EA est l'unité acoustique définie tel que :

$$1dB_{EA} = 20 \times \log \left(\frac{V}{V_{réf}} \right) \quad \text{Équation 1}$$

Avec

- V , la tension électrique mesurée à la sortie du capteur exprimée en microvolts (μV),
- $V_{réf}$, la tension électrique de référence en sortie capteur pour $0 dB_{EA}$, fixée de façon arbitraire à un microvolt.

L'intérêt du seuil est de filtrer l'ensemble du bruit environnant le système et susceptible de perturber inutilement l'acquisition.

III.2.1.2 Fenêtres glissantes temporelles

Les PDT (Peak Definition Time), HDT (Hit Definition Time) et HLT (Hit Lockout Time) sont des fenêtres temporelles qui permettent de définir, lors de l'acquisition d'un signal, le pic de plus forte amplitude, la durée totale et le temps d'aveuglement du système.

III.2.1.2.1 HDT (Hit Definition Time)

La première fenêtre appelée HDT permet de déterminer la fin de la salve.

Après le premier franchissement de seuil, le système déclenche cette fenêtre temporelle (HDT). Tant qu'un dépassement de seuil est détecté durant le temps ainsi défini, la salve n'est pas clôturée et cette constante de temps est reconduite. Au contraire, si pendant le temps

défini, aucun dépassement de seuil n'est détecté, la salve est alors clôturée et les calculs sur celle-ci sont terminés.

III.2.1.2.2 HLT (Hit lockout time)

Afin de s'affranchir du phénomène d'échos, de la dissociation des modes de propagation dans le matériau, il existe la fenêtre temporelle nommée HLT (Hit Lockout Time). Ce paramètre permet alors de ne pas déclencher l'acquisition sur les échos de propagation et donc de ne pas comptabiliser ces échos en tant que signal d'EA à part entière. Le réglage de ces deux paramètres dépend donc beaucoup plus de la géométrie de matériau, de son environnement et des caractéristiques d'atténuation, que du type de source à détecter.

III.2.1.2.3 PDT (Peak Definition Time)

La fenêtre temporelle PDT (Peak Definition Time) est utilisée de la même façon pour définir correctement la valeur de l'amplitude maximale qui sert à caractériser la salve.

III.2.1.3 Vitesse d'échantillonnage

La vitesse d'échantillonnage est également un paramètre de première importance puisqu'elle définit la quantité d'information numérisée par unité de temps. Elle dépend bien entendu de la période caractéristique du motif d'une salve d'EA.

III.2.2 Nature des signaux d'Emission Acoustique

Généralement, on distingue deux types d'EA : par salves et continue :

- L'émission par salve se manifeste par des événements acoustiques ayant la forme de signaux oscillatoires transitoires.
- L'émission continue se manifeste par une augmentation apparente du bruit de fond.

Dans le cas de l'oxydation thermique des métaux, on observe en général une EA par salves, ce qui semble lié à la génération de phénomènes de relaxation ponctuels comme par exemple la propagation d'une fissure dans une couche d'oxyde.

III.2.3 Paramètres exploitables

Les paramètres d'EA dont une partie est présentée dans la figure I.2 sont définis de la façon suivante.

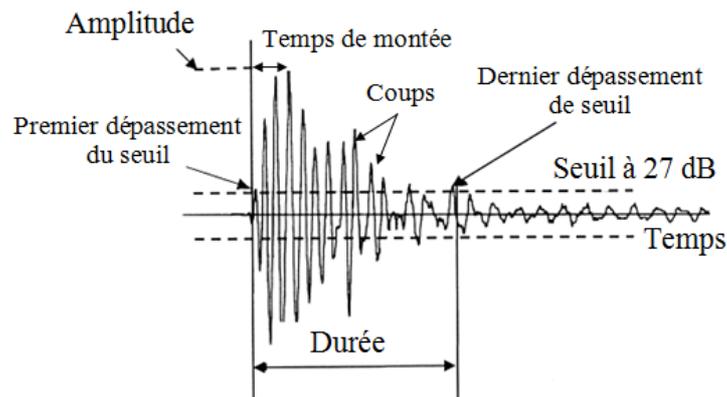


Figure I.2: Description d'un salve d'EA

III.2.3.1 Amplitude de salve

L'amplitude de salve exprimée en dB_{EA} correspond à l'amplitude maximale du signal repérée pendant toute la durée de la salve.

III.2.3.2 Durée de salve

La durée de salve exprimée généralement en microsecondes correspond au temps qui sépare le premier et le dernier dépassement de seuil.

III.2.3.3 Nombre de coups par salve

Le nombre de coups par salve correspond au nombre de franchissements du seuil par le signal sur toute la durée de salve.

III.2.3.4 Temps de montée de salve

Le temps de montée de salve exprimé en microsecondes correspond au temps qui sépare le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale du signal.

III.2.3.5 Fréquences de salve

On distingue trois types de fréquence : la fréquence moyenne, la fréquence du pic et la fréquence centroïde.

- **La fréquence moyenne** exprimée en kHz est calculée en temps réel comme étant le rapport du nombre de coups sur la durée :

$$\text{Fréquence moyenne} = \frac{\text{nombre de coups}}{\text{durée}} \quad \text{Équation 2}$$

- **La fréquence caractéristique du signal d'EA** appelée communément fréquence de pic exprimé en kHz est déterminé à partir de la transformée de Fourier calculée en temps réel sur la forme d'onde associée à chaque salve d'EA. La fréquence de pic correspond alors à celle identifiée au maximum de la transformée de Fourier.
- **La fréquence centroïde** exprimé en kHz est aussi calculée en temps réel à partir de la transformée de Fourier par la formule suivante :

$$Fréquence\ centroïde = \frac{\sum_{i=1}^n (amplitude \times fréquence)}{\sum_{i=1}^n amplitude} \quad \text{Équation 3}$$

Avec n, le nombre de pics présents dans la transformée de Fourier.

Ainsi, on peut comprendre cette fréquence centroïde comme une fréquence moyenne pondérée par l'amplitude des pics.

III.2.3.6 Energie absolue de salve

L'énergie absolue de salve (ou énergie d'EA) exprimé en femto Joule ($1fJ = 10^{-15}$ J) est définie par l'intégrale de la tension du signal au carré au cours de la durée de salve, divisée par la résistance électrique de référence selon :

$$E = \frac{1}{R} \int_0^D V^2(t) dt \quad \text{Equation 5}$$

Avec

- R, la résistance électrique du circuit de mesure, référencée à 10^3 ohms,
- V, la tension électrique du signal en sortie du capteur exprimée en volt.

III.2.3.7 Activité d'EA

L'activité d'EA est caractérisée par le nombre de salves cumulées durant le temps d'enregistrement.

III.3 Etalonnages préalables

III.3.1 Vérification du couplage capteur/guide d'onde

Afin de vérifier la qualité du couplage entre le capteur et le guide d'onde, Il est possible de procéder à des cassés des mines de crayon sur le guide d'onde (norme AFNOR européenne NF EN 1330-9¹). Ainsi, en se positionnant à une distance définie du capteur sur le guide d'onde, on mesure la qualité du signal au travers de l'amplitude d'EA. L'essai est alors répété plusieurs fois afin de vérifier également la reproductibilité de la mesure.

III.3.2 Atténuation du signal

L'essai de cassés de mines de crayons est aussi utilisée pour mesurer l'atténuation du signal. Il s'agit d'effectuer l'essai sur le guide d'onde à différents éloignements du capteur. La transmission d'un guide d'onde sera considérée de bonne qualité lorsque l'atténuation sera minimale (en pratique quasiment non mesurable).

III.3.3 Récapitulatif des valeurs attribuées aux paramètres d'acquisition du signal

Nous présentons dans le tableau I.1 les valeurs des paramètres du logiciel d'acquisition utilisés dans notre travail.

¹ Source normée Hsu Nielsen :

Il s'agit d'un essai de simulation d'évènement d'EA en utilisant le cassé de mine de crayon sur le guide d'onde (figure I.3). L'essai consiste à casser des mines de crayon de 2H de 0,5 mm ou 0,7 mm de diamètre et de 0,3 mm de longueur à partir de l'extrémité d'un crayon en le pressant contre la surface de l'échantillon ou du guide d'onde. Le cassé de mine génère un signal acoustique intense, très similaire à une source naturelle d'EA. Le but de cet essai est double. Premièrement, il permet de vérifier un bon couplage entre le capteur et l'échantillon ou le guide d'onde. En général, le cassé de mine produit des signaux d'EA d'amplitude minimale de 80 dB_{EA} avec une tension de référence de 1 mV. Deuxièmement, dans le cas où l'on utilise plusieurs capteurs, ce test permet de vérifier la capacité de la technique à localiser les sources d'EA.

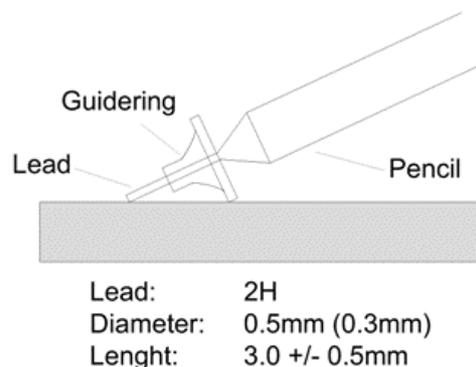


Figure I.3 : Essai de la cassé des mine de crayon – Source Hsu Nielsen

Tableau I.1 : Récapitulatif des valeurs attribuées aux paramètres d'acquisition du signal

PDT (μ s)	200
HDT (μ s)	400
HLT (μ s)	100
Seuil (dB _{EA})	27
Vitesse d'échantillonnage (MHz)	1

III.3.3.1 Détermination du seuil

Comme pour la définition dans le paragraphe III.2.1.1, le seuil d'acquisition correspond à l'amplitude minimale pour laquelle un signal sera enregistré. Dans notre étude, le seuil est fixé à 27 dB. Celle-ci est fixée en fonction de la nature du capteur et du bruit environnant, de manière à ce qu'aucune salve non désirée ne soit enregistrée lorsque l'échantillon n'est pas oxydé.

III.3.3.2 Vitesse d'échantillonnage

La vitesse d'échantillonnage est fixée à 1 MHz, c'est-à-dire l'acquisition d'un million de couples de valeurs (amplitude-temps) par seconde, ou bien encore d'un couple de valeur toute les microsecondes. Cette vitesse doit être suffisante pour enregistrer fidèlement le signal. On admet en général qu'il est nécessaire d'enregistrer 2,3 points par période pour décrire correctement une sinusoïde. Un moyen simple pour fixer la vitesse correspond alors au repérage de la valeur qui sera nécessaire pour éviter la variation de la fréquence centroïque lors de l'étalonnage. Ainsi des essais à différentes fréquences ont montrés qu'à partir de 1 MHz, la fréquence centroïque ne varie désormais que très peu.

III.3.3.3 Fenêtres temporelles

Les valeurs de trois fenêtres temporelles ont été déterminées par la société Euro Physical Acoustic, Mistras Holding Group qui commercialise le système utilisé dans ce travail. Cette détermination est le résultat d'études conduites au travers de différents essais de rupture de mines de crayons. Ces valeurs sont en accord avec celles recommandées pour des échantillons métalliques de petite taille. Ces valeurs ont été retenues dans tous les cas de l'étude et sont présentées dans le tableau 2.

III.3.3.4 Nécessité de l'analyse des salves en temps réel

A ce stade de la description de la technique d'EA, il nous a semblé nécessaire de préciser au lecteur que l'analyse des salves en temps réel est cruciale. En effet, compte tenu de la vitesse d'échantillonnage fixée à 1 MHz et du temps d'une expérience, classiquement 25 heures soit environ 10^5 secondes, si nous devons stocker l'intégralité des données, soit dans ce calcul environ 10^{11} acquisition (compte tenu du format d'encodage binaire), il nous faudrait par expérience un disque dur de plusieurs tera-octets ce qui semble déraisonnable. Ainsi, l'analyse des données d'EA, le repérage d'une salve en temps réel, et donc, la définition des fenêtres temporelles est d'une absolue nécessité. On parle alors d'acquisition intelligente.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

Euro Physical Acoustics SA ; PCI-2 Based AE system user's manual ; (2004)

Euro Physical Acoustics SA ; Note de stage de « Technologie d'émission acoustique » ; (2007)

CHAPITRE II

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'UTILISATION DE L'EMISSION ACOUSTIQUE DANS LE DOMAINE DE L'OXYDATION

I Généralité de l'oxydation catastrophique

Il est nécessaire en introduction de ce chapitre de définir le terme d'oxydation catastrophique, terme abondamment utilisé dans la littérature pour décrire bien souvent des phénomènes très différents. S'entend ici par oxydation catastrophique l'ensemble des événements mécano-chimiques qui conduisent à la perte du caractère protecteur d'une couche d'oxydation. Ces événements, la plupart du temps localisés se caractérisent par une accélération cinétique irréversible. C'est donc à ce type de phénomène que ce travail va s'intéresser.

I.1 Aspect cinétique

En termes cinétique, la plupart du temps, une oxydation catastrophique se traduit par une accélération cinétique marquée. Le terme « breakaway » souvent utilisé dans la littérature représente alors le moment de la transition cinétique.

I.2 Aspect morphologique

En termes morphologiques, l'oxydation d'un métal peut conduire tout d'abord à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Cependant, ces propriétés protectrices peuvent être partiellement perdues ultérieurement par exemple par l'apparition de fissures avec formation d'une couche poreuse. Les contraintes engendrées dans la couche d'oxyde et le métal sous-jacent durant l'oxydation sont potentiellement responsables d'une perte des propriétés protectrices et d'une brusque augmentation de la vitesse de corrosion. En effet, les contraintes dans l'oxyde augmentent jusqu'à d'un degré d'avancement où elles sont suffisantes pour contrebalancer les forces d'adhérence. La couche d'oxyde peut alors relaxer les contraintes par flambement et décohésion. Cette opération est rapidement suivie d'une fissuration et donc d'une augmentation de la vitesse de dégradation des métaux et des alliages.

I.3 Etudes des cas

Dans cette partie, nous présenterons à titre d'illustration quelques cas d'oxydation catastrophiques des matériaux dans le cas d'alliages ou de métaux purs.

I.3.1 Oxydation catastrophique dans le cas du Zr et Zy-4 [70-73]

Dans le cas du Zy-4 et du zirconium, l'oxydation catastrophique apparaît dans l'oxygène et aux températures entre 350 et 850°C. Deux étapes sont alors observables sur les courbes cinétiques. Un stade parabolique suivi d'un stade linéaire. La loi linéaire pouvant être comprise comme une suite de plusieurs paraboles.

Au début de l'oxydation, la zircone compacte et adhérente croît depuis l'interface métal-oxyde. Lorsque la couche d'oxyde atteint une épaisseur critique (environ $2\ \mu\text{m}$ dans le cas du Zy-4, environ $8\ \mu\text{m}$ dans le cas du zirconium), la relaxation des contraintes s'effectue par fissuration de l'oxyde au voisinage de l'interface métal/oxyde. Cette fissuration est à l'origine de l'oxydation catastrophique. La transition cinétique est marquée par l'apparition de deux réseaux de fissures, le premier parallèle aux interfaces, le second perpendiculaire à celle-ci. Il est bien connu de la transition cinétique est plus marqué et se produit pour des épaisseurs d'oxyde plus petites sur Zy-4 que sur d'autres alliages du Zr.

I.3.2 Oxydation catastrophique dans le cas d'aciers inoxydables [69,75-79]

L'oxydation catastrophique rencontrée avec ce type de matériaux est favorisée en atmosphère humide et dans une large gamme de température ; entre 800 à 1000°C . Une illustration est présentée en figure II.1 avec le suivi cinétique à 900°C en présence de vapeur d'eau de l'oxydation d'un acier inoxydable. La cinétique qui croît initialement de façon parabolique, associée par les auteurs à l'établissement d'un film protecteur de chromine dont la croissance est limitée par diffusion de lacunes d'oxygène, finit par accélérer après quelques heures pour atteindre un régime linéaire. Le « breakaway » est dans cet exemple associé au développement localisé de nodules d'oxydes riches en fer qui conduisent à la perte irréversible du caractère protecteur du film de chromine. Ces nodules ont une structure duplex avec de l'hématite Fe_2O_3 principalement dans leur partie externe et du spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ dans leur partie interne. L'oxydation catastrophique pourrait devoir son origine à l'appauvrissement du chrome dans le substrat. Ce phénomène est en effet susceptible de conduire à une rupture du film protecteur de chromine. Toutefois une large gamme de phénomènes permet d'expliquer la rupture : rupture par volatilisation, rupture induite chimiquement, rupture induite mécaniquement. Dans la plupart des études récentes, les oxydations sont réalisées dans la gamme de température $800 - 1000^\circ\text{C}$, ce n'est donc probablement pas la volatilisation des oxydes de chrome qui, dans ce cas de figure, est à l'origine du « breakaway » mais plutôt la fissuration de la couche de Cr_2O_3 . Ces fissures permettent en effet l'arrivée des gaz oxydants jusqu'au métal. Le substrat, alors appauvri en chrome, permet le développement de nodules d'oxydes riches en fer dont la croissance irréversible conduit à une cinétique linéaire accélérée.

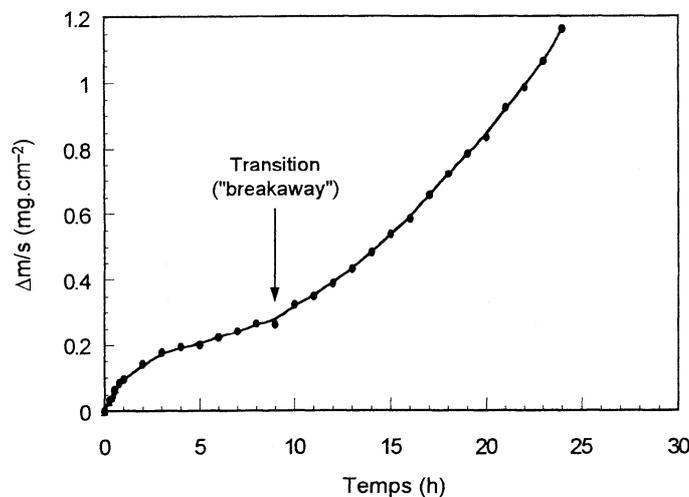


Figure II.1 : Un exemple de l'oxydation catastrophique; cinétique d'oxydation de l'acier inoxydable Fe-15Cr-0,5Si en présence de vapeur d'eau (Ar + 15% H_2O) à 900°C [88]

Le temps de transition cinétique dépend de plusieurs paramètres. Il sera raccourci lorsque la pression de vapeur d'eau augmente. Il varie également considérablement en fonction de la composition de l'acier. Ainsi, l'augmentation de teneur au Cr de 12 à 18 pds% prolonge le temps critique de 1 heure à plus de 25 heures. De même, l'augmentation de teneur en silicium de 0 à 1 pds% augmente le temps critique de 2 heures à plus de 50 heures. Une couche de silice compacte localisée à l'interface métal/oxyde joue alors un rôle d'inhibition de la diffusion du fer de l'acier vers la couche de Cr_2O_3 .

I.3.3 Oxydation catastrophique dans le cas du Nb [72]

L'oxydation du niobium sous oxygène ou sous air dans la gamme de température entre 700 et 850°C est très rapide et présente une oxydation catastrophique.

L'oxydation conduit à la formation successive d'une couche d'oxyde de NbO adhérente au métal, puis de NbO_2 sur NbO, et enfin de Nb_2O_5 sur NbO_2 . La croissance des couches d'oxydes par la diffusion anionique et les rapports de Pilling et Bedworth (PBR) entre deux couches successives expliquent l'existence de fortes contraintes de compression. On rappelle ici que le PBR est défini comme le rapport entre le volume molaire de l'oxyde formé et celui du métal substrat. La relaxation des contraintes et la pénétration de l'oxygène vers le métal conduisent à une oxydation rapide du niobium. La relaxation correspond alors à la formation de premières fissures dans la couche d'oxyde qui sont parallèles à la surface. Ensuite, un processus itératif de relaxation des contraintes se produit, similaire à la première étape et entraîne la formation de couches d'oxyde stratifiées.

I.3.4 Oxydation catastrophique dans le cas du Ta [74]

Dans le cas du tantale, l'oxydation catastrophique est reportée dans la gamme de température 450 - 600°C en présence d'oxygène sec, de vapeur d'eau ou dans les mélanges oxygène-vapeur d'eau. Dans ces trois atmosphères, la loi cinétique est initialement parabolique. Cette étape correspond à la croissance d'un film de Ta_2O_5 compact, adhérent au substrat. La cinétique devient linéaire accélérée au bout d'un temps d'autant plus court que la température est élevée et la constante cinétique linéaire dépend de la pression d'oxygène. Là encore, on observe une stratification de la couche d'oxyde de Ta_2O_5 dont la porosité permet l'accès des gaz oxydants jusqu'au substrat métallique. La présence de la vapeur d'eau ne modifie ni la forme de la loi cinétique, ni la nature et la morphologie de la couche de corrosion. Mais, la vitesse de corrosion est abaissée en présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante.

II Origine et modes de rupture de la couche d'oxyde

II.1 Nature et origine des contraintes dans le système métal/oxyde

Etant entendu que dans ce que nous présenterons, les matériaux ne sont jamais soumis à quelque sollicitation mécanique externe, les contraintes sont réputées avoir toutes une origine interne.

II.1.1 Contraintes de croissance [24, 82, 85-87]

Les contraintes sont susceptibles de se développer durant la croissance isotherme de la couche. Ces contraintes de croissance dépendent de plusieurs paramètres. Le premier paramètre est lié à la valeur du coefficient de Pilling et Bedworth (PBR). Les contraintes sont donc classées en deux catégories selon la valeur du PBR.

- Ce rapport est inférieur à 1, des contraintes de traction se développent dans la couche d'oxyde.
- Ce rapport est supérieur à 1 (pour la plupart de des systèmes métal/oxyde), des contraintes de compression apparaissent dans l'oxyde.

Dans le cas du tantale ou du niobium, où le rapport PBR est bien supérieur à 1, les contraintes de compression développées dans la couche d'oxyde sont telles que le film ne peut rester adhérent au métal et finit par se fissurer ou s'écailler.

Le deuxième paramètre conditionnant les contraintes de croissance est lié au mécanisme de croissance.

- Lorsque l'oxyde croît par diffusion cationique depuis le métal vers la surface de l'oxyde, on parle alors de croissance centrifuge, la couche d'oxyde se forme en surface libre de contrainte. Les contraintes de croissance sont donc susceptibles de largement se relaxer, y compris pour un PBR élevé.
- Lorsque l'oxyde se forme à l'interface métal/oxyde par diffusion anionique (croissance centripète) les contraintes peuvent être très importantes si le rapport est supérieur à 1.

Le troisième paramètre est lié au phénomène de dissolution de l'oxygène dans le substrat susceptible d'induire à son tour des contraintes. Ce phénomène est notamment reporté dans la littérature pour les métaux acceptant une solubilité d'oxygène élevée : titane, zirconium, niobium, tantale...

D'autres paramètres qui ne seront pas détaillés ici peuvent également influencer ou modifier des contraintes de croissance. Par exemple, il semblerait aussi que la microstructure de la couche d'oxyde influe : plus l'oxyde est compact, plus son niveau de contrainte sera important [80]. La rugosité et la géométrie du substrat peuvent également jouer sur un rôle [82-84]. Ainsi, les contraintes de compression moyenne présentes dans la couche seront moins importantes quand l'interface métal/oxyde sera rugueuse [81].

II.1.2 Contraintes thermiques [24, 82-83, 87]

Les contraintes thermiques résultent de la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde et le métal ou l'alliage. Ce type de contrainte se développe donc au cours d'un changement de la température. Généralement, le substrat métallique a un coefficient de dilatation thermique plus élevée que le film d'oxyde en cours de formation. Une couche ainsi formée en condition isotherme subira une contrainte de traction si une élévation de température survient, et au contraire, une contrainte de compression au cours d'un refroidissement. Si la vitesse de refroidissement est importante, les contraintes ne peuvent pas être relaxées et une fissuration ou des décollements interfaciaux peuvent être observés.

II.1.3 Relaxation des contraintes [24, 83, 87]

Des contraintes dans l'oxyde augmentent jusqu'à un degré d'avancement où elles sont suffisantes pour contrebalancer les forces d'adhérence. La couche d'oxyde relaxe ces contraintes par deux modes :

- une relaxation par la déformation plastique du substrat et/ou de l'oxyde. C'est un mode de relaxation non destructif.
- une relaxation par rupture (fissuration, écaillage, etc.). Lorsque la déformation plastique ne permet pas d'accommoder les contraintes, il se produira donc des fissures ou de l'écaillage. C'est le mode de relaxation destructif et le plus efficace mais il provoque une brusque augmentation de la vitesse de corrosion.

II.2 Modes de rupture de la couche d'oxyde [24,89]

Sous des contraintes de traction, l'apparition de fissures se manifeste dès lors que l'on atteint la limite d'élasticité, qui se situe, pour les oxydes, bien au-dessous de 1% de déformation, même à température élevée. Deux types de rupture sont proposés : fissures perpendiculaires et décohésion interfaciale (figure II.2).



Figure II.2 : Mécanismes de rupture de la couche d'oxyde soumise à des contraintes de traction [89]

Sous les contraintes de compression, la rupture conduit à l'écaillage et les mécanismes sont plus complexes. Deux phénomènes sont nécessaires pour produire l'écaillage : la fissure transverse et la décohésion interfaciale. Deux cas sont alors considérés pour l'écaillage (figure II.3) : celui où l'écaillage s'amorce par fissuration, caractéristique des oxydes mécaniquement peu résistants et présentant une forte adhérence au substrat (mécanisme I) et celui où l'écaillage s'amorce par décohésion interfaciale, caractéristique des oxydes de propriétés opposées (mécanisme II).

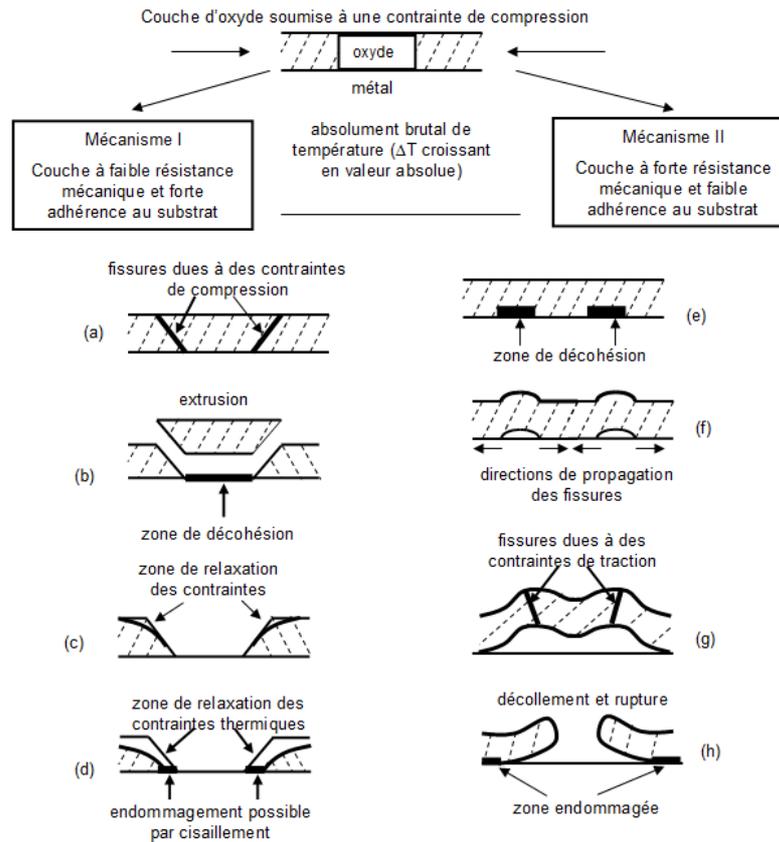


Figure II.3 : Mécanismes de rupture de la couche d'oxyde soumise à des contraintes de compression [24]

III Etude de la corrosion par Emission Acoustique

Les applications de l'EA sont aujourd'hui bien établies dans plusieurs domaines comme la détection de fuites, la corrosion, la maintenance d'équipement sous pression, de réservoirs de stockage, le secteur du génie civil, etc. Dans ce chapitre, nous nous intéressons, de façon non exhaustive à son utilisation dans la corrosion. Nous mettons dans un deuxième temps l'accent sur la corrosion à haute température.

III.1 Emission Acoustique et corrosion aqueuse

Dans plusieurs secteurs industriels, notamment celui de la pétrochimie, la corrosion est une des principales causes entraînant l'endommagement des structures et des composants. En effet dans ce secteur, la corrosion des tubes, en particuliers dans les échangeurs thermiques, est une cause important provoquant des fuites dont la détection est beaucoup étudiée aujourd'hui par l'EA [52-65].

De façon plus générale, les réservoirs de stockage, les récipients sous pression et les tuyaux sont potentiellement corrodables par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il y a deux grandes familles de corrosion aqueuse ; la corrosion uniforme et la corrosion localisée. Dans le domaine de la corrosion localisée, on peut distinguer plusieurs types : corrosion par piqûres, corrosion caverneuse, corrosion sous contrainte, cette dernière ne se produisant qu'en présence d'une contrainte de traction suffisante. La corrosion localisée suit, en général, 3 étapes : amorçage, propagation et rupture finale de l'échantillon. Concernant la corrosion sous

contrainte, deux modes de propagation des fissures peuvent être distingués : la corrosion sous contrainte inter-granulaire où les fissures se propagent le long des joints de grains et la corrosion sous contrainte trans-granulaire où les fissures se propagent à travers des grains. Le mode de propagation des fissures dépend de la nature du matériau [28, 29, 32, 35-36, 40, 43, 49].

Il ressort de nombreuses études [25-31, 33-38, 39-51] que les paramètres d'EA : nombre de salves, amplitude de salve et fréquence de salve sont discriminantes.

III.1.1 Etude de l'accumulation du nombre de salves [25, 27-31, 33, 36-37, 40, 43, 49]

La corrosion uniforme est généralement caractérisée par un grand nombre de salves. Cette forte activité est liée à la réduction cathodique du proton en dihydrogène moléculaire gazeux et plus précisément au phénomène de nucléation de bulle d'hydrogène.

La corrosion par piqûres et la corrosion caverneuse présentent moins de signaux d'EA. Mais un nombre de salves important signe l'étape de propagation de la corrosion.

A contrario des corrosions par piqûre, caverneuse et uniforme, la corrosion sous contrainte est caractérisée par un très grand nombre de salves. Le nombre de salves d'EA augmente alors en fonction du temps et de la contrainte. Ce nombre est très faible à l'amorçage des fissures. Une valeur inférieure à 16 salves par heure est par exemple reportée par Shaikh *et al.* [29]. En revanche, on observe une augmentation de l'activité EA au stade de propagation des fissures (une valeur de 40 salves par heure reportée par Shaikh *et al.* [29]). L'activité d'EA augmente encore significativement lorsque l'on passe au stade de rupture finale (une valeur de 625 salves par heure reportée par Shaikh *et al.* [29]).

Les études de la corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable 304 [27-28, 33] ont reporté que le nombre de salves au cours de la propagation trans-granulaire est beaucoup plus élevé que celui au cours de la propagation intergranulaire. En revanche, les études [30, 37], quant à elles, montrent que la propagation trans-granulaire est relative à une augmentation de l'activité d'EA alors que la propagation intergranulaire n'est pas détectée par l'EA.

III.1.2 Etude de l'amplitude de salve [25-28, 35, 51]

Une amplitude élevée, entre 45 et 63 dB_{EA}, est souvent liée à la corrosion uniforme. L'histogramme du nombre de salves d'EA en fonction de l'amplitude montre alors qu'un grand nombre de salve présentent une amplitude de 53 dB_{EA}.

Les signaux caractéristiques de la corrosion par piqûres et de la corrosion caverneuse présentent une amplitude plus importante que ceux produits par la corrosion uniforme. L'amplitude spécifique se situe alors entre 45 et 75 dB_{EA} pour la corrosion par piqûres, entre 45 et 85 dB_{EA} pour la corrosion caverneuse. La distribution d'amplitude montre également qu'un grand nombre de salves présente une amplitude de 48 dB_{EA} pour ces deux types de corrosion.

Dans le cas de la corrosion sous contrainte, les salves d'EA ont une amplitude plus élevée. L'amplitude n'est cependant pas la même à chaque étape. Des signaux d'EA présentent une amplitude faible à l'étape d'amorçage des fissures. L'amplitude devient plus importante lors de l'étape de propagation. L'amplitude évolue encore fortement au cours de la rupture finale

de l'échantillon. Diverses valeurs d'amplitude sont reportées dans la littérature pour chacune de ces étapes :

Pour Ramadan *et al.* [26, 51], l'amorçage des fissures est caractérisée par une amplitude comprise entre 23 et 30 dB_{EA} ; la propagation des fissures avec une amplitude entre 30 et 40 dB_{EA} ; la rupture ductile avec une amplitude supérieure à 55 dB_{EA}.

D'après Sung *et al.* [35], l'amorçage des fissures correspond à une amplitude inférieure à 48 dB_{EA}, tandis que la propagation et la rupture ductile correspondent aux valeurs plus élevées de 49 à 70 dB_{EA}.

Lapitz *et al.* [27-28] ont quant à eux trouvé une amplitude entre 110 et 116 dB_{EA} au cours de propagation des fissures. Les signaux d'EA produits par la rupture ductile ont une amplitude supérieure à 116 dB_{EA}.

Aucune différence significative n'est reportée en terme d'amplitude entre la propagation intergranulaire et la propagation trans-granulaire.

III.1.3 Etude de la fréquence de salve [26, 33-35, 38, 51]

D'après la littérature, chaque étape de corrosion semble caractérisée par une fréquence prédominante. Ramadan *et al.* [27, 52] ont reporté une fréquence de pic de 140 kHz à l'amorçage des fissures ; une fréquence de pic de 200 kHz au cours de la propagation des fissures ; et une fréquence de pic de 250 kHz à la rupture ductile. Alors que Yonezu *et al.* [33, 38] montrent que des fréquences inférieures à 500 kHz sont liées à la rupture du film passif.

Concernant la corrosion uniforme, Kim *et al.* [34] montrent qu'une fréquence autour de 450 kHz est liée à l'évolution de la réduction du proton en hydrogène.

III.1.4 Etude de la corrélation entre la fréquence et la durée de salve [48]

La corrélation entre la durée et la fréquence permet de discriminer différents phénomènes au cours de la réaction de corrosion.

A titre de la corrosion uniforme, il ressort de l'étude de Jirarungsatian *et al.* [48] qu'une durée de salve moyenne de 1 ms associée à une fréquence de salve comprise entre 5 et 140 kHz correspondent à la signature de la corrosion uniforme. Alors qu'une durée moyenne de 350 μ s associée à une fréquence supérieure à 125 kHz semble être liée à la formation de bulles d'hydrogène.

Au titre de la corrosion par piqûre, la même étude montre qu'une durée supérieure à 65 μ s associée à fréquence comprise entre 3 et 125 kHz correspond à la rupture du film passif ; une même gamme de fréquence mais à une durée plus faible correspond à la propagation de la corrosion par piqûres ; la formation des bulles d'hydrogène est liée à une fréquence supérieure à 125 kHz.

III.1.5 Synthèse concernant l'Emission Acoustique et la corrosion aqueuse

Différents types de corrosion aqueuse sont susceptibles d'être caractérisés par l'EA, notamment au travers des paramètres ; nombre de salves, amplitude, fréquence et durée de salve. Il est cependant difficile à ce stade de constituer une base de données d'EA recensant

des valeurs numériques associables à chaque type de corrosion aqueuse, voire même à chaque étape concernée. En effet, les valeurs absolues recueillies, quel que soit le paramètre d'EA analysé, dépendent fortement des conditions opératoires mises en œuvre, du matériel utilisé (type de capteur) mais aussi des paramètres d'acquisition.

Toutefois, les écarts relatifs sur ces valeurs peuvent nous enseigner que :

- l'activité d'EA (nombre de salves cumulées) semble naturellement liée à la densité de phénomènes mis en jeu. Ainsi en corrosion uniforme, l'activité est bien supérieure à celle d'une corrosion localisée.
- une augmentation de l'activité d'EA, de l'amplitude ou bien encore de la fréquence peut signifier une évolution. Par exemple, le passage d'un stade d'incubation à un stade de propagation, ou encore le passage d'un stade de propagation vers un stade de rupture.

III.2 Emission Acoustique et corrosion à haute température

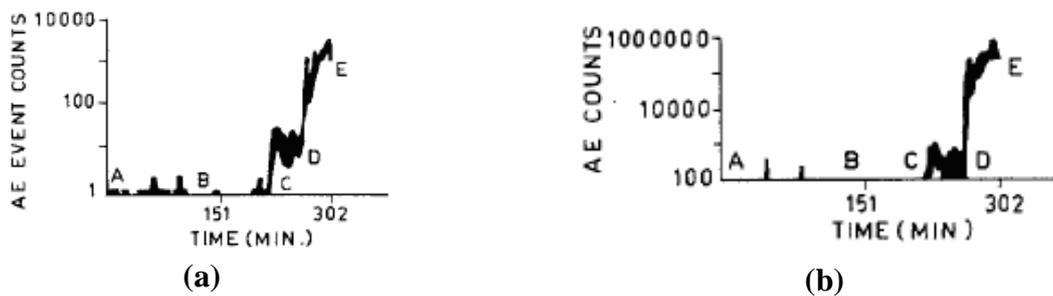
Dans le domaine de l'oxydation thermique, la technique est utilisée afin de suivre in-situ l'endommagement du matériau et de l'oxyde en situation isotherme cours de l'oxydation et/ou au cours du refroidissement. La technique d'EA est souvent couplée à d'autres techniques telles que la thermogravimétrie et l'observation de la microstructure [12-16].

Pour la plupart des études à haute températures recensées dans la littérature, le signal d'EA est transféré de l'échantillon à un capteur via un guide d'onde. Le guide d'onde permet d'isoler le capteur en du four. Le guide d'onde utilisé peut être en fer [15] en céramique [5] mais souvent en Pt [1,3] où il peut être alors soudé à l'échantillon [1].

Nous avons choisi dans ce qui suit de présenter au lecteur quelques exemples, parmi les plus intéressants, de mise en œuvre de l'EA à haute température.

III.2.1 Exemple 1 : détection de l'oxydation catastrophique [1-8, 10]

Dans l'exemple d'un l'acier faiblement allié (2.25Cr-1Mo), l'oxydation catastrophique est caractérisée par une augmentation significative du nombre de salves et du nombre de coups par salve. La figure II.4 montre qu'une augmentation significative et conjointe du nombre de salve et du nombre de coups par salve d'EA a été observée aux alentours de 220 min (figure II.4, point C) à 900°C. L'examen des courbes thermogravimétriques (résultats non présentés ici), montrent que ces augmentations sont clairement corrélables à une augmentation du gain de masse traduisant une transition cinétique.



AB : étape de chauffage ; BCD : étape isotherme ; DE : étape de refroidissement.

Figure II.4 : Evolutions a) du nombre de salves et b) du nombre de coups par salve d'EA avec le temps d'oxydation isotherme qui montrent qu'une augmentation significative peut être corrélée au phénomène d'oxydation catastrophique [2]

Dans un autre travail [10], l'oxydation catastrophique est caractérisée par une analyse de fréquence de salve d'EA (voir figure II.5). L'analyse pré transition cinétique ne fait apparaître aucune fréquence particulière (figure II.5.b) alors qu'une fréquence prédominante à 660 kHz est détectée dans l'analyse post transition cinétique (figure II.5.a). Cette fréquence est alors attribuée par les auteurs au phénomène d'oxydation catastrophique.

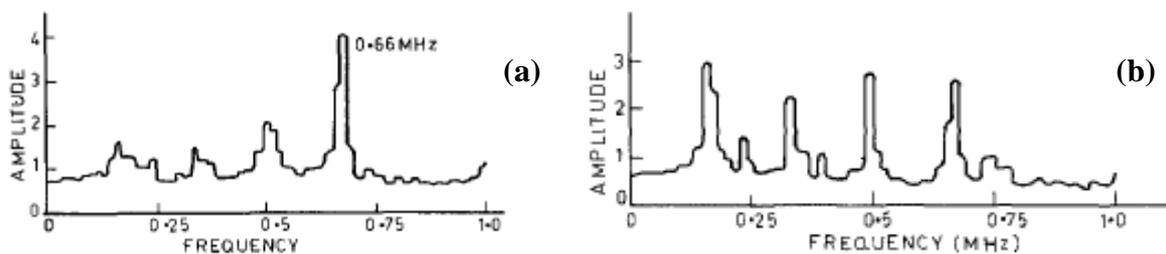


Figure II.5 : Evolution de l'amplitude avec la fréquence ;

- Analyse post transition cinétique, une fréquence prédominante à 660 kHz caractérise l'oxydation catastrophique
- Analyse pré transition cinétique, il n'y a pas de fréquence prédominante avant la transition de la cinétique.

Ces résultats montrent que l'analyse de fréquence de salve d'EA permet de détecter l'oxydation catastrophique [10]

Dans une autre étude concernant des aciers chargés au chrome (9-24%Cr), l'oxydation catastrophique est aussi caractérisée par une augmentation significative du nombre de coups par salve d'EA, à l'instar de ce qui a été observée sur la nuance précédente. La figure II.6 montre clairement à 900°C une augmentation conjointe du nombre de salve (figure II.6.a) et du nombre de coups par salve (figure II.6.b) à partir de 51 min d'oxydation isotherme. Un comportement similaire est obtenu à 950°C avec des augmentations aux temps plus courts (24 min).

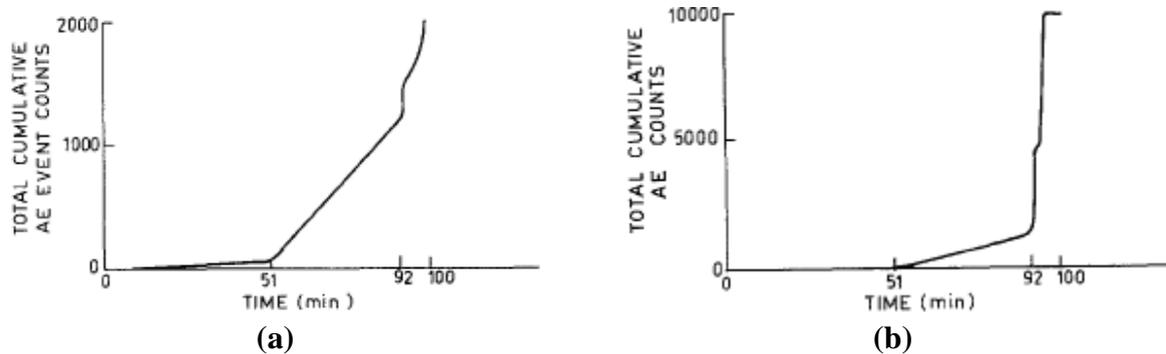


Figure II.6 : Evolutions a) du nombre de salves et b) du nombre de coups par salve d'EA avec le temps d'oxydation isotherme qui montrent qu'une augmentation significative peut être corrélée au phénomène d'oxydation catastrophique [1]

Les auteurs montrent également que le tracé de nombre de salves en fonction de l'amplitude du pic de salve permet d'analyser plus en profondeur l'oxydation catastrophique aux deux températures. On peut ainsi constater sur la figure II.7 que l'activité d'EA ainsi que la gamme d'amplitude sont plus élevées à 950°C qu'elles ne l'étaient à 900°C. L'oxydation catastrophique est plus prononcée pour la température de 950°C.

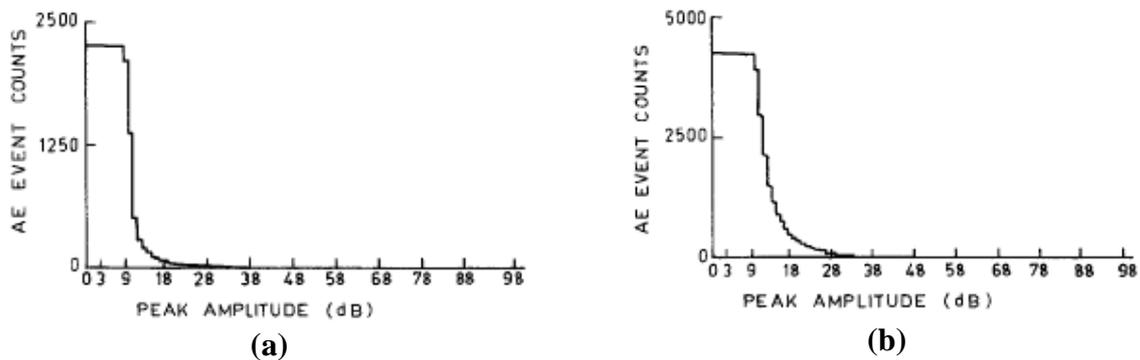


Figure II.7 : a) pour la température d'oxydation de 900°C, b) pour la température d'oxydation de 950°C. L'activité d'EA enregistrée à 950°C est plus élevée que celle à 900°C [1]

De plus, pour ces nuances, le paramètre énergie est aussi utilisé pour détecter l'oxydation catastrophique. La figure II.8 montre qu'une forte augmentation de l'énergie est observée après la transition cinétique (après 100 h).

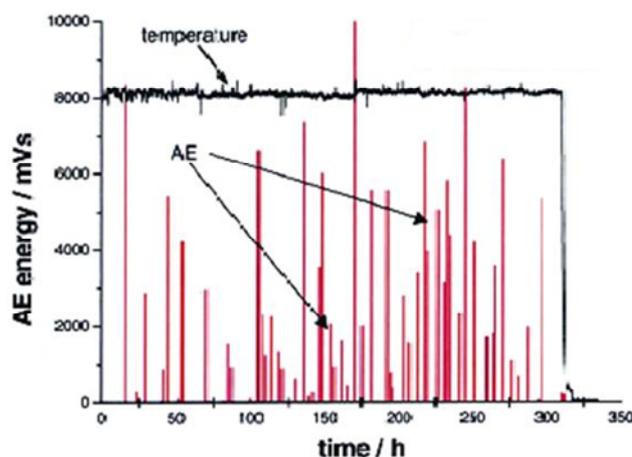


Figure II.8 : Evolution de l'énergie de salve d'EA en fonction du temps d'oxydation isotherme sous air + 10% H₂O à 650°C. Une augmentation de la densité de salve de forte énergie est observée après la transition cinétique à 100 h d'oxydation [4]

Avant l'oxydation catastrophique [1] et dans les conditions où la cinétique d'oxydation suivie par thermogravimétrie est quasi parabolique, cela correspondant à la formation d'une couche protectrice [68], les paramètres d'EA comme le nombre de coups par salve, le nombre de salves et/ou l'énergie de salve sont négligeables.

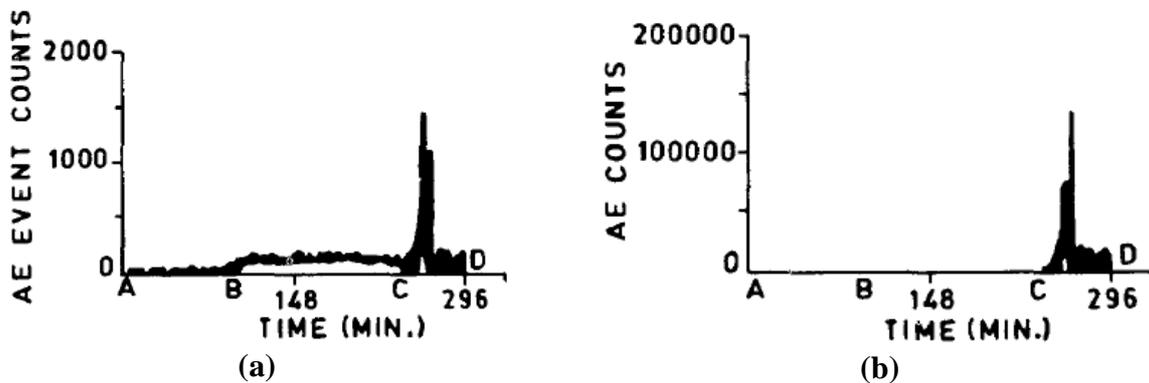
Alternativement, l'EA donne des informations sur la nature de l'oxydation catastrophique. Une activité d'EA significative pendant l'isotherme souligne que des contraintes de croissance, et non pas thermiques, sont responsables de cette augmentation d'EA. Ces contraintes sont ensuite relaxées par la fissuration qui conduit à une brusque augmentation de la vitesse de corrosion.

III.2.2 Exemple 2 : suivi de l'endommagement de la couche d'oxyde pendant le fluage en température [66-67]

Le fluage conduit à l'amorçage et à la croissance de fissures dans la couche d'oxyde externe, pouvant se développer ensuite dans l'alliage sous-jacent. L'EA est utilisée afin de suivre in situ en température, la rupture de la couche d'oxyde au cours du fluage [66-67]. L'essai de fluage est effectué sous oxygène à 500°C dans les cas du Zy-4 et à 550°C dans le cas du Ni. L'analyse des résultats d'EA permettent de diviser le fluage en deux stades ; amorçage et croissance. En termes de nombre de salves, un grand nombre est observé au cours de l'amorçage et continue à augmenter, ce qui définit un deuxième stade (croissance). En termes d'énergie, elle est importante au cours du premier stade puis plus faible au cours deuxième stade. Il ressort de ces résultats que l'EA permet de caractériser les phénomènes au cours d'un essai de fluage en température. Ainsi, la croissance des fissures dans la couche d'oxyde externe est caractérisée par une augmentation significative du nombre de salve et de l'énergie d'EA. Alors que la relaxation des contraintes par l'écaillage est toujours caractérisée par un nombre de salves élevé mais avec une diminution de l'énergie d'EA.

III.2.3 Exemple 3 : suivi de l'endommagement de la couche d'oxyde au cours du refroidissement [1-2, 6, 8-9, 68]

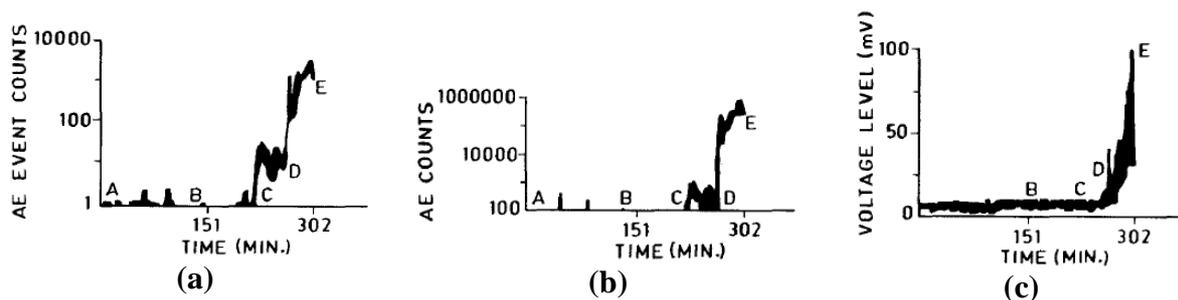
La technique d'EA est également utilisée afin de suivre l'endommagement au cours du refroidissement de la couche d'oxyde formée sur les nuances d'aciers. L'endommagement de la couche d'oxyde au cours du refroidissement est alors dû aux contraintes thermiques. Ces contraintes engendrées dans la couche d'oxyde et le substrat peuvent engendrer un écaillage et/ou une décohésion (rupture interfaciale de la couche) et/ou la formation de fissures internes. Sur la figure II.9, aucune variation significative de ces deux paramètres d'EA n'est observée ni au cours du chauffage ni au cours de l'isotherme. En revanche une augmentation considérable du nombre de salves et du nombre de coups est clairement observée lors de l'étape de refroidissement et caractérise le phénomène d'écaillage de la couche d'oxyde.



AB : étape de chauffage ; BC : étape d'isotherme ; CD : étape de refroidissement

Figure II.9 : Evolution avec le temps du a) nombre de salves et b) nombre de coups par salve. Une augmentation significative caractérise l'écaillage de la couche d'oxyde au cours de refroidissement de 800°C pour l'acier 2.25Cr-1Mo [2]

Le développement de fissures internes dans la couche d'oxyde au cours de son refroidissement est aussi caractérisé par une brusque augmentation du nombre de salves et du nombre de coups par salve mais également par une augmentation de l'énergie comme le montre la figure II.10.



AB : étape de chauffage ; BCD : étape d'isotherme ; DE : étape de refroidissement

Figure II.10 : Evolution avec le temps a) du nombre de salves, b) du nombre de coups par salve et c) de l'énergie

Une augmentation significative caractérise le développement de fissures internes au cours du refroidissement depuis la température de 900°C de l'acier 2.25Cr-1Mo [2]

En résumé, la technique d'EA permet donc de distinguer trois phénomènes bien distincts :

- le développement de microfissures conduisant à l'oxydation catastrophique,
- l'écaillage au cours des étapes de refroidissement,
- le développement de fissures internes au cours des étapes de refroidissement.

Parmi les trois modes de dégradation de la couche d'oxyde, les microfissures conduisant à l'oxydation catastrophique semble le moins énergétique, puis vient l'écaillage et enfin le développement de fissures internes.

III.2.4 Exemple 4 : détermination de la température critique de décohésion de la couche d'oxyde pendant le refroidissement [11-14, 17]

Une activité d'EA significative permet aussi de déterminer la température critique à laquelle une décohésion de la couche aura lieu pendant son refroidissement. S'entend ici par activité d'EA le nombre de coups par salve en fonction du temps comme cela est présenté en figure II.11. Dans cet exemple, deux grands pics d'activité sont ainsi observés. Le plus grand est par définition associé au phénomène de décohésion. La température critique est alors considérée comme la température à ce pic le plus élevé.

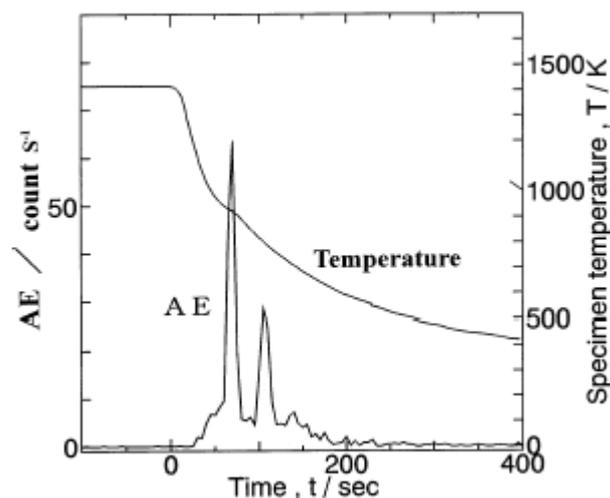


Figure II.11 : Evolution du nombre de coups par salve en fonction du temps au cours du refroidissement depuis la température 1416 K pour l'acier à faible teneur en carbone à 1% mass. Si. La température au plus grand pic du nombre de coups par salve définit la température critique de la décohésion [11]

On peut alors déduire de cette température la contrainte thermique (exprimé en MPa) entrainant la décohésion de la couche par la formule :

$$\sigma_0 = 1.5 E_0 (\alpha_0 - \alpha_m) \Delta T$$

Avec :

- E_0 , le module de Young exprimé en MPa,
- α_0 , le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde exprimé en $^{\circ}\text{C}^{-1}$,
- α_m , le coefficient de dilatation thermique du substrat exprimé en $^{\circ}\text{C}^{-1}$,
- ΔT , la différence entre la température d'oxydation et de la température critique de décohésion exprimé en $^{\circ}\text{C}$.

III.2.5 Exemples sur le suivi de l'endommagement des barrières thermiques

Les barrières thermiques sont des revêtements à conductivité thermique très faible. Ces revêtements ont pour rôle d'instaurer le gradient de température le plus important possible entre son interface externe, qui est en contact avec l'environnement chaud et son interface interne, qui est en contact avec la pièce métallique à protéger. Ce revêtement permet par exemple d'augmenter les températures de fonctionnement des moteurs tout en conservant aux pièces métalliques une température de fonctionnement acceptable. Grâce à leur conductivité thermique faible, le zirconium ou la zircone sont largement utilisés dans la réalisation des barrières thermiques. Dans la pratique, la zircone est stabilisée par des éléments mineurs comme l'yttrium. Cet élément d'addition assure une structure cubique de la zircone à toute température. La stabilisation de la forme cubique inhibe la transformation de la forme monoclinique (basses températures) en forme quadratique (températures moyennes). Dans la réalité industrielle, la zircone stabilisée est projetée par torche à plasma dans des conditions conduisant à une porosité élevée (5 à 10%). Cette porosité assure un renforcement du pouvoir d'isolation thermique et une relaxation aisée des contraintes générées par les cyclages thermiques.

Les barrières thermiques présentent des microstructures hétérogènes et complexes. L'endommagement de ces dernières est souvent lié au développement de microfissures, de pores et de particules insolubles dans la structure lamellaire. Le défaut microstructural peut entraîner la formation de fissures et il devient difficile de suivre et d'examiner le mécanisme de rupture par des essais mécaniques classiques. L'EA couplée à des mesures de mécanique de rupture et/ou à des essais thermiques améliore la caractérisation du mécanisme de rupture des barrières thermiques.

III.2.5.1 Exemple 5 : rupture des barrières thermiques au cours de l'oxydation [22-23]

L'endommagement des barrières thermiques au cours des essais mécaniques (traction et flexion) a aussi été traité par EA. Le suivi de l'activité (nombre de salves) délivre des informations sur les mécanismes mis en jeu. La figure II.12 montre un suivi du nombre de salves d'EA en fonction du temps au cours d'un essai de traction d'une barrière thermique $\text{NiCr}_{22}\text{Al}_7\text{Y}_{0.2}$ projetée par torche à plasma sur le substrat en superalliage de Ni.

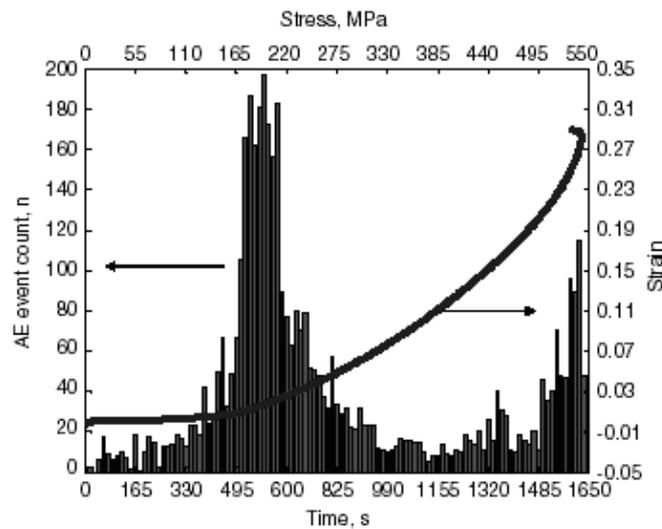


Figure II.12 : Suivi du nombre de salves en fonction du temps au cours de l'essai de traction d'une barrière thermique [22]

Quatre zones d'EA différentes sont alors distinguées :

- Zone 1 ($t < 400$ s) : le nombre de salves d'EA est initialement très faible. Cette activité est attribuée aux fissures dans le revêtement.
- Zone 2 ($400 \text{ s} < t < 800$ s) : le nombre de salves d'EA augmente rapidement. L'activité d'EA de cette zone correspond à la déformation plastique du substrat.
- Zone 3 ($800 \text{ s} < t < 1400$ s) : le nombre de salves EA diminue considérablement à la fin de cette zone. Cette zone correspond à la décohésion du revêtement.
- Zone 4 ($t > 1400$ s) : le nombre de salves augmente à nouveau significativement. Cette zone correspond à la formation de fissures dans le substrat.

L'analyse des spectres en fréquence obtenus par transformées de Fourier est utile pour distinguer les différents modes de rupture. Deux fréquences dominantes à 0,08 et 0,13 MHz sont, dans cet exemple, caractéristiques de la déformation plastique du substrat. Les plus hautes fréquences, entre 0,1 et 0,2 MHz, puis entre 0,25 et 0,40 MHz sont caractéristiques du développement de fissures verticales dans le substrat. La décohésion du revêtement est alors facilement identifiée, elle est associée aux signaux d'EA présentant une fréquence caractéristique de 0,24 MHz.

III.2.5.2 Exemple 6 : rupture des barrières thermiques au cours de l'essai de traction

La rupture de la barrière thermique est caractérisée par une augmentation du nombre de coups [19-20].

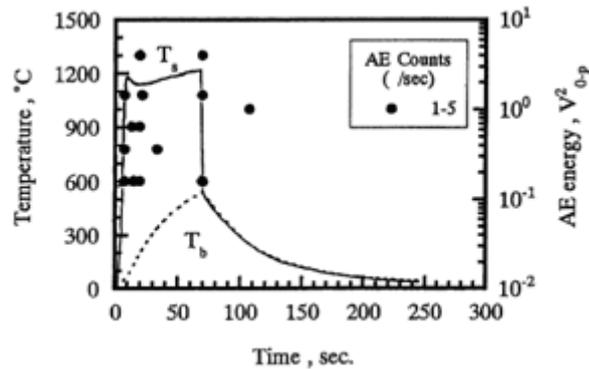


Figure II.13 : Une augmentation du nombre de coups d'EA au cours du chauffage d'une barrière thermique du type ZPS/NiCrAlY sur le substrat d'acier inoxydable 340 caractérise des fissures et la rupture interfaciale [19]

La figure II.13 montre un exemple d'augmentation du nombre de coups d'EA caractérisant la rupture d'une barrière thermique de type ZPS/NiCrAlY. Il s'agit d'un revêtement de deux couches : une couche de ZPS (ZrO_2 partielle stabilisée par 8% massique de Y_2O_3) et une couche de NiCrAlY sur le substrat d'acier inoxydable 304. Les premiers signaux d'EA relevés correspondent au développement de fissures verticales. Quand la température augmente encore, les signaux d'EA caractérisent la rupture interfaciale.

La corrélation entre la somme d'énergie d'EA au cours du chauffage et la longueur totale de décohésion donne des informations sur le mécanisme de rupture de la barrière thermique au cours de l'oxydation. Dans le cas de la barrière thermique du type ZPS/NiCrAlY, la corrélation est linéaire (figure II.14.a), phénomène associé à une pure rupture interfaciale entre la couche ZPS et la couche NiCrAlY. Dans le cas de la barrière thermique du ZPS / 75%ZPS-25%NiCrAl / 50%ZPS-50%NiCrAlY (appelée la barrière thermique avec un gradient de composition), la corrélation est non linéaire (figure II.14.b). La rupture interfaciale est alors plus complexe et a lieu aux deux interfaces : interface entre la couche ZPS et la couche 75%PSZ-25%NiCrAlY et interface entre 75%PSZ-25%NiCrAlY et la couche 50%PSZ-50NiCrAlY. Il est clair que ce phénomène complexe dissipe davantage d'énergie, indiquant par la même la meilleure qualité du revêtement.

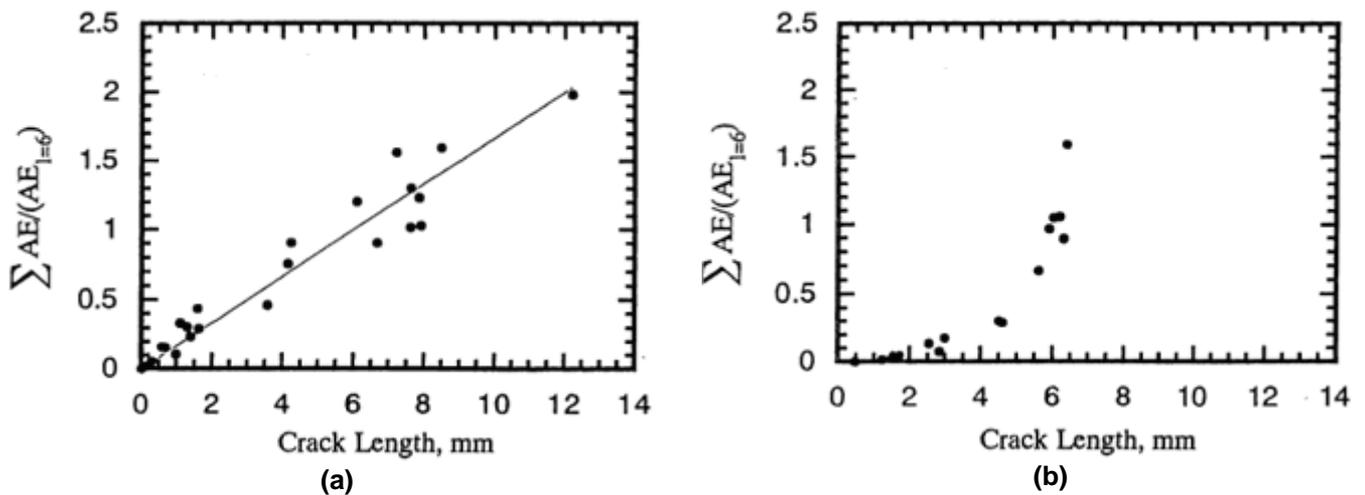


Figure II.14 : La corrélation entre la somme d'énergie d'EA et la longueur totale de décohésion donne des informations sur le mécanisme de rupture de la barrière thermique au cours de l'oxydation [19]

a) barrière thermique du type ZPS / NiCrAlY sur le substrat d'acier inoxydable 304

b) ZPS / 75%ZPS-25%NiCrAl / 50%ZPS-50%NiCrAlY sur le substrat d'acier inoxydable 304

Renusch et al. [20] ont proposé que l'énergie d'EA cumulée acquise avant et pendant la rupture interfaciale puisse déterminer l'accumulation d'endommagement, appelée $D(\Delta T, t)$:

$$D(\Delta T, t) = \frac{\text{énergie d'EA cumulée à } \Delta T \text{ et } t}{\text{énergie d'EA cumulée à } t_s}$$

Où ΔT est la différence de température, t le temps et t_s le temps correspondant à la rupture interfaciale.

La figure II.15 montre la cinétique d'endommagement lors de l'oxydation cyclique d'une barrière thermique à 1050°C. Avant le début de l'endommagement, les micro-fissures s'accumulent et finissent par se transformer en macro-fissures, entraînant le début de rupture. Après la rupture, les macro-fissures croissent à une vitesse plus élevée. Il est proposé qu'avant rupture et écaillage, l'endommagement de la barrière thermique suive la loi parabolique pour finalement devenir linéaire au cours de la rupture interfaciale.

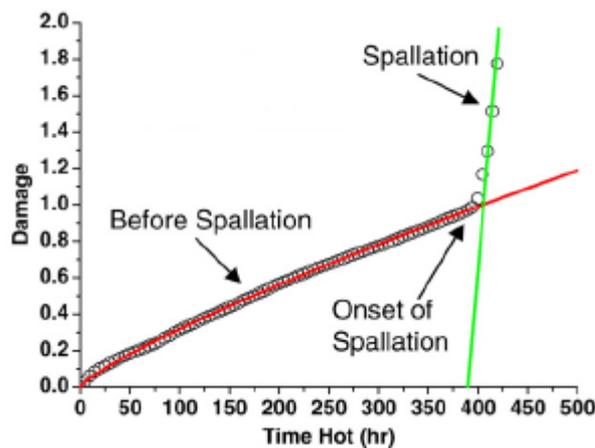


Figure II.15 : Cinétique de l'endommagement lors de l'oxydation cyclique d'une barrière thermique à 1050°C. L'endommagement à un temps t est calculé à partir de l'énergie d'EA correspondant [20]

III.2.5.3 Exemple 7 : détermination de la température de transition ductile-fragile d'une barrière thermique au cours de l'essai de traction

L'EA est aussi utilisable pour déterminer la température de transition ductile-fragile d'une barrière thermique [21]. La figure II.16 représente l'évolution de la contrainte et du nombre de coups d'EA en fonction du temps au cours d'un essai de traction à 800°C.

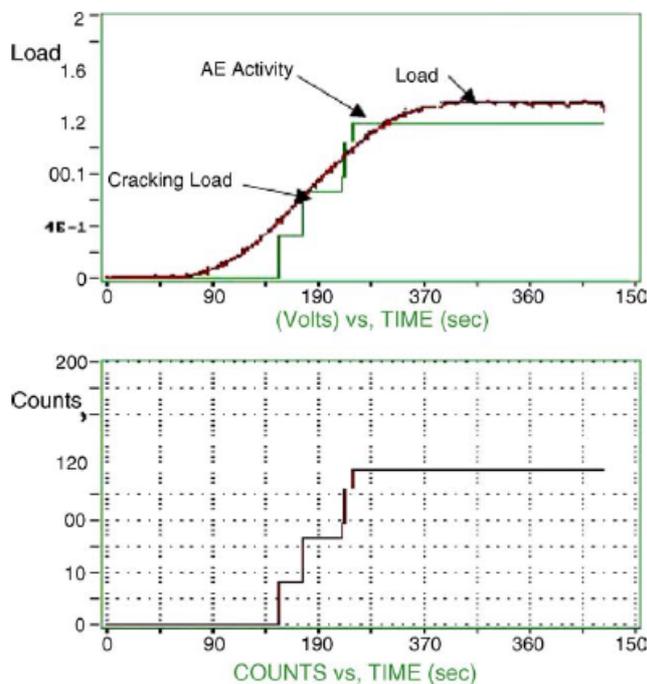


Figure II.16 :

L'activité d'EA
 a) énergie d'EA
 b) nombre de coups d'EA
 au cours de l'essai de traction
 sous température de 800°C d'une
 barrière thermique du type Ni-
 22Co-17Cr-2,5Al-0,6Y [21]

Il est clair que la technique d'EA est sensible à la croissance des contraintes. En effet, L'énergie d'EA et le nombre de coups augmentent proportionnellement avec l'évolution des contraintes.

En connaissant le module d'Young de la couche de liaison à la température de l'essai, la déformation due aux fissurations est calculée. La figure II.17 présente la déformation en fonction de la température de l'essai de traction.

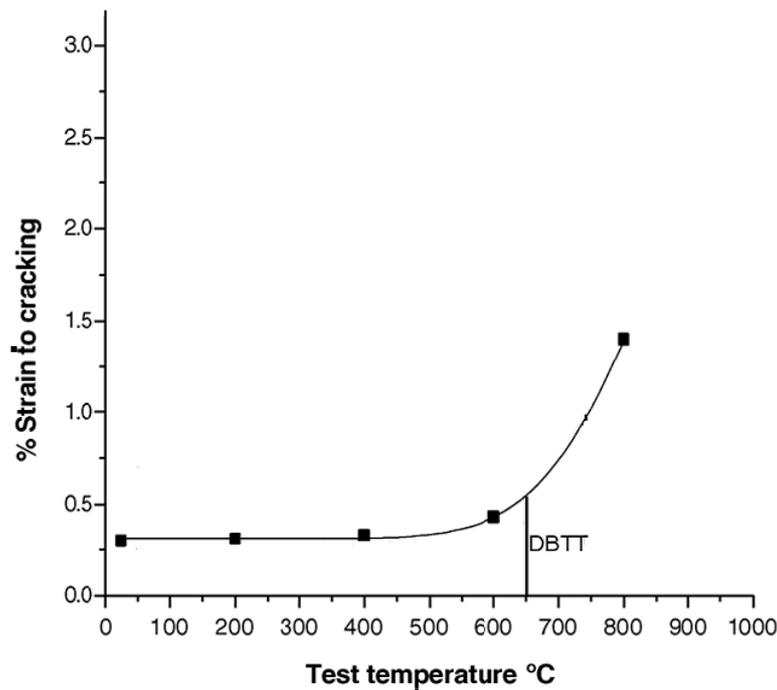


Figure II.17 : Détermination de la température de transition ductile-fragile d'une barrière thermique du type Ni-22Co-17Cr-2,5Al- 0,6Y [21]

Il ressort de la figure II.17 qu'au-dessus d'une certaine température, la déformation due aux fissures augmente rapidement, ce qui signifie que le matériau se comporte de manière ductile. Il est alors possible de définir une température de transition ductile-fragile. Dans ce travail, la couche de liaison est de Ni-17Cr-22Co-2,5Al-0,6Y. Il apparaît sur la figure II.17 que la température de transition, pour ce type, est d'environ 650°C, ce qui est bien connu dans la littérature. Dans le cas de revêtements d'aluminure, la température de transition ductile-fragile est reporté dans la littérature entre 600 et 750°C. La température de transition dépend de l'épaisseur du revêtement ainsi que la teneur en aluminium.

III.2.6 Synthèse concernant l'Emission Acoustique et la corrosion à haute température

Plusieurs paramètres d'EA comme le nombre de salves, le nombre de coups, la fréquence, l'énergie d'EA permettent de caractériser l'oxydation catastrophique par l'identification des modes de rupture de la couche d'oxyde ou des barrières thermiques au cours de l'isotherme, du refroidissement, avec ou sans sollicitation mécanique. Comme nous l'avions mentionné dans la synthèse concernant l'Emission Acoustique et la corrosion aqueuse, il est difficile de constituer une base de données d'EA recensant des valeurs numériques associables à chaque type de corrosion, voire même à chaque étape concernée. En effet, les valeurs absolues recueillies, quel que soit le paramètre d'EA analysé, dépendent fortement des conditions opératoires mises en œuvre, du matériel utilisé (type de capteur) mais aussi des paramètres d'acquisition. En revanche, pour un même essai d'oxydation menée avec les mêmes conditions opératoire, l'énergie d'EA permet de distinguer trois modes de dégradation de la couche d'oxyde :

- développement de microfissures conduisant à l'oxydation catastrophique,
- écaillage,
- développement de fissures internes au cours de l'étape de refroidissement.

A cela il convient de préciser que l'activité d'EA (nombre de salves cumulées) semble naturellement liée à la densité de phénomènes mis en jeu. Ainsi une augmentation de l'activité d'EA avec la température permettra par exemple de conclure que l'oxydation catastrophique est plus prononcée à 950°C qu'à 900°C.

IV Conclusions

La technique d'EA a connu ces dernières années un grand succès dans l'étude de la corrosion aqueuse et de la corrosion à haute température. Dans ce dernier cas, son utilisation n'est que très récente mais semble receler un grand potentiel. En effet, probablement en raison de son caractère rapide et direct, l'analyse des paramètres ; amplitude, nombre de salves, nombre de coups et fréquence, a souvent été utilisée pour discriminer les phénomènes.

Dans notre étude, nous mettrons l'accent sur ces paramètres et essayerons de discriminer des phénomènes au cours de l'oxydation. De plus, à partir de l'analyse directe de ces paramètres, nous développerons un code informatique permettant l'analyse en énergie de l'ensemble des salves. Ainsi, nous espérons que la détermination de valeurs spécifiques d'énergie de salve pourra constituer la signature d'EA de phénomènes caractéristiques intervenants à haute température comme la rupture d'une couche d'oxyde qui est réputé conduire à une oxydation dite catastrophique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] **B. B. Jha, A. S. Khanna, B. Raj**; Study of the oxidation behaviour for 9Cr-1Mo steel using the acoustic emission technique; *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2823-2827
- [2] **A. S. Khanna, B.B. Jha, and B. Raj**; Detection of breakaway oxidation and spalling in the oxide scales of 2.25Cr-1Mo steel using acoustic emission technique; *Oxid. Met.* 23 (3/4) (1985)
- [3] **D. Renusch, M. Schütze**; Experience with the use of the acoustic emission technique for monitoring scale failure in wet and dry environments; *Mater. High Temp.* 22 (1/2) 35-45
- [4] **M. M. Schütze, D. Renusch, M. Schorr**; Chemical-mechanical failure of oxide scales on 9 % Cr steels in air with H₂O; *Mater. High Temp.* 22 (1/2) 113-120
- [5] **A. Donchev, H. Fietzek, V. Kolarik, D. Renusch, M. M. Schütze**; The effect of water vapour in increasing growth stresses in the oxide scale on martensitic steam plant alloys; *Mater. High Temp.* 22 (1/2) 139-146
- [6] **M. Walter, M. Schütze, A. Rahmel**; Behaviour of oxide scale on alloy 800H and HK 40 during thermal cycling; *Oxid. Met.* 40 (1/2) (1993)
- [7] **M. Walter, M. Schütze, A. Rahmel**; Behaviour of oxide scales on 12Cr-1Mo steel during thermal cycling; *Oxid. Met.* 39 (5/6) (1993)
- [8] **S. Osgerby, K. Berriche- Bouhanek, H. E. Evans**; Tensile cracking of the a chromia layer on a stainless steel during thermal cycling with hold periods; *Mater. Sci. Eng., A* 412 (2005) 182-190
- [9] **W. Christl, A. Rahmel and M. Schütze**; Application of the acoustic Emission Technique for the detection of oxide scale cracking during thermal cycling ; *Mater. Sci. Eng.* 87 (1987) 289-293
- [10] **B. B. Jha, B. Raj, A. S. Khanna**; Frequency analysis of AE signal obtained during breakaway oxidation and internal cracking of 2.25 Cr-1Mo steel at 900°C; *Oxid. Met.* 26 (3/4) (1986)
- [11] **S. Taniguchi, K. Yamamoto, D. Megumi, T. Shibata**; Characteristics of scale/substrate interface area of Si-containing low carbon steels at high temperatures; *Mater. Sci. Eng., A* 308 (2001) 250-257
- [12] **S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours**; Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steel for superplastic forming dies; *Mater. Sci. Eng., A* 327 (2002) 155-166
- [13] **Y. Zhang, D. Zhu, D. A. Shores**; Effect of yttrium on the oxidation behaviour of cast Ni-30Cr alloys; *Acta Metall. Mater.* 43 (11) (1995) 4015-4025
- [14] **C. H. Xu, W. Gao, S. Li**; Oxidation behaviour of Fe-Al intermetallics – the effect of Y on the scale spallation resistance; *Corros. Sci.* 43 (2001) 671-688

- [15] **IAN T. Neill, I. J. Oppenheim, D. W. Greve**; A wire-guided transducer for acoustic emission sensing, Proc. of SPIE 6529 652913-1
- [16] **I. Ehlers, D. J. Yong, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser, W. J. Quadackers**; Enhanced Oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments, Corros. 48 (2006) 3428-3454
- [17] **K. Yanagihara, D. Renusch, M. Röhrig, M. Schütze**; Effect of Cr content and water vapour on fracture behaviour of the scale formed on Fe and Fe-Cr alloy; Mater. Sci. Forum 522-523 (2006) 497-504
- [18] **Y. C. Zhou, T. Hashida**; Thermal fatigue failure induced by delamination in thermal barrier coating; Int. J. Fatigue 24 (2002) 407-417
- [19] **Y. C. Zhou, T. Hashida**; Thermal fatigue in thermal barrier coating; JSME A 45 (1) (2002)
- [20] **D. Renusch, M. Schütze**; Measuring and modelling the TBC damage kinetic by using acoustic emission analysis; Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 740-744
- [21] **A. K. Ray, D. K. Das, B. Venkataraman, P. K. Roy, B. Goswami, N. Roy, S. K. Das, N. Parida, S. Tarafder, S. Chaudhuri, S. K. Sahay, R. N. Ghosh**; Characterization of rupture and fatigue resistance of TBC superalloy for combustion liners; Mater. Sci. Eng., A 405 (2005) 194-200
- [22] **L. Yang, Y. C. Zhou, W. G. Mao, Q. X. Liu**; Acoustic emission evaluation of the fracture behaviour of APS-TBCs subjected to bondcoating oxidation; Surf. Interface Anal. 39 (2007) 761-769
- [23] **H. Cohrt, F. Thümmeler**; Degradation mechanisms of the thermal barrier coating in bending tests; Surf. Coat. Technol. 32 (1987) 339 – 348
- [24] **P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier**; Les mécanismes de la corrosion sèche - Une approche cinétique ; EDP Sciences 2000
- [25] **C. Jomdecha, A. Prateepasen, P. Kaewtrakulpong**; Study on source location using an acoustic emission system for various corrosion types; NDT and E Int. 40 (2007) 584-593
- [26] **S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, H. Idrissi**; Assessment of the stress corrosion cracking in a chloride medium of cables used in prestressed concrete structures by the acoustic emission technique; Meas. Sci. Technol. 19 (2008) 115702
- [27] **P. Lapitz, J. Ruzzante, M. G. Alvarez**; AE response of α -bass during stress corrosion crack propagation; Corros. Sci. 49 (2007) 3812-3825
- [28] **M.G. Alvarez, P. Lapitz, J. Ruzzante**; AE response of the type 304 stainless steel during stress corrosion crack propagation; Corros. Sci. 50 (2008) 3382-3388
- [29] **H. Shaikh, R. Amirthalingam, N. Sivaibharasi, T. Jaykumar, P. Manohar, H. S. Khatak**; Evaluation of the stress corrosion cracking phenomenon in an AISI type 316LN stainless steel using acoustic emission technique; Corros. Sci. 49 (2007) 740-765

- [30] **E. Munch, L. Duisabeau, M. Fregonese, L. Fournier**, Acoustic Emission Detection of Environmentally Assisted Cracking in Zircalloy-4 Alloy, Proc. EUROCORR Nice (2004)
- [31] **J. Kovac, M. Leban, A. Legat**; An attempt to detect SCC by combined measurements of electrochemical noise and acoustic emission; Mater. Corros. 58 (12) (2007)
- [32] **J. Kovac, C. Alaux, T. J. Marrow, E. Govekar, A. Legat**; Correlations of electrochemical noise, acoustic emission and complementary monitoring techniques during intergranular stress corrosion cracking of austenitic steel; Corros. Sci. 52 (2010) 2015-2025
- [33] **A. Yonezu, H. Cho, M. Takemoto**; Monitoring of stress corrosion cracking in stainless steel weldments by acoustic and electrochemical measurements; Meas. Sci. Technol. 17 (2006) 2447-2454
- [34] **Y. P. Kim, M. Fregonese, H. Mazille, D. Feron, G. Santarini**; Study of oxygen reduction on stainless steel surfaces and its contribution to acoustic emission recorded during corrosion process; Corros. Sci. 48 (2006) 3945-3959
- [35] **K. Y. Sung, I. S. Kim, Y. K. Yoon**; Characteristic of acoustic emission during stress corrosion cracking of inconel 600 alloy; Scripta Mater. 37 (8) 1255-1262
- [36] **F. Ferrer, E. Schille, D. Verardo, J Goudiakas**; Sensitivity of acoustic emission for the detection of stress corrosion cracking during static U-bend tests on a 316L stainless steel in hot concentrated magnesium chloride media; J. Mater. Sci. 37 (2002) 2707-2712
- [37] **Z. Bajt, M. Leban, J. Kovac, A. Legat**; An attempt to detect various types of stress corrosion cracking on austenitic stainless steel by simultaneous measurements of acoustic emission and electrochemical noise; J. Mech. Eng. 54 (1) (2008) 25-36
- [38] **A. Yonezu, H. Cho, M. Takemoto**; Detection of stress corrosion cracking of type 304 stainless steel using acoustic emission and corrosion potential fluctuation; Acoustic emission testing 13-14 (2006) 243-249
- [39] **G. Du, W. K. Wang, S. Z. Song**; Detection of corrosion on 304 stainless steel by acoustic emission measurement; Anti-corros. Methods Mater. 57 (3) (2000) 126-132
- [40] **H. Shaikh, A. Poonguzhalir, N. Sivaibharasi, R. K. Dayal, H. S. Khatak**; Corrosion fatigue of AISI type 316LN stainless steel and its weld metal; Corros. 65 (1) (2009) 37-48
- [41] **M. Winkelmanns, U. Muller, H. J. Bassler**; Optimizing periodic inspections in chemical plants by corrosion monitoring; Mater. Corros. 58 (1/2) (2007)
- [42] **C. K. Lee, J. J. Scholey, S. E. Worthington, P. D. Wilcox, M. R. Wisnom, M. I. Friswell, B. W. Drinkwater**; Acoustic emission from pitting corrosion in stressed stainless steel plate; Corros. Eng. Sci. Technol. 43 (1) (2008) 54-63
- [43] **J. K. Lee, S. P. Lee, M. H. Lee, J. H. Lee, J. Y. Park**; Corrosion evaluation of carbon steels using non destructive technique; Mod. Phys. Lett. B 22 (11) (2008) 1039-1044
- [44] **R. H. Jones, M. A. Friesel**; Using acoustic emission to monitor stress corrosion cracking; JOM 42 (12) (1990) 12-15

- [45] **B. Knowlton, A. M. Siddioui, S. Jihan**; Stress corrosion monitoring of 7000 series aluminium alloy welded specimens using acoustic emission; *Br. Corros. J.* 32 (4) (1997) 249-253
- [46] **R. H. Jones , M. A. Friesel**; Acoustic emission during pitting and transgranular crack initiation in type 304 stainless steel; *Corros.* 48 (9) (1992) 751-758
- [47] **R. H. Jones , M. A. Friesel, R. Pathania**; Evaluation of stress corrosion crack initiation using acoustic emission; *Corros.* 47 (2) (1991) 105-115
- [48] **C. Jirarungsatian, A. Prateepasen**; Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic; *Corros. Sci.* 52 (2010) 187-197
- [49] **M. Fregonese, H. Idrissi, H. Mazille, L. Renaud, Y. Cetre**; Initiation and propagation steps in pitting corrosion of austenitic stainless steels : monitoring by acoustic emission; *Corros. Sci.* 43 (2001) 627-641
- [50] **K. H. W. Seah, K. B. Lim, C. H. Chew, S. H. Teoh**; The correlation of acoustic emission with rate of corrosion; *Corros. Sci.* 34 (10) (1993) 1707-1713
- [51] **S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, H. Idrissi**; Detection of stress corrosion cracking of the high strength steel used in prestressed concrete structures by acoustic emission technique; *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2255-2261
- [52] **M. Ahadi, M. S. Bakhtiar**; Leak detection in water filled plastic pipes through the application of tunes wavelet transforms to acoustic emission signals; *Appl. Acoustic* 71 (2010) 634-639
- [53] **M-R. Lee, J-H. Lee, J-T Kim**; Condition monitoring of a nuclear power plant check valve based on acoustic emission and a neural network; *J. pressured vessels Technol.* 127 (2005)
- [54] **R. K. Miller, A. A. Pollock, D. J. Watts, J. M. Carlyle, A. N. Tafuri, J. J. Yezzi**; A reference standard for the development of acoustic emission pipeline leak detection technique; *NDT and E Int.* (1999) 1-8
- [55] **A. YA. Rozinov**; Physical mechanism and features of calculating the bubble-Effect-Initiated acoustic emission in the detection of through-microleakage regions; *Russ. J. Nondestr. Test.* 41 (5) (2005) 324-332
- [56] **M. H. Yang, C. P. Chou**; Tank bottom leak detection using AE: on the mechanism of the occurrence of AE bursts due to leakage; *Insight* 40 (8) (1998) 553-557
- [57] **M. H. Yang, C. P. Chou**; An investigation of tank bottom leak detection using acoustic emission; *Mater. Eval.* 56 (7) (1998) 847-853
- [58] **J. P. Jiao, R. Y. Fei, C. F. He, B. Wu, X. Y. Wang**; Modal acoustic emission pipeline leak detection technique based on time-frequency analysis; *Proc. of the third international symposium on instrumentation science and technology*, 823-827 (2004)

- [59] **M. Fantozzi, E. Fontana**; Acoustic emission techniques: the optimum solution for leakage detection and location in water pipelines; *Insight*, 43 (2) (2001) 105-107
- [60] **M. R. Lee, J. H. Lee**; Acoustic emission technique for pipeline leak detection; *Fracture and strength of solid*, parts 1 and 2, 183-1 (2000) 887-892
- [61] **M.A. Sharif, R. I. Grosvenor**; Internal valve leakage detection using an acoustic emission measurement system; *Trans. Inst. Meas. Control* 20 (5) (1998) 233-242
- [62] **M. R. Lee, J. H. Lee**; A study on characteristics of leak signal of pipeline using acoustic emission technique; *Adv. in safety and structural integrity* 110 (2006) 79-87
- [63] **L. Q. Hou, P. Tian, Y. Q. Yang**; Leak detection using acoustic emission technique and wavelet transform; 6th Int. symposium on test and meas. 1-9 (2005) 7226-7229
- [64] **Y. B. Li, J. L. Li, L. Y. Sun, S. J. Jin, S. H. Han**; Pipeline leak detection based on acoustic emission using empirical mode decomposition method; *Proc. of the ASME international pipeline conference*, Vol. 1, 493-497, 2009
- [65] **J. Hong, J. Yoo, K. Lee, S. Lee, H. Song**; Characteristics of acoustic emission sensor using lead-free (LiNaK)(NaTaSb)O₃ ceramics for fluid leak detection at power plant valves; *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 47 (4) (2008) 2192-2194
- [66] **G. Moulin, R. EL Tahhan, J. Favergeon, M. Viennot, P. Berger**; Interaction between mechanical loading in creep and reactivity of zirconium and zircaloy in temperature; *Mater. Sci. Forum* 522-523 425-432
- [67] **L. Gaillet, S. Benmedakhne, A. Laksimi, G. Moulin**; Nickel high temperature oxidation under creep loading using acoustic emission monitoring; *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1479-1484
- [68] **F. Dettenwanger, M. Schütze**; Isothermal oxidation of α_2 -Ti₃Al; *Oxid. Met.* 54 (1/2) (2000)
- [69] **A. Galerie, Y. Wouters, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soutelle, T. Magnin, D. Delafosse, C. Bosch, B. Bayle**; Mechanisms of corrosion and oxidation of metals and alloys; *Adv. Eng. Mater.* 3 (8) (2001)
- [70] **Sulistijono, A. Bouden, M. Cherfaoui, G. Beranger, M. Lambertin**; Oxidation of zircaloy-4 dans l'air à haute temperature; *J. Phys. IV* 3 (1993)
- [71] **P. Bossis, F. Lefebvre, P. Barberis, A. Galerie**; Corrosion of zirconium alloys: Link between the metal/oxide interface roughness, the degradation of the protective oxide layer and the corrosion kinetics; *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 255-262
- [72] **D. Ciosmak, C. Valot, M. Lallemand, G. Bertrand**; Mechanic, kinetic and morphological correlations during the scale growth of niobium and zirconium oxides; *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 523-530
- [73] **J. H. Baek, Y. H. Jeong**; Breakaway phenomenon of Zr-based alloys during a high temperature oxidation; *J. Nucl. Mater.* 372 (2008) 152-159

- [74] **MR De Nicola, Y. Wouters, A. Galerie, M. Caillet**; Etude cinétique de l'oxydation thermique du tantale dans les atmosphères mixtes oxygène- vapeur d'eau; *J. Chem. Phys* 92 (1995) 1142-1153
- [75] **P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W. J. Quadackers**; Oxidation limited life times of chromia forming ferritic steels; *Mater. Corros.* 204 (11)
- [76] **Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, J-P. Petit**; Oxygen and water vapour oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents; *Mater. Sci. Forum* 461-464 (2004) 839-846
- [77] **S. Henry, A. Galerie, L. Antoni**; Abnormal oxidation of stabilized ferritic stainless steels in water vapour; *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 353-360
- [78] **A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J-P. Petit, L. Antoni**; Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15-18Cr ferritic stainless steel oxidation in water vapour; *Mater. High Temp.* 21 (4) 105-112
- [79] **A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, J-P. Petit, M. Mermoux, C. Chemarin, L. Antoni**; Understanding the breakaway corrosion of ferritic stainless steels in water vapour; *Lifetime Model. High Temp. Corros. Process* 34 (2001) 194-205
- [80] **K. Messaoudi, A. M. Huntz, L. Di Menza**; Residual stresses in alumina scales. Experiments, modelling and stress-relaxation phenomena; *Oxid. Met.* 53 (1/2) (2000) 49-75
- [81] **J. Chao, J-L. Gonzalez-Carrasco**; The role of the surface roughness on the integrity of thermally generated oxide scales – Application to the Al₂O₃/ MA 956 systems; *Mater. Sci. Eng., A* 230 (1997) 39-48
- [82] **A. M. Huntz, M. Schutze**; Stresses generated during oxidation sequences and high temperature fracture; *Mater. High Temp.* 12 (2/3) (1994) 151-161
- [83] **A. M. Huntz**; Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales; *Mater. Sci. Eng., A* 2001 (1995) 211-228
- [84] **S. Daghigh, J. L. Lebrun, A. M. Huntz**; Stresses in Cr₂O₃ scales developed on Ni-30Cr; *Mater. Sci. Forum* 251-254 (1997) 381-388
- [85] **H. E. Evans**; Stress effects in high temperature oxidation of metals; *Int. Mater. Rev.* 40 (1) (1995) 1-40
- [86] **W. Prybilla, M. Schutze**; Growth stresses in the oxide scales on TiAl alloys at 800 and 900°C; *Oxid. Met.* 58 (3/4) (2002) 337-359
- [87] **J. Mougin**; Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques : Etude des contraintes et de l'adhérence; Thèse Grenoble INP (2001)
- [88] **S. Henry** ; Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du chrome et de quelques d'aciers inoxydables ferritiques stabilisés ; Thèse Grenoble INP (2000)

[89] **M. Schütze, M. Malessa, D. Rensch, P-F.Tortorelli, I-G. Wright, R. B. Dooley;** Mechanical properties and adherence of oxide scales; Mater. Sci. Forum 522-523 (2006) 393-400.

CHAPITRE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I Présentation des matériaux

I.1 Titane pur

Le titane pur utilisé est fourni par la société Goodfellow Metal Ltd. Il se présente sous la forme de feuille de 1 mm d'épaisseur à l'état de recuit. La pureté du titane est de 99,6%.

Tableau III.1 : Analyse type en ppm massiques des impuretés contenues dans le titane pur

Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Sn	Ta	V
500	2	500	500	300	20	500	500	200	200	10	500

I.2 Zircaloy-4

Le zircaloy-4 utilisé se présente sous la forme de feuille de 0,5 mm d'épaisseur. Sa composition chimique est indiquée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Eléments mineurs d'addition, en % massique, dans l'alliage Zy-4

Sn	Fe	Cr
1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13

I.3 Nickel pur

Le nickel pur utilisé est fourni par la société Goodfellow Metal Ltd. Il se présente sous la forme de feuille de 2 mm d'épaisseur. La pureté du nickel est de 99 %.

Tableau III.3 : Analyse type en ppm massiques des impuretés contenues dans le Nickel pur

C	S	Mn	Si	Ti	Cu	Fe	Mg	Co
0.01	< 0.002	0.1	0.04	0.02	< 0.01	0.03	0.02	0.1

I.4 Chrome pur

Le chrome pur utilisé est fourni par la société Goodfellow Metal Ltd sous forme de feuilles de chrome issu de la métallurgie des poudres et laminé, d'épaisseur 2 mm. Sa pureté est de 99,7%. Les impuretés qu'il contient sont indiquées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Analyse type en ppm massiques des impuretés contenues dans le chrome pur

Al	C	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mo	Na	P	Pb	S	Si	W
10	40	20	5	2000	<5	<5	50	10	5	5	5	80	100

I.5 Préparation des échantillons

Des échantillons de différentes épaisseurs sont coupés en plaquettes de 10 × 15 mm². Avant tout traitement thermique, un polissage mécanique au papier SiC 1200 est effectué. Toutefois,

pour l'étude de l'influence de l'état de surface, d'autres polissages tel que SiC 400 ou encore poli miroir par une pâte diamantée de 1 μm ont été effectués. Les échantillons, dont l'aire est mesurée sont par la suite soumis à un nettoyage aux ultrasons dans l'éthanol, puis séchés et enfin pesés.

II Gaz

Les gaz commerciaux utilisés au cours de notre étude sont l'oxygène alpha 1 (pureté 99,995 %) et l'argon alpha 1 (pureté 99,999 %), ce dernier étant utilisé comme gaz vecteur au cours de la production de vapeur d'eau mais aussi comme diluant. Les gaz sont fournis par Air Liquide. La vapeur d'eau est obtenue à l'aide d'un montage comprenant deux ballons d'eau distillé (ce montage est décrit plus loin dans le texte en III.2.2).

III Dispositifs expérimentaux d'oxydation

III.1 Four thermobalance

Les échantillons sont oxydés majoritairement en thermobalance sous oxygène ou sous vapeur d'eau. La prise de masse de l'échantillon suivant la réaction $\text{Métal} + \text{Gaz 1} \rightarrow \text{Oxyde} + \text{Gaz 2}$ est suivie à l'aide d'une thermobalance à type Seteram B24. Le schéma de principe de la thermobalance est présenté sur la figure III.1.

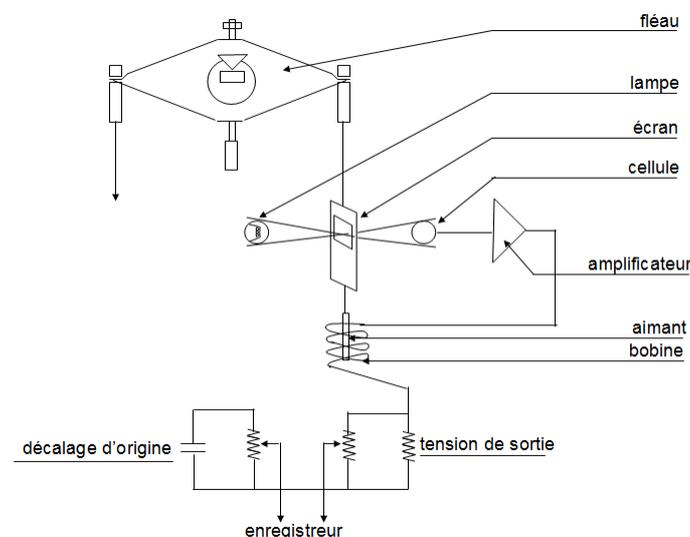


Figure III.1: Schéma de principe de fonctionnement de la thermobalance

Un barboteur situé en sortie du réacteur évite le phénomène de rétrodiffusion. Lors d'une variation de masse, le fléau quitte sa position d'équilibre initiale. Cela entraîne une diminution ou une augmentation de la puissance lumineuse reçue par la photo résistance. En conséquence, il y a variation de la différence de potentiel ΔE , que reçoit le système d'acquisition. On obtient une courbe de variation de masse en fonction du temps ($\Delta m = f(t)$).

III.2 Conditions opératoires

III.2.1 Température

La température est mesurée par un thermocouple de type K (Chromel-Alumel) situé au niveau de l'échantillon. La température d'oxydation est de 900°C. Pour une étude spécifique visant à étudier l'influence de la température, la température a pu être fixée entre 700 et 800°C.

III.2.2 Atmosphère

Deux atmosphères sont étudiées dans ce travail.

Dans le cas du montage en oxygène, l'oxygène commercial est mélangé à l'argon sous une pression totale d'une atmosphère. La pression partielle d'oxygène est alors de 150 mbar

Dans le cas du montage sous vapeur d'eau, la vapeur d'eau est produite au niveau de deux ballons d'eau distillée thermostatés (figure III.2), montés en série et dans lesquels le gaz vecteur (Ar 1) vient circuler. On admet que l'équilibre thermodynamique est atteint et que la pression partielle de vapeur d'eau est ainsi fixée par la température de consigne du deuxième ballon.

Dans notre étude, nous souhaitons obtenir une pression de vapeur d'eau de 31 mbar. Pour cela, la température des deux ballons d'eau est maintenue à 54°C. La pression de vapeur saturante correspondant à cette température, $P_{H_2O} = 150$ mbar, conditionne alors le débit d'argon de la voie humide $D_{Ar\text{ humide}}$ (cf. paragraphe III.2.3). Un cordon chauffant et une gaine calorifugée évitent que la vapeur d'eau ne se condense entre le deuxième ballon et l'entrée du réacteur. A l'entrée de ce dernier se trouve une arrivée d'argon sec, dont le débit d'argon est déterminé dans le paragraphe III.2.3. L'arrivée d'argon sec permet de diluer et de fixer avec précision la pression de vapeur d'eau réellement introduite dans le réacteur.

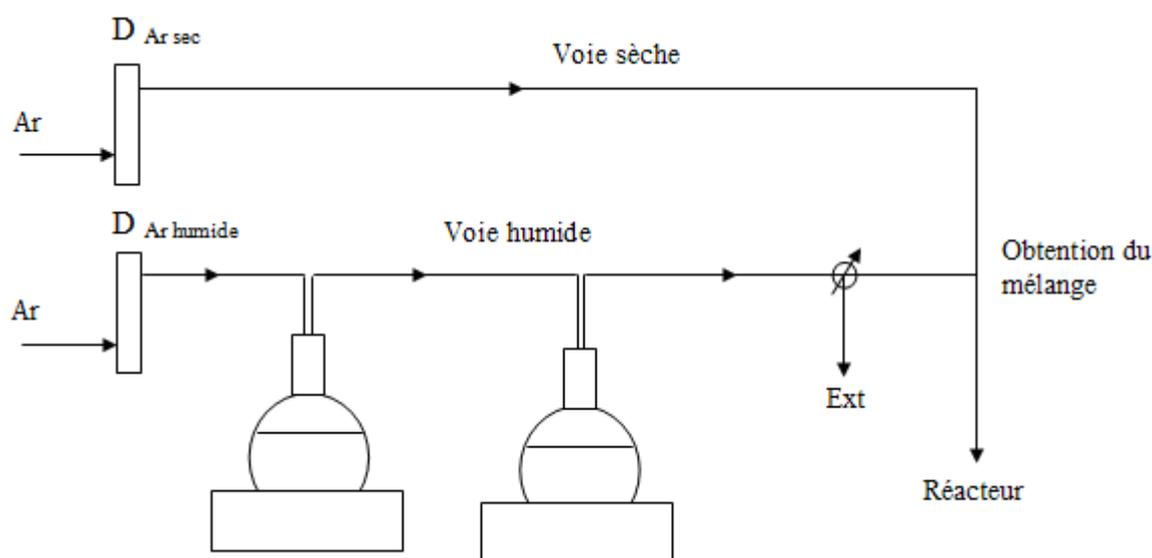


Figure III.2 : Représentation schématique du dispositif de production de vapeur d'eau (D est le débitmètre)

Pour tous les montages, le débit de chaque gaz est fixé au moyen d'un débitmètre à bille. Le mélange de gaz est réalisé avant l'entrée du four. Le calcul des débits en équivalents d'air est détaillé dans l'annexe 1.

III.2.3 Vitesse de gaz

Pour les cas du four thermobalance et du deuxième réacteur constitué d'un simple four horizontal, le débit total de gaz traversant le four est de 20 L/h ce qui correspond à des vitesses de gaz de 8 mm/s.

III.2.4 Durée d'expérience

Les résultats d'une pré étude (non présentés ici) nous ont permis d'optimiser les temps d'oxydation ; 25 h pour la nuance Ti et 15 h pour les nuances Cr et Ni.

Le temps d'oxydation du Zy-4 varie en fonction de la température d'oxydation. En effet, afin d'éviter la production d'une couche d'oxyde trop épaisse et donc difficile à enlever du guide d'onde après expérience, la durée d'oxydation sera raccourcie avec l'augmentation de la température ; entre 5 et 20 h.

III.3 Protocole expérimental

L'échantillon est positionné dans la zone centrale du réacteur dans lequel est établi un flux d'argon sec afin d'éliminer toute trace de gaz et d'éviter toute pollution. Le balayage d'argon est maintenu environ 1h. La montée en température s'effectue alors sous argon. Une fois la température de consigne atteinte, le gaz oxydant (O_2 ou H_2O) est introduit, ce qui constitue le point de démarrage de l'enregistrement cinétique.

La sensibilité de la balance est de l'ordre de 20 μg . L'erreur moyenne sur la mesure de prise de masse est de l'ordre de 0,0067 mg/cm^2 pour tous les matériaux étudiés.

IV Dispositifs expérimentaux d'Emission Acoustique

IV.1 Four horizontal

Deux montages ont été réalisés pour suivre l'EA au cours de l'oxydation des échantillons, soit sous oxygène, soit sous vapeur d'eau. Ces dispositifs expérimentaux sont présentés en figure III.3.

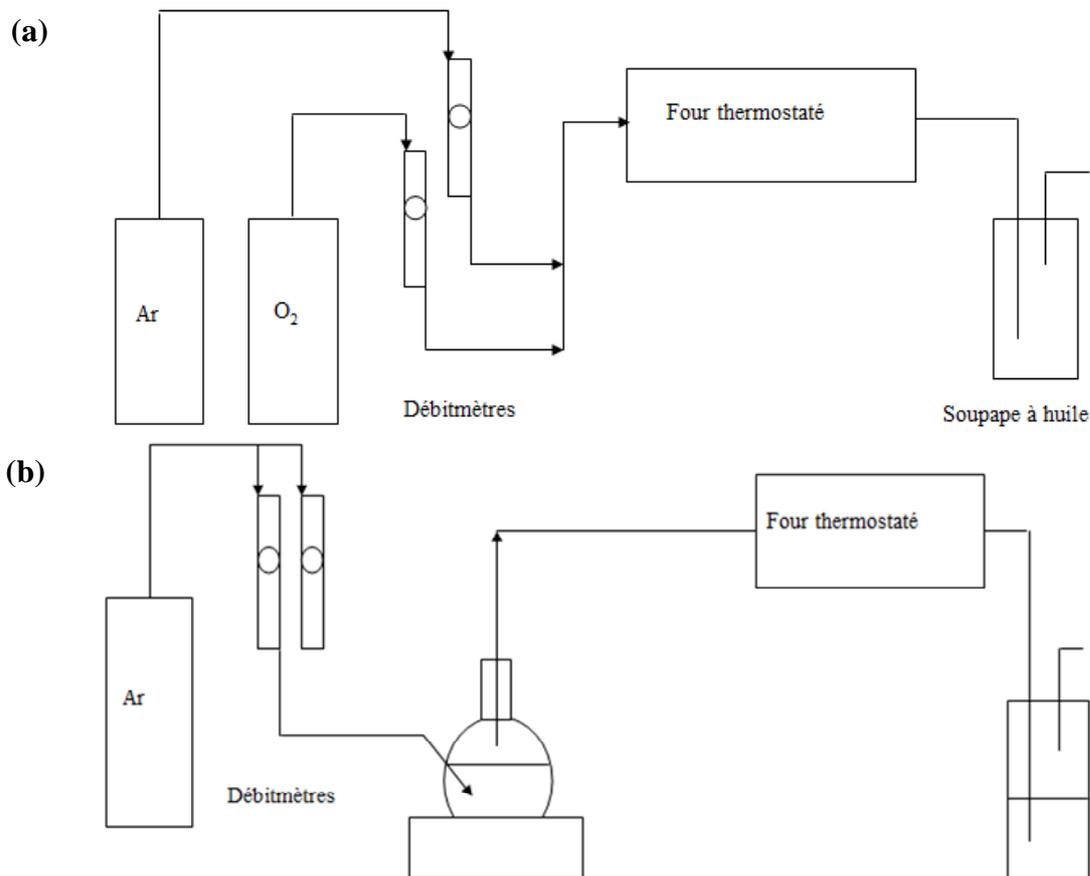


Figure III.3 : Dispositif expérimental pour l'oxydation avec le suivi d'EA
 a) en oxygène
 b) sous vapeur d'eau

L'ensemble du guide d'onde et de l'échantillon est positionné dans le four horizontal en veillant à ce que ce dernier soit placé dans la zone centrale isotherme.

IV.2 Protocole expérimental

Lorsque la température de consigne est atteinte, l'atmosphère oxydante est introduite. L'ensemble du guide d'onde et de l'échantillon est alors introduit dans le four, ce qui constitue le temps $t = 0$ de l'acquisition d'EA.

IV.3 Validation de la technique d'EA en l'absence d'échantillon et sous atmosphère oxydante ; validation d'un essai à blanc

Il s'agit d'un suivi d'EA pendant 25 heures sous atmosphère oxygénée ($P(O_2) = 150$ mbar) en l'absence d'échantillon. Cet essai témoin est mis en œuvre pour vérifier la très faible activité d'EA attribuable au porte-échantillon, au four, au guide d'onde, etc. Nous mettons l'accent sur les paramètres : nombre de salves, amplitude, fréquence, qui ont été souvent utilisés dans la discrimination des différents phénomènes au cours de la corrosion aqueuse ou à haute température. De plus, nous choisissons de représenter deux autres paramètres : énergie et durée qui nous permettront également de pertinentes discriminations.

Les résultats sont présentés en figures III.4 a, b, c, d, e et f avec respectivement le nombre de salves recueilli cumulée, l'énergie moyenne d'une salve ; l'amplitude et la fréquence du pic ; la durée et la fréquence centroïde pour cet essai témoin.

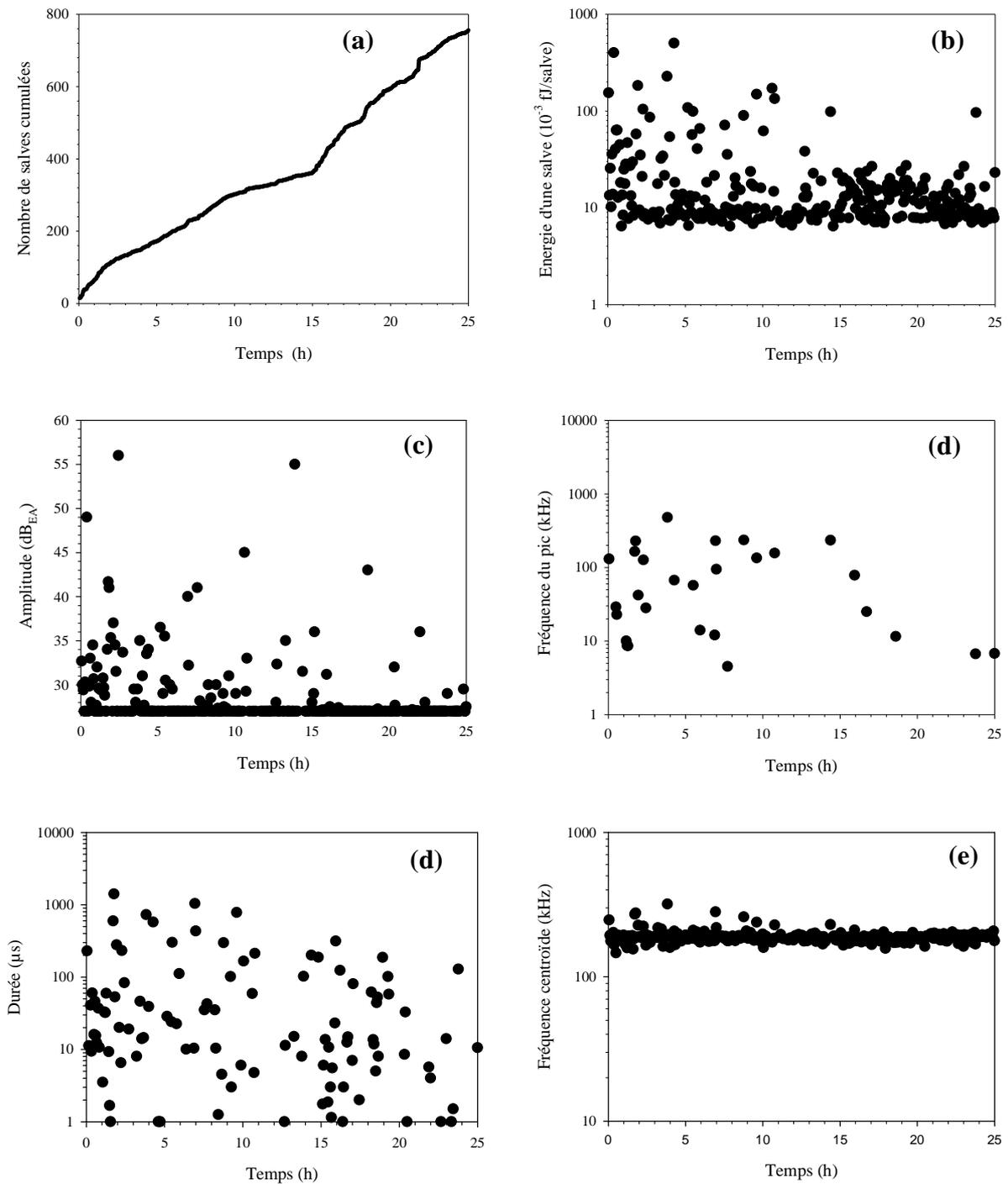


Figure III.4 : Emission acoustique d'un essai témoin (sans échantillon sous atmosphère oxydante $P(O_2) = 150$ mbar)

- a. nombre de salves reçu cumulées
- b. énergie moyen de salve
- c. amplitude de salve
- d. fréquence du pic
- e. durée de salve
- f. fréquence centroïde

L'ensemble des données recueillies sont résumées dans le tableau III.5 et font clairement apparaître que nous avons affaire à une émission acoustique résiduelle et non significative, comme attendue, aux caractéristiques de très faibles valeurs, que se soit en terme de vitesse d'émission de salve, d'énergie, de fréquence, d'amplitude ou bien encore de durée.

Tableau III.5 : Récapitulatif de valeurs moyennes attribuées à l'essai témoin d'EA

Vitesse d'émission (salves/h)	30
Energie (fJ/salve)	10^{-2}
Fréquence du pic (kHz)	50-500
Fréquence centroïde (kHz)	200
Amplitude (dB _{EA})	27-35
Durée (μs)	1-1 000 μs

CHAPITRE IV

DETECTION DE L'OXYDATION CATASTROPHIQUE DU TITANE PUR PAR L'EMISSION ACOUSTIQUE

Introduction

A titre de l'oxydation, le titane est un matériau qui se comporte différemment selon la nature de l'atmosphère oxydante. Il peut tantôt développer une couche d'oxyde protectrice, ou bien subir une oxydation catastrophique dont l'origine correspond à un décollement interfacial de la couche d'oxyde. Ainsi, le titane devient particulièrement intéressant dans le cadre notre étude où le but principal correspond à la meilleure compréhension des phénomènes au travers de leurs signatures d'EA. Nous présenterons dans un premier temps l'état de l'art de l'oxydation thermique du titane en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, où nous détaillerons les aspects cinétique, mais aussi la microstructure et la morphologie de la couche d'oxyde et de l'interface métal/oxyde. La mise en œuvre de l'EA pendant l'oxydation sera également abordée et nous analysons les paramètres discriminants comme l'activité, l'amplitude, l'énergie absolue ou bien encore la fréquence au pic et la fréquence centroïde. Les résultats d'EA seront alors confrontés à ceux obtenus par les mesures classiques (thermogravimétrie et observations morphologiques).

I Revue bibliographique de l'oxydation thermique du titane

I.1 Données thermodynamiques

Le titane est un métal de transition. Il présente deux variétés allotropiques : une phase α stable dans les conditions standards de température et de pression et une phase β stable au-dessus de la température de transformation allotropique de 882,5°C. La phase subsiste jusqu'à la température de fusion de 1668°C. Ce métal présente une forte affinité avec l'oxygène et forme donc une solution solide sur un large domaine de concentration (figure IV.1). L'oxygène est un élément alpha-gène, il augmente la température de la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$. Il existe plusieurs structures ordonnées des oxydes de titane. On classe ici les oxydes de titane reconnus en trois groupes distincts :

- l'oxyde de titane TiO et les oxyde supérieurs TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅
- les phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$)
- l'oxyde supérieur TiO₂. Il en existe cinq variétés polymorphiques : le rutile, l'anatase, la brookite, le TiO₂ II et le TiO₂ III.

Leur domaine de stabilité (pression, température) est présenté sur la figure IV.2.

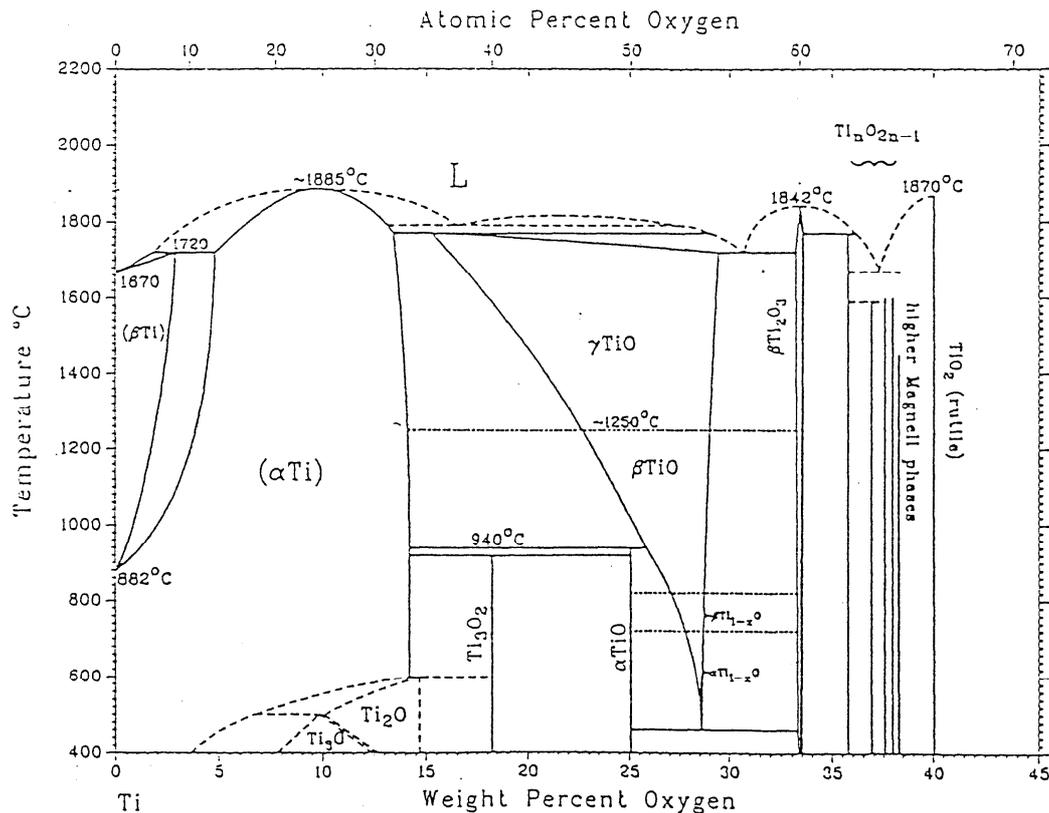


Figure IV.1 : Diagramme binaire titane-oxygène [1]

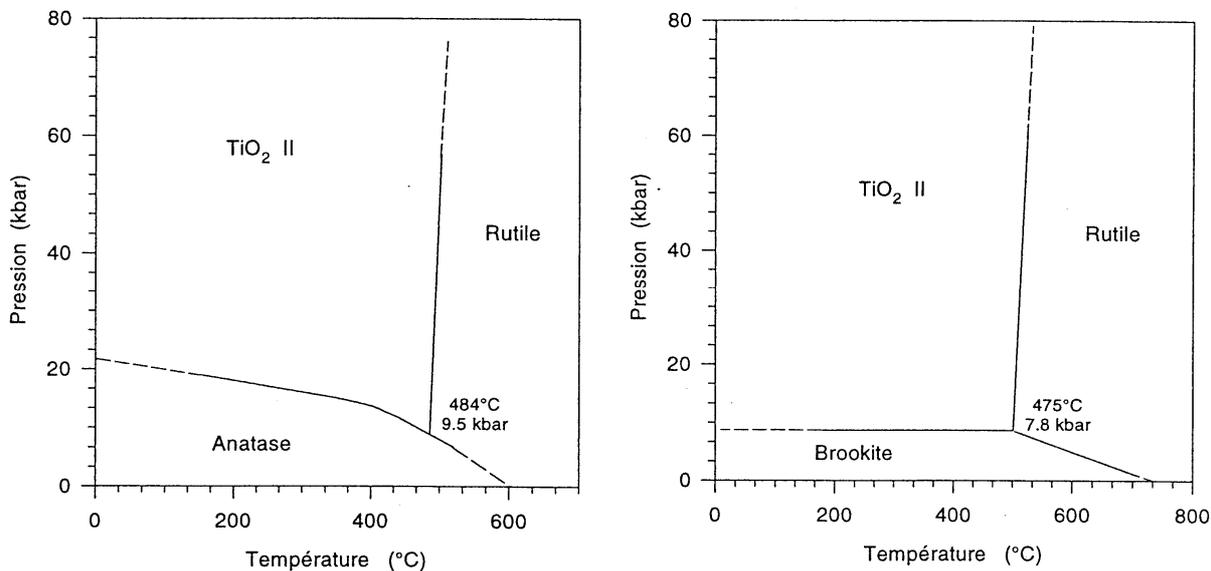


Figure IV.2 : Diagramme d'état métastable des variétés polymorphiques des oxydes de titane (rutile, anatase, brookite et TiO₂ II) [1]

Le rutile est la variété polymorphique stable dans les conditions standards. Il est aussi le principal produit d'oxydation formé dans nos conditions opératoires. Le pourcentage d'oxygène est d'environ 67% atomique ou de 40% massique pour cette variété polymorphique. Les variétés anatase et brookite sont moins compactes et n'apparaissent qu'aux basses pressions et basses températures. Les variétés II et III correspondent à des phases de haute pression.

I.2 Oxydation du titane en vapeur d'eau [2-3,13-14]

L'oxydation est très rapide et initialement linéaire. La constante linéaire de l'oxydation dépend fortement de la pression H₂O [2-3]. Après une certaine durée de l'oxydation, la cinétique devient parabolique :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t. \quad \text{Equation 1}$$

Avec

- Δm , la prise de masse de l'échantillon,
- S , l'aire de l'échantillon,
- k , la constante parabolique d'oxydation,
- t , le temps d'oxydation.

On ne note pas de transition de cinétique.

Le produit d'oxydation formé est majoritairement TiO₂ variété polymorphique rutile. Une partie de l'oxygène se dissout dans le métal entraînant une zone de solution solide fortement enrichie en oxygène du métal substrat. L'étape limitante est la diffusion des lacunes d'oxygène V_O^{..} à travers la couche d'oxyde. La couche d'oxyde formée a une structure compacte. Elle est de structure duplex avec une partie interne micro cristallisée et une partie externe comprenant des gros cristaux colonnaires.

I.3 Oxydation du titane dans l'oxygène [1,4-7]

Les effets de la vapeur d'eau s'identifient aussi bien au niveau de la cinétique d'oxydation que de la morphologie de la couche d'oxyde.

I.3.1 Cinétique d'oxydation

La loi cinétique n'est plus monotone [4-7]. Le titane pur est caractérisé par une vitesse d'oxydation qui diminue avec le temps dans le domaine de température entre 650 à 850°C. La loi cinétique est alors de type parabolique (Equation 1). La vitesse d'oxydation est toujours inférieure à celle en vapeur d'eau. A 850°C, et au bout de quelques heures, une transition cinétique intervient et conduit le système vers une loi linéaire accélérée :

$$\frac{\Delta m}{S} = k_l \times t \quad \text{Equation 2}$$

Avec

- Δm , la prise de masse de l'échantillon,
- S , l'aire de l'échantillon,
- k_l , la constante linéaire d'oxydation,
- t , le temps d'oxydation.

La transition cinétique est la manifestation de la rupture du premier feuillet d'oxyde ; puis de façon périodique des feuillets suivants se formant toujours à l'interface métal/oxyde.

I.3.2 Nature de l'oxyde formé et morphologie de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde formée n'a plus la structure compacte mais lamellaire poreuse qui résulte de l'accumulation de contrainte de compression (PBR^2 de 1,71) au cours de la croissance. L'épaisseur du premier feuillet d'oxyde est toujours plus importante que celles des feuillets suivants. Ceci peut être expliqué par la formation initiale et parallèle à la couche d'oxyde, de la solution solide <<Ti-O>>. Ainsi une partie de l'oxygène se dissout dans le métal, et en dilatant le réseau du titane, doit permettre une meilleure relaxation des contraintes dans le premier temps de la réaction.

Les données de la littérature indiquent que l'épaisseur de transition est comprise entre 7 et 9 μm pour un temps de transition entre 6 et 14 h. Ces deux valeurs dépendent de plusieurs facteurs tels que la pureté du métal, la préparation de surface le protocole expérimental.

II Résultats expérimentaux

II.1 Oxydation thermique du titane en vapeur d'eau

Dans ce paragraphe, l'étude de l'oxydation du titane est menée dans les conditions suivantes : température de 900°C, atmosphère oxydante humide avec $P(\text{H}_2\text{O}) = 31$ mbar.

II.1.1 Cinétique de l'oxydation

Sous vapeur d'eau, l'oxydation du titane suit une loi cinétique proche d'une loi parabolique pour les durée allant jusqu'à 25 heures (figure IV.3). La cinétique est initialement linéaire et tend vers une loi parabolique, sans oxydation catastrophique.

² Rapport de Pilling et Bedworth

Il est défini comme le rapport entre le volume molaire équivalent de l'oxyde formé (M_aO_b) et du métal (M) lui ayant donné naissance :

$$PBR = \frac{\frac{1}{a} V(M_aO_b)}{V(M)}$$

Avec

- $V(M_aO_b)$, le volume molaire de l'oxyde formé,
- $V(M)$, le volume molaire du métal.

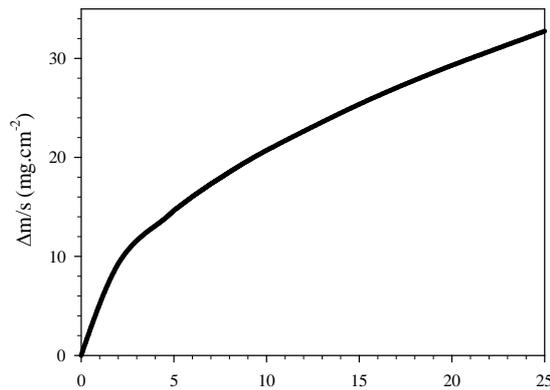


Figure IV.3 : Courbe cinétique de l'oxydation du titane pur à 900°C sous 31 mbar d'H₂O

II.1.2 Morphologie de la couche d'oxyde

Dans la vapeur d'eau, la couche d'oxyde formée est compacte (figure IV.4). Comme les relaxations des contraintes au cours de la croissance de couche sont rapides, la couche formée est plus plastique, plus compacte et plus adhérente.

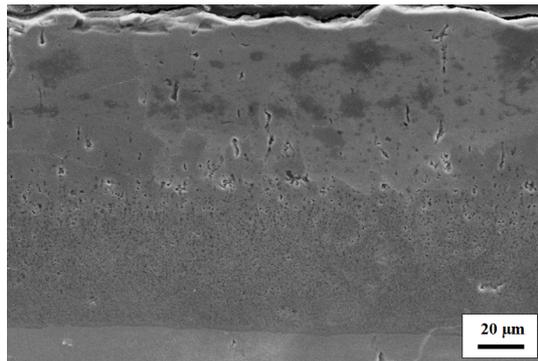


Figure IV.4 : Couche d'oxyde générée sur le titane pur à 900°C sous 31 mbar d'H₂O

II.1.3 Emission acoustique in-situ

II.1.3.1 Accumulation des nombres de salves d'EA

L'activité d'EA recueillie lors de l'oxydation du titane en vapeur d'eau est inférieure à 2000 salves cumulées après de 25 heures (figure IV.5), ce qui correspond à une vitesse d'émission de 285 salves/h (entre 9 et 14 heures d'oxydation). Ce nombre très supérieur à celui observé en condition à blanc (quelques centaines) témoigne bien de la sensibilité de la technique à la formation d'une couche d'oxydation. L'activité d'EA augmente après quelques heures d'oxydation, temps qui correspond à la modification de loi cinétique depuis parabolique vers linéaire.

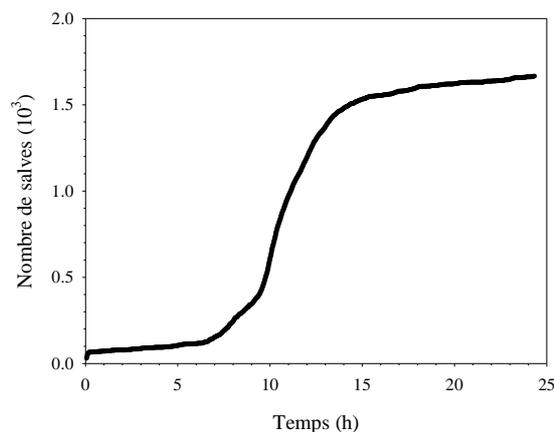


Figure IV.5 : L'évolution de l'activité d'EA en termes de nombre de salves cumulée au cours de l'oxydation du titane à 900°C sous 31 mbar d'H₂O

II.1.3.2 Distribution de l'énergie

S'il est vrai que la vitesse d'émission de salve par unité de temps correspond à une première signature claire de l'oxydation thermique du titane, la difficulté réside alors dans le traitement fin des données considérant le nombre très important de salve à analyser selon les conditions d'oxydation, de quelques milliers dans le cas présent jusqu'à plusieurs centaines de milliers dans d'autres conditions opératoires. Pour cela, nous avons développé un code informatique permettant l'analyse en énergie de l'ensemble des salves. La distribution des vitesses d'émission de salve par unité de temps, traitée en énergie, en fonction de l'avancement de l'oxydation est alors présentée sur la figure IV.6. Il s'agit donc ici d'un classement des vitesses d'émission de salve selon dix niveaux d'énergie de 1 fJ à 10 fJ. Dans le cas du titane oxydé à 900°C sous 31 mbar de vapeur d'eau, cette distribution n'apporte que peu d'information puisque nous constatons que l'intégralité des salves émises est d'énergie que nous qualifierons de faible, soit inférieure à 1 fJ. Une seule population de signaux de faible énergie ($E < 1$ fJ) est ainsi observée dans la figure IV.6. Cette population est appelée « population normale ».

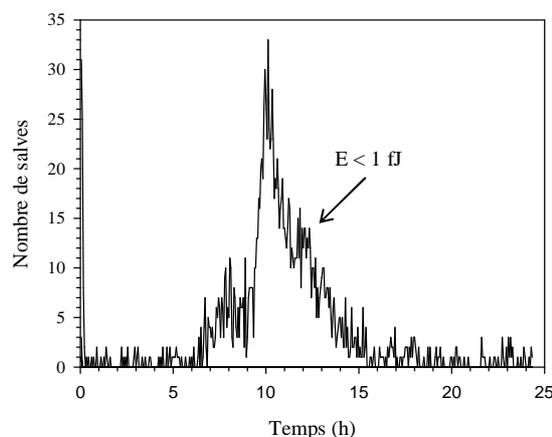


Figure IV.6 : Distribution des vitesses d'émission de salve par unité de temps (200 s) en fonction de l'avancement de l'oxydation du titane pur sous 31 mbar d'H₂O à 900°C

II.1.3.3 Corrélation amplitude-fréquence centroïde

Les évolutions de l'amplitude en fonction de la fréquence centroïde et de la durée en fonction de la fréquence du pic sont représentées sur les figures IV.7 et IV.8. La population normale est caractérisée par de faibles caractéristiques d'EA : une amplitude faible inférieure à 35 dB_{EA}, une fréquence centroïde inférieure à 250 kHz, une durée inférieure à 400 µs et une fréquence du pic inférieure à 250 kHz.

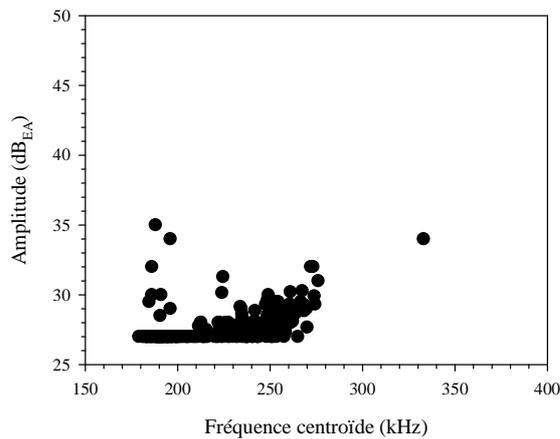


Figure IV.7 : Graphique de corrélation de l'amplitude en fonction de la fréquence centroïde pour le titane oxydé à 900°C sous 31 mbar d'H₂O

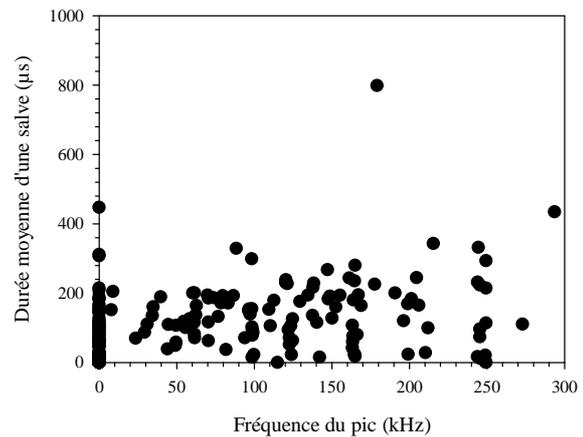


Figure IV.8 : Graphique de corrélation de la durée en fonction de la fréquence du pic pour le titane oxydé à 900°C sous 31 mbar d'H₂O

Synthèse :

En vapeur d'eau, l'oxydation catastrophique n'est pas observée. L'activité d'EA en terme de nombre de salves cumulées est inférieure à 2 000 après 25 h. La vitesse d'émission maximale est de 285 salves/h (entre 9 et 14 heures d'oxydation). Toutes les salves émises sont de faible énergie (< 1 fJ) et correspondent à une population dite normale. La vitesse de croissance de la couche d'oxyde diminue avec le temps. La couche d'oxyde est plastique due à la relaxation rapide des contraintes de compression. Les caractéristiques d'EA principales sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Récapitulatif des valeurs d'EA attribuées à l'oxydation du titane à 900°C sous 31 mbar d'H₂O

	Oxydation sous vapeur d'eau (pas de oxydation catastrophique)
Vitesse d'émission de salve (salves/h)	285 (entre 9 et 14 heures d'oxydation) Soit environ 16 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.6.
Energie d'une salve (fJ)	< 1
Fréquence du pic (kHz)	0- 250
Fréquence centroïde (kHz)	180-270
Amplitude (dB _{EA})	27-35
Durée (µs)	0-400

II.2 Oxydation thermique du titane dans l'oxygène

Nous rappelons que les résultats présentés dans ce paragraphe ont été établis dans les conditions suivantes : température de 900°C, atmosphère oxydante avec $P(O_2) = 150$ mbar.

II.2.1 Cinétique de l'oxydation

La figure IV.9 présente la cinétique d'oxydation sous oxygène à 900°C (en rouge). Comme attendu, la cinétique est caractérisée par un changement de régime en cours de l'oxydation. La réaction suit tout d'abord un régime de type parabolique puis présente une brusque accélération cinétique, suivie d'un régime d'allure linéaire.

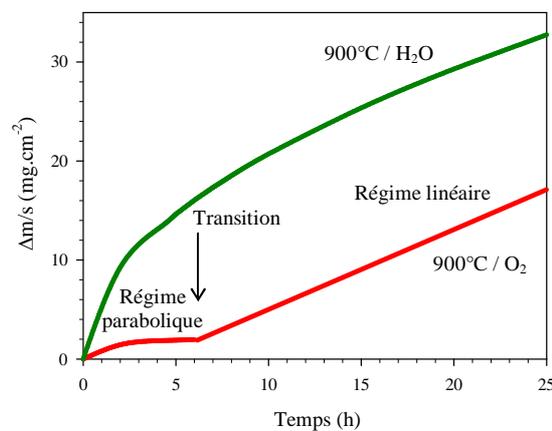


Figure IV.9 : Oxydation catastrophique du titane pur à 900°C sous 150 mbar d'O₂

La cinétique est plus faible sous oxygène dans le stade protecteur où l'oxydation suit une loi parabolique que sous vapeur d'eau. Ces différences cinétiques être attribuées à des défauts oxygénés diffusants de nature différente [8]. Des défauts O²⁻ peuvent, en effet, intervenir sous oxygène, leur taille plus grande et leur charge plus élevée que celles des défauts OH[•] empêchant leur diffusion dans la couche d'oxyde et entraînant effectivement une diminution de la vitesse d'oxydation.

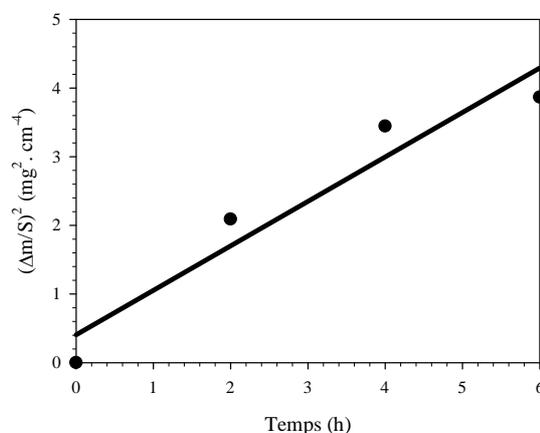


Figure IV.10 : Oxydation du titane pur sous 150 mbar d'O₂ – Détermination du k_p

En supposant qu'une partie de l'oxygène est dissoute dans le métal substrat, on peut déduire l'épaisseur d'oxyde équivalente grâce à la formule figurant en annexe 2. Ainsi, nous pouvons noter une épaisseur critique de 8 μm avec un temps critique de 6 h.

Les transformées paraboliques des cinétiques sont présentées sur la figure IV.10 pour les premières heures d'oxydation. La déviation par rapport à la loi parabolique pure est faible et sera donc négligeable lors du calcul du constant parabolique. Le constant parabolique à 900°C sous 150 mbar d'O₂ est environ 0,92 mg².cm⁻⁴.h⁻¹.

II.2.2 Morphologie de la couche d'oxyde

L'observation au microscope électronique à balayage nous donne des nombreuses informations, par exemple sur la morphologie de surface des couches, leur adhérence sur le substrat métallique, leur microstructure en épaisseur.

Le principal produit d'oxyde formé est TiO₂ rutile. Du fait de la cinétique de croissance parabolique, le stade pré-transitoire est caractéristique d'un comportement protecteur de l'oxyde formé. La figure IV.11 détaille une couche d'oxyde formé au stade post-transitoire (appelé l'oxydation catastrophique) sous oxygène sec. Ainsi, la couche formée est stratifiée et lamellaire qui résulte de forte concentration des contraintes au cours de croissance de la couche. La couche est constituée des plusieurs feuillets d'oxyde. Les feuillets ont une épaisseur moyenne d'environ 2-3 μm avec un premier feuillet plus grand d'épaisseur environ 8 μm .

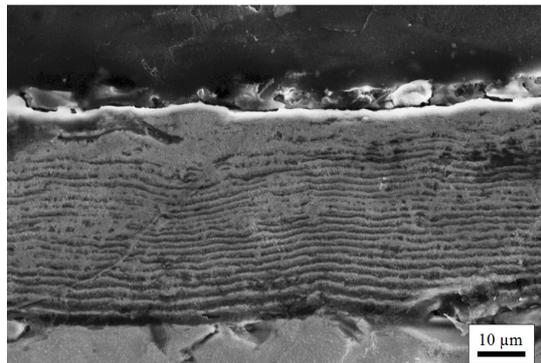


Figure IV.11 : Observation au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'une couche d'oxyde de post-transition formée sous 150 mbar d'O₂ à 900°C

II.2.3 Modèle de croissance de la couche d'oxyde

Un modèle de croissance de couche simple a été proposé par Stringer en 1960. Ce modèle est présenté comme une série de ruptures périodiques microscopique de la couche au cours de sa formation.

Au stade parabolique, la couche d'oxyde formée est compacte et adhérente. Après la transition vers le stade linéaire au début duquel la couche atteint l'épaisseur critique, la couche présente une structure lamellaire et poreuse. La structure lamellaire est interprétée par la rupture de la première couche compacte autorisant la pénétration de l'oxygène jusqu'au métal et la formation d'une nouvelle couche à l'interface interne. Les phénomènes de la rupture de la couche située à l'interface métal/oxyde et de formation d'une nouvelle couche à l'interface interne sont répétés de façon périodique. L'existence d'une épaisseur critique de la couche d'oxyde à un temps critique (temps de transition) s'explique par l'accumulation en cours de croissance de contraintes de compression.

Le scénario de la formation de l'oxyde selon Stringer est présenté dans la figure IV.12.

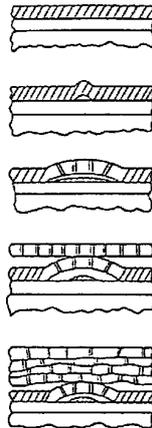


Figure IV.23 : Modèle de croissance de couche lors de l'oxydation thermique du titane dans l'oxygène sec selon Stringer

D'après Stringer [9], Kofstad [7] et Wouters *et al.* [10-12], il n'y a jamais de rupture brutale de la couche entière, auquel cas nous enregistrons une série de lois paraboliques et non pas une seule loi linéaire. Il s'agit donc des micro-décohésions successives. Au cours de la première rupture interfaciale, la densité des micro-décohésions a pu être mesurée par la mise en œuvre des techniques photo électrochimiques, et ce au travers de ce que les auteurs nomment l'Image de Cohésion d'Interface (ICI). Cette densité est de l'ordre de plusieurs centaines par centimètre carré [10-11]. Ces données confirment le développement d'une série de micro-décohésions avant la rupture interfaciale et l'accélération cinétique. En effet, pour la couche d'oxyde formée près de la transition, l'image ICI représente deux types de zones :

- zones de type I ont des signaux ICI élevés présentant les zones adhésives
- zones de type II ont des signaux ICI faibles présentant des micro-décohésions.

Pour la couche formée en post-transition, les auteurs ne collectent quasiment plus de photocourant sur leurs images, indiquant une décohésion presque totale de l'interface métal-oxyde. Seules certaines zones limitées semblent demeurer plus ou moins adhésives.

II.2.4 Emission acoustique in-situ

II.2.4.1 Accumulation des nombres de salves EA

Le comportement de l'activité d'EA en termes de nombre de salves cumulées durant l'oxydation du titane pur à 900°C sous 150 mbar d'O₂ est présenté sur la figure IV.13. La première observation remarquable concerne le nombre de salve émise au cours des 25 heures d'oxydation, soit près d'un demi-million. A nouveau, ce nombre très supérieur à celui observé en condition à blanc (quelques centaines) témoigne bien de la sensibilité de la technique à la formation d'une couche d'oxydation. De plus, le suivi du nombre de salves d'EA est caractérisé par un changement de régime au cours de l'oxydation. L'évolution du nombre de salves montre une première phase d'activité jusqu'à 6 heures. La vitesse d'émission moyenne est de 6×10^3 salves/h. Le nombre de salves s'intensifie ensuite régulièrement lors de la seconde phase de l'essai jusqu'à 25 heures. La vitesse d'émission moyenne est de $2,2 \times 10^4$.

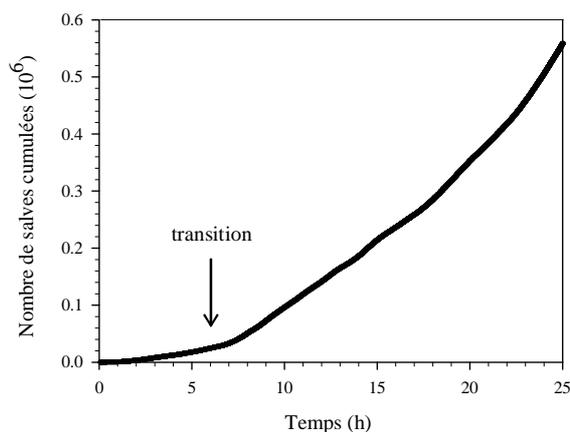


Figure IV.13 : Evolution du nombre de salves cumulées au cours de l'oxydation du Ti oxydé à 900°C sous 150 mbar d'O₂

II.2.4.2 Distribution de l'énergie – Etude du paramètre énergie

La figure IV.14.a représente le classement des vitesses d'émission de salve par unité de temps selon dix niveaux d'énergie de 1 fJ à 10 fJ.

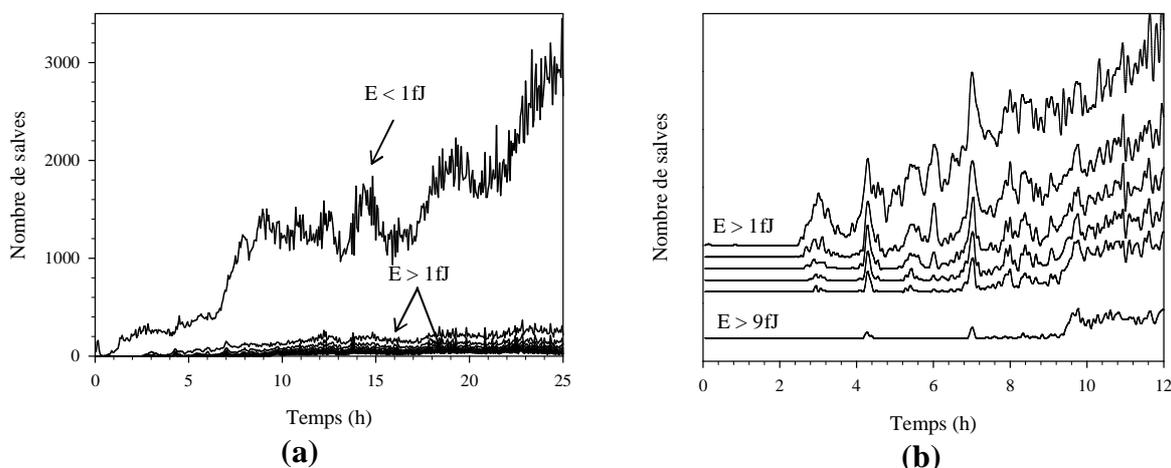


Figure IV.14 : a. Distribution des vitesses d'émission de salve par unité de temps (200 s) en fonction de l'avancement de l'oxydation du titane pur sous 150 mbar d'O₂ à 900°C
b. L'analyse détaillée des énergies supérieures à 1 fJ

Une première observation montre que la très grande majorité des salves émises sont d'énergie que nous qualifierons de faible, soit inférieure à 1 fJ. L'analyse détaillée des énergies en figure IV.14.b montre par ailleurs que les salves d'énergie supérieure apparaissent au terme de quelques heures. Il est somme toute raisonnable à ce stade de la discussion, d'associer ce type de salves de forte énergie aux phénomènes de micro-décohésions de la couche de d'oxyde de titane intervenants à l'interface interne. Les premières micro-décohésions apparaîtraient ainsi avant la transition cinétique, identifiée à environ 6 heures d'oxydation. Cette observation est compatible avec l'idée que la perte de caractère protecteur du film d'oxyde n'intervient sans doute qu'au terme de plusieurs micro-décohésions. Par ailleurs, le nombre de salve de forte énergie augmente globalement avec l'avancement de l'oxydation. Ce comportement semble

signifier que des micro-décohésions produisent de plus en plus d'énergie lorsque la couche d'oxyde s'épaissit. En effet, sur la distribution, il est par exemple montré que les salves avec l'énergie de 3 fJ sont observés dès le temps de critique d'oxydation (6 heures) ; mais, les salves avec l'énergie de 9 fJ n'apparaissent qu'après 9 heures d'oxydation. Cette observation pourrait être liée à une évolution de l'interface métal-oxyde et de l'adhérence de l'oxyde sur le métal. Il est connu aussi que la dissolution de l'oxygène dans le métal α -Ti augmente avec l'avancement de l'oxydation et le métal devient donc de plus en plus dur. L'injection d'une dislocation à la pointe de la fissure est donc plus énergique conduisant à des effets observés.

L'ensemble de ces premières observations sont tout à fait compatibles avec le modèle de Stringer mais aussi les résultats de microphotoélectrochimie présentés plus haut dans le texte.

Dans ce qui suit, nous avons pris le parti d'associer l'énergie de 3 fJ à la transition cinétique de 5 heures. Ce faisant, la figure IV.15 représente la distribution des vitesses d'émission de salve correspondant à deux gammes d'énergie (inférieure et supérieure à 3 fJ), et ce en fonction l'avancement de l'oxydation. La population des signaux d'EA dans la gamme de faible énergie, notée « population normale », est détectée tout au long de l'essai. La population des signaux d'EA dans la gamme d'énergie élevée, notée « population post-transitoire », n'apparaît logiquement qu'après 5 heures d'oxydation.

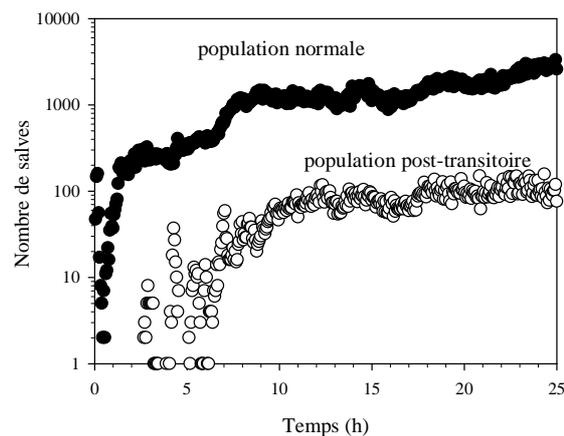


Figure IV.15 : Deux populations des signaux d'EA sont discriminées par l'analyse d'énergie de transition (pour un incrément de temps de 200 s)

Pour un nombre total de 564 476 salves enregistrées pendant 25 h d'oxydation, 544 613 sont de la population normale seulement 19 860 (c'est-à-dire 3,5 % du nombre totale des salves) sont de la population post-transitoire.

II.2.4.3 La corrélation amplitude-fréquence

Les caractéristiques fréquentielles et les amplitudes de deux populations discriminées par l'énergie de transition sont présentées dans la figure IV.16. La discrimination par analyse de la corrélation amplitude-fréquence considère que les signaux de faibles amplitudes et de faibles fréquences centroïde sont caractéristiques de la population normale, qui ne constitue pas l'objet principale de cette étude. Des signaux attribués à l'oxydation catastrophique (la population post-transitoire) présentent des amplitudes comprises entre 42 et 55 dB_{EA} et des fréquences centroïde supérieures à 250 kHz.

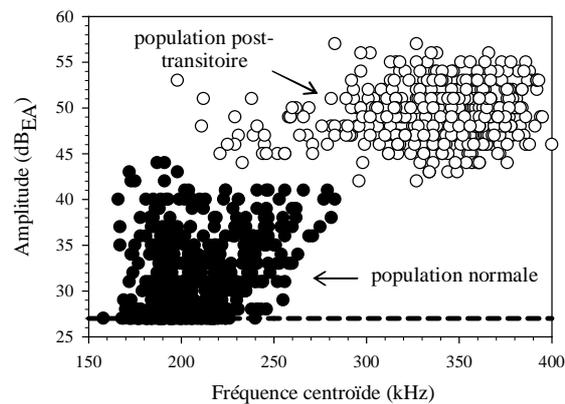


Figure IV.16 : Graphe de corrélation de l'amplitude en fonction de la fréquence centroïde pour l'oxydation du Ti sous 150 mbar d'O₂ à 900°C

II.2.4.4 La corrélation durée-fréquence

Les signatures acoustiques (en termes de la durée et de la fréquence centroïde) attribuées à ces deux populations précédemment discriminées sont identifiées sur la figure IV.17. Sur ce critère, il semble donc que les deux populations de signaux soient bien séparées. Tous les signaux dont la durée s'étendent entre 20 μ s et 1 000 μ s et la fréquence du pic est inférieure à 100 kHz appartiennent à la population normale. La population post-transitoire se différencie de la population normale par des durées plus centrées, qui sont comprises entre 400 et 800 μ s et des fréquences du pic de élevées, qui sont comprises entre 100 et 250 kHz.

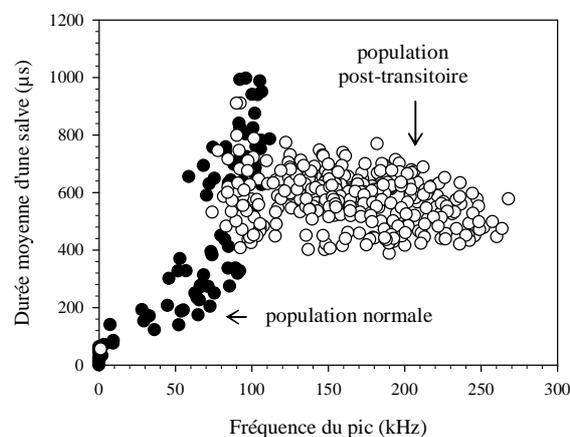


Figure IV.17 : Graphe de corrélation de la durée moyenne d'une salve en fonction de la fréquence centroïde pour l'oxydation du titane pur sous 150 mbar d'O₂ à 900°C

Synthèse :

L'activité d'EA (en termes de nombre de salve, d'énergie, de fréquence et d'amplitude) enregistrée durant l'oxydation du titane à 900°C sous atmosphère oxygène est largement différente que celle de l'essai de témoin. Les analyses directes des paramètres d'EA permettent la discrimination de signaux liés à la formation des micro-décohésions dans la couche d'oxyde. Cette discrimination permet donc la détection de l'oxydation catastrophique

du titane pur sous oxygène sec. Les paramètres retenus pour cette discrimination sont les suivants :

- L'énergie
- L'amplitude
- La fréquence du pic
- La fréquence centroïde
- La durée de la salve

Pour chacun des paramètres, nous proposons un classement distinguant en deux populations l'ensemble des signaux d'EA reçus. Ces populations sont corrélées aux observations expérimentales d'analyse gravimétrique et morphologiques par MEB. Les caractéristiques acoustiques de ces deux populations sont résumées dans le tableau IV.2.

Finalement, nous pouvons observer qu'il n'existe probablement que 2 paramètres indépendants, le nombre de salves et l'énergie de ces dernières. Les autres paramètres évoluant en fonction de l'énergie.

Tableau IV.2 : Récapitulatif des valeurs d'EA attribués à l'oxydation du titane à 900°C sous oxygène

	Population normale	Population post-transitoire
Vitesse d'émission de salves (salves/h)	21 600 Soit environ 1 200 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.15.	720 Soit environ 40 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.15.
Energie d'une salve (fJ)	1	3
Fréquence du pic (kHz)	0-100	100-260
Fréquence centroïde (kHz)	170-250	250-400
Amplitude (dB _{EA})	27-45	45-55
Durée (µs)	très aléatoire, 10-1 000	400-800

II.3 Influence de la température sur l'oxydation dans l'oxygène

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été établis dans les conditions suivantes : température de 750°C, atmosphère oxydante avec $P(O_2) = 150$ mbar.

Il est reporté dans le revue bibliographique que le titane pur est caractérisé par une vitesse d'oxydation qui diminue avec le temps dans le domaine de température faible. C'est ici un cas intéressant pour notre étude puisque cette observation est naturellement corrélable à l'absence d'oxydation catastrophique. Dans ce paragraphe, la réponse d'EA dans ces conditions sera donc étudiée. Le suivi d'EA au cours de l'oxydation à 750°C sera comparé à celui de l'oxydation à 900°C (avant la transition) et celui de l'essai témoin. Cette comparaison permettra d'identifier que la population normale durant l'oxydation à 750°C et à 900°C signifient.

II.3.1 Cinétique de l'oxydation & Morphologie de la couche d'oxyde

Les effets de la vapeur d'eau s'identifient aussi bien au niveau de la cinétique d'oxydation que de la morphologie de la couche d'oxyde.

La cinétique d'oxydation suit une loi parfaitement parabolique jusqu'à 25 heures. On ne note plus de transition (figure IV.18). La vitesse est toujours inférieure à celle sous la vapeur d'eau.

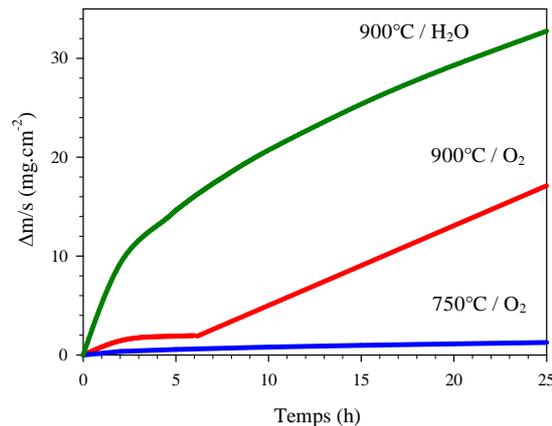


Figure IV.18 : Courbe cinétique de l'oxydation du titane pur sous 150 mbar O₂ à 750°C comparée à celle à 900°C

Nous constatons également que la constante cinétique est plus faible quand la température diminue comme cela est présenté dans le tableau IV.3. La cinétique est toujours plus faible que celle sous vapeur d'eau.

Tableau IV.3 : Valeurs des constantes paraboliques d'oxydation déterminées dans le cas de l'oxydation du titane pur sous 150 mbar d'O₂

à 900°C	à 750°C
$k_p = 0,92 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$	$k_p = 0,064 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$

Il est donc raisonnable de penser que la température influe sur la durée du stade protecteur. Une température plus élevée altère la résistance à l'oxydation de l'alliage, en augmentant les vitesses d'oxydation pré et post transitoire et en diminuant la durée du stade protecteur. La couche d'oxyde formée n'a plus la structure lamellaire mais compacte.

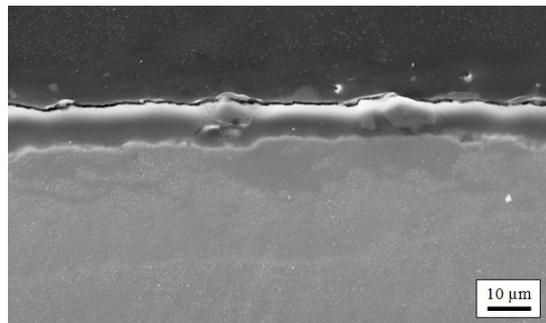


Figure IV.19 : Observation au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'une couche d'oxyde formée sous 150 mbar d'O₂ à 750°C

II.3.2 Emission acoustique in-situ

Les résultats apparaissent en figure IV.20. Au contraire du cas à 900°C, l'évolution du nombre de salves cumulées avec le temps est quasi monotone. Il n'y pas de changement de régime jusqu'à 25 heures d'oxydation. Ce résultat est en accord avec l'absence d'oxydation catastrophique. L'activité d'EA enregistrée lors de l'oxydation à 750°C a largement diminué par rapport à 900°C, mais reste bien plus élevée par rapport à l'essai témoin.

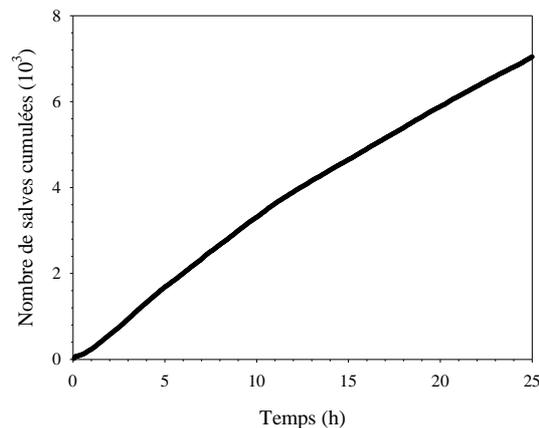


Figure IV.20 : L'activité d'EA (nombre de salves cumulée) au cours de l'oxydation du Ti oxydé sous 150 mbar d'O₂ et à 750°C

Pour les mêmes raisons qui ont été explicitées précédemment, si nous représentons la distribution du nombre de salves selon dix niveaux d'énergie, de 1 à 10 fJ, en fonction de l'avancement de l'oxydation (figure IV.21), nous pouvons montrer que l'immense majorité des salves recueillies ont une énergie inférieure à 1 fJ. Un très faible nombre de salve (450 salves) présente un niveau d'énergie supérieur à 1 fJ.

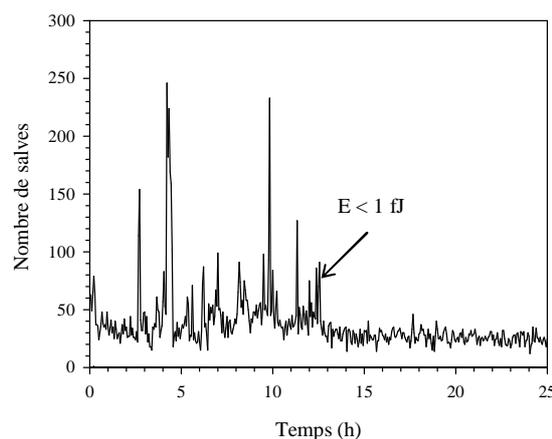


Figure IV.21 : Distribution des vitesses d'émission de salve par unité de temps (200 s) en fonction de l'avancement de l'oxydation du titane pur sous 150 mbar d'O₂ à 750°C

Rappelons qu'à 900°C (paragraphe II.2.4.2), l'analyse en énergie avec le positionnement arbitraire d'une limite à 3 fJ permettait de discriminer deux populations de signaux d'EA dont la post-transitoire était attribuée à l'oxydation catastrophique. A 750°C, à nouveau, l'analyse

de l'énergie de transition montre une discrimination pertinence. La figure IV.21 représente la distribution des salves selon deux niveaux d'énergie (inférieur et supérieur à 3 fJ) en fonction l'avancement de l'oxydation du titane pur sous 150 mbar d'O₂. Comme attendu vis-à-vis des résultats gravimétriques, une seule population de signaux notée population normale, est détectée. L'absence de signaux forte énergie confirme bien l'absence d'oxydation catastrophique. Ce résultat renforce notre conviction dans la corrélation faite entre salves de forte énergie et le phénomène de micro-décohésion interfaciale.

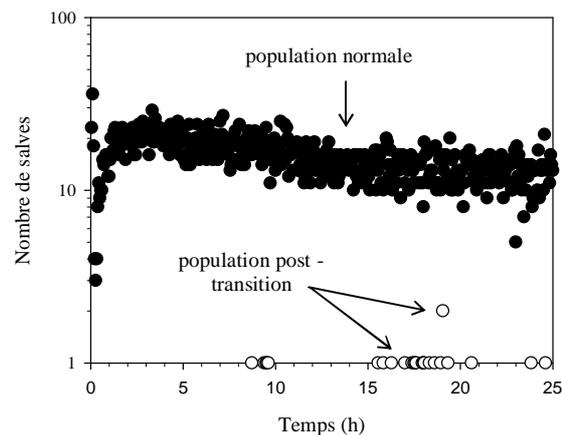


Figure IV.22 : La seule population normale est détectée par l'analyse en énergie (pour un incrément de temps de 200 s)

A ce stade, il est intéressant d'examiner les autres paramètres que sont l'amplitude, la fréquence centroïde et la durée et la fréquence du pic. Les figures IV.23 et IV.24 reportent respectivement le graphe de corrélation amplitude/fréquence centroïde et durée/fréquence du pic.

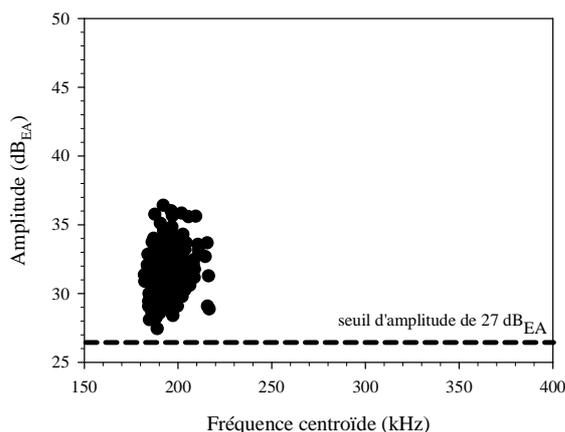


Figure IV.23 : Caractéristique en amplitude et fréquentielle centroïde des signaux reçu au cours de l'oxydation du titane sous 150 mbar d'O₂ et à 750°C

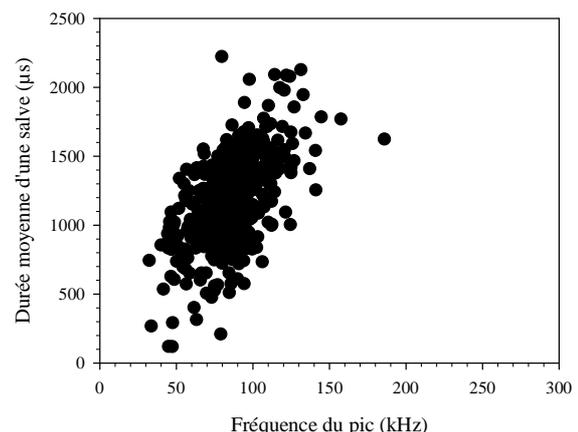


Figure IV.24 : Caractéristique en durée et fréquentielle du pic des signaux reçu au cours de l'oxydation du titane sous 150 mbar d'O₂ et à 750°C

Il s'avère que la corrélation énergie et ces paramètres se confirme avec une faible amplitude (inférieure à 37 dB), une faible fréquence centroïde (entre 180 et 220 kHz), une faible durée

entre une centaine micro-seconde et un millier micro-seconde et une faible fréquence du pic (entre 50 et 150 kHz).

Synthèse

L'émission acoustique à une température de 750°C montre une diminution sensible de l'activité (nombre de salves) et une disparition de la population des signaux de forte énergie (population nommée post-transitoire), cela étant clairement corrélé à l'absence d'oxydation catastrophique.

Un résumé des caractéristiques de la mono population, dite normale, enregistrée au cours de l'oxydation sous 150 mbar d'O₂ à 750°C est présenté dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Récapitulatif des valeurs d'EA attribués à l'oxydation du titane à 750°C sous oxygène

	Oxydation à 750°C (seule population normale enregistrée)
Vitesse d'émission de salve (salves/h)	210 Soit environ 20 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.21.
Energie d'une salve (fJ)	1
Fréquence du pic (kHz)	50-150
Fréquence centroïde (kHz)	180-220
Amplitude (dB _{EA})	27-37
Durée (µs)	Très aléatoire 100-2 000

II.4 Que caractérise la population post-transitoire ?

Il est clair que la population post-transitoire est attribuée à l'oxydation catastrophique et aux micro-décohésions situées à l'interface métal/oxyde.

II.5 Que caractérise la population normale ?

Il faut noter que, dans toutes les trois conditions, l'activité d'EA est très supérieure à celle de l'essai témoin. Parmi les trois, l'activité d'EA est la plus élevée pour l'oxydation sous 150 oxygène à 900°C et elle est la moindre pour l'oxydation sous vapeur d'eau.

Afin de répondre à ces questions, nous rappelons trois différences observées sur les résultats cinétiques et morphologiques :

La vitesse de croissance est plus élevée dans la vapeur d'eau que dans l'oxygène. Ceci résulte du changement de la nature des défauts ponctuels générant la croissance de la couche d'oxyde. La couche d'oxyde est plus plastique en vapeur d'eau due à la relaxation rapide des contraintes de compression. La dissolution de l'oxygène dans le substrat dépend fortement de l'atmosphère. En présence de vapeur d'eau, la quantité de l'oxygène dissous dans le métal est plus importante que dans l'oxygène [13]. En présence d'oxygène, la dissolution de l'oxygène dans le métal dépend de la température. En effet, à 900°C la dissolution de l'oxygène contrôle la vitesse d'oxydation alors qu'à 750°C la cinétique d'oxydation dépend plus de la croissance de l'oxyde [2].

Il ressort de ces trois différences que la population normale n'est pas produite par des phénomènes impliquant la diffusion des défauts ponctuels et/ou la pénétration de l'oxygène dans le métal. Cette hypothèse est en bon accord avec le fait que l'EA est seulement produite par des événements irréversibles. En fait, les phénomènes de fluage micro-mécanique, probablement situé aux joints de grains, peut se produire pendant la croissance d'oxyde en oxygène pour relaxer de fortes contraintes de compression avec l'émission concurrente de la population normale. Si les contraintes de compression sont relaxées assez rapidement par ce mécanisme, la rupture interfaciale sera absente. En vapeur d'eau, la diffusion rapide des ions OH⁻ entraîne des relaxations rapides des contraintes, des phénomènes de fluage irréversible n'ont pas lieu et l'EA est très « silencieuse ».

II.6 Influence de l'état de surface

Dans le paragraphe II.2.4, nous avons réussi à détecter l'oxydation catastrophique du titane sous atmosphère sèche à une température d'oxydation suffisamment élevée (900°C) par analyse directe de certains paramètres d'EA. Dans les études de Coddet [15], Nicola [14], Wouters [1], aux mêmes températures et atmosphères sèches, le temps de transition varie de 6 à 14 heures. Ceci nous laisse penser que le comportement à chaud du titane dépend de la préparation de surface du substrat avant oxydation. Dans ce paragraphe, nous présentons la réponse d'EA pour 2 préparations de surface : SiC 120 et polissage miroir. Les résultats seront comparés à la préparation SiC 1 200.

L'activité d'EA en termes de nombre de salves cumulées lors de l'essai d'oxydation du titane poli à SiC 120 et lors de l'essai d'oxydation du titane poli miroir est respectivement reporté sur les figures IV.25.a et b. Comme les résultats obtenus dans le paragraphe où l'échantillon poli à SiC 1 200, deux phases se distinguent lors de ces essais :

- Phase 1 : l'activité d'EA est faible jusqu'au changement de régime. Par la suite, ces signaux ont une faible amplitude, fréquence centroïde et fréquence du pic, et une durée aléatoire. Ces signaux sont attribués à la population normale.
- Phase 2 : après le changement de régime, un grand nombre de signaux est enregistré. Par la suite, une partie mineure de ceux-ci, de très forte énergie, correspond à la population post-transitoire et à la formation des micro-décohésions. Les autres signaux sont en nombre majorité de salves et de faible énergie.

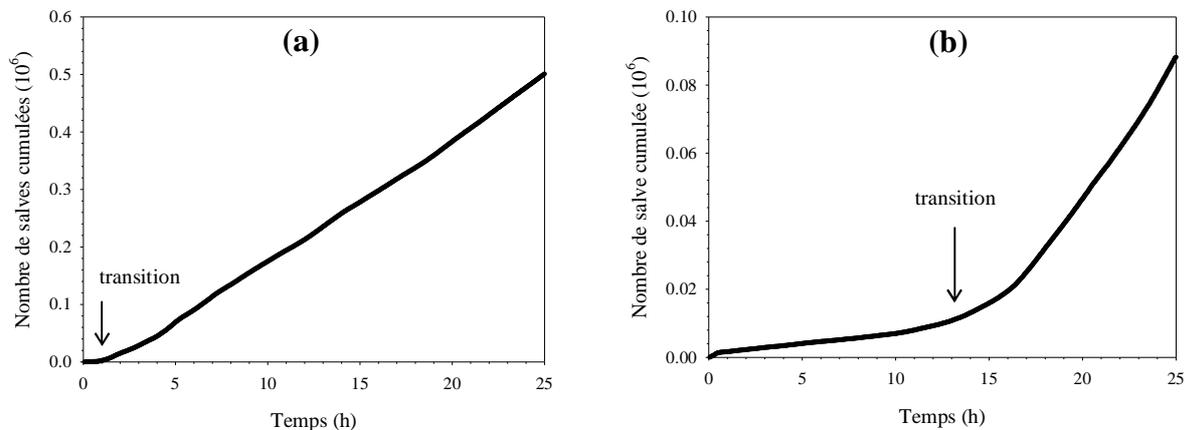


Figure IV.25 : L'activité d'EA (nombre de salves cumulée) salve au cours de l'oxydation sous 150 mbar d'O₂ et à 900°C du titane
 a. pour le titane poli à SiC 120 b. pour le titane poli miroir

L'analyse des résultats (figures IV.26.a et b) par discrimination des salves en fonction de leur énergie de part et d'autre de la valeur particulière de 3 fJ permet de déterminer le démarrage de l'oxydation catastrophique du titane sous oxygène sec.

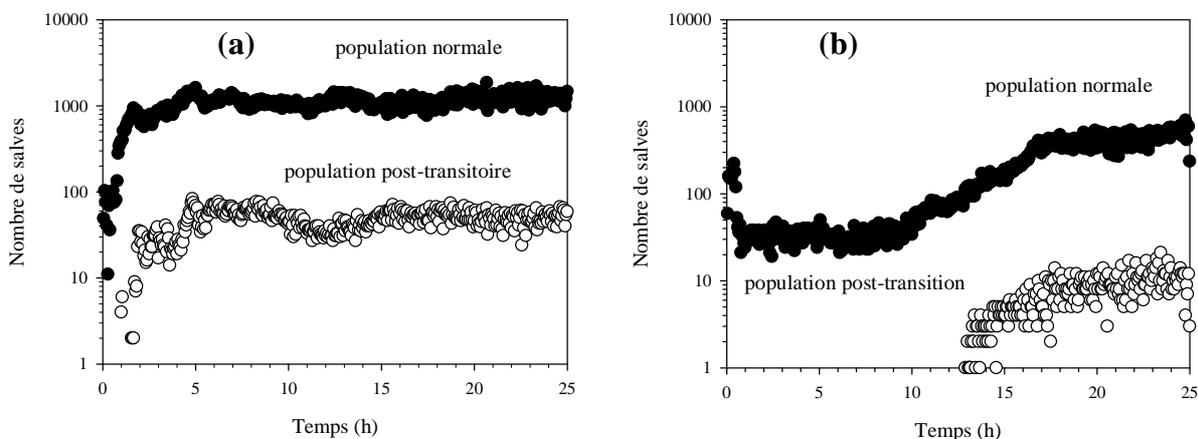


Figure IV.26 : Deux populations de signaux d'EA sont discriminées par l'analyse en énergie (pour un incrément de temps de 200 s). Résultats obtenus pour le titane poli à SiC 120 oxydé à 150 mbar d'O₂ et à 900°C
 a. pour le titane poli à SiC 120 b. pour le titane poli miroir

Ainsi :

- En terme de temps de transition, il est d'environ d'une heure pour l'échantillon poli SiC 120, de 13 heures pour l'échantillon poli miroir. En intercalant le temps de transition de 5 heures dans le polissage de SiC 1 200, il semblait que plus la surface de l'échantillon est rugueuse plus l'initialisation de micro-décohésion est facile (figure IV.27).

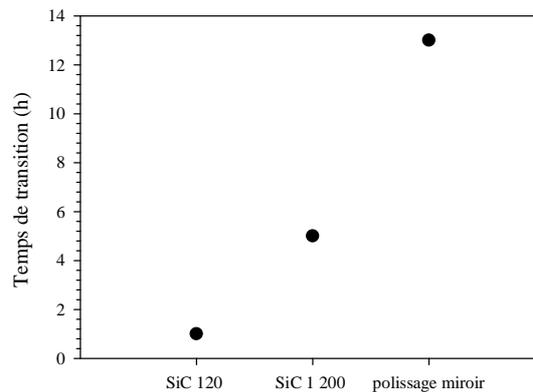


Figure IV.27 : L'évolution du temps de transition cinétique détecté par EA avec l'état de surface

- Au sujet de la discrimination de l'oxydation catastrophique, les figures montre, encore une fois, deux populations de signaux dans tous les cas. La population de faible énergie, est détectée tout au long de l'essai. La population de forte énergie n'apparaît qu'après le temps de transition d'EA et est présenté avec une minorité de signaux. La population post-transitoire est attribuée à la formation des micro-décohésions conduisant à l'oxydation catastrophique.

Ainsi, les résultats obtenus permettent de penser que plus la surface de l'échantillon est rugueuse plus l'initialisation de micro-décohésion est facile. Les caractéristiques en durée et fréquentielle des signaux enregistrés lors de l'oxydation de deux échantillons (SiC 120 et poli miroir) sont présentés sur le diagramme de corrélation durée-fréquence du pic (Figure IV.28. a et b).

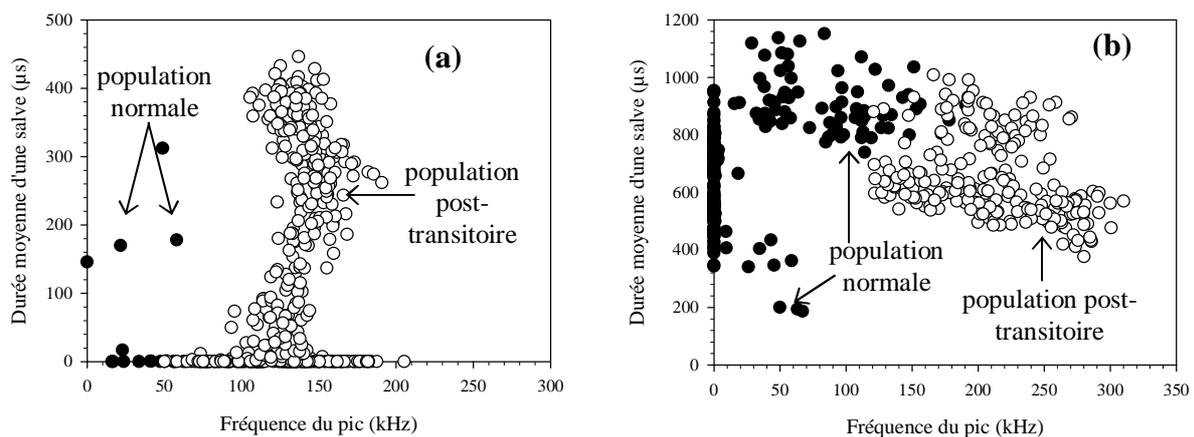


Figure IV.28 : Graphique de corrélation de la durée en fonction de la fréquence du pic pour échantillon Ti oxydé sous 150 mbar d'O₂ à 900°C
a. poli à SiC 120 b. poli miroir

Il apparaît qu'après la transition, la durée d'une salve est plus importante dans le cas de polissage SiC 120 que dans le cas de polissage miroir. Ceci semble signifier qu'une fois la fissure apparue, la propagation de cette dernière sera plus difficile quand la rugosité de la surface augmente. Cette relation est confirmée dans la graphique IV.29.

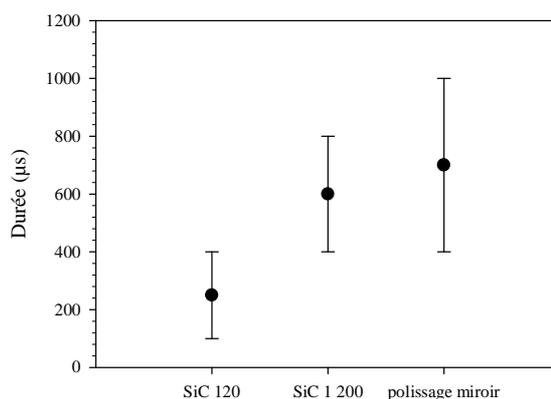


Figure IV.29 : Graphique de la corrélation entre la durée d'une salve en fonction de la rugosité de la surface

Synthèse

Pour les trois états de surface étudiés, l'EA signe toujours la présence d'une oxydation catastrophique. Les analyses directes des paramètres d'EA (énergie de transition, amplitude, fréquence centroïde, durée et fréquence du pic) permettent la discrimination de signaux liés à la formation des micro-décohésions à l'interface métal/oxyde.

Il semblerait que plus la surface de l'échantillon est rugueuse, plus l'initialisation des micro-décohésions est facile, autrement dit plus le temps de transition est court. Néanmoins, la propagation de fissure sera plus difficile quand la rugosité de surface est élevée. Les caractéristiques principales des signaux reçus au cours de l'oxydation dans la condition : 150 mbar d'O₂ et 900°C pour trois états de surface étudiés sont résumées dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Tableau IV.5 : Paramètres caractéristiques d'EA associés à la population normale dans la condition opératoire : 150 mbar O₂ et 900°C pour trois rugosité de surface

	Polissage de SiC 120	Polissage de SiC 1 200	Polissage miroir
Vitesse d'émission de salve (salves/h)	19 800 Soit environ 1 000 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.26.	21 600 Soit environ 1 200 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.15.	10 800 Soit environ 600 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.26.
Fréquence du pic (kHz)	50 – 150	< 100	0 – 150
Durée (µs)	très faible, dizaine	très aléatoire, 10 – 1000	très aléatoire, 50 – 1200

Tableau IV.6 : Paramètres caractéristiques d'EA associés à la population post-transitoire dans la condition opératoire : 150 mbar O₂ et 900°C pour trois rugosité de surface

	Polissage de SiC 120	Polissage de SiC 1 200	Polissage miroir
Vitesse d'émission de salve (salves/h)	900 Soit environ 50 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.26.	720 Soit environ 40 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.15.	360 Soit environ 20 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.26.
Fréquence du pic (kHz)	100 – 200	100 – 250	100 – 250
Durée (μs)	50 – 400	400 – 800	400 – 800

III Conclusions

L'oxydation catastrophique dans le cas du système TiO₂/Ti est particulièrement bien détectable par la technique d'EA.

Sous oxygène sec, différentes populations de signaux sont identifiées par une analyse en temps réel. Ces populations sont caractérisées par les paramètres d'EA suivants ; énergie de transition, analyse de la corrélation de l'amplitude en fonction de la fréquence centroïde, corrélation de la durée en fonction de la fréquence du pic. Lorsque l'oxydation catastrophique a lieu, à l'aide d'un code informatique, on extrait du demi-million de salves, 3,5 % d'entre elles identifiées par leur forte énergie, supérieure à 3 fJ. Cette population est alors appelée « population post-transition ». Nous proposons d'associer cette population aux micro-décohésions situées à l'interface métal/oxyde.

Dans les étapes suivantes de ce travail, d'autres essais ont été menés à des températures et dans des atmosphères différentes (où l'oxydation catastrophique n'est par exemple pas observée). Ces essais ont permis, toujours par analyse en temps réel, de confirmer l'absence de population post-transitoire dans ces cas de figure. Ainsi, la population post-transitoire n'est jamais enregistrée lorsque l'oxydation catastrophique n'est pas observée. De plus, ces essais ont également permis de mieux analyser la population normale. Cette dernière qui présente des salves de faibles énergies est attribuée aux bruits fonds et aux relaxations des contraintes de compression. Quand la relaxation est rapide (cas de la vapeur d'eau), l'activité d'EA sera faible.

L'influence de la préparation de surface d'échantillon sur l'EA a été aussi abordée. Quand la rugosité de surface augmente, l'initialisation des micro-décohésions sera facile mais leur propagation sera difficile

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] **Y. Wouters**; Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau cas du nickel et du titane; Thèse Grenoble INP (1996)
- [2] **Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit**; Thermal oxidation of titanium by water vapour, *Solid State Ionics* 104 (1/2) (1997) 89–96
- [3] **A. Galerie, Y. Wouters, J.-P. Petit**; Interfacial reactions and diffusion during the thermal oxidation of titanium in water vapour, *Mater. Sci. Forum* 251–254 (1997) 113–118
- [4] **P. Sarrazin, F. Motte, J. Besson**; Mechanism of oxidation of titanium and alloy Ti–6Al–4V by water vapour, *J. Less-Common Met.* 59 (2) (1978) 111–117
- [5] **F. Nardou, P. Raynaud, M. Billy**; Role of specimen geometry on titanium oxidation, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 81 (7–8) (1984) 433–440
- [6] **V.I. Dyachkov**; Oxidation of titanium in steam atmosphere within the temperature range of 300–1200°C, *J. Chim. Phys.* 88 (2) (1991) 233–248
- [7] **P. Kofstad**; *High Temp. Corros.*, Elsevier Appl. Sci. (1987) 297–299
- [8] **A. Galerie, Y. Wouters, J.-P. Petit**; Interfacial reactions and diffusion during the thermal oxidation of titanium in water vapour, *Mater. Sci. Forum* 251–254 (1997) 113–118
- [9] **J. Stringer**; The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures, *Acta Metall.* 8 (11) (1960) 758–766
- [10] **Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galerie, J.-P. Petit**; Photoelectrochemical imaging of metal-scale decohesion on titanium thermally oxidised in oxygen, *Corros. Sci.* 50 (4) (2008) 1122–1131
- [11] **Y. Wouters, A. Galerie, P. Bouvier, M. Mermoux, J.-P. Petit**; Photoelectrochemical and raman imaging studies of chemical and mechanical properties of thermally grown titanium oxide scales; *Microsc. of oxid.* (2005)
- [12] **Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit**; Photoelectrochemical study of oxides thermally grown on titanium in oxygen or water vapour atmospheres, *J. Electrochem. Soc.* 154 (10) (2007) C587–C592
- [13] **P. Perez**; On the influence of water vapour on the oxidation behaviour of pure Ti, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1172–1185
- [14] **M-R. De Nicola**; Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température des métaux : cas du tantale, du titane et du nickel; Thèse Grenoble INP (1992)
- [15] **P. Sarrazin, F. Motte, J. Besson, C. Coddet**; Mécanisme d'oxydation du titane et de l'alliage TA6V4 par la vapeur d'eau ; *J. Less. Common Met.* 59 (2) (1978) 111-117.

CHAPITRE V

DETECTION DE L'OXYDATION CATASTROPHIQUE DU ZY-4 PAR EMISSION ACOUSTIQUE

Comme le titane, l'alliage Zy-4 subit une oxydation catastrophique et la couche d'oxyde se décolle facilement de l'interface métal/oxyde sous atmosphère oxygénée et à une température suffisamment élevée.

Nous résumerons dans un premier temps les données disponibles en termes cinétique sur l'oxydation du Zy-4. Nous présentons ensuite les suivis d'EA au cours de l'oxydation. Comme pour le système TiO_2/Ti , nous analysons les paramètres discriminants comme l'activité, l'amplitude, l'énergie absolue ou bien encore la fréquence au pic et la fréquence centroïde. Les résultats d'EA seront alors confrontés à ceux obtenus par les mesures classiques (thermogravimétrie et observations morphologiques). L'influence de la température d'oxydation sur le suivi d'EA sera également abordée.

I Revue bibliographique de l'oxydation thermique du Zy-4

I.1 Données thermodynamiques [1-3, 7-8]

Nous présentons dans la figure V.1 le diagramme équilibre zirconium-oxygène publié en 1954 par Domagala et Mc Pherson.

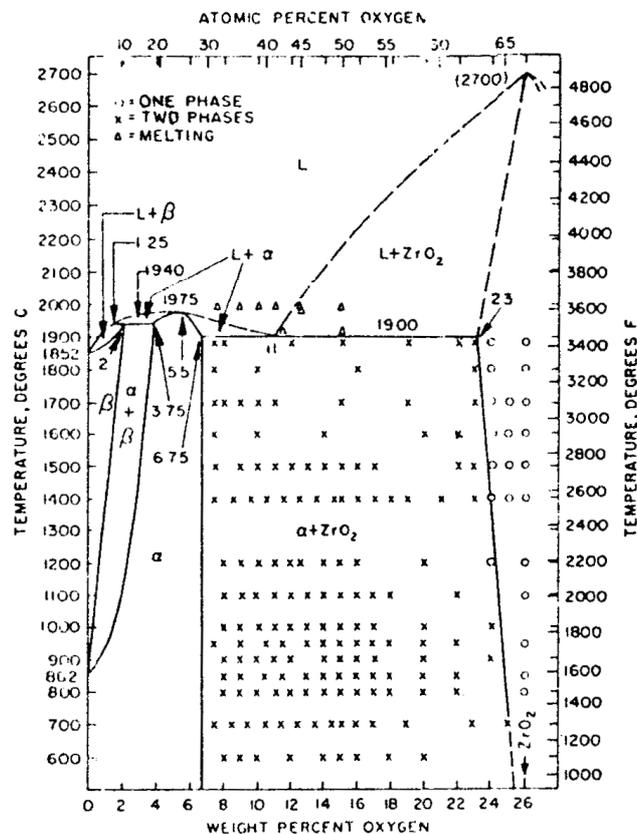


Figure V.1 : Diagramme binaire zirconium-oxygène

Sur le diagramme de phase binaire isobare du système Zr-O, la solubilité de l'oxygène dans le métal est très importante. Elle atteinte à 700°C 29,2 % dans le Zr α . Le seul oxyde thermodynamiquement stable dans le domaine de température entre 700 et 850°C est la zircone ZrO₂. Plusieurs variétés polymorphiques de ZrO₂ existent. Leurs domaines de stabilité dépendent de la température :

- La forme monoclinique : stable de la température ordinaire jusqu'à 1 000°C
- La forme quadratique : stable entre 1 000°C et 1 900°C β -ZrO₂)
- La forme cubique : stable à température supérieure à 1 900°C

I.2 Cinétique d'oxydation [1-4, 6, 7-10, 11]

L'oxydation du Zy-4 en milieu oxygène ou vapeur d'eau dépend de la température, de la pression d'oxygène et du temps. La thermogravimétrie permet de mettre en évidence plusieurs lois cinétiques selon l'état d'avancement. Le gain de masse peut mathématiquement être représenté par une expression de la forme :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k \times t \quad \text{Equation V.1}$$

Avec

- Δm , la prise de masse de l'échantillon,
- S, l'aire de l'échantillon,
- n, l'exposant ayant différentes valeurs en fonction de la température étudiée et de l'avancement de l'oxydation,
- k, la constante cinétique (parabolique si $n = 2$, cubique si $n = 3$, linéaire si $n = 1$),
- t, le temps d'oxydation.

L'oxydation est caractérisée par une transition entre une loi parabolique (ou sensiblement cubique) et une loi linéaire. Une loi parabolique ou cubique, au stade pré-transitoire, dépend de la température d'oxydation, qui est représenté sur la figure V.2. Un régime cubique est généralement préférable, puisque généralement considéré comme conduisant à une couche davantage protectrice, en-dessous 900°C, tandis qu'un régime parabolique est préférable au-dessus de 1 000°C [8].

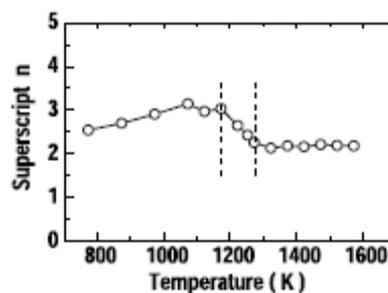


Figure V.2 : Influence de la température sur l'exposant n de l'équation V.1, au stade pré-transitoire [10]

En revanche, dans les travaux de Badruzzaman [3], Sulistijono [7] et Nagase [8], il est observé que deux régimes (parabolique et cubique) ont été pris en compte au stade pré-transitoire. A titre d'exemple, Badruzzaman [3] a vérifié qu'après une phase initiale parabolique assez brève, de l'ordre de 3 à 5 h pour des températures comprises entre 400 et 500°C, la vitesse du phénomène d'oxydation décroît plus rapidement que ne le voudrait la loi parabolique. Le régime devient alors cubique. Puis après une durée d'oxydation variable avec la température, une brusque accélération intervient, suivie d'une évolution linéaire de la croissance de la couche d'oxyde en fonction du temps. La transition vers une loi linéaire a été observée lors de l'oxydation d'alliages de zirconium aussi bien en milieu vapeur d'eau que sous atmosphère d'oxygène pur. L'apparition de cette transition est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Il est noté que l'oxydation catastrophique n'est pas observée pour les températures trop faibles, c'est le cas par exemple à 380 et à 400°C [7].

La croissance des contraintes de compression dans la zircone (PBR de 1,56) peut expliquer l'évolution du régime d'oxydation parabolique initial vers un régime cubique après quelques heures. On parle de la relaxation par déformation plastique. Quand le niveau de contraintes est trop important pour relaxer par déformation plastique, la relaxation est intervenue par fissuration. Celle-ci entraîne donc une transition cinétique vers la loi linéaire.

I.3 Morphologie de la couche d'oxyde

L'épaisseur du film d'oxyde au passage de la transition est comprise entre 1,8 et 3,5 μm [4, 14] pour le Zy-4. La couche initiale de zircone formée sur le zircaloy-4 est compacte, assez régulière et adhérente au métal. Sa couleur noire indique qu'il s'agit d'un composé non stœchiométrique [3].

Par la suite, pour le Zy-4, deux types de fissures sont identifiés dans la couche d'oxyde [20]: (a) fissures perpendiculaires aux interfaces et (b) celles parallèles localisées dans la zone intermédiaire de la couche d'oxyde. La longueur des fissures perpendiculaires est plus importante que celle des fissures parallèles. L'écaillage se manifeste, du moins après retour à la température ambiante. Dans les deux cas, la couleur de la zircone se modifie, indiquant un passage à une composition quasi-stœchiométrique. Bossis [5] a confirmé que les fissures délimitent des strates qui sont globalement équidistantes [13], avec une épaisseur de 2 μm pour la première strate, valeur dégressive à chaque nouvelle transition.

Au point de vue de la structure, concernant le substrat Zy-4 en pré-transition, la couche d'oxyde est constituée d'une couche inférieure de zircone quadratique et d'une couche supérieure de zircone monoclinique [16]. La couche quadratique est maintenue par des contraintes de compression [15]. Au stade post-transitoire, la couche quadratique disparaît et se transforme en monoclinique [11, 15]. En effet, au cours de la corrosion, l'oxyde croît, la couche quadratique ne peut être maintenue par des contraintes de compression, et elle se transforme en monoclinique.

Il ressort de ces observations que, la transformation de ZrO_2 quadratique en ZrO_2 monoclinique entraîne une accélération cinétique. La couche quadratique agit donc comme une couche barrière à la diffusion des ions d'oxygène. Le niveau élevé des contraintes de compression dans la zircone et la réduction de diffusion de l'ion d'oxygène permettent de stabiliser la barrière t- ZrO_2 . Dans ce contexte, l'élément d'addition Nb est choisi non

seulement afin de réduire la diffusion de l'oxygène mais permet aussi d'améliorer les propriétés mécaniques [12]. Le Nb qui se trouve en solution solide dans la zirconite sous forme ionique Nb^{5+} peut remplacer l'ion Zr^{4+} , réduisant ainsi la densité de lacunes d'oxygène. Cette réduction de densité stabilise la forme quadratique et limite la diffusion des ions oxygène.

II Résultats expérimentaux

II.1 L'oxydation thermique du Zy-4 dans l'oxygène à 700°C

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus dans les conditions suivantes : température de 700°C, atmosphère oxydante avec $P(\text{O}_2) = 150$ mbar.

II.1.1 Cinétique de l'oxydation

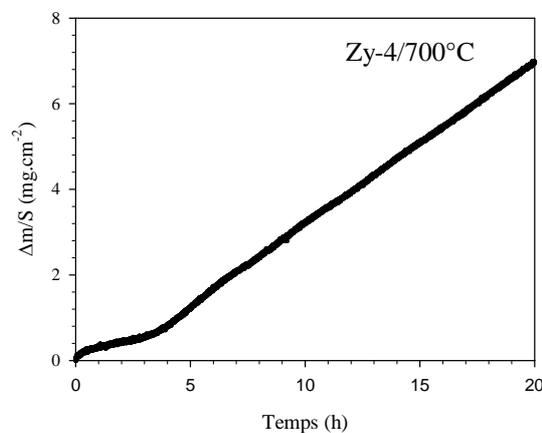


Figure V.3 : Cinétique d'oxydation du Zy-4 à 700°C dans l'oxygène ($P(\text{O}_2) = 150$ mbar)

La cinétique, initialement cubique traduisant un stade protecteur, se poursuit par une accélération linéaire (figure V.3). En supposant qu'une partie de l'oxygène est dissoute dans le métal substrat, on peut déduire l'épaisseur d'oxyde équivalent grâce à la formule figurant en annexe 1. Ainsi, nous pouvons noter une épaisseur critique de 5 μm (0,8 mg/cm^2) avec un temps de critique de 4 h.

II.1.2 Morphologie de la couche d'oxyde

La figure V.4 présente une couche d'oxyde formée au stade post-transitoire. La couche d'oxyde est endommagée, on observe ainsi un réseau de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde. La couche d'oxyde se compose de deux parties : une partie externe compacte (5 μm) et une partie interne comportant de nombreuses fissures ondulées et d'allure convexe. Il reste toujours un oxyde adhérent à l'interface métal/oxyde, ce qui est typique du cas du Zy-4. Contrairement au cas du titane, les décohésions ne sont jamais interfaciales mais toujours observées dans la couche d'oxyde.

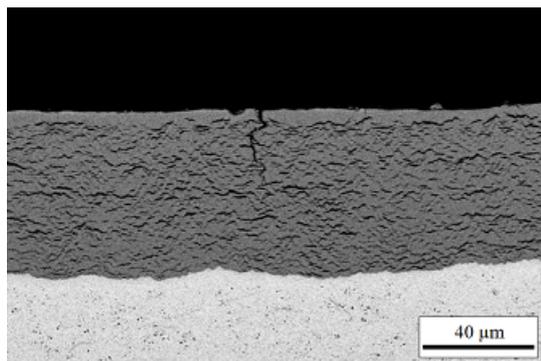


Figure V.4 : Couche d'oxyde formée sur Zy-4 (700°C , $P(\text{O}_2) = 150 \text{ mbar}$)

II.1.3 Emission Acoustique in-situ

II.1.3.1 Accumulation des nombre de salves d'EA

L'activité d'EA en termes de nombre de salves cumulée lors de l'oxydation est reportée sur la figure V.5. Le nombre de salves émises au cours de 20 heures d'oxydation est voisin de 34 000. Ce nombre, très supérieur à celui observée en condition à blanc, confirme une fois de plus que la technique d'EA rend compte de la formation d'une couche d'oxyde. Comme attendu, vis-à-vis de la courbe gravimétrique, le suivi du nombre de salve d'EA est caractérisé par un changement de régime au cours de l'oxydation. La vitesse d'émission moyenne est de 40 salves par heure en première phase jusqu'à 4 h. Elle augmente ensuite à 1 375 salves par heure durant la seconde phase jusqu'à 20 h.

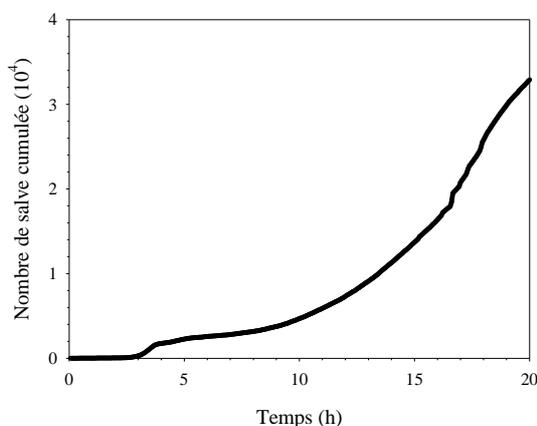


Figure V.5 : Suivi de l'activité d'EA (nombre de salves cumulée) sur un Zy-4 oxydé sous 150 mbar d' O_2 à 700°C

II.1.3.2 II.1.3.2. Distribution de l'énergie

Afin d'analyser sur le paramètre énergie l'ensemble de salves, nous présentons dans la figure V.6.a la distribution des vitesses de salve selon dix niveaux énergie de 0,1 à 1 fJ en fonction de l'avancement de l'oxydation. En première observation, une très grande majorité des salves émises sont d'énergie faible, inférieure à 0,1 fJ. L'analyse détaillée des énergies en figure V.6.b montre que les salves d'énergie supérieure apparaissent après un temps augmentant comme l'énergie des salves. Ainsi, les premières salves d'énergie supérieures à 0,3 fJ sont détectées à environ 4 heures alors qu'il faudra attendre 8 à 9 heures pour détecter les

premières salves à 0,9 fJ. Nous supposons à ce stade que ces salves d'énergies élevées sont la manifestation des fissures observées en figure V.4.

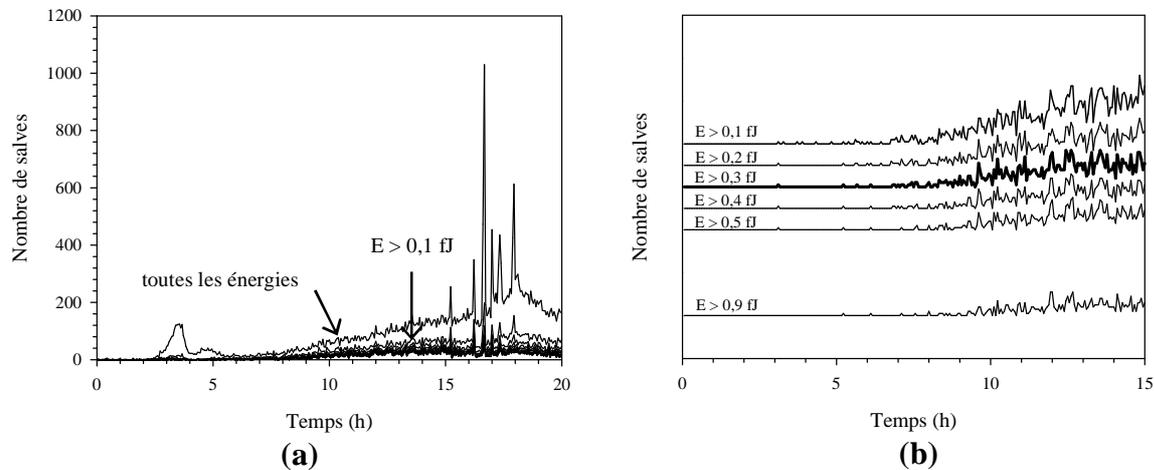


Figure V.6 : Distribution des vitesses de salve par unité de temps (200 s) selon énergie
 a. analyse en énergie de l'ensemble des salves
 b. analyse détaillée des énergies supérieures

II.1.3.3 Etude du paramètre discriminant énergie

Dans ce qui suit, nous prenons une valeur de 0,3 fJ comme énergie de transition (pour mémoire celle du titane dans le chapitre IV était de 3 fJ) afin de rendre compte de la transition cinétique observée à 4 heures. La figure V.7 représente le classement des salves correspondant à deux gammes énergie en fonction de l'avancement de l'oxydation. Ainsi, pour un nombre de 34 000 salves enregistrées pendant 20 heures d'oxydation, 19 600 sont de faible énergie ($E < 0,3$ fJ), appelé la population normale dans la suite et 14 400 (c'est-à-dire 42 % du nombre totale des salves) sont de haute énergie ($E > 0,3$ fJ), appelée la population post-transitoire dans la suite. La population normale est détectée tout au long de l'essai, tandis que la population post-transitoire n'apparaît logiquement qu'après 4 heures d'oxydation.

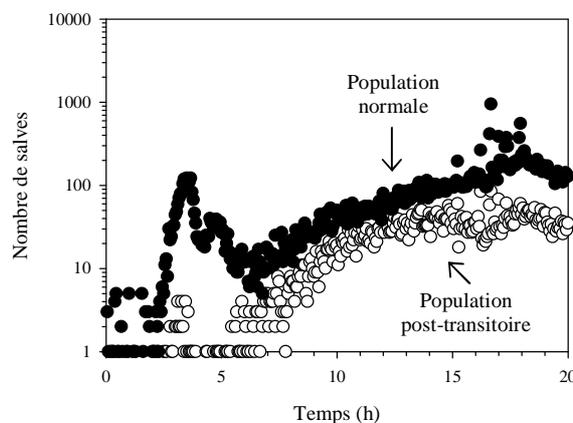


Figure V.7 : Deux populations de signaux d'EA sont discriminées par l'analyse d'énergie de transition de 0,3 fJ (pour un incrément de temps de 200 s)

II.1.3.4 Etude des corrélations amplitude-fréquence et durée-fréquence

Les caractéristiques des signaux enregistrés correspondant à deux populations : normale et post-transitoire sont reportés sur les figures V.8 et V.9. Les signaux associés à la formation des fissures (population post-transitoire) présentent une amplitude, une durée et fréquences (du pic et centrique) élevées. Alors que ceux attribués à la population normale présentent des amplitudes, durées et fréquences plus faibles.

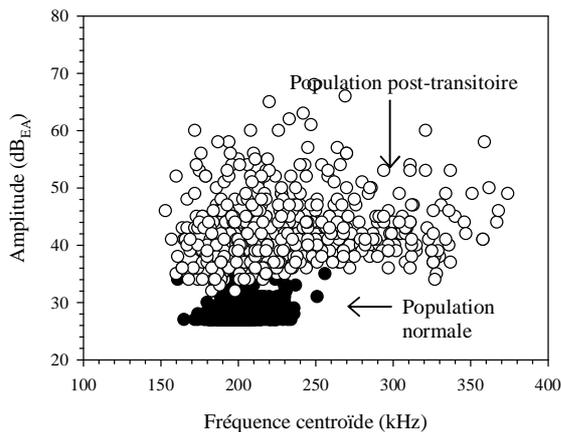


Figure V.8 : Graphique de corrélation de l'amplitude en fonction de la fréquence centrique pour l'oxydation du Zy-4 sous 150 mbar d'O₂ à 700°C

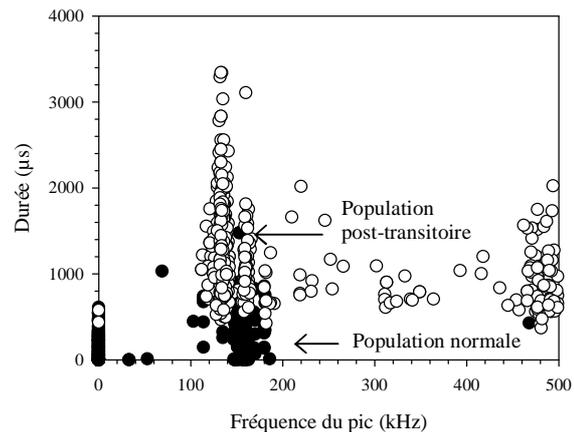


Figure V.9 : Graphique de corrélation de la durée en fonction de la fréquence du pic pour l'oxydation du Zy-4 sous 150 mbar d'O₂ à 700°C

II.1.3.5 Que caractérise la population post-transitoire ?

La population post-transitoire n'apparaît qu'après 4 heures d'oxydation. Elle contient d'environ 42 % du nombre total des salves. Nous pouvons donc logiquement émettre l'hypothèse que la population post-transitoire est liée à la formation des fissures (ou autrement dit des décohésions dans l'oxyde) et est corrélable à l'oxydation catastrophique. A titre de comparaison avec le système TiO₂/Ti, la population post-transitoire contient un nombre de salves plus grand (42 % du nombre total des salves) mais plus faible énergie (> 0.3 fJ). A contrario du titane, dans le système ZrO₂/Zy-4, les décohésions interviennent dans la couche d'oxyde. Ce type de décohésion apparaît moins énergétique du point de vue de sa signature en EA que ne l'était une décohésion de type interfaciale dans le système TiO₂/Ti.

II.1.3.6 Que caractérise la population normale ?

Afin de mieux comprendre la nature de la population normale, les caractéristiques principales des signaux enregistrés à 700°C sont résumées dans le tableau V.1 et comparées à la population post transitoire.

Tableau V.1 : Récapitulatif des valeurs d'EA attribués à l'oxydation du Zy-4 à 700°C

	Population normale	Population post-transitoire
Vitesse d'émission de salve (salves/h)	1 800 Soit environ 100 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.6.	750 Soit environ 40 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.6.
Amplitude (dB _{EA})	27-34	34-70
Fréquence centroïde (kHz)	150-250	150-400
Durée (µs)	0-600	600-4 000
Fréquence du pic (kHz)	100-200	100-500

La vitesse d'émission est beaucoup plus significative que celle de l'essai blanc témoigne la sensibilité de la technique avec la croissance de la couche d'oxyde ou l'accumulation des contraintes de compression ou la relaxation de ceux-ci. A l'exception de la vitesse d'émission, les signaux attribués à la population normale au cours de l'oxydation présentent des caractéristiques voisines de celle de l'essai témoin. Cette observation nous laisse à penser que les signaux associés à la population normale au cours de l'oxydation ont essentiellement pour origine le bruit de fond.

II.2 Influence de la température

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de la température, en particulier sur le comportement d'EA. Ainsi, afin d'éviter l'intervention d'autres facteurs, nous travaillons dans les mêmes conditions opératoires, à l'exception de la température. Deux températures dont une inférieure à 450°C et une supérieure à 900°C font l'objet de cette étude.

II.2.1 La température 900°C

Nous analysons d'abord les résultats acoustiques obtenus à la température de 900°C. Les figures V.10 et V.11 représentent respectivement ainsi le suivi d'EA en termes de nombre de salves cumulées et de distribution des vitesses de salves et ce en fonction de l'énergie. L'oxydation catastrophique est toujours observée comme à 700°C. Néanmoins, elle démarre plus tôt. L'augmentation de la température semble diminuer le temps de transition cinétique. Cette évolution s'explique lorsque l'on précise que l'avancement, pour sa part reste constant, avec une épaisseur critique identique aux deux températures. A 900°C nous enregistrons un plus grand nombre de salves, avec 25 000 salves après seulement 4 heures d'oxydation, et une augmentation de la vitesse d'EA jusqu'à 16 000 salves/h en stade post-transitoire.

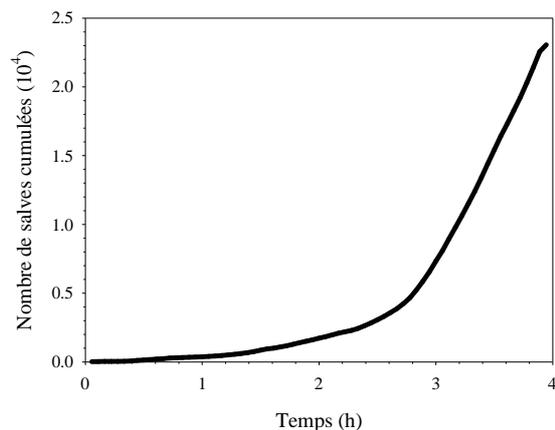


Figure V.10 : Evolution du nombre de salves cumulée lors de l'oxydation à 900°C pour le système $ZrO_2/Zy-4$

L'oxydation catastrophique à 900°C explique la présence de deux populations de signaux dans la figure V.11. La population post-transitoire ($E > 0,3$ fJ) contient d'environ 20 % du nombre totale des salves. En effet, la population post-transitoire est associée à la formation des fissures (ou autrement dit des décohésions dans l'oxyde) est associée à l'oxydation catastrophique.

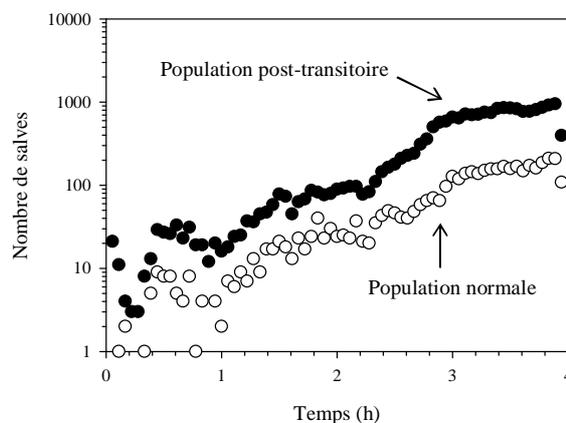


Figure V.11 : Deux populations de signaux d'EA sont discriminées par l'analyse en énergie. Résultats obtenus pour le Zy-4 oxydé sous 150 mbar d' O_2 et à 900°C (pour un incrément de temps de 200 s)

Pour valider notre résultat, nous résumons les valeurs d'EA pour la température d'oxydation de 900°C dans le tableau V.2. Nous avons constaté que la vitesse d'émission est en accord avec une élévation de la température. En revanche les autres caractéristiques d'EA de la population normale et de la population post-transition ne sont pas modifiées par l'augmentation de la température.

Tableau V.2 : Récapitulatif des valeurs d'EA attribués à l'oxydation du Zy-4 à 900°C

	Population normale	Population post-transitoire
Vitesse d'émission de salve (salves/h)	1 600 Soit environ 90 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.6.	360 Soit environ 20 salves, pour un intervalle de temps de 200 s tel que définit en figure IV.6.
Amplitude (dB _{EA})	27-34	34-70
Fréquence centroïque (kHz)	150-250	150-400
Durée (μs)	0-1 000	500-4 000
Fréquence du pic (kHz)	0-100	100-500

II.2.2 La température 450°C

Pour une température plus faible, la littérature reporte que l'oxyde formé est protecteur sans aucune manifestation d'oxydation catastrophique. Le suivi d'EA en termes de nombre de salves et de distribution des salves en fonction de l'énergie pour l'échantillon Zy-4 oxydé à 450°C sont respectivement reportés dans les figures V.12 et V.13. En conformité aux observations de la littérature, le nombre de salves, qui est reportée dans la figure V.12, diminue avec la température. L'activité d'EA est voisine de 400 salves après 25 heures d'oxydation). L'observation majeure concerne l'absence de transition d'EA qui est corrélée à l'absence d'oxydation catastrophique.

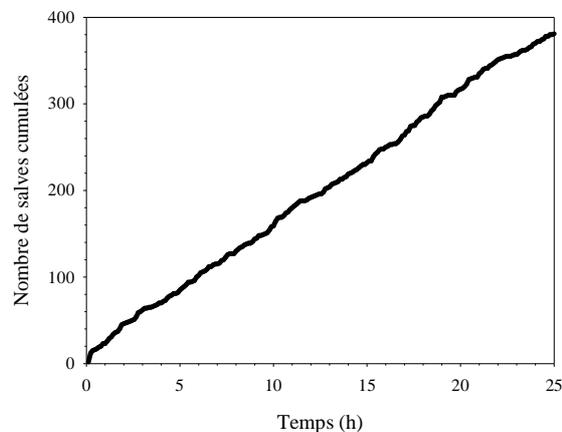


Figure V. 12 : Evolution du nombre de salves cumulées lors de l'oxydation à 450°C pour le système Zy-4/ZrO₂

L'analyse en énergie avec le positionnement arbitraire d'une limite à 0,3 fJ ne fait apparaître qu'une seule population. Ce résultat renforce notre conviction dans la corrélation faite entre salves de forte énergie et le phénomène de micro-décohésion dans l'oxyde.

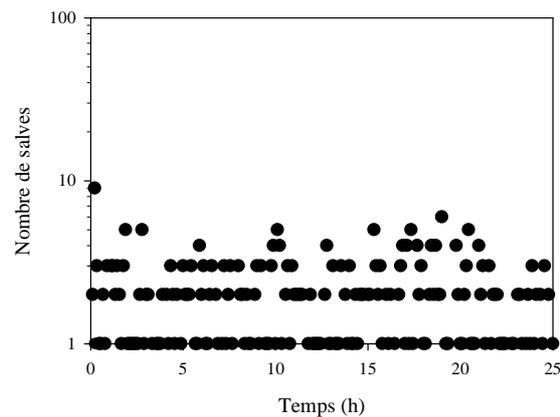


Figure V. 13 : Pour la température de 450°C, une seule population (faible énergie) est déterminée par l'analyse en énergie (pour un incrément de temps de 300 s)

Une diminution sensible de l'activité (nombre de salves) et une disparition de la population des signaux de forte énergie (population nommée post-transition) sont clairement corrélées à l'absence d'oxydation catastrophique.

Le tableau V.3 résume des valeurs d'EA pour un échantillon Zy-4 oxydé à 450°C. Nous avons constaté que les signaux attribués à la population normale au cours de l'oxydation présentent des caractéristiques voisines de celle de l'essai témoin. Cette observation nous laisse penser que les signaux associés à la population normale au cours de l'oxydation ont essentiellement pour origine le bruit de fond.

Tableau V.3 : Récapitulatif des valeurs d'EA attribués à l'oxydation du Zy-4 à 450°C

	Oxydation à 450°C Seule population normale enregistrée
Vitesse d'émission de salve (salves/h)	15
Amplitude (dB _{EA})	27-34
Fréquence centroïque (kHz)	160-220
Durée (μs)	négligeable
Fréquence du pic (kHz)	négligeable

III Conclusions

Comme pour le système TiO₂/Ti, nous avons réussi à détecter l'oxydation catastrophique dans le système ZrO₂/Zy-4 par la technique d'EA. Deux populations de signaux sont identifiées par une analyse en temps réel. Ces deux populations sont discriminées par les paramètres d'EA suivant : nombre de salves, énergie de transition, analyse de la corrélation de l'amplitude en fonction de la fréquence centroïde, corrélation de la durée en fonction de la fréquence du pic. Néanmoins, il n'existe probablement que 2 paramètres indépendants, le nombre de salves et l'énergie de ces dernières. Les autres paramètres évoluant en fonction de l'énergie.

Lorsque l'oxydation catastrophique a lieu, à l'aide d'un code informatique, on extrait de d'environ 42 % du nombre des salves identifiées par leur forte énergie, supérieure à 0,3 fJ. Cette population est alors appelée « population post-transitoire ». La population post-transitoire est associée aux décohésions dans l'oxyde conduisant à l'oxydation catastrophique.

Ainsi, en comparant avec les décohésions interfaciales (système TiO_2/Ti), la décohésion dans l'oxyde est ainsi caractérisée par une activité d'EA plus grande mais plus faible en terme énergie. Les signaux associés à la population normale au cours de l'oxydation ont pour origine le bruit de fond. En revanche, la vitesse d'émission est beaucoup plus significative que celle de l'essai blanc, témoignant ainsi de la sensibilité de la technique à la croissance de la couche d'oxyde ponctuée de l'accumulation de contraintes de compression et de la relaxation de ces dernières.

Les essais à basse température (450°C) ont permis, toujours par analyse en temps réel, de confirmer l'absence de population post-transition. Ainsi, la population post-transition n'est jamais enregistrée lorsque l'oxydation catastrophique n'est pas observée. De plus, ces essais ont également permis de mieux analyser la population normale. Cette dernière qui présente des salves de faibles énergies est toujours attribuée au bruit de fond.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

- [1] **J. Benard**; L'oxydation des métaux - tome II Monographies; Paris Gauthier-Villars éditeur, 1964
- [2] **M. Badruzzaman**; L'oxydation du Zirconium et de l'alliage zircaloy 4 par la vapeur d'eau ; Thèse Grenoble INP (1982)
- [3] **F. A. Le Guyadec**; Approche mécano-chimique de l'oxydation du zircaloy-4 ; Thèse Grenoble INP (1990)
- [4] **J-J. Vermoyal**; Contribution à l'identification des processus cinétiquement limitants de l'oxydation des alliages de zirconium – Caractérisation en électrochimie des solides des films d'oxyde formés à hautes température ; Thèse Université Joseph Fourier-Grenoble 1 (2000)
- [5] **P. Boissis**; Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces ; Thèse Grenoble INP (1999)
- [6] **F. Ledoux, F. Valdiviesco, M. Pijolat, M. Soustelle, A. Frichet, P. Barberis**; Kinetic study of the oxidation by water vapour of a zirconium based alloy : recrystallised zircaloy-4; Mater. Sci. Forum 369-372 (2001) 223-230
- [7] **Sulistijono, A. Bouden, M. Cherfaoui, G. Beranger, M. Lambertin**; Oxydation du Zircaloy-4 dans l'air à haute temperature; J. Phys. IV 3 (1993)
- [8] **F. Nagase, T. Otomo, H. Uetsuka**; Oxidation kinetics of low-Sn Zircaloy-4 at the temperature range from 773 to 1573 K; J. Nucl. Sci. Technol. 40 (4) (2003) 213-219
- [9] **R. A. Ploc**; Breakaway oxidation of zirconium at 573 K; J. Nucl. Mater. 82 (1979) 411-418
- [10] **R. A. Ploc**; An electron microscope study of breakaway oxidation of zirconium at 623 K; J. Nucl. Mater. 91 (1980) 322-328
- [11] **H. Anada, K. Takeda**; Microstructure of oxides on zircaloy-4, 1Nb Zircaloy-4 and zircaloy-2 formed in 10.3 MPa steam at 673 K; Zirconium in the nuclear industry: 11th symposium
- [12] **B-Y. Kim, C-J Park, H-S Kwon**; Effect of niobium on the electronic properties of passive films on zirconium alloys; J. Electroanal. Chem. 576 (2005) 269-276
- [13] **A. Yilmazbayhan, E. Breval, A. T. Motta, R. J. Comstock**; Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr Alloys; J. Nucl. Mater. 349 (2006) 265-281
- [14] **P. Bossis, F. Lefebvre, P. Barberis, A. Galerie**; Corrosion of zirconium alloys: link between the metal/oxide interface roughness, the degradation of the protective oxide layer and the corrosion kinetics; Mater. Sci. Forum 369-372 (2001) 255-262

[15] **J. S. Moya, M. Diaz, J. F. Bartolome, E. Roman, J. L. Sacedon, J. Izquierdo;** Zirconium oxide film formation on zircaloy by water corrosion; Acta Mater. 48 (200) 4749-4754

[16] **J. H. Baek, Y. H. Jeong;** Depletion of Fe and Cr within precipitates during zircaloy-4 oxidation; J. Nucl. Mater. 304 (2002) 107-116.

CHAPITRE VI

EMISSION ACOUSTIQUE IN-SITU DE L'OXYDATION DU CHROME PUR ET DU NICKEL PUR

Nous sommes parvenus à caractériser l'EA dans les chapitres précédents pour les systèmes TiO_2/Ti et $\text{ZrO}_2/\text{Zy-4}$ qui présentent tous deux une oxydation catastrophique. Il est intéressant, à ce stade, d'examiner comment l'EA se comporte et/ou évolue dans les systèmes ne présentant pas ce type de comportement. Dans ce contexte, ce chapitre présente les suivis d'EA pour deux systèmes $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ et NiO/Ni . Nous présentons d'abord des éléments bibliographiques concernant la cinétique d'oxydation et la morphologie de l'oxyde formé. Nous analysons ensuite, les résultats d'EA obtenus sur le système $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ et le système NiO/Ni . Ensuite, nous nous interrogeons sur la nature et l'origine des signaux enregistrés au cours de l'oxydation.

I Oxydation thermique du Cr pur

I.1 Revue bibliographique de l'oxydation thermique du Cr

I.1.1 Cinétique de l'oxydation

Le chrome pur est un matériau passivable, caractérisé par une vitesse d'oxydation qui diminue avec le temps. Ceci est dû à la formation d'un oxyde protecteur en surface, majoritairement composé d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , qui agit comme une barrière à la diffusion et ralentit l'oxydation du métal sous jacent.

La cinétique de formation suit le plus souvent une loi parabolique du type :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t \quad \text{Equation V.1}$$

Avec

- Δm , la prise de masse de l'échantillon,
- S , l'aire de l'échantillon,
- k_p , la constante parabolique d'oxydation,
- t , le temps d'oxydation.

Différents facteurs influent sur cette cinétique d'oxydation [1,2]. On peut citer la température d'oxydation, la nature du gaz oxydant, sa pression partielle, la nature du substrat. La préparation de surface du substrat et le protocole expérimental sont également cités pour avoir une influence notable. Dans le cas du Cr pur, la cinétique reste parabolique sur une vaste gamme de température et de pression. La nature du gaz oxydant (oxygène ou vapeur d'eau) ne semble pas influencer sur le type de cinétique mais seulement sur la vitesse d'oxydation. L'oxydation est plus rapide en présence de vapeur d'eau par rapport à une atmosphère d'oxygène. Cette évolution cinétique est attribuée à une différence de nature des espèces oxygénées diffusant. L'espèce OH^- peut en effet intervenir sous vapeur d'eau, sa taille plus

petite que celle de l'ion O^{2-} facilitant sa diffusion dans la couche d'oxyde. Ainsi, la qualité de la couche d'oxyde dépend de l'atmosphère. Sous oxygène pur, la couche est souvent très protectrice, mais elle perd ce caractère en présence de vapeur d'eau. L'étude de Wouters et al. [3] par la technique PEC montre que la vapeur d'eau conduit à une augmentation de la cinétique d'oxydation en changeant la semiconduction de la couche d'oxyde. En effet, le changement de semiconduction de type p (potentiel d'oxygène important) à de type n (potentiel d'oxygène faible) de la sous-couche externe est un bon indicateur de la perte du caractère protecteur et est en relation avec la diffusion rapide de l'hydroxyde d'ions OH^- dans la couche d'oxyde.

I.1.2 Morphologie de la couche d'oxyde

L'oxyde formé au cours de la croissance thermique du chrome pur dans des atmosphères différentes est principalement constitué de Cr_2O_3 qui est le seul oxyde à être stable à haute température.

La couche de chromine est de nature duplex [3-4], avec une sous-couche extérieure de Cr_2O_3 colonnaire, et une sous-couche interne de Cr_2O_3 plus équiaxe contenant quelques pores. La structure duplex résulte d'un transport dans les deux sens des ions chrome et oxygène. La structure duplex est observée plus couramment sous vapeur d'eau.

Lorsque l'oxydation du chrome a lieu sous oxygène, l'oxyde formé est peu adhérent au substrat. De nombreux pores sont observés à l'interface, conduisant à la formation des cavités, de convolutions et de cloques. Lorsque l'oxydation du chrome a lieu sous vapeur d'eau, la couche d'oxyde apparaît compacte en épaisseur. La couche d'oxyde formée sous vapeur d'eau peut être bien adhérente et peu convoluée.

En générale, la couche d'oxyde formée dans l'oxygène s'écaille pendant le refroidissement pour une épaisseur supérieure à $1 \mu m$. En revanche, la couche d'oxyde même plus épaisse ne s'écaillera pas en présence de vapeur d'eau.

I.2 Résultats expérimentaux

I.2.1 Oxydation thermique du Cr à 900°C sous vapeur d'eau

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus dans les conditions suivantes : température de 900°C, atmosphère oxydante avec $P(H_2O) = 31 \text{ mbar}$.

I.2.1.1 Cinétique de l'oxydation

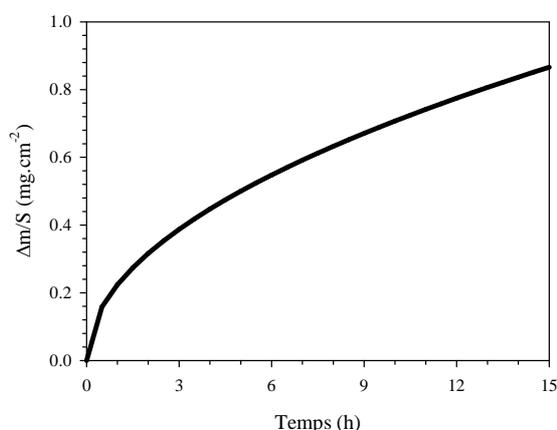


Figure VI.1: Cinétique d'oxydation du Cr à 900°C dans l'oxygène ($P(\text{H}_2\text{O}) = 31$ mbar)

La cinétique d'oxydation suit une loi de type parabolique (Figure VI.1) conformément aux résultats de la littérature avec une constante k_p de $0,05 \text{ mg.cm}^{-4}.\text{h}^{-2}$.

I.2.1.2 Morphologie de la couche d'oxyde

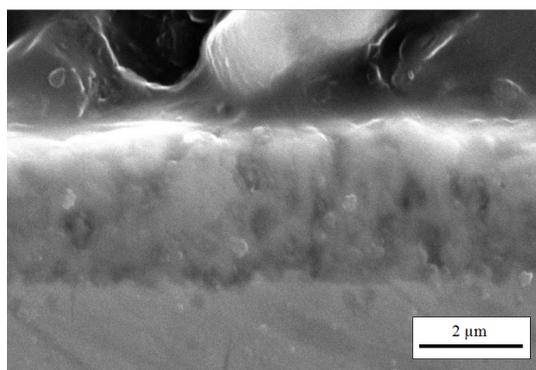


Figure VI.2 : Couche d'oxyde formée sur Cr (900°C, $P(\text{H}_2\text{O}) = 31$ mbar)

Le principal produit d'oxyde formé est Cr_2O_3 . La figure VI.2 présente une couche d'oxyde formée sous vapeur d'eau pour une durée de 15 h. La couche formée a une épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$. La microstructure ressemble à celle de la littérature. La couche d'oxyde formée présente une structure duplex. La sous-couche externe est compacte, formée de gros grains alors que la sous-couche interne est formée de petits grains et présente des pores fermés à l'interface métal/oxyde. La couche d'oxyde est adhérente au métal.

I.2.1.3 Emission acoustique in-situ

L'évolution du nombre de salves cumulées durant l'oxydation du chrome pur à 900°C sous 31 mbar d' H_2O est présentée sur la figure VI.3.a. La première observation concerne le nombre de salve émise au cours des 15 heures d'oxydation, soit près de 270 salves ou une vitesse d'émission soit d'environ 15 salves/h. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que ceux du titane et du Zy-4. Ces valeurs sont au voisinage de ceux observés en condition à blanc.

Les caractéristiques des signaux enregistrés lors de l'oxydation du chrome sont reportées sur les figures VI.3. b, c, d, e. L'oxydation du chrome diminue avec le temps sans l'oxydation catastrophique, par conséquent les signaux détectés sont beaucoup moins significatifs. Ces signaux présentent tous des caractéristiques de très faibles valeurs, que ce soit en terme d'énergie, de fréquence (du pic et centroïde), d'amplitude ou bien encore de durée.

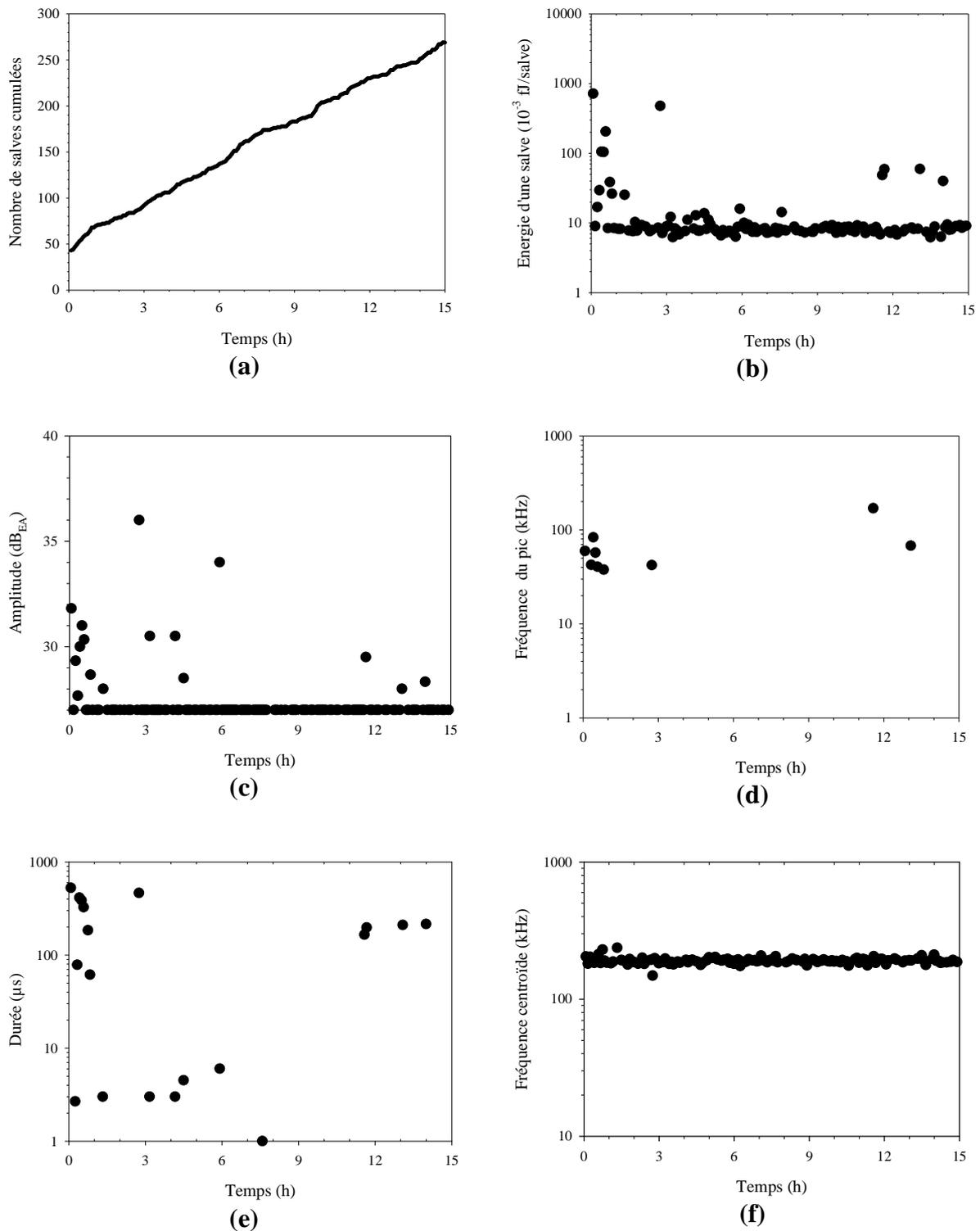


Figure VI.3 : Emission acoustique in situ de l'oxydation du Cr sous atmosphère oxydante $P(\text{H}_2\text{O}) = 31 \text{ mbar}$

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| a. nombre de salves cumulée | b. énergie moyen de salve |
| c. amplitude de salve | d. fréquence du pic |
| e. durée de salve | f. fréquence centroïde |

Tableau VI.1 : Récapitulatif de valeurs moyennes attribuées à l'essai d'oxydation du chrome sous 31 mbar d'H₂O

Vitesse d'émission de salve (salve/h)	15
Energie de salve (fJ/salve)	$0,8 \times 10^{-2}$
Fréquence du pic de salve (kHz)	30-200
Fréquence centroïde de salve (kHz)	200
Amplitude de salve (dB _{EA})	27
Durée de salve (µs)	2-400

L'ensemble des données recueillies sont résumées dans le tableau VI.1. Il apparaît que les signaux enregistrés présentent des caractéristiques voisines à celles observées en conditions à blanc.

I.2.2 Emission acoustique in-situ de l'oxydation thermique du Cr à 900°C sous oxygène

D'après le paragraphe I.1, il est connu dans la littérature que dans l'oxygène, la vitesse d'oxydation est plus faible et la couche d'oxyde formée moins épaisse présente plus de pores fermés alors que celle formée sous la vapeur d'eau est bien compacte. Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus dans les conditions suivantes : température de 900°C, atmosphère oxydante avec $P(O_2) = 150$ mbar.

Les caractéristiques des signaux enregistrés en termes de vitesse d'émission, d'énergie, de fréquence (du pic et centroïde), d'amplitude et de durée lors de l'oxydation du chrome sont reportées sur les figures VI.4. a, b, c, d, e et résumé sur le tableau VI.2. Ces signaux présentent tous des caractéristiques très similaires à celles enregistrées sous vapeur d'eau avec de très faibles valeurs, ce qui est en accord avec une oxydation protectrice. En revanche, il faut noter que la vitesse d'émission dans ce cas est légèrement plus élevée que celle sous vapeur d'eau. Cela pourrait s'expliquer par la formation d'une couche d'oxyde plus poreuse (pores fermés) sous oxygène. Cependant, ces résultats restent fragiles et ne constituent pas la preuve de la signature acoustique de transformations irréversibles.

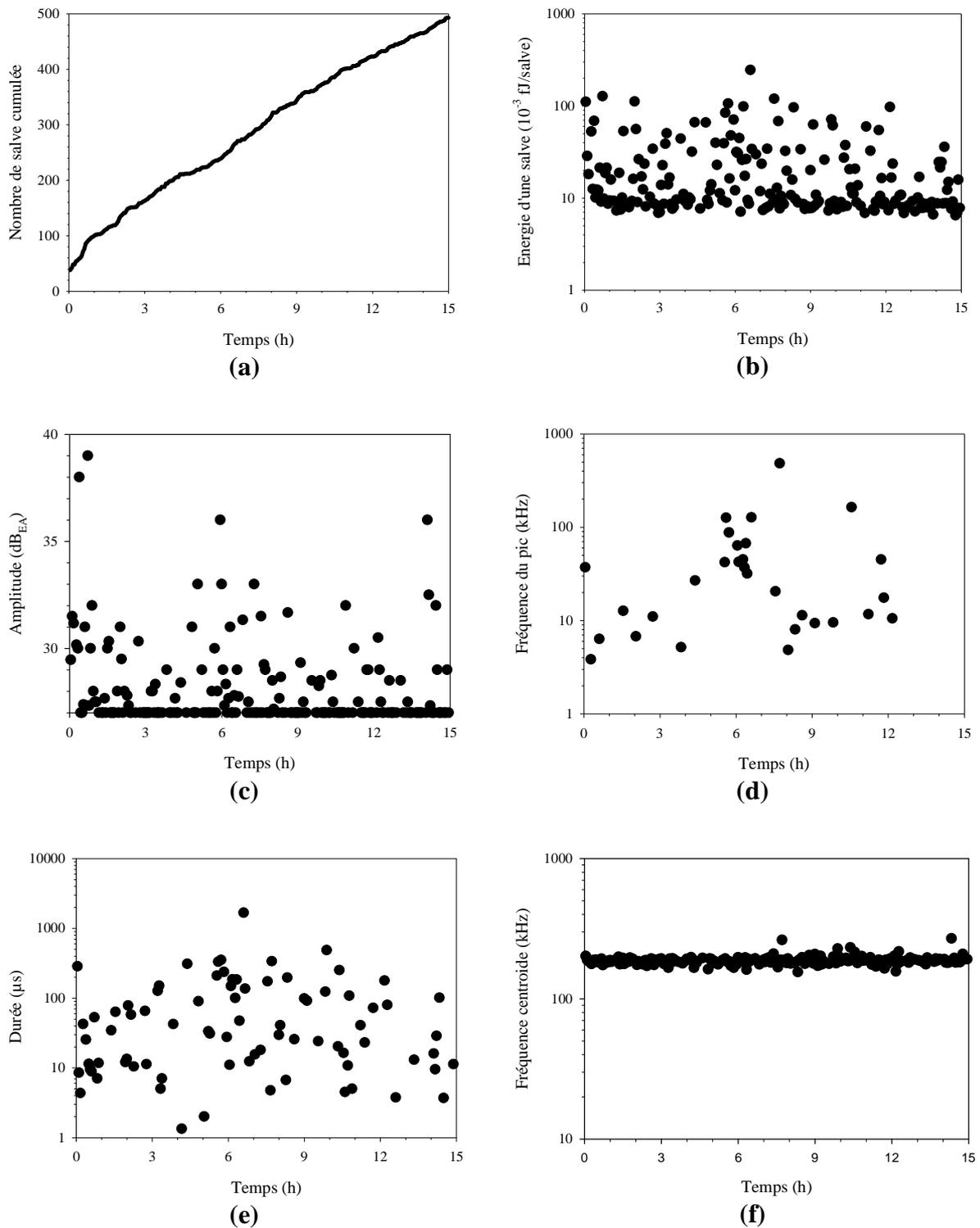


Figure VI.4 : Emission acoustique in situ de l'oxydation du Cr sous atmosphère oxydante $P(\text{O}_2) = 150 \text{ mbar}$

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| a. nombre de salves cumulée | b. énergie moyen de salve |
| c. amplitude de salve | d. fréquence du pic |
| e. durée de salve | f. fréquence centroïde |

Tableau VI.2 : Récapitulatif de valeurs moyennes attribuées à l'essai d'oxydation du chrome sous 150 mbar d'O₂

Vitesse d'émission de salve (salves/h)	28
Energie de salve (fJ/salve)	$0,8 \times 10^{-2}$
Fréquence du pic de salve (kHz)	4-500
Fréquence centroïde de salve (kHz)	200
Amplitude de salve (dB _{EA})	27-32
Durée de salve (μs)	5-200

II Oxydation haute température du Nickel pur

II.1 Revue bibliographique de l'oxydation thermique du Ni

II.1.1 Cinétique de l'oxydation [9-13]

La croissance de l'oxyde NiO sur Ni pur ne semble pas obéir à une cinétique de croissance parabolique simple. La loi cinétique parabolique ou parabolique puis cubique dépend de la température, l'épaisseur ou la microstructure de l'oxyde. Ces cinétiques cubiques ont déjà été signalées par Rhines et al. [14] pour les températures entre 800 et 1000°C. L'étude cinétique isotherme du nickel sous oxygène dans l'intervalle de température 450-1200°C montre que :

- les cinétiques d'oxydation sont purement paraboliques aux températures supérieures à 1000°C et pour des épaisseurs de couche d'oxyde supérieures à 5 μm. Pour des couches plus fines, la cinétique est plus complexe [10].
- à 900 °C, l'épaisseur nécessaire à l'établissement d'un régime purement parabolique est plus importante (d'environ 15 μm).
- à 800 et à 700°C, la cinétique est parabolique puis cubique quand l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente.

II.1.2 Morphologie de la couche d'oxyde formée [9-13]

Dans l'intervalle de température 450-1200°C, trois morphologies de surface très distinctes sont observées : les grains facettés, les cellules, les plaquettes. Trois microstructures internes de couches d'oxyde sont distinguées : simplex compacte, simplex poreuse et duplex.

- Pour les températures comprises entre 1000 et 1200°C: les couches d'oxyde sont caractérisées par une microstructure simple, compacte à laquelle correspond une morphologie de surface de type grains facettés et colonnaires.
- Pour les températures intermédiaires, une structure duplex est formée. La structure duplex qui consiste en une sous-couche poreuse composée de grains fins et une sous-couche externe plus compacte formée de grains colonnaires. La croissance de la couche NiO n'est pas seulement le fait d'une diffusion vers l'extérieur des espèces cationiques. La formation d'une couche de structure duplex est également associée à la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur. Ces deux couches de différentes microstructures ne sont visibles que pour les couches plus épaisses que 5 μm.

- Les couches les plus minces sont caractérisées par une microstructure simple et poreuse et une morphologie poreuse cellulaire. Les couches plus épaisses sont plus compactes et présentent une morphologie facettée.

L'oxydation du nickel dépend de nombreux paramètres tels que la préparation de surface, l'atmosphère oxydante, la température, la présence d'impureté [5-7], l'orientation cristallographique du substrat [8], etc... La présence des impuretés n'induit augmente la vitesse d'oxydation. En effet, la vitesse du nickel pur est supérieure à celle des nuances industrielles. Selon la pureté du Ni, la morphologie de la couche d'oxyde et la quantité des pores sont différentes. La couche d'oxyde formée a une structure duplex (une sous-couche externe colonnaire et une sous-couche interne équiaxe) pour des nuances industrielles. Tandis qu'une couche d'oxyde simple est formée sur le nickel pur. L'interface métal/oxyde, dans le cas du Ni pur, est assez plate et présente moins de pores.

II.2 Résultats expérimentaux

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus dans les conditions suivantes : température de 900°C, atmosphère oxydante avec $P(O_2) = 150$ mbar.

II.2.1 Cinétique de l'oxydation

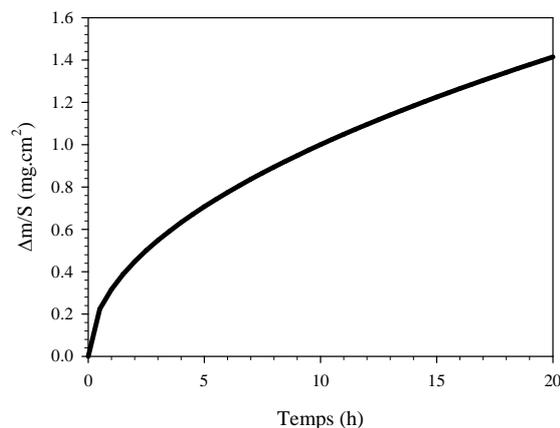


Figure VI.5 : Cinétique d'oxydation du Ni à 900°C dans l'oxygène ($P(O_2) = 150$ mbar)

La courbe de prises de masse est représentée en fonction du temps dans la figure VI.5. Comme attendu, la cinétique suit une loi parabolique avec une constante parabolique k_p de $0,1 \text{ mg.cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-2}$.

II.2.2 Morphologie de la couche d'oxyde

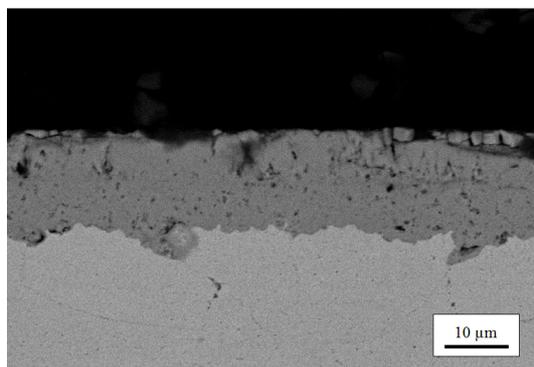


Figure VI. 6: Couche d'oxyde formée sur Ni (900°C, $P(O_2) = 150$ mbar)

Le principal produit d'oxyde formé est NiO. La figure VI.6 détaille une couche d'oxyde formé pour une durée de 20 h sous oxygène sec. Ainsi, La couche formée présente une structure duplex. La couche constitue de deux parties : une sous-couche externe de gros cristaux et une sous-couche interne de petits cristaux. La sous-couche interne présente beaucoup de pores.

II.2.3 Emission acoustique in-situ

Une analyse en temps réel des évolutions de nombre de salves cumulées, d'amplitude, d'énergie, de fréquence et de durée est également réalisée sur le suivi d'EA au cours de l'essai de l'oxydation du Ni sous oxygène et reportée dans la figure VI.7 et résumé dans le tableau VI.3. L'oxydation protectrice du nickel ne comprend pas de signaux d'énergie supérieure à 0,2 fJ, de durée supérieure à 300 µs. Cette population contient des signaux d'amplitude inférieure à 36 dB_{EA} et de fréquence centroïde inférieure à 200 kHz. Les résultats sont voisins des réponses acoustiques reportés sur le chrome.

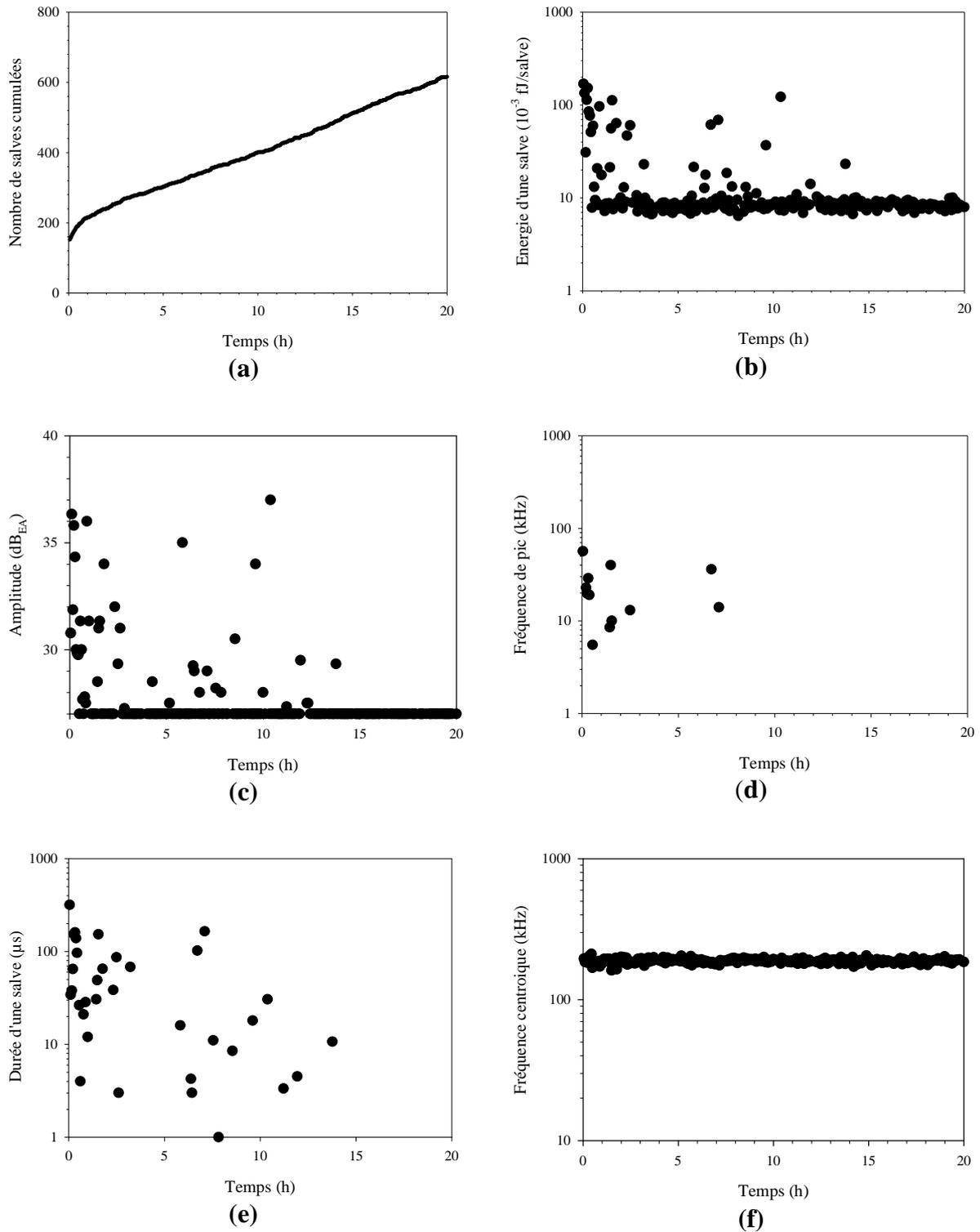


Figure VI.7 : Emission acoustique in situ de l'oxydation du Cr sous atmosphère oxydante $P(O_2) = 150$ mbar)

- a. nombre de salves cumulée
- b. énergie moyen de salve
- c. amplitude de salve
- d. fréquence du pic
- e. durée de salve
- f. fréquence centroïde

Tableau VI.3 : récapitulatif de valeurs moyennes attribuées à l'essai d'oxydation du nickel sous 150 mbar d'O₂

Vitesse d'émission de salve (salves/h)	20
Energie de salve (fJ/salve)	$0,8-20 \times 10^{-2}$
Fréquence du pic de salve (kHz)	5-60
Fréquence centroïde de salve (kHz)	200
Amplitude de salve (dB _{EA})	27-36
Durée de salve (μs)	4-300

III Conclusions

L'analyse directe des paramètres acoustiques (énergie, amplitude, fréquence, durée) permet d'identifier l'oxydation protectrice. Les signaux liés aux oxydations protectrices du Cr et du Ni présentent les caractéristiques acoustiques faibles et voisines à celles de l'essai à blanc. Ces populations de signaux ont essentiellement pour origine le bruit de fond.

L'oxydation du chrome sous oxygène ou en vapeur d'eau présente tout un aspect de l'oxydation protectrice où la vitesse d'oxydation diminue avec le temps. En revanche, il est connu dans la littérature que la couche d'oxyde formée présente plus de pores fermés alors que celle formée sous la vapeur d'eau est bien compacte. L'étude par EA de l'oxydation du chrome sous oxygène a montré une vitesse d'émission légèrement plus grande que celle sous la vapeur d'eau. La vitesse d'émission, plus grande, pourrait être associée aux relaxations des contraintes de compression.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI

- [1] **C. Piehl, Zs. Toekei; H. J. Grabke**; Influence of chromium diffusion and different surface finishes on the oxidation behaviour of chromium steels; *Mater. High Temp.* 17 (2) 243-246
- [2] **Y.P. Jacob, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, M.F. Stroosnijder**; Influence of cycling frequency on the adherence of chromia scales formed on pure chromium at high temperature; *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 442-446
- [3] **Y. Wouters, A. Galerie, J.P. Petit**; Photoelectrochemical characterisation of chromia scale thermally grown on various metal substrates; *Mater. Sci. Forum* 595-598 (2008) 1181-1188
- [4] **S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J. P. Petit, A. Galerie**; Characterization of chromia scales grown on pure chromium in different oxidizing atmospheres; *Microsc. Oxid.* (2000) 231-234
- [5] **A.M. Huntz; M. Andrieux, R. Molins**; Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of NiO films and the nickel purity I. Oxidation mechanism and microstructure of NiO films; *Mater. Sci. Eng., A* 415 (2006) 21-32
- [6] **A.M. Huntz; A. Lefeuvre, M. Andrieux, C. Severac, R. Molins, F. Jomard**; Stress and oxidation of nickel according to its purity; *Mater. High Temp.* 20 (4) 639-648
- [7] **R. Molins, M. Andrieux, A.M. Huntz**; Effect of impurities on the oxide mechanism of nickel at 800°C; *Microsc. Oxid.* (2005) 165-172
- [8] **L. Gaillet, M. Viennot, P. Berger, G. Moulin**; Study of the influence of an applied stress on the oxidation at 550°C of Ni (100) and Ni (111) single crystals; *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 149-156
- [9] **R. Peraldi**; Relations entre cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température du nickel de haute pureté ; Thesis d'Institut National Polytechnique Toulouse (2000)
- [10] **R. Peraldi, D. Monceau, S. Jean, B. Pieraggi**; High temperature oxidation of high purity nickel: oxide scale morphology and growth kinetics; *Mater. High Temp.* 20 (4) 6449-655
- [11] **R. Peraldi, D. Monceau, B. Pierggi**; Scale growth kinetics and scale morphology during oxidation of high purity nickel; *High Temp. Corros. Protection* (2000)
- [12] **R. Peraldi, D. Monceau, B. Pierggi**; Evolution of scale microstructure as a function of scale oxide thickness during oxidation of nickel at 700°C; *Mater. Sci. Forum* 369-372 (2001) 189-196
- [13] **R. Peraldi, D. Monceau, B. Pieraggi**; Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature for scales formed by high temperature

oxidation of pure nickel I. Morphologies and microstructure; Oxidation of metals Vol. 58, Nos 3/4, October 2002

[14] **F. N. Rhines, R. G. Connell**; Role of Grain Growth in the Oxidation of Nickel; J. Electrochem. Soc. 124 (7) (1977) 1122-1128.

CHAPITRE VII

SYNTHESE COMPARATIVE

L'objectif de ce travail était de comprendre et de caractériser l'oxydation des métaux et des alliages en milieu sec et/ou humide à haute température par la technique d'EA. Cette technique n'est pas aujourd'hui répandue dans le domaine de l'oxydation thermique. La synthèse des travaux de la littérature a permis de souligner les paramètres discriminants des phénomènes au cours de l'oxydation thermique.

Afin de répondre à l'objectif du travail, le montage d'une chaîne d'EA a été mise en place. Le paramétrage et les étalonnages préalables ont été réalisés. Un essai à blanc a également été réalisé afin de caractériser des signaux acoustiques relatifs au bruit de fond expérimental. Nous avons choisi de présenter, parmi l'ensemble des données d'EA, les paramètres : activité d'EA, énergie, amplitude, fréquence du pic, fréquence centroïde, durée en fonction de l'avancement de l'essai afin de caractériser la signature acoustique du bruit de fond. En effet, les signaux acoustiques liés aux bruits des instruments ont des caractéristiques de très faibles valeurs, que ce soit en terme de vitesse d'émission de salve, d'énergie, de fréquence, d'amplitude ou bien encore de durée.

Les matériaux choisis dans ce travail sont regroupés en deux groupes : un subissant une oxydation catastrophique (cas du Ti et du Zy-4) et l'autre dont la vitesse d'oxydation diminue en fonction du temps sans oxydation catastrophique (cas du Ni et du Cr).

- Le système TiO_2/Ti étant bien connu dans notre équipe de recherche, ce choix pour les premiers essais nous a permis de mieux comprendre, étudier et identifier la signature EA de l'endommagement de l'interface oxyde/métal (décohésions interfaciales).
- Les résultats obtenus dans le cas du Ti ont été ensuite corroborés dans le cas du Zy-4 dont l'oxydation présente des aspects similaires en termes cinétique et morphologique. La signature acoustique, dans ce cas, caractérise des décohésions dans l'oxyde.
- La technique d'EA a enfin été appliquée aux cas de l'oxydation protectrice où la vitesse d'oxydation diminue en fonction du temps et la couche d'oxyde formée est compacte. Dans ce contexte, la sélection de matériaux s'est portée sur le Cr et le Ni. Les résultats d'EA obtenus ont permis d'identifier que la signature acoustique a pour origine du bruit de fond.

Cas des matériaux sensibles à l'oxydation catastrophique :

A partir de nombreuses données : activité d'EA en fonction du temps, corrélation de l'amplitude en fonction de fréquence centroïde, corrélation de la durée en fonction fréquence du pic, nous avons pu discriminer, principalement sur le paramètre énergie, 2 populations de signaux : population post-transitoire et population normale. En effet, par le développement d'un code informatique, dédié à la manipulation de plusieurs centaines de milliers d'événements, nous avons conduit l'analyse de la distribution du nombre de salves selon différents niveaux énergie et en fonction de l'avancement de l'oxydation. Néanmoins, il n'existe probablement que deux paramètres indépendants, le nombre de salves et l'énergie de ces dernières. Les autres paramètres évoluant en fonction de l'énergie.

Grâce à ce travail, nous avons réussi à extraire une population particulière d'événements de haute énergie (appelée population post-transitoire) et à identifier une valeur d'énergie de transition (corrélable au temps de transition et l'épaisseur critique dans les études de prises de masses). La caractéristique de cette population dépend du système métal/oxyde et/ou l'origine de l'oxydation catastrophique.

- Dans le cas du Ti où des décohésions interfaciales conduisent à l'oxydation catastrophique, la population post-transitoire contient un faible nombre de salves (seulement 3,5 % d'un nombre total de salves) mais ces dernières sont de forte énergie. La valeur d'énergie de transition, qui permet de détecter l'oxydation catastrophique, est de 3 fJ.
- Dans le cas du Zy-4 où des décohésions au sein de l'oxyde et proches de l'interface métal/oxyde conduisent à l'oxydation catastrophique, la population post-transitoire contient grand nombre de salves (42 % d'un nombre total de salves) mais ces salves sont de plus faible énergie. La valeur d'énergie de transition est de 0,3 fJ, c'est-à-dire 10 fois moins élevée que pour le titane).

Afin de mieux analyser la population normale, les suivis d'EA ont donc été menés sous vapeur d'eau ou aux températures inférieure. Dans ces cas, on note l'absence de population post-transitoire. Ainsi, la population post-transitoire n'est jamais enregistrée lorsque l'oxydation catastrophique n'est pas observée. Cette population est caractérisée par une vitesse d'émission beaucoup plus faible que celle en stade post-transitoire. La vitesse d'émission dépend du niveau de contraintes dans la couche d'oxyde et de leur mode de relaxation. Une augmentation de la vitesse d'émission à 5 000 salves/h (cas Zy-4) et à 10^4 salves/h (cas Ti) est expliquée par le niveau plus important des contraintes. De plus, quand la relaxation des contraintes est rapide (cas de l'oxydation du Ti en vapeur d'eau), la vitesse d'émission sera faible. D'autres caractéristiques acoustiques (en termes d'amplitude, fréquence et durée) sont au voisinage de celles de l'essai à blanc. Ces remarques nous laissent à penser que la population normale est attribuée au bruit de fond mais aussi aux relaxations des contraintes de compression.

L'influence de la préparation de surface d'échantillon sur l'EA a été aussi abordée. Quand la rugosité de surface augmente, l'initialisation des micro-décohésions sera facile mais leur propagation sera difficile.

Cas des matériaux passifs :

Les caractéristiques des signaux acoustiques enregistrés au cours de l'oxydation du Cr et du Ni ont été directement analysées à partir des paramètres énergie, amplitude, fréquence, durée en fonction du temps. La vitesse d'émission est très faible, de l'ordre d'une vingtaine de salves/h. Des signaux enregistrés présentent des caractéristiques acoustiques faibles et voisines à celles de l'essai à blanc. Ces populations de signaux s'apparentent à celle liée aux bruits de fond.

Pour le chrome, il est connu dans la littérature que la couche d'oxyde formée sous oxygène présente plus de pores fermés alors que celle formée sous vapeur d'eau est bien compacte. Comme attendu, l'étude par EA de l'oxydation du chrome sous oxygène a montré une vitesse d'émission légèrement plus grande que celle sous la vapeur d'eau. Ce résultat semble indiquer que la technique d'EA pourrait être sensible aux relaxations des contraintes de compression.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

L'oxydation thermique d'un métal ou un alliage est un phénomène complexe combinant différents processus physiques et/ou mécaniques. La technique d'EA a été utilisée avec succès pour suivre in-situ ce procédé.

En termes technique, la nouveauté de ce travail consiste en l'utilisation d'un guide d'onde en alumine dans la chaîne d'EA. Ce guide, de moindre coût, assure cependant une excellente transmission des signaux. Il a été jusqu'ici peu utilisé, et la littérature renvoie vers des guides d'onde en Pt dans la plupart des études menées à haute température.

En termes scientifique, une corrélation entre les mesures d'EA et les résultats plus classiques susceptibles d'être obtenus par mesure gravimétrique et par observations MEB, a été mise en évidence.

- La technique d'EA est capable de détecter l'oxydation catastrophique et d'identifier le mode de rupture de la couche d'oxyde (décohésions interfaciales ou décohésions dans l'oxyde). Les paramètres discriminants, dans ce travail, sont le nombre de salves, l'énergie de transition, mais aussi l'analyse de la corrélation de l'amplitude en fonction de la fréquence centroïde et de la corrélation de la durée en fonction de la fréquence du pic. Au-delà de ces paramètres, nous observons deux populations distinctes : la population normale est attribuée au bruit de fond mais aussi aux relaxations des contraintes de compression. La vitesse d'EA sera faible si le niveau des contraintes dans l'oxyde est faible et/ou la relaxation des contraintes est rapide. La population post-transitoire est associée à l'endommagement de l'oxyde conduisant l'oxydation catastrophique. Selon le niveau d'énergie de transition, le mode de décohésion de l'oxyde pourra être identifié.
- La technique d'EA n'a en revanche pas donné de résultats probants sur les matériaux passifs. L'analyse des signaux révèle que ces derniers ont pour principale origine le bruit de fond.

Les résultats ont donc confirmé que la technique d'EA est très sensible aux phénomènes irréversibles, dans le domaine de l'oxydation thermique, c'est l'exemple de l'endommagement de l'oxyde conduisant à une augmentation rapide de la vitesse d'oxydation.

Cette étude a ouvert des perspectives intéressantes dans le domaine d'étude de l'oxydation thermique. Il serait intéressant d'appliquer la technique sur des nuances aciers inoxydables. Il est connu que ces aciers connaissent des phénomènes d'oxydation catastrophique en présence de la vapeur d'eau. Le suivi de l'oxydation de ces nuances par l'EA donnerait sans doute des résultats intéressants, et pourrait peut être permettre la signature d'un nouveau mode de décohésion, ce qui pourrait à son tour constituer un embryon de base de données des énergies de transition sur différents systèmes métal/oxyde.

Annexe 1

Calcul des débits en équivalents d'air

Pour tous les montages, le débit de chaque gaz est fixé au moyen d'un débitmètre à bille. Le mélange de gaz est réalisé avant l'entrée du réacteur.

I Four thermobalance

I.1 Pour le montage en oxygène

La pression partielle d'oxygène est toujours de 150 mbar. Le débit total est fixé à 20 L/h. Nous trouvons $D_{O_2 \text{ eq}} = 3,15 \text{ L/h}$, $D_{Ar \text{ eq}} = 19,97 \text{ L/h}$.

Et en se référant aux courbes étalonnages des débitmètres, on obtient :

O₂ : tube 3A, bille inox, hauteur 80 mm

Ar : tube 2A, bille tantale, hauteur 120 mm

I.2 Pour le montage sous la vapeur d'eau

La pression de vapeur d'eau à l'entrée du four dans le four est toujours fixée à $P_{H_2O} = 31 \text{ mbar}$. Le débit total est fixé à 20 L/h. Nous cherchons à déterminer le débit argon sec et celui d'argon humide.

La température du ballon est de 54°C ce qui correspond à une pression de 150 mbar. Nous trouvons donc $D_{Ar \text{ sec}} = 19,6 \text{ L/h}$ est de et celui d'argon humide est de $D_{Ar \text{ humide}} = 0,4 \text{ L/h}$. Nous calculons $D_{Ar \text{ sec}} = 23 \text{ L/h}$, $D_{Ar \text{ humide}} = 0,469 \text{ L/h}$.

Et en se référant aux courbes étalonnages des débitmètres, on obtient :

Ar sec: tube 2A, bille tantale, hauteur 130 mm

Ar humide : tube 3A, bille saphire, hauteur 25 mm

II Four horizontal

Le débit total est fixé à 5 L/h. Dans le montage en oxygène, la pression partielle d'oxygène est toujours fixée à 150 mbar. Nous trouvons un débit d'oxygène équivalent en air de 0,78 L/h et un débit d'argon équivalent en air de 4,99 L/h. En se référant aux courbes étalonnages des débitmètres, on obtient :

O₂ : tube 3A, bille inox, hauteur 22 mm

Ar : tube 2A, bille tantale, hauteur 48 mm

Dans le montage sous la vapeur d'eau, la pression de vapeur d'eau est fixé à 31 mbar. Nous trouvons un débit d'argon équivalent en air de 5,7 L/h. En se référant aux courbes étalonnages des débitmètres, on obtient :

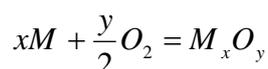
Ar : tube 2A, bille tantale, hauteur 50 mm

Annexe 2

Calcul de l'épaisseur de l'oxyde à partir de la prise de masse

Pour les cas de Ti, Zr, Cr, Ni on suppose que la couche d'oxyde est uniquement constituée respectivement de TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , NiO

Il faut considérer la réaction :



La variation de masse d'oxyde par unité de surface est donnée par unité de surface est donnée par :

$$\frac{\Delta m(M_xO_y)}{S} = e(M_xO_y) \times \rho(M_xO_y)$$

Avec :

- $e(M_xO_y)$, épaisseur d'oxyde formé (cm)
- $\rho(M_xO_y)$, masse volumique de M_xO_y

La mesure expérimentale de prise de masse correspond à la prise de masse en oxygène. Donc,

$$\frac{\Delta m(M_xO_y)}{S} = \frac{\Delta n(M_xO_y) \times M(M_xO_y)}{S} = \frac{\frac{2}{y} \Delta n(O_2) \times M(M_xO_y)}{S} = \frac{2}{y} \times \frac{M(M_xO_y)}{M(O_2)} \times \frac{\Delta m}{S}$$

En combinant

$$e(M_xO_y) = \frac{2}{y} \times \frac{M(M_xO_y)}{M(O_2)} \times \frac{1}{\rho(M_xO_y)} \times \frac{\Delta m}{S}$$

Avec

- $\Delta n(M_xO_y)$, variation du nombre du mole d'oxyde
- $M(M_xO_y)$, masse molaire de l'oxyde
- $\Delta n(O_2)$, variation nombre du mole d'oxygène
- $M(O_2)$, masse molaire de l'oxygène

	TiO_2 (x=1, y=2)	ZrO_2 (x=1, y=2)	Cr_2O_3 (x=2, y=3)	NiO (x=y=2)
$M(M_xO_y)$ g/mol	79.9	123	152	74.7
$\rho(M_xO_y)$ g/cm ³	4.51	5.89	5.21	8.9
Coefficient correctif	0.28	0.65	0.607	0.26

Dans le cas du Ti, seulement le moitié de l'oxygène s'utilise à l'oxydation, l'autre moitié se dissout dans le métal.

RESUME

L'oxydation thermique est souvent étudiée par les méthodes classiques : mesure thermogravimétrie et observations MEB. L'utilisation de l'EA n'a pas encore été largement développée dans le domaine de l'oxydation thermique. Le présent travail vise à utiliser l'EA pour suivre in-situ l'oxydation et détecter les phénomènes physiques se produisant à haute température. Il porte sur deux groupes de matériaux : sensibles à l'oxydation catastrophique (Ti, Zy-4) et passifs (Cr, Ni). Ce travail présente tout d'abord l'oxydation du Ti pur à 900°C sous 150 mbar d'O₂, en tant que matériau modèle. Il aborde également l'influence de la température, de l'atmosphère et de l'état de surface sur le comportement d'EA. L'oxydation du Zy-4, du Cr pur et du Ni pur sous oxygène et/ou sous vapeur d'eau est ensuite étudiée. Les ondes élastiques issues de l'oxydation sont converties en signaux d'EA via un capteur, lequel est collé au côté froid d'un guide d'onde en alumine. Une corrélation entre les mesures d'EA et les résultats classiques a été mise en évidence.

La technique d'EA est capable de détecter l'oxydation catastrophique et d'identifier le mode de rupture de l'oxyde. Au-delà des paramètres discriminants d'EA, nous observons deux populations distinctes : la population dite normale est attribuée au bruit de fond et aux relaxations des contraintes dans l'oxyde associées à des phénomènes de fluage micro-mécanique, probablement situé aux joints de grains. La vitesse d'EA peut alors dépendre du niveau de ces contraintes et/ou de leurs relaxations. La population post-transitoire est associée à l'endommagement de l'oxyde conduisant à l'oxydation catastrophique. Selon le niveau d'énergie de transition, le mode de rupture de l'oxyde pourra être identifié. En revanche, l'EA n'a pas donné de résultats probants sur les matériaux passifs. Des signaux enregistrés ont pour principale origine le bruit de fond.

MOTS CLES

Emission Acoustique, oxydation catastrophique, oxydation thermique, pré-transition, post-transition.

ABSTRACT

Thermal oxidation was often studied by conventional methods: thermogravimetric measurement and SEM observations. The use of AE has not yet been widely developed in the field of thermal oxidation. The present work aims to use AE to monitor on-line oxidation and detect physical phenomena occurring at high temperature. It focuses on two groups of materials: susceptible to catastrophic oxidation (Ti, Zy-4) and passive (Cr, Ni). This work first presents the oxidation of pure Ti at 900°C under 150 mbar of O₂, as a model material. It also discusses the influence of temperature, atmosphere and surface condition on acoustic behaviour. Oxidation of Zy-4, pure Cr and Ni in pure oxygen and/or under water vapour is then studied. Elastic waves from oxidation are converted into AE signals via a sensor, which is placed outside the furnace by an alumina wave guide. A correlation between AE measures and classical results was highlighted.

AE technique was able to detect catastrophic oxidation and identify failure modes of the oxide. Beyond the AE discriminated parameters, we observed two distinct populations: the so-called normal population is attributed to background noise and relaxation of stresses in the oxide associated with micro-mechanic creep, probably located at grain boundaries. AE velocity may then depend on stress level and/or their relaxation. Post-transition population is associated to oxide failure leading to breakaway oxidation. According to the transition energy level, the oxide failure modes could be identified. However, AE did not give conclusive results on passive materials. Recorded signals are mainly caused by background noise.

KEYWORDS

Acoustic Emission, breakaway oxidation, thermal oxidation, pre-transition, post-transition.