



HAL
open science

Apports de l'émission acoustique couplée à la thermogravimétrie pour l'étude de la corrosion à haute température des métaux et alliages

Omar Al Haj

► To cite this version:

Omar Al Haj. Apports de l'émission acoustique couplée à la thermogravimétrie pour l'étude de la corrosion à haute température des métaux et alliages. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0765 . tel-01127447

HAL Id: tel-01127447

<https://theses.hal.science/tel-01127447>

Submitted on 7 Mar 2015

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.



NNT : 2014 EMSE 0765

THÈSE

présentée par

Omar AL HAJ

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

Apports de l'émission acoustique couplée à la thermogravimétrie pour
l'étude de la corrosion à haute température des métaux et alliages

Soutenue à Saint-Etienne, le 21 Novembre 2014

Membres du jury

Rapporteurs :	Stéphane MATHIEU	Maître de conférences, Institut Jean Lamour, Nancy
	Jérôme FAVERGEON	Professeur, UTC Compiègne, Compiègne
Examineur(s) :	Nathalie GODIN	Maître de conférences, INSA Lyon, Lyon
	François ROPITAL	Docteur Ingénieur, IFPEN, Solaize
Directeur(s) de thèse :	Michel COURNIL	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Véronique PERES	Maître de recherche, ENSM, Saint-Etienne
Invité(s) éventuel(s) :	Eric SERRIS	Ingénieur de recherche, ENSM, Saint-Etienne
	Sébastien DOUBLET	Docteur Ingénieur, Air Liquide, Les loges en Josas

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche	IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	S. Dauzere Peres, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	CR		CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2		FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR		SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2		FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FEVOTTE	Gilles	PR1	Génie des Procédés	SPIN
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre			CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno			CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)		CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
ROUX	Christian	PR		CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Erie	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

'Choisis un travail que tu aimes, et tu n'auras pas à travailler un seul jour de ta vie'

Confucius

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Jérôme FAVERGEON pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi qu'à Stéphane MATHIEU pour avoir accepté la tâche de rapporter ce mémoire de thèse. Je remercie également Nathalie GODIN, François ROPITAL et Sébastien DOUBLET pour leur participation au jury de thèse.

Je souhaite remercier les directeurs du centre des Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN – Christophe PIJOLAT) et du département Procédés et REactivité des Systèmes Solide-gaz, Instrumentation et Capteurs (PRESSIC – Jean-Paul VIRICELLE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne de m'avoir accueilli et donné les moyens de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles. Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres de ce centre pour m'avoir accueilli, aidé et soutenu durant la thèse.

Je voudrais adresser mes remerciements à mon directeur de thèse Michel COURNIL pour le temps qu'il m'a accordé durant ces 3 années de thèse, ainsi pour son rigueur et ses qualités scientifiques qui m'ont permis d'évoluer dans mon travail et c'est grâce à toi Michel que j'ai pu acquérir des connaissances et apprendre comment gérer l'avancement de mes travaux de thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement l'encadrante de mon stage de fin d'étude et de mes travaux de thèse Véronique PERES, pour son suivi, ses conseils, sa disponibilité, sa gentillesse et pour l'attention particulière qu'elle m'a accordé tout au long de ces années de thèse. J'ai beaucoup appris à tes côtés et je t'adresse ma gratitude.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Eric SERISS qui était toujours disponible pour répondre à l'ensemble de mes questions et qui m'a soutenue tout au long de ma thèse sans hésitation. Merci pour tes conseils, tes explications et ton aide. C'était un plaisir de travailler avec toi dans un cadre professionnel et amical au même temps.

Mes travaux de thèse sont les résultats d'un travail d'équipe réalisé dans un cadre agréable et amical grâce à l'ensemble des membres du centre SPIN. Je remercie chaleureusement tous les membres de ce centre avec une pensée particulière à Richard DROGO qui m'a aidé dans la mise en place des dispositifs expérimentaux et dans la réalisation des tâches compliquées, merci Richard pour ta disponibilité ton écoute et ton bon esprit. J'aimerais remercier sincèrement l'ensemble de notre équipe qui a contribué à la réussite de ce travail de thèse : Alain LALLEMAND, Andrée-Aimée TOUCAS, Fabien CHAUVY, Albert BOYER, Marc ROUVIERE, Yamina AMZAL, Loïc FAVERGEON, Michèle PIJOLAT, Laetitia VIEILLE, Mathilde RIEU, Nathalie CELLE, Stéphanie JAVELLE, Christine

VENDEVILLE, Maxime MINOT, Guy TOURNIER, Olivier VALFORT, Gilles BLANC, Maryline MONDON et Sergio SAO-JOAO.

Je pense aussi à tous les personnes que j'ai eu la chance de les côtoyer pendant ma présence à l'école des Mines : Je commence par mes anciens Co-bureau Mounir et Lydie merci pour vos encouragements et votre sympathie. Ensuite un grand merci pour ma Chère Co-bureau et Compatriote Jinan. Je pense aussi à Joharivola, Duyen, Akira, Matthias, Kassem, Du, Mamadou, Dominique, Amévi, Hussein, Hervé, Franck, Ivan, Didier, Mariana, Marina avec qui j'ai partagé des moments très agréables et inoubliables.

Je ne remercierai jamais assez ma famille ou plutôt mes remerciements ne seront pas complets sans une pensée à vous : mes parents, mes frères et sœurs qui m'ont toujours soutenue et encouragé malgré leurs propres préoccupations. Un grand merci surtout à mon frangin Arthur qui était toujours là pour m'écouter, m'encourager et me conseiller. Je vous remercie tous d'être toujours à mes côtés.

Sommaire

Nomenclature	1
Introduction générale	4
Chapitre I. L'émission acoustique pour l'étude de la corrosion à haute température des métaux et des alliages	6
I.1. Corrosion en phase gaz à haute température	8
I.2. Emission Acoustique.....	9
I.2.1. Généralités sur le contrôle par émission acoustique	9
I.2.2. Emission acoustique à haute température.....	16
I.2.2.1. Dispositifs expérimentaux décrits dans la littérature	16
I.2.2.2. Dispositifs expérimentaux associant l'ATG à l'EA.....	34
I.2.3. Transmission des ondes élastiques dans les matériaux	41
I.3. Description du dispositif expérimental	45
I.3.1 Instrumentation de la thermobalance au moyen d'une chaîne d'acquisition d'émission acoustique.....	45
I.3.1.1. Adaptation de la thermobalance.....	46
I.3.1.2. Chaîne d'acquisition pour l'émission acoustique	46
I.4. Conception du guide d'onde	51
I.4.1. Critères de conception du guide d'onde.....	51
I.4.2. Réalisation du guide d'onde.....	52
I.5. Conclusion.....	55
Chapitre II : Etude de la corrosion d'un alliage de zirconium par émission acoustique couplée à l'analyse thermogravimétrique	57
II.1. Etude bibliographique de la corrosion du Zircaloy-4 à haute température	58
II.1.1. Le zirconium et ses alliages	58
II.1.2. Corrosion du zirconium à haute température.....	61
II.2. Etude expérimentale	68
II.2.1. Échantillons	68
II.2.2. Protocole expérimental.....	68

Sommaire

II.3. Etude de la corrosion du Zircaloy-4 sous mélange 1	70
II.3.1. Analyse des courbes cinétiques	70
II.3.2. Analyse des résultats d'émission acoustique	72
II.3.3. Caractérisation des échantillons oxydés	77
II.3.4. Influence de la pression partielle des gaz	81
II.4. Etude de l'oxydation du Zircaloy-4 sous mélange 2.....	84
II.4.1. Analyse des courbes cinétiques	84
II.4.2. Analyse des résultats d'émission acoustique	86
II.4.3. Caractérisation des échantillons oxydés	88
II.5. Attribution des signaux d'émission acoustiques	90
II.5.1. Signaux d'émission acoustique enregistrés pendant l'oxydation	90
II.5.2. Signaux d'émission acoustique enregistrés pendant le refroidissement	94
II.6. Conclusion	100
Chapitre III : Corrosion du fer par metal dusting	102
III.1. Etude bibliographique de la corrosion par metal dusting	103
III.1.1. Généralités.....	103
III.1.2. Activité en carbone.....	104
III.1.3. Mécanismes de metal dusting	105
III.1.4. Influence de la température et des pressions partielles des gaz.....	112
III.1.5. Influence de la présence d'oxydes sur le mécanisme de metal dusting.....	114
III.2. Etude expérimentale.....	118
III.2.1. Échantillons.....	118
III.2.2. Protocole expérimental	118
III.2.3. Craquage catalytique et thermique de l'isobutane	119
III.3. Corrosion par metal dusting à 650 °C du fer pur.....	122
III.3.1. Analyse des courbes cinétiques.....	122
III.3.2. Caractérisation de l'échantillon corrodé.....	123
III.3.3. Analyse des résultats de l'émission acoustique	126

Sommaire

III.4. Corrosion par metal dusting à 650 °C du fer oxydé.....	130
III.4.1. Analyse des courbes cinétiques.....	130
III.4.2. Analyse des résultats d'émission acoustique.....	134
III.4.3. Caractérisation des échantillons corrodés.....	135
III.4.4. Proposition d'un mécanisme de corrosion par metal dusting du fer oxydé..	151
III.5. Attribution des signaux d'émission acoustique dans le cas de corrosion du fer pur et préoxydé par metal dusting	154
III.6. Conclusion.....	156
Conclusions générales et perspectives	157
Annexe A	159
Annexe B	161
Annexe C	163
Annexe D	165
Annexe E	166
Références bibliographiques	168
Liste des figures	176
Liste des tableaux.....	182

Nomenclature

mélange 1	(4% N ₂ + 21% O ₂ + 80% He)
mélange 2	(20% O ₂ + 80% He)
a _c	Activité du milieu en carbone
ε	Allongement relatif
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
Fe ₃ C	Carbure de fer (cémentite)
C	Célérité de l'onde (m/s)
D _c	Coefficient de diffusion du carbone (cm ² /s)
A	Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)
ν	Coefficient de Poisson
K _d	Constante linéaire de perte de cémentite (cm/s)
K _p	Constante parabolique de croissance de la cémentite (cm ² /s)
σ	Contraintes appliquées (MPa)
CND	Contrôle non destructif
EA	Émission acoustique
X	Épaisseur de la couche [oxyde, carbure] (μm)
HDT	Fenêtre temporelle de la chaîne d'acquisition (Hit Definition Time)
HLT	Fenêtre temporelle de la chaîne d'acquisition (Hit Lockout Time)

Nomenclature

PDT	Fenêtre temporelle de la chaîne d'acquisition (Peak Definition Time)
f	Fréquence propre du solide
GO	Guide d'onde
λ	Longueur d'onde (m)
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
MD	Metal Dusting
E	Module de Young (GPa)
Fe_2O_3	Oxyde de fer (Hématite)
Fe_3O_4	Oxyde de fer (Magnétite)
FeO	Oxyde de fer (Wüstite)
PZT	Piézoélectrique
P_{N_2}	Pression partielle d'azote (mbar)
R_{PB}	Rapport de Pilling et Bedworth
$S_{k,l}$	Tenseur de déformations
$C_{i,j,k,l}$	Tenseur des constantes d'élasticité
$T_{i,j}$	Tenseur de contraintes
$\Delta_r G^0$	Variation d'enthalpie libre standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Δm	Variation de la masse de l'échantillon (mg/cm^2)
$d(\Delta m)/dt$	Vitesse de variation de la masse ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)
V_m	Volume molaire (L/mol)
$\gamma\text{-ZrO}_2$	Zircone cubique

Nomenclature

β -ZrO₂ Zircone quadratique

α -ZrO₂ Zircone monoclinique

Introduction générale

Pour de nombreuses raisons dont l'amélioration des rendements et la limitation des pollutions (émission de CO₂), de nombreux domaines industriels mettent en jeu des équipements qui nécessitent l'utilisation des matériaux à haute température ($T > 500$ °C). Ces matériaux (métaux et alliages) soumis à des températures élevées sont exposés à des phénomènes de corrosion qui provoquent des changements de leur tenue mécanique. Ces changements induisent une limitation de la durée de vie des équipements industriels fonctionnant à haute température.

L'évaluation du degré d'endommagement de ces équipements représente un enjeu industriel de première importance étant donné l'impact économique de ces détériorations (arrêt de production, réparation, mise en place de nouveaux matériaux). Dans ce but, les industriels ont mis en place différents systèmes de contrôle de l'état d'endommagement des installations comme l'inspection et l'imagerie ultrasonores, l'inspection par contrôle magnétique... Parmi ces systèmes, l'émission acoustique (EA) occupe une place prépondérante en raison de son aspect non destructif et de sa sensibilité. Cette méthode de détection non destructive permet de capter l'énergie élastique libérée par les matériaux. Elle présente l'avantage de ne pas nécessiter de signal ultrasonore excitateur, d'être applicable sur une structure en service sous diverses conditions environnementales et de ne pas exiger d'infrastructure lourde [1]. Aujourd'hui les écoutes acoustiques sont principalement réalisées lorsque les installations sont à l'arrêt. Il est envisagé d'utiliser l'émission acoustique pour le suivi en ligne des équipements pendant leur fonctionnement ce qui permettrait aux industriels de détecter précocement les problèmes de corrosion. Une étude préliminaire en laboratoire doit permettre de déterminer les systèmes pouvant être de bons candidats pour l'utilisation de cette technique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche et développement **IREINE** (Innovation for the **RE**liability of **IN**dustrial Equipments), qui vise à développer des produits et des services permettant la mise en œuvre industrielle du suivi sur site par monitoring de la corrosion des équipements de l'industrie chimique. Ce projet rassemble d'une part des partenaires industriels (IFP Energies Nouvelles, SOLVAY, ARKEMA, MISTRAS GROUP, ORIGALIS, CYBERNETIX - groupe Technip) qui ont pour mission d'établir le cahier des charges selon les besoins de leurs sites industriels et d'autre part des centres de recherche académiques (centre SPIN de l' Ecole des Mines de Saint-Etienne, laboratoire Roberval de l'Université Technologique de Compiègne, laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, laboratoire LEPMI de Grenoble) qui ont pour but de rechercher des solutions innovantes qui valorisent et garantissent l'obtention d'outils adaptés aux besoins

industriels. Le projet IREINE s'appuie sur l'ensemble des compétences techniques des partenaires industriels et académiques afin de mettre au point des technologies innovantes adaptées aux enjeux industriels du projet, et d'établir un guide des bonnes pratiques du monitoring de la corrosion dans les industries chimiques.

Nos travaux font partie du troisième axe du projet IREINE qui est dédié au développement des équipements industriels de monitoring par émission acoustique. Cet axe est piloté par l'IFPEN. Son objectif principal est de vérifier la possibilité de détecter par émission acoustique certains types de corrosion critiques comme les processus de corrosion en phase gazeuse à haute température dans les industries pétrochimiques, et d'améliorer la compréhension de ces phénomènes de corrosion ainsi que de vérifier les potentialités du monitoring par émission acoustique.

Ces travaux de thèse sont réalisés en étroite collaboration avec l'IFPEN qui est concerné par les phénomènes de corrosion affectant les unités qui fonctionnent à haute température et sous des atmosphères saturées en carbone (vapocraquage, vapo-reformage, reformage catalytique, cokers, fours et réacteurs). Dans ce cadre nous avons couplé le contrôle par émission acoustique à l'analyse thermogravimétrique afin d'identifier les signaux acoustiques émis lors des phénomènes de corrosion à haute température, la thermobalance (TGA) étant l'équipement avec lequel nous déterminons les mécanismes de corrosion des métaux et alliages. Les données issues de nos travaux pourront ensuite être confrontées aux données d'émission acoustique collectées lors de contrôles sur des équipements industriels en service.

Dans un premier temps une étude bibliographique a été conduite sur les dispositifs expérimentaux utilisés pour suivre l'endommagement des matériaux à haute température en utilisant la technique d'émission acoustique. Cette étude est détaillée dans le premier chapitre du manuscrit qui présente également les différents critères qui ont été retenus lors du développement et de la mise en place du dispositif expérimental de couplage de l'analyse thermogravimétrique avec l'émission acoustique. Ce couplage nécessite l'utilisation d'un guide d'onde qui assure la transmission des ondes acoustiques de l'échantillon situé dans la zone à haute température (plusieurs centaines de degrés Celsius) vers les capteurs situés en zone froide (quelques dizaines de degrés Celsius).

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est dédié à l'étude de l'oxydation d'un alliage à base de zirconium (Zircaloy-4) à 900 °C sous différents mélanges corrosifs avec des pressions partielles d'oxygène et d'azote variables. L'étude de cet alliage métallique qui est utilisé dans le secteur nucléaire, nous est apparue pertinente pour démontrer la faisabilité du couplage émission acoustique-thermogravimétrie. Les phénomènes d'oxydation du Zircaloy-4 sont bien connus et ils conduisent à la création de fissures dans le matériau, défauts susceptibles d'émettre des ondes acoustiques.

Le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit porte sur l'étude du mécanisme de corrosion par metal dusting d'échantillons de fer pur ou de fer pré-oxydé. Ces échantillons ont été corrodés à une température de 650 °C avec un mélange gazeux spécifié par les industriels contenant de l'isobutane et de l'hydrogène dilués dans l'hélium.

Enfin les principaux résultats et les perspectives de nos travaux sont présentés dans la conclusion générale.

Chapitre I : L'émission acoustique pour l'étude de la corrosion à haute température des métaux et des alliages

Une étude bibliographique du contrôle par émission acoustique dans le suivi de la corrosion à haute température est proposée. Les différents modes d'utilisation de l'émission acoustique sont détaillés avec une revue des différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour les études en laboratoire. Les dispositifs expérimentaux utilisés spécifiquement pour le couplage de la thermogravimétrie avec l'émission acoustique sont ensuite décrits. Sur la base d'une lecture critique de cette bibliographie, le chapitre I propose ensuite une description détaillée de la thermobalance que nous avons instrumentée avec une chaîne d'acquisition des signaux acoustiques. Enfin nous décrivons les phases de réalisation d'un guide d'onde conçu pour transmettre les signaux d'émission acoustique créés dans les échantillons lors de la corrosion en zone chaude jusqu'aux capteurs situés en zone froide.

I.1. Corrosion en phase gaz à haute température

Comme la majorité des phénomènes de corrosion, la corrosion à haute température se manifeste par la dégradation d'un matériau ou d'une structure par un phénomène physico-chimique. Ce type de corrosion se produit pour des températures élevées, en général supérieures à 500 °C. La corrosion à haute température dépend de plusieurs facteurs dont la température du milieu réactionnel, la composition de l'atmosphère gazeuse et la nature du matériau.

La corrosion en phase gaz à haute température intervient dans de nombreux domaines industriels (métallurgie, chimie, pétrochimie, production d'énergie, transport aérien, automobile, ...). L'augmentation des températures d'usage des matériaux permet souvent d'améliorer les rendements, en revanche cette augmentation favorise l'interaction des différents alliages (à base de fer, chrome, nickel et aluminium ...) avec l'environnement gazeux, en particulier, les phénomènes de corrosion à haute température (oxydation, carburation, metal dusting, sulfuration, nitruration, ...) (Figure I.1).

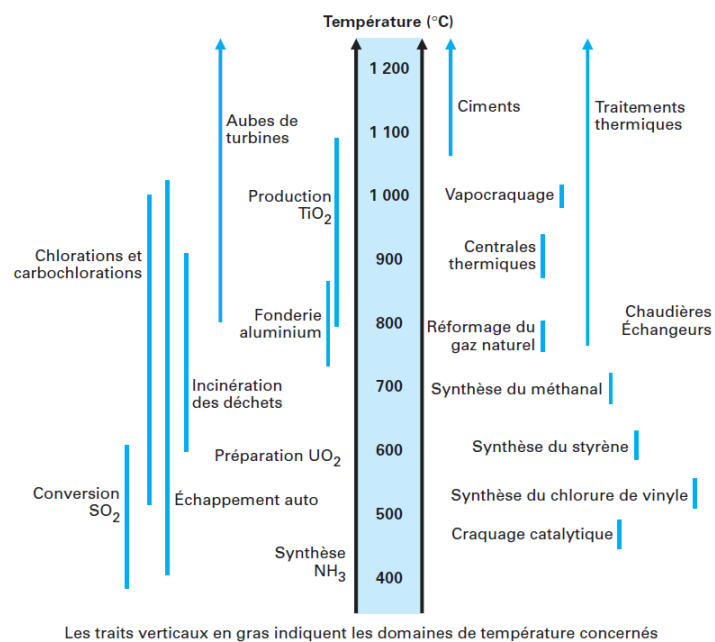


Figure I.1 : Températures de fonctionnement de divers procédés et opérations [2]

Les conséquences négatives voire catastrophiques de ces phénomènes de corrosion peuvent se manifester sous plusieurs formes : la réduction des transferts de chaleur dans les installations, la présence de fissures conduisant à la détérioration des équipements ... Le coût de ces altérations et les temps d'arrêts liés aux opérations de réparation sont donc très élevés. L'un des enjeux primordiaux dans l'industrie est donc de contrôler en service l'état de santé des équipements pour intervenir préventivement à bon escient. Des gains économiques ainsi qu'une sûreté accrue des installations pourraient être obtenus par un suivi en ligne de la corrosion des alliages.

Dans les installations pétrochimiques et pétrolières, différentes formes de corrosion des équipements métalliques sont présentes à haute température : corrosion par l'hydrogène (décarburation), par les composés carbonés (cokage, metal dusting, carburation), par les composés soufrés (attaque par sulfuration) et vieillissement en température des matériaux métalliques.

À titre d'exemple, la décomposition des hydrocarbures risque de saturer l'atmosphère en carbone ce qui peut entraîner la formation de dépôts de carbone à la surface de nombreux métaux et alliages. Ce dépôt peut conduire à la diffusion du carbone à l'intérieur des alliages et à la formation de carbures. La présence de ces carbures affecte directement le comportement mécanique des alliages (perte de ductilité, absence de déformation plastique) qui deviennent très sensibles à des variations de températures. Pour des changements thermiques importants les alliages peuvent se détériorer par fissuration suite à l'accumulation des contraintes mécaniques.

La présence d'hydrogène sur la surface des aciers pour des hautes températures, conduit à la décomposition de l'hydrogène gazeux en hydrogène atomique qui peut pénétrer dans l'acier et se recombinaison avec les carbures présents dans l'acier pour former du méthane. Le fait que le méthane ne puisse pas diffuser peut alors provoquer des fissurations intergranulaires. Les matériaux pouvant être affectés par ce phénomène sont les aciers au carbone, et les aciers faiblement alliés [3].

I.2. Emission Acoustique

1.2.1. Généralités sur le contrôle par émission acoustique

Par définition, l'Émission Acoustique (EA) est le phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires résultant des micro déplacements locaux internes au sein d'un matériau soumis à des sollicitations (Norme AFNOR NFA 09350). Le dégagement irréversible d'énergie dans le matériau représente une source importante d'ondes élastiques transitoires. Le domaine fréquentiel de ces ondes couvre le domaine des ultrasons [10-1000 kHz]. Ces ondes sont caractérisées par des courtes durées (quelques millisecondes) [4]. Cette technique est non directionnelle, les sources émissives se propagent dans toutes les directions. La détection n'a lieu qu'au moment du relâchement des contraintes générant les signaux d'émission acoustique [5].

Les premières recherches concernant l'émission acoustique ont été réalisées au début du 20^{ème} siècle, quand les chercheurs ont rapporté la présence des sons audibles qui accompagnent la déformation des matériaux. En 1916, Czochralski a mentionné la présence du fameux cri de l'étain lors du maillage de celui-ci, ce phénomène était mentionné depuis longtemps par Geber dans son ouvrage 'The sum of perfection or of the perfect magistrey'.

Le premier système d'instrumentation mis en place pour détecter les signaux acoustiques a été réalisé par Kishinouye en 1933 lors de ses expériences réalisées sur des échantillons en bois. En 1936, Ehrenfest et Yoffe ont mis en place des systèmes de détection de l'activité acoustique présente lors des transformations martensitiques dans les aciers [6].

En 1950, Kaiser [7] a marqué l'histoire du contrôle par émission acoustique avec ses travaux de thèse. L'effet Kaiser est décrit par l'absence d'EA lorsqu'un matériau ou une structure portée à un niveau de sollicitation noté P_1 puis déchargée n'émet pas tant que la sollicitation appliquée lors d'une deuxième mise en charge, reste inférieure à la valeur maximale précédemment atteinte P_1 . On appelle P_2 le niveau de sollicitation à l'apparition de l'émission acoustique lors de la deuxième mise en charge. Dans le cas où la structure est endommagée alors $P_2 < P_1$. On peut ainsi définir le rapport de Felicity ($R_f = \frac{P_2}{P_1}$).

En 1957, Tatro [8] a évoqué la nécessité d'établir l'origine physique des signaux acoustiques et de développer des systèmes de contrôle par émission acoustique pour des applications industrielles. L'un de premiers systèmes de contrôle a été appliqué par Dunegan en 1963 [9] dans le but de surveiller des équipements opérant sous pression. L'évolution de l'industrie des semi-conducteurs, a permis de concevoir des systèmes de contrôles plus faciles à déplacer et à mettre en place ce qui a créé une forte croissance du nombre d'applications industrielles impliquant l'EA [10].

Les travaux de Touya menés en 1979 [11], ont révélé que l'activité acoustique qui peut être générée lors de la déformation d'un matériau est influencée par plusieurs facteurs, qui sont détaillés dans le Tableau I.1. Selon Touya dans le cas où le matériau étudié est caractérisé par une grande épaisseur ou soumis à des importantes vitesses de sollicitation ; les salves générées possèdent des fortes amplitudes. Par contre si le matériau est caractérisé par une faible limite d'élasticité ou une faible épaisseur ou soumis à des faibles vitesses de sollicitation les signaux générés sont de faible amplitude.

Toujours dans ce contexte de nombreux phénomènes physiques liés à l'endommagement des matériaux, sont à l'origine d'émission d'ondes élastiques transitoires. On peut citer par exemple les déformations plastiques, les glissements aux joints de grains, les transformations de phase, les impacts de particules, la cavitation, les frottements, l'amorçage et la propagation de fissures (cas de corrosion sous contrainte), mais également les attaques chimiques des surfaces (corrosion). À haute température, nous pouvons ajouter la croissance généralisée des couches d'oxydes, la réduction chimique d'oxydes protecteurs ainsi que la décarburation des alliages accompagnée de la fissuration de couches d'oxydes protectrices (Al_2O_3 , Cr_2O_3).

Tableau I.1 : Principaux facteurs influençant le type d'émission acoustique d'un matériau [11]

Facteurs favorisant les signaux de :	
Grande Amplitude	Faible Amplitude
Forte limite d'élasticité	Faible limite d'élasticité
Transformation martensitique	Transformation par phase de diffusion
Anisotropie	Isotropie
Hétérogénéité	Homogénéité
Épaisseur importante	Épaisseur faible
Taille de grain élevée	Structure à grains fins
Tendance à former des macles	Maclage très difficile
Rupture par clivage	Déformation par cisaillement
Propagation de fissure	Déformation plastique uniforme
Température basse	Température élevée
Vitesse de sollicitation élevée	Vitesse de sollicitation faible
Grande déformation	Petite déformation

Tous ces phénomènes ont en commun de mettre en jeu des déplacements de la matière à différentes échelles de temps ainsi que la création ou la modification de contraintes mécaniques locales susceptibles de produire des ondes élastiques transitoires, sources de l'émission acoustique. Ces ondes se propagent ensuite dans le matériau et à sa surface, où elles peuvent être détectées et enregistrées par des capteurs piézoélectriques qui ont pour rôle de transformer les ondes mécaniques en signaux électriques (Figure I.2). Les signaux sont amplifiés puis traités au moyen de système d'acquisition pour créer des bases de données. Correctement analysée, cette émission acoustique peut être utilisée à la fois pour mieux comprendre les dégradations des matériaux et pour effectuer un suivi intelligent des systèmes soumis à des températures élevées [12].

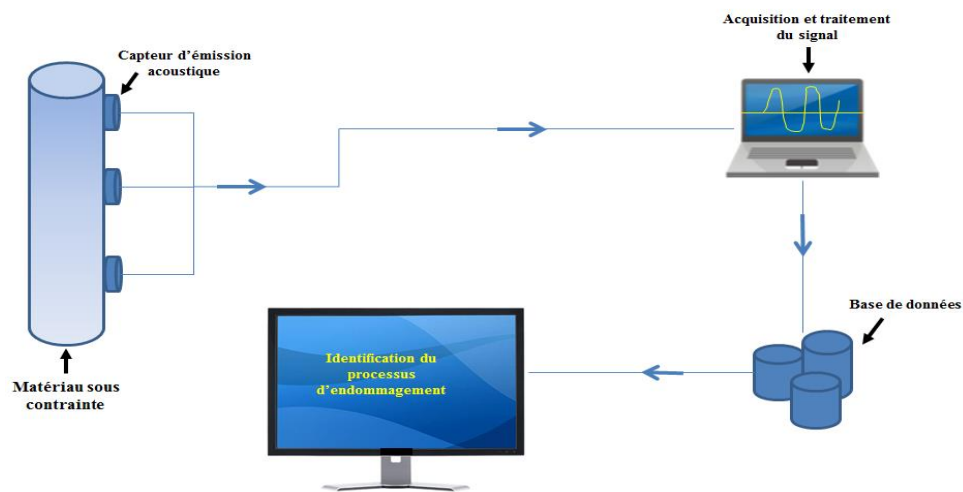


Figure I.2 : Schéma d'un système de contrôle par émission acoustique (EA) in situ d'un équipement industriel

Dans le cas de la corrosion à haute température et en l'absence de sollicitations mécaniques, les contraintes d'origine interne sont des sources d'émission d'ondes élastiques transitoires dans une gamme de fréquence allant de quelques kHz à 1 MHz. Ces ondes se propagent dans le matériau suite à un changement brutal du champ de contraintes ou de déformations correspondantes. Toujours dans le cas des hautes températures, les variations de température sont à l'origine de déformations thermiques (dilatations) qui peuvent être génératrices de contraintes mécaniques (déformations de croissance, déformations d'épitaxie, ...). Lorsque le niveau de contraintes mécaniques dépasse un certain seuil, des endommagements peuvent se produire dans les matériaux. Ainsi, des endommagements majeurs surviennent souvent pendant le refroidissement des matériaux.

Comme les signaux d'émission acoustique se situent dans la gamme des hautes fréquences, on peut potentiellement les différencier des signaux liés au bruit instrumental résultant des interventions humaines ou liés à d'autres vibrations mécaniques [13]. Cette technique de contrôle non destructif présente d'autres avantages, elle est applicable sous diverses conditions environnementales sans exiger des infrastructures lourdes. De plus, la mise en place de cette technique reste peu coûteuse (capteurs, chaîne d'acquisition). L'avantage majeur de cette technique est qu'elle permet de quantifier l'endommagement des matériaux opérant en temps réel (in-situ).

Il existe deux types de signaux d'émission acoustique, l'émission continue et l'émission discontinue. L'émission continue est formée de signaux qui sont issus d'une grande quantité de sources actives en même temps et qui se trouvent très rapprochés les uns des autres à titre d'exemple les mouvements des dislocations dans un métal [14].

On nomme émission discontinue ou bien émission par salves, ce type d'émission se présente sous forme des ondes transitoires et peut correspondre à des phénomènes tels que la propagation des fissures, la microfissuration, l'écaillage, Dans ce cas, on fait l'hypothèse que chaque salve reçue correspond à un événement physique dans le matériau et que la forme de la salve est directement liée aux caractéristiques de cet événement. Dans le but d'identifier les différents mécanismes d'endommagement, il est possible d'utiliser les paramètres qui caractérisent ces salves. Les principaux paramètres exploitables sont présentés sur la Figure I.3. La plupart de ces paramètres sont définis par rapport au seuil d'acquisition en dessous duquel aucun signal ne sera enregistré par le système d'acquisition. Ce seuil est généralement fixé à une valeur légèrement supérieure au bruit de fond.

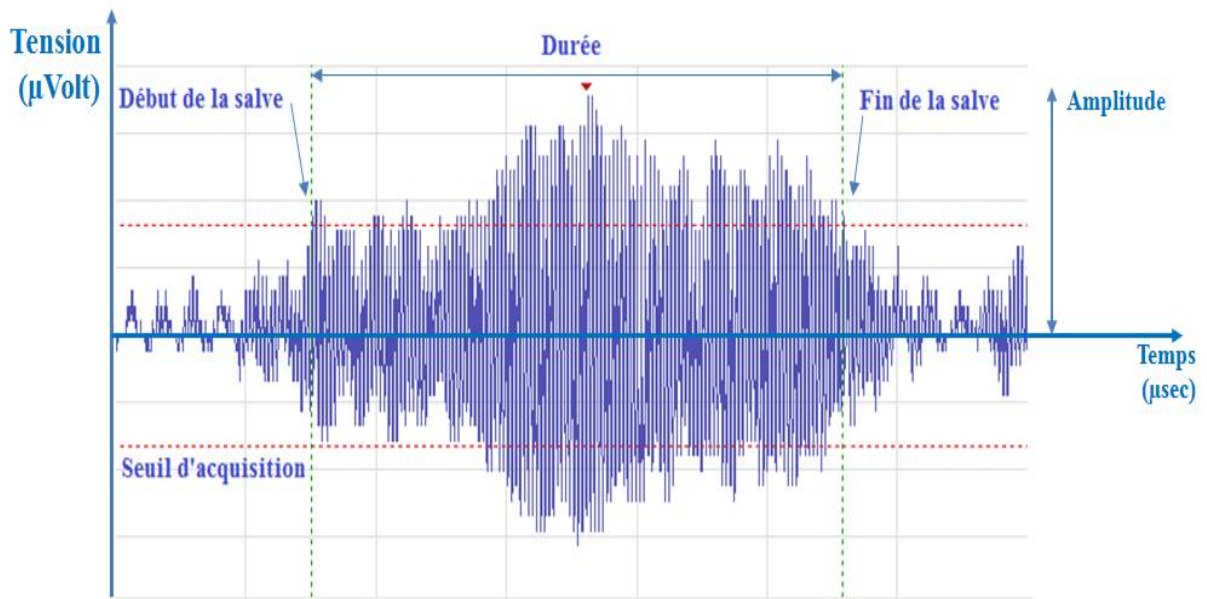


Figure I.3 : Exemple de salve d'émission acoustique (observée lors du dépôt de carbone sur un guide d'onde en alumine à 650 °C)

1. L'amplitude : elle correspond à l'amplitude de la crête maximale, son unité est le décibel (dB).

$$A = \log\left(\frac{V_{max}}{1 \mu V}\right) - (\text{preampGain}) \quad (\text{Eq. I-1})$$

PreampGain est la valeur du gain des préamplificateurs des transducteurs d'EA (fixée à 60 dB dans notre étude).

2. La durée : elle correspond au temps entre le premier et le dernier dépassement de seuil d'acquisition, elle est notée T (unité : microseconde (µs)).
3. Le nombre de coups : il correspond au nombre de franchissements de seuil sur la durée du signal.
4. L'énergie absolue : elle est définie par,

$$E_{abs}(T) = \int_T^1 |A^2| dt \quad (\text{Eq. I-2})$$

L'unité de l'énergie absolue Eabs est l'attojoule (aJ), 1 aJ = 10⁻¹⁸ J.

5. L'énergie (Unité Arbitraire (U.A.)) :

$$E(T) = \int_T A dt \quad (\text{Eq. I-3})$$

6. Le temps de montée : c'est le temps qui sépare le premier dépassement de seuil, de l'amplitude maximale du signal (unité : microseconde (μs)).
7. Le nombre de coups au pic : il correspond au nombre de franchissements de seuil par le signal entre le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale.
8. La fréquence moyenne : c'est le nombre de coups d'une salve divisé par sa durée (Unité : kHz).
9. Seuil d'acquisition : Ce paramètre permet de s'affranchir du bruit instrumental. Il est réglable selon le dispositif et l'environnement expérimental.

Les paramètres suivis (Nombre de coups, Amplitude, Energie absolue, ...) dépendent du type d'information recherchée, le paramètre le plus souvent utilisé est le nombre de coups cumulés dans le temps ($N_{\text{coups}} = f(t)$). Les endommagements se repèrent par de brusques variations du nombre de coups cumulés sur des temps courts. D'autres indicateurs sont parfois utilisés comme le nombre de salves enregistrées au cours du temps ou l'énergie cumulée de ces salves d'émission acoustique.

En se référant à l'ensemble des résultats de la littérature, les microfissurations dans la couche d'oxyde génèrent des salves de faible amplitude qui dépendent du type d'oxyde considéré. Les fissures perpendiculaires à la surface de l'oxyde ainsi que le décollement de l'interface métal-oxyde génèrent des salves de haute amplitude [15, 16].

D'autres études ont montré que la distinction entre différentes populations de signaux peut être réalisée en corrélant différents paramètres. Le Tableau I.2 extrait des travaux de thèse de A. Marec [17], résume les caractéristiques de plusieurs phénomènes émissifs obtenus pour l'endommagement d'un composite de type fibre-matrice.

Tableau I.2 : Synthèse des paramètres temporels calculés sur les salves d'EA pour un composite de type fibre/matrice [17]

Matériaux	Type d'endommagement	Amplitude	Temps de montée	Energie	Durée
Composite Fibre/matrice	Fissuration matricielle	35-65 dB	>0.01ms	<103aJ	0.1 ms
	Décohésion interfaciale	50-80 dB	< 0.01 ms	> 104 aJ	0.1 ms
	Rupture de fibre	75-100 dB	<0.01ms	>105aJ	0.05 ms
	Délaminage	55-80 dB	>0.02 ms	< 105aJ	>0.15 ms

Différentes méthodes de traitement du signal permettent de classer et de discriminer les populations de signaux d'émission acoustique. Parmi ces méthodes on trouve l'analyse statistique multivariable qui permet de définir des ressemblances ou des différences entre des

données en analysant plusieurs paramètres à la fois, ce qui permet de créer des classes de signaux qui pourront être attribués à des mécanismes d'endommagement [17, 18].

Le but des méthodes d'analyse statistique multivariable est de pouvoir classer des données, ce qui nécessite de trouver des rapprochements et des similarités entre des groupes des données. Cette méthode d'analyse est basée sur la reconnaissance de forme, qui permet de définir un certain degré d'appartenance d'une donnée à une classe qui désigne un groupe de données, en s'appuyant sur l'analyse de plusieurs paramètres.

Si on prend l'exemple des salves d'émission acoustique, chaque salve représente un vecteur qui contient plusieurs composantes, ces composantes sont les descripteurs de cette salve d'EA (amplitude, durée, énergie, fréquence, nombre de coups, ...). L'algorithme de classification compare ces paramètres avec les composantes d'un autre vecteur (une deuxième salve par exemple) et son rôle est de trouver les salves qui présentent des paramètres proches afin de les rassembler dans une classe. À la fin de ce processus de classification, chaque salve doit être assignée à une classe et chaque classe créée doit contenir au moins une salve d'EA. Ce qui facilite l'attribution des salves acoustiques à des mécanismes sources qui sont à l'origine de l'émission de ces salves.

Plusieurs auteurs ont utilisé l'analyse multivariable afin d'attribuer des signaux acoustiques aux phénomènes sources. On peut citer les travaux de Shaira et al. [19], qui ont pu identifier trois classes des signaux d'émission acoustique en utilisant des capteurs collés directement sur des échantillons d'acier inoxydable 304L lors de la transformation martensitique. Shaira et al. ont utilisé deux chaînes d'EA fournis par la compagnie Mistras Group, ces deux chaînes assurent une préamplification totale de 80 dB et une fréquence d'acquisition de données de 8 MHz. Afin de classifier les signaux acoustiques l'auteur a appliqué un prétraitement qui consiste à normaliser les différents paramètres des salves d'EA et à transformer chaque salve en un vecteur contenant 9 composants. L'auteur utilise pour la suite l'algorithme des K-moyennes pour la classification des signaux acoustiques. Selon Godin et al. [20] cet algorithme de classification automatique est un processus itératif qui se déroule en 7 étapes :

1. Choix du nombre de classes k ,
2. Choix d'une mesure de similarité (distance euclidienne pondérée),
3. Initialisation des centres des k classes (C_k) de façon aléatoire,
4. Calcul de la distance entre chaque vecteur et chaque centre : le calcul des distances est établi à partir de la distance euclidienne pondérée par les valeurs propres (λ_i) issues de l'analyse en composantes principales (Eq. I-4) :

$$d^2(X, Y) = \sum_{i=1}^4 \lambda_i (X_i - Y_i)^2 \quad (\text{Eq. I-5})$$

5. Affectation de chaque vecteur à la classe la plus proche (distance minimale entre le signal et le centre de la classe),
6. Calcul des nouveaux centres des classes ainsi définis à la fin de cette étape d'itération,
7. Si les centres des classes sont stables, alors l'algorithme a convergé et la procédure est terminée sinon il faut répéter les étapes 4 à 6.

Selon Shaira trois classes ont été trouvées après avoir appliqué l'algorithme de classification (Figure I.4). La première classe est caractérisée par des signaux de faible fréquence avec un long temps de montée, ces signaux peuvent résulter des mouvements de dislocation. La seconde classe est caractérisée par des signaux de haute énergie et qui peuvent être associé à des phénomènes d'endommagement mécanique (fissuration). La troisième classe est constituée des signaux de type impulsif, qui peuvent être générés lors des transformations martensitiques.

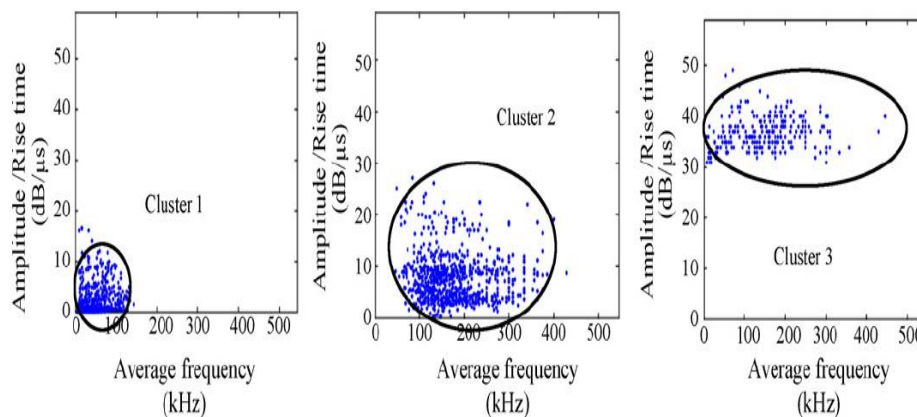


Figure I.4 : Résultats de classification en suivant l'évolution de l'amplitude/temps de montée en fonction de la fréquence moyenne [19]

1.2.2. Emission acoustique à haute température

1.2.2.1. Dispositifs expérimentaux décrits dans la littérature

La technique d'émission acoustique est généralement utilisée en positionnant les capteurs piézoélectriques directement sur les équipements à contrôler lorsque ceux-ci fonctionnent à basse température. L'utilisation de l'émission acoustique dans cette configuration est difficile pour suivre l'endommagement des matériaux à haute température à cause des limites d'utilisation des capteurs d'EA qui ne permettent pas de les implanter directement dans des zones localisées à haute température ($T > 150\text{ °C}$) et/ou dans des environnements corrosifs. Pour pouvoir utiliser l'émission acoustique à haute température deux configurations ont été mentionnées dans la littérature. Elles consistent soit à faire les essais sur des échantillons de grande taille qui sont considérés comme guide d'onde, soit à faire intervenir un guide d'onde indépendant de l'échantillon pour pouvoir transmettre les ondes élastiques de l'échantillon

situé dans la zone à haute température jusqu'aux capteurs positionnés dans la zone de basse température.

De nombreuses études relatives à la corrosion des métaux ou alliages à haute température ont été réalisées avec des capteurs positionnés directement sur l'échantillon sans avoir recours à un guide d'onde. Dans ce contexte on peut citer le dispositif de contrôle par émission acoustique développé au sein de l'équipe du professeur Schütze. Ce dispositif utilise des tubes de 2,2 m de longueur dont la zone centrale est insérée dans un four, les capteurs étaient serrés sur chaque extrémité du tube, voir Figure I.5.

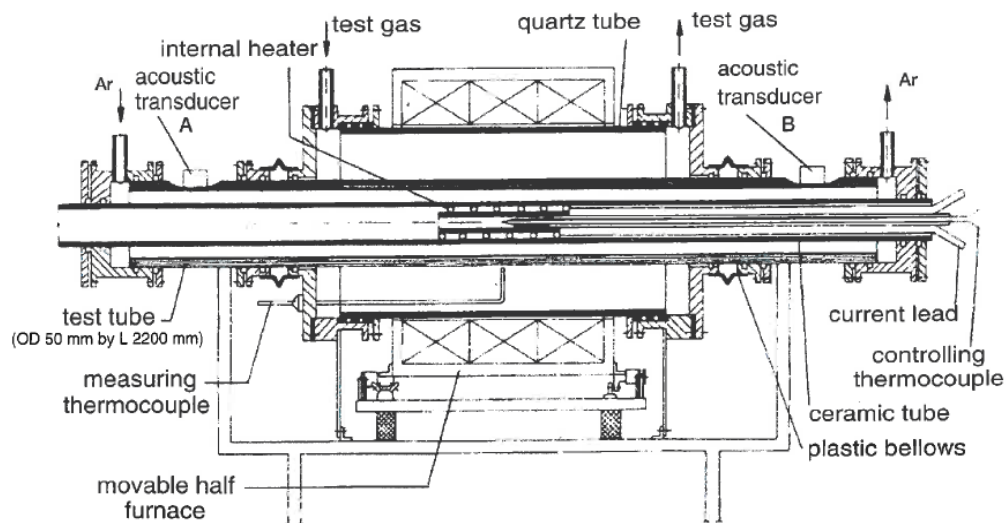


Figure I.5 : Dispositif de contrôle par EA des tubes de grande dimension pendant des essais de cyclage thermique [21]

Christl et al. [22] ont mis en œuvre ce dispositif en 1986 pour détecter les différents modes d'endommagements des couches d'oxydes lors d'essais de cyclage thermique sur des aciers faiblement alliés constitués de 2,25% Cr et 1% Mo. Les résultats de cette étude ont montré la possibilité de détecter les phénomènes de fissuration, de flambage et de délaminage des couches d'oxydes de fer (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) à l'aide de la technique d'émission acoustique. À titre d'exemple un important nombre de signaux acoustiques de forte amplitude a été détecté suite à la fissuration des couches de magnétite (Fe_3O_4) pendant le refroidissement sous vapeur d'eau tandis que le flambage et le délaminage des couches d'hématite (Fe_2O_3) génèrent des signaux de faible amplitude.

Schulte et al. [23] ont utilisé le même dispositif en 1997 dans le but de suivre l'endommagement des couches de sulfures sur différents types d'aciers lors des essais de cyclage thermique. Les mesures des signaux d'EA pendant la sulfuration de l'alliage constitué de (13% Cr-1% Mo-0.25% V) en palier isotherme à 400 °C sont présentées sur la Figure I.6. Ces résultats montrent la présence d'une augmentation de l'activité acoustique 350 heures après le début de la sulfuration (Figure I.6). Des observations par microscopie optique ont

révélé l'apparition d'une nouvelle couche partielle de sulfure ferreux (FeS) pendant cette période. Ces résultats viennent confirmer la sensibilité de l'émission acoustique dans la détection de toutes déformations ou endommagements des matériaux étudiés.

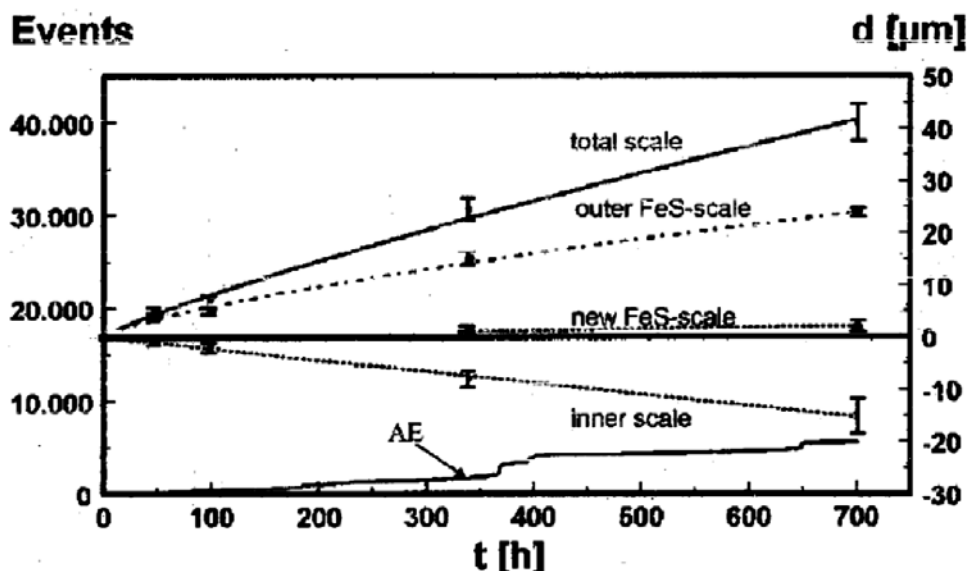


Figure I.6 : La variation de l'activité acoustique et de l'épaisseur de couches de sulfure de l'alliage (13% Cr-1% Mo-0.25% V) en fonction de temps pendant le palier isotherme à 400 °C [23]

Renusch et al. [21], ont utilisé cette technique en 2005 pour suivre l'endommagement des couches d'oxyde de différents aciers inoxydables en réalisant des essais sous différents environnements (en présence et en absence de vapeur d'eau). Les résultats des signaux d'EA enregistrés pendant les cycles thermiques (palier isotherme à 600 °C pendant 8 heures, refroidissement à 300 °C pendant 1 heure) sont présentés dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Résultats qualitatifs des tests d'EA [21]

Type d'acier	Signaux EA (palier isotherme sous vapeur d'eau)	Signaux EA (refroidissement sous vapeur d'eau)	Signaux EA (palier isotherme en absence de vapeur d'eau)	Signaux EA (refroidissement en absence de vapeur d'eau)
2,25%Cr - 1%Mo	Absence	Présence avec période d'incubation	Absence	Présence
9%Cr (P91)	Présence	Présence	Quelques signaux	Présence
9%Cr (Nf616)	Présence	Présence	Absence	Présence
12%Cr - 1%Mo	Présence	Présence	Absence	Présence
Alliage 800 H	Absence	Présence	Absence	Présence
HK 40	Absence	Présence	Absence	Présence

Ces résultats indiquent que les étapes de refroidissement en présence et en absence de vapeur d'eau, sont toujours accompagnées de signaux d'EA. Selon Renusch c'est la

différence de coefficients d'expansion thermique qui est à l'origine de la création des contraintes qui conduisent à la fissuration, l'endommagement, et l'écaillage des couches d'oxyde. Les mesures de l'activité acoustique au cours des paliers isothermes permettent d'identifier les moments critiques de la fissuration des couches d'oxyde. La fissuration des couches d'oxyde en palier isotherme ne se produit pas pour tous les aciers. On remarque que l'acier (P91 9% Cr) est largement affecté par ce phénomène au contraire des autres aciers qui sont moins affectés (HK 40, alliage 800H, 2,25%Cr - 1%Mo).

Khanna et al. [24] ont étudié l'oxydation sous air des échantillons en acier ($2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$) qui ont été découpés en forme de T (voir Figure I.7). La base du T a été placée à l'intérieur du four et la partie supérieure sur laquelle était positionnée le capteur d'EA était placée en dehors du four. Les résultats ont montré que la technique d'émission acoustique est capable de détecter des phénomènes comme la microfissuration de la couche d'oxyde (breakaway) pour des températures comprises entre $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, la spallation de cette couche d'oxyde pendant le refroidissement à $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ainsi que la fissuration interne de la couche d'oxyde pendant l'étape de refroidissement à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Une autre méthode de positionnement des capteurs d'émission acoustique est présentée par Zhou et al. [25] qui ont utilisé un laser CO_2 dans le but de localiser le chauffage sur une partie des échantillons tout en plaçant les capteurs loin de la zone de réaction (voir Figure I.8). Le contrôle par EA a permis de détecter les phénomènes de fissuration de la surface et le décollement de l'interface de la barrière thermique (TBC) qui se produisent pendant les périodes de chauffage et de refroidissement. La vitesse de montée en température et de refroidissement jouent un rôle important dans la détermination de l'ampleur de ces deux phénomènes de dégradation (fissuration et décollement).

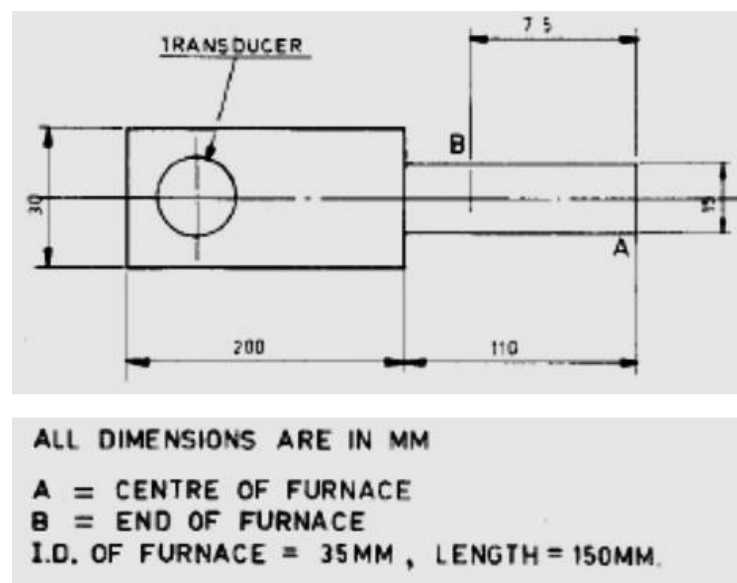


Figure I.7 : Emplacement de capteur de l'EA sur l'échantillon en forme de T [24]

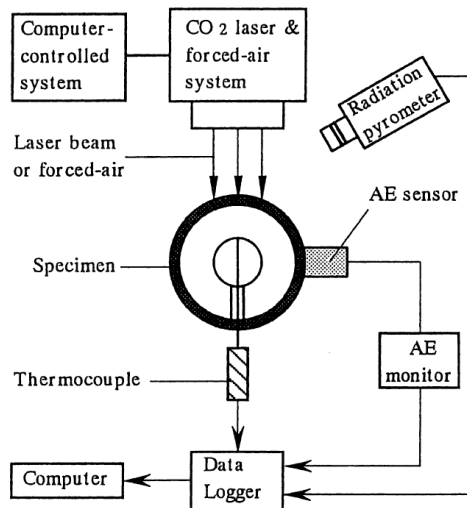


Figure I.8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour suivre la fatigue thermique induite par le décollement du système de revêtement de barrière thermique [25]

Van De Loo et al. [26] ont étudié la corrosion par metal dusting d'un tube d'alliage composé de (1% Cr – 0,5% Mo – bal Fe) de 1 m de longueur (Figure I.9) sous un mélange de CO/H₂ circulant à l'intérieur du tube pour des températures comprises entre 300 °C et 500 °C. Deux processus émissifs ont été observés, dans le premier processus il s'agit du metal dusting des couches d'oxyde qui apparait pour des températures comprises entre 380 °C et 420 °C et dans le second processus c'est la corrosion par metal dusting du métal qui se produit pour des températures supérieure à 425 °C.

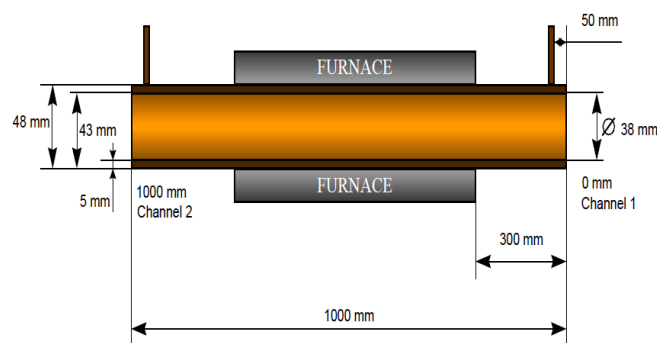


Figure I.9 : Dispositif expérimental de contrôle de la corrosion par metal dusting par émission acoustique [26]

Van De Loo et al. ont appliqué des techniques de reconnaissance et de classement des signaux d'émission acoustique en utilisant le logiciel NoesisTM fourni par la compagnie Mistras Group. Ces techniques ont permis d'identifier les signaux liés au bruit instrumental et les signaux spécifiques de la corrosion par metal dusting (Figure I.10). Les différentes caractéristiques des salves sont détaillées dans le Tableau I.4.

Le processus de désintégration du métal par metal dusting, s'accompagne d'une importante activité acoustique et génère les salves les plus énergétiques.

Tableau I.4 : Les différentes caractéristiques des salves acoustiques correspondants aux bruits instrumentaux, et aux autres signaux

Classe	Durée (μ s)	Nombre de coups/salve	Energie (aJ)
Metal dusting cœur du métal	0 – 20 000	0 – 2 000	0 – 2 000
Metal dusting des couches d'oxyde	0 – 10 000	0 – 1 000	0 – 1 000
Bruit Instrumental	0 – 4 000	0 – 400	0 – 800

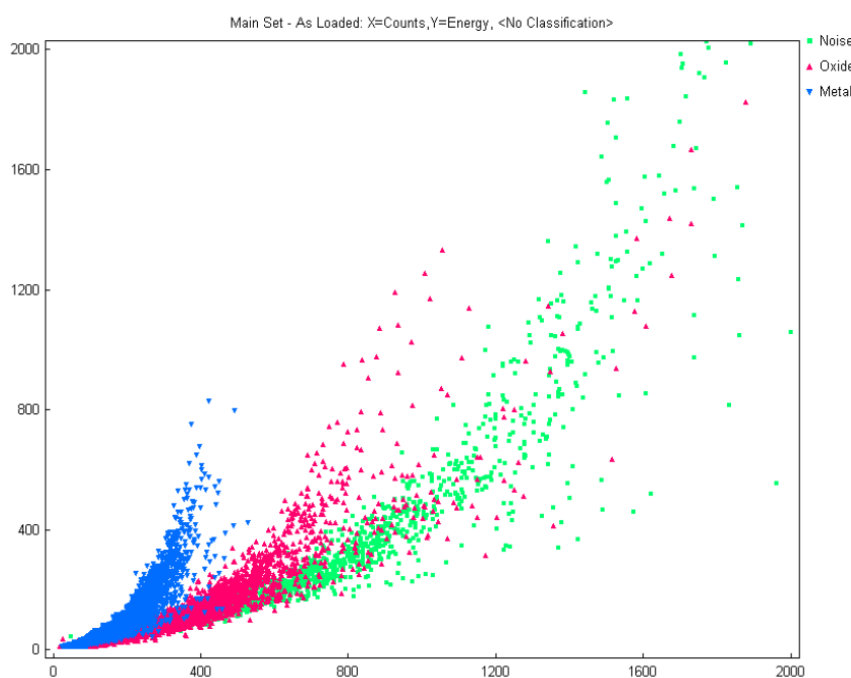


Figure I.10 : Variation de l'énergie des salves d'EA (aJ) en fonction du nombre de coups de ces salves [■ bruit instrumental, ▲ metal dusting (oxyde), ▼ metal dusting (métal)] [26]

Ferrer et al. [27] ont suivi la corrosion par metal dusting de tubes d'alliage 800H (40% Fe – 20% Cr – 30% Ni) à l'aide de l'émission acoustique. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure I.11; les tubes sont introduits dans le four et les capteurs sont fixés sur chaque extrémité du tube en zone froide. Cette zone froide est exposée à l'air environnant contrairement à la zone chauffée qui est exposée au mélange corrosif.

Après 10 jours d'exposition sous un mélange gazeux composé de 15% CO et de 85% H₂, des trous et des cratères sont apparus à la surface interne des tubes. Une activité acoustique a été détectée 30 heures après l'introduction du mélange corrosif ; cette activité étant liée selon Ferrer à la détérioration des échantillons par metal dusting (Figure I.12).

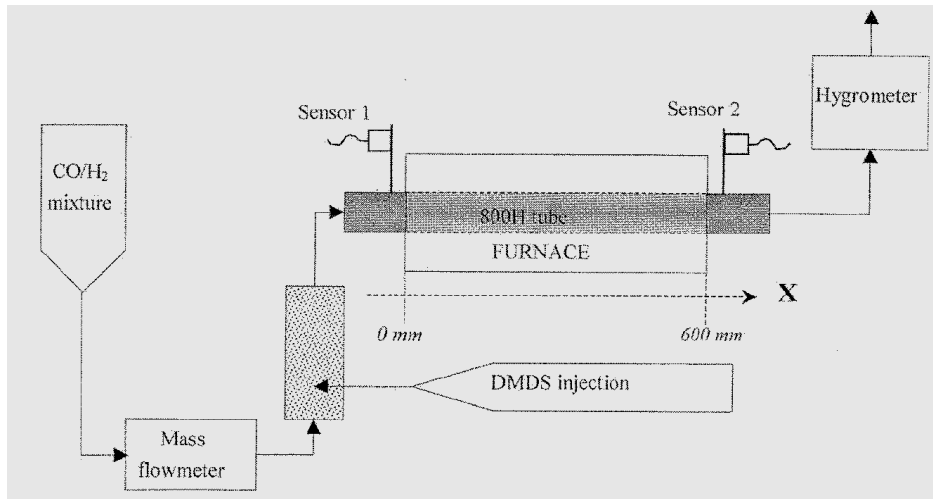


Figure I.11 : Dispositif expérimental utilisé pour le suivi de l'inhibition du metal dusting par émission acoustique [27]

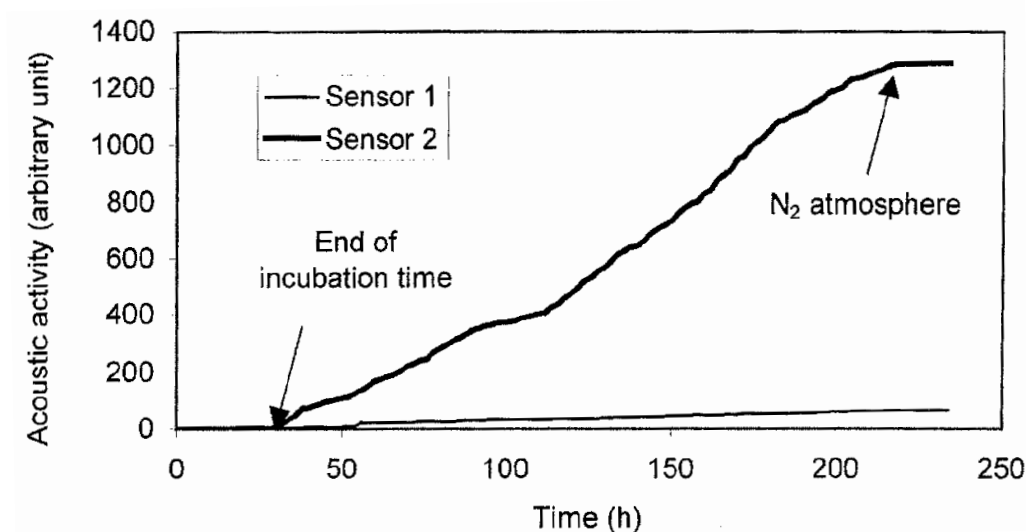


Figure I.12 : Variation de l'activité acoustique lors d'un test de corrosion par metal dusting [27]

Le dispositif utilisé par Ferrer et al. [27] permet également de localiser la zone d'endommagement d'une manière précise ; le principe de localisation est basé sur la différence de temps d'arrivée des ondes émises sur chaque capteur d'émission acoustique, ce calcul permet de localiser la zone source des signaux d'émission acoustique.

Des autres auteurs comme Robin et al. [28] ont aussi utilisé ce principe de localisation en instrumentant leurs dispositifs expérimentaux avec plusieurs capteurs d'EA.

Le contrôle par émission acoustique peut donc être réalisé avec des capteurs collés directement sur les éprouvettes de corrosion soumis à haute température qui sont dans ce cas des tubes de grande longueur. Les capteurs d'émission acoustique ne résistant pas à une température supérieure à 150 °C, il convient de les déporter dans des zones froides où la température reste de l'ordre de dizaine de degrés Celsius, aux extrémités froides des tubes. Ces expérimentations ne permettent pas de suivre en continu une autre caractéristique des échantillons en transformation, comme la masse ou les propriétés mécaniques. L'utilisation d'un guide d'onde devient alors indispensable.

Le guide d'onde a pour rôle de transmettre les ondes élastiques émises par l'échantillon vers les capteurs d'émission acoustique qui transforment ces signaux mécaniques en signaux électriques. Le guide d'onde peut être constitué du même matériau que l'échantillon ou d'autres matériaux. Le choix des matériaux de base du guide d'onde est variable et dépend des paramètres de l'étude. Il doit être inerte vis-à-vis de l'atmosphère et de l'échantillon à la température de travail. Deux types de matériaux sont largement cités comme guide d'onde dans la littérature, le platine et l'alumine.

Plusieurs auteurs ont utilisé des guides d'onde constitués de fils de platine dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1 mm pour le suivi de l'endommagement des matériaux à haute température. Cette technique exige que l'une des extrémités du fil de platine soit en contact serré avec l'échantillon en réalisant soit une soudure par point, soit un pressage mécanique. A l'autre extrémité le fil de platine est couplé à un support métallique qui joue le rôle d'un intermédiaire entre le fil et les capteurs d'émission acoustique.

Dans ce contexte on peut citer les travaux de Singh Raman [29], réalisés en 1995 dans le but d'étudier l'influence de variations microstructurales de la zone de soudure pendant la corrosion à haute température d'un acier (Figure I.13). Le capteur utilisé était résonnant à 175 kHz. Il était lié à l'échantillon et à une chaîne d'acquisition avec un préamplificateur (+98 dB). Les résultats obtenus après 5 heures d'oxydation sous air à 600 °C, ont révélé que les phénomènes de fissuration et d'écaillage de zones soudées qui se produisent en palier isotherme et lors de refroidissement génèrent une importante activité acoustique.

Schütze [30] a étudié les phénomènes de fissuration et de déformation des couches d'oxyde protectrices des aciers réfractaires. Le dispositif expérimental utilisé permet de coupler le suivi par EA aux essais de traction. Les signaux acoustiques ont été transmis à l'aide d'un guide d'onde en platine comme le montre la Figure I.14. Le fil en platine était fixé sur la partie stable (indéformable) de l'échantillon à l'aide d'une pince. La chaîne d'acquisition était caractérisée par la possibilité d'amplifier le signal de l'ordre de 100 dB et de filtrer les signaux compris entre 100 kHz et 350 kHz.

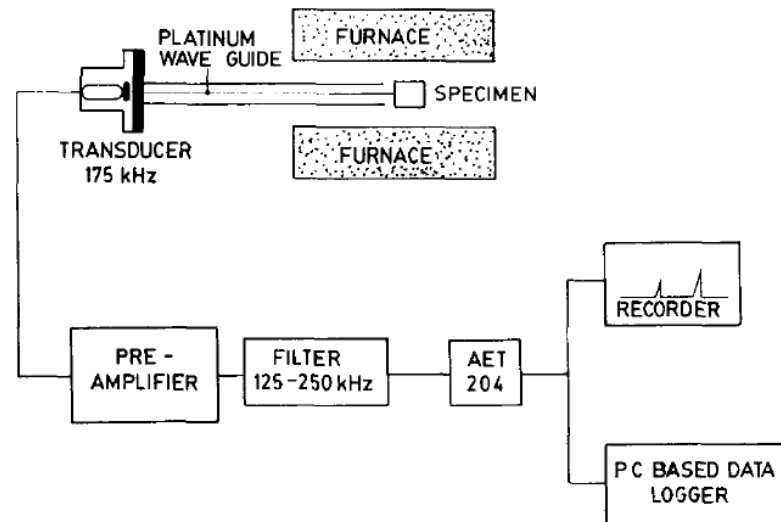


Figure I.13 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le suivi des signaux acoustiques au cours des essais d'oxydation d'acier [29]

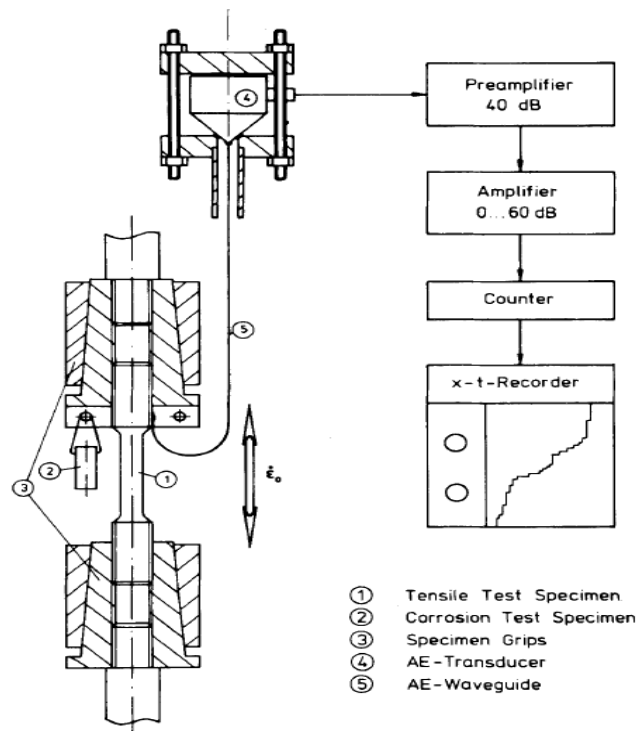


Figure I.14 : Dispositif expérimental permettant d'enregistrer les signaux acoustiques [30]

Bruns et Schütze [31] ont également utilisé un dispositif de contrôle d'EA comportant un guide d'onde (fil en platine de 1 mm de diamètre) pour étudier les propriétés mécaniques des couches d'oxydes sur du Nickel et sur un alliage à base de TiAl. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure I.15. Deux fils en platine étaient soudés par point sur les deux extrémités de l'échantillon. Les tests d'oxydation ont été réalisés à 900 °C, la majorité des échantillons utilisés a été protégée contre l'oxydation à l'exception d'une petite zone située au centre de l'échantillon comme le montre la Figure I.15. L'objectif est de suivre simultanément

l'endommagement du substrat métallique (zone protégée) et des couches d'oxydes (zone non protégée) lors des essais mécaniques. La présence de plusieurs capteurs permet de localiser la zone source des signaux acoustiques (zone d'endommagement). Les deux capteurs utilisés lors de cette étude possèdent des propriétés différentes (un capteur résonant à 150 kHz PAC R15 et l'autre résonant à 500 kHz R50). Un filtre a été utilisé afin d'enregistrer les signaux situés entre 150 kHz et 1 MHz, la chaîne d'acquisition permettait une amplification de 60 dB. L'auteur a mentionné que l'utilisation de ce type de guide d'onde (fils en platine de 1 mm de diamètre) entraîne une perte de l'ordre de 6 à 10 dB. L'émission acoustique était couplée aux essais mécaniques afin de déterminer le processus d'endommagement des couches d'oxyde et du substrat métallique (Figure I.15). La protection des échantillons de nickel était réalisée avec un revêtement par diffusion d'aluminium, la protection des alliages à base de TiAl était achevée en appliquant un revêtement à base de silicium à la surface de l'échantillon.

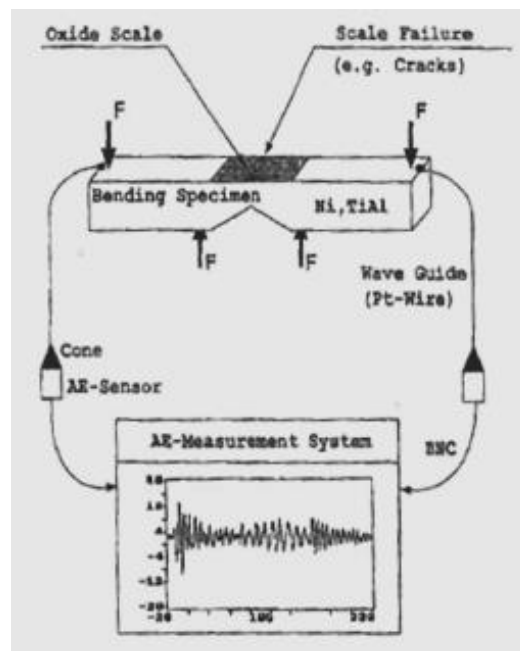


Figure I.15 : Schéma du dispositif expérimental de mesure des signaux acoustiques [31]

Avant de réaliser les essais mécaniques, les échantillons étaient pré-oxydés 100 heures sous air à 900 °C dans la zone centrale non protégée. Des fissures étaient observées dans la couche d'oxyde, perpendiculaires à l'interface métal-oxyde de l'échantillon. L'activité acoustique était localisée dans les zones les plus endommagées, l'analyse détaillée de ces signaux a permis d'identifier deux classes de signaux acoustiques. Une classe générée par la déformation plastique du substrat métallique (faible fréquence moyenne, énergie et amplitude) et une deuxième classe liée à la fracturation des couches d'oxyde (haute fréquence moyenne, amplitude et énergie). Les paramètres discriminants qui ont permis à Bruns de réaliser ce classement étaient l'amplitude, l'énergie et la fréquence moyenne de différentes salves acoustiques (Figure I.16).

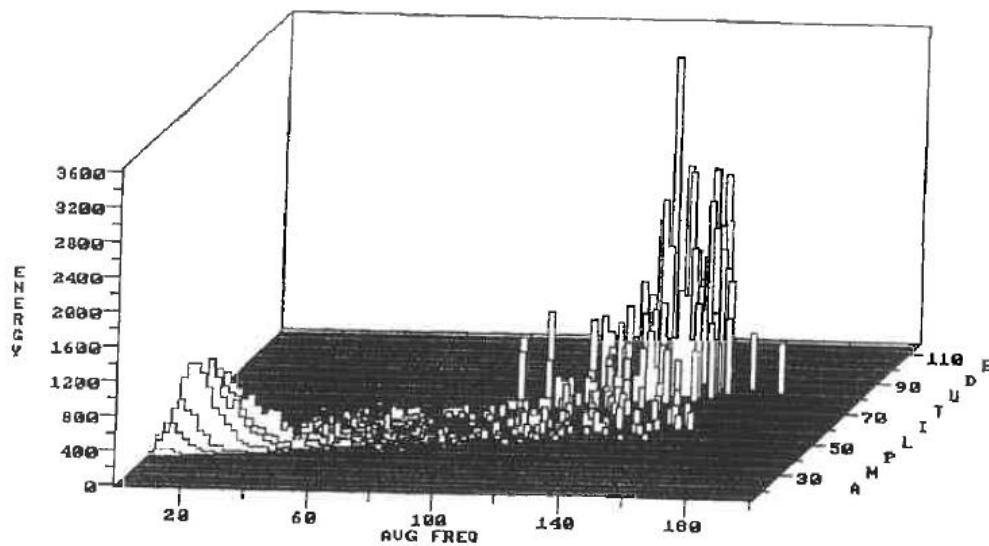


Figure I.16 : Analyse détaillée des signaux acoustiques (Amplitude, énergie et fréquence moyenne) enregistrés lors de la déformation des couches d'oxyde de l'alliage à base de TiAl à 900 °C (préoxydation pendant 25 heures à 900 °C sous air) [31]

Renusch et Schütze [21, 32] ont étudié l'endommagement des couches d'une barrière thermique (TBC) lors des cycles thermiques d'oxydation à 1050 °C et 1100 °C sous air. Le dispositif était constitué de deux guides d'onde (fils en platine), d'un filtre dont la bande passante permettait d'enregistrer les signaux ayant une fréquence comprise entre 100 et 1000 kHz. Cette chaîne assurait une amplification de 70 dB (Figure I.17).

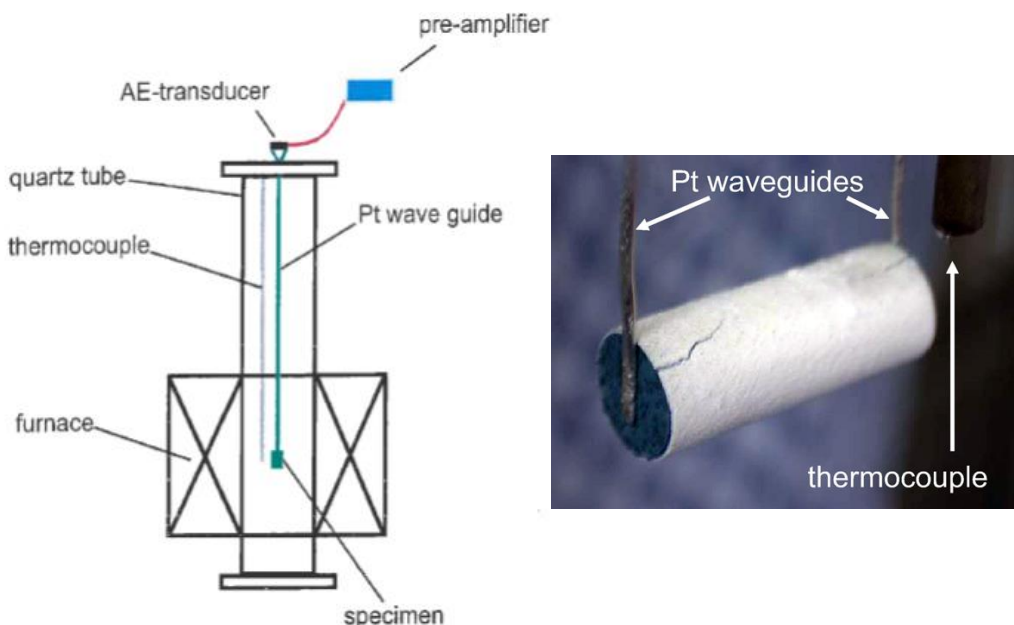


Figure I.17 : Dispositif de contrôle par émission acoustique [32]

Renusch et al. ont démontré que l'endommagement des couches de TBC génère des signaux acoustiques. Chaque fois qu'une microfissure est créée à l'intérieur de la couche du

TBC, elle provoque un événement acoustique et elle participe à l'augmentation de l'endommagement de l'échantillon. L'énergie cumulée des signaux acoustiques suit l'évolution de l'endommagement de l'échantillon, une importante vitesse de microfissuration de l'échantillon est corrélée à une importante activité acoustique.

D'autres études utilisent l'alumine comme guide d'onde. Les capteurs sont directement couplés sur une partie plane du guide d'onde. L'extrémité du guide d'onde doit être adaptée selon la forme géométrique de l'échantillon.

S. Taniguchi et al. [33], ont étudié l'endommagement des couches formées sur plusieurs types d'acier à basse teneur en carbone contenant différentes teneurs massiques en cuivre. Les échantillons ont été oxydés à différentes températures (800 °C, 877 °C, 1000 °C, 1113 °C). L'échantillon était fixé sur un guide d'onde en alumine composé d'une tige de 9,5 mm de diamètre et de 590 mm de longueur. L'échantillon était fixé sur le guide d'onde à l'aide d'une vis et d'un écrou en acier inoxydable (Figure I.18). Selon l'auteur il était possible de distinguer les signaux d'EA liés à l'endommagement de l'échantillon des signaux résultants de l'endommagement de la vis métallique à l'aide des tests à blanc.

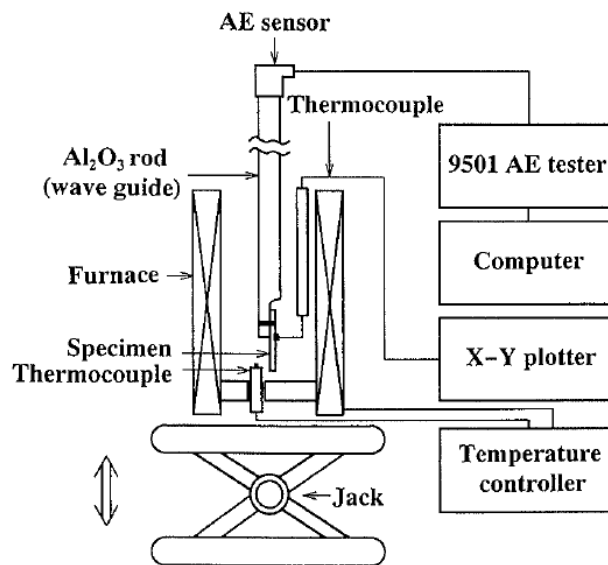


Figure I.18 : Dispositif de mesure d'émission acoustique [33]

Le protocole expérimental consistait à conditionner le four à la température désirée puis à le remonter vers l'échantillon pour une oxydation isotherme d'une heure. Le four était abaissé à la fin du palier isotherme et le refroidissement de l'échantillon était réalisé sous air. Pour les oxydations à 800 °C, 877 °C et 1000 °C, une importante activité acoustique était observée pendant le refroidissement sous forme d'un pic, cette activité acoustique indiquait la présence d'un endommagement mécanique au niveau de l'échantillon et la hauteur du pic enregistré donne une idée du degré d'endommagement (Figure I.19).

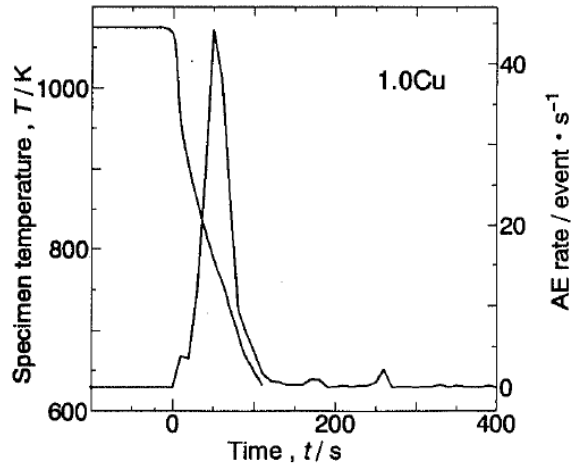


Figure I.19 : Variation de la température et de la vitesse d'émission acoustique ($\text{salve} \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction du temps (s) pendant le refroidissement après une étape d'oxydation à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (échantillon contenant 1% massique de cuivre) [33]

Pour l'oxydation à $1113\text{ }^{\circ}\text{C}$, les résultats d'EA indiquaient la présence de deux pics pendant le refroidissement (Figure I.20), les observations microscopiques ont révélé la formation d'une nouvelle couche d'oxyde de fer (FeO) contenant des grains de Fe_2SiO_4 à la fin de ces essais. Cette couche était localisée entre la couche dense de FeO et le substrat métallique. Le premier pic d'activité acoustique était attribué selon Taniguchi à la séparation de deux couches d'oxydes. Le deuxième pic était lié à la présence des fractures à l'intérieur de la zone qui sépare les deux couches.

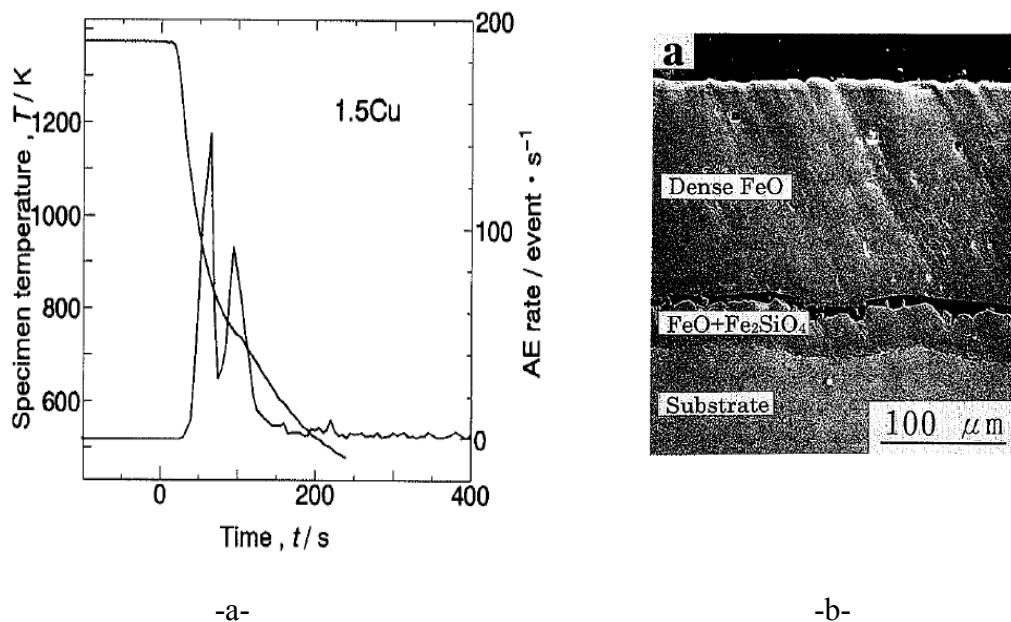


Figure I.20 : a) Variation de la température et de la vitesse d'émission acoustique ($\text{salve} \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction du temps (s) pendant le refroidissement après une étape d'oxydation à $1113\text{ }^{\circ}\text{C}$ (échantillon contenant 1% massique de cuivre). b) Coupe métallographique de l'échantillon oxydé [33].

Subbarao et al. [34] ont utilisé l'émission acoustique afin d'étudier à 800°C sous air les transitions de phase qui se produisent dans l'oxyde mixte de baryum de cuivre et d'yttrium ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). La Figure I.21, représente leur dispositif expérimental, La chaîne d'acquisition utilisée était constituée d'un filtre bande passante (300 kHz – 700 kHz), et permettait une amplification globale du signal de 80 dB à 100 dB.

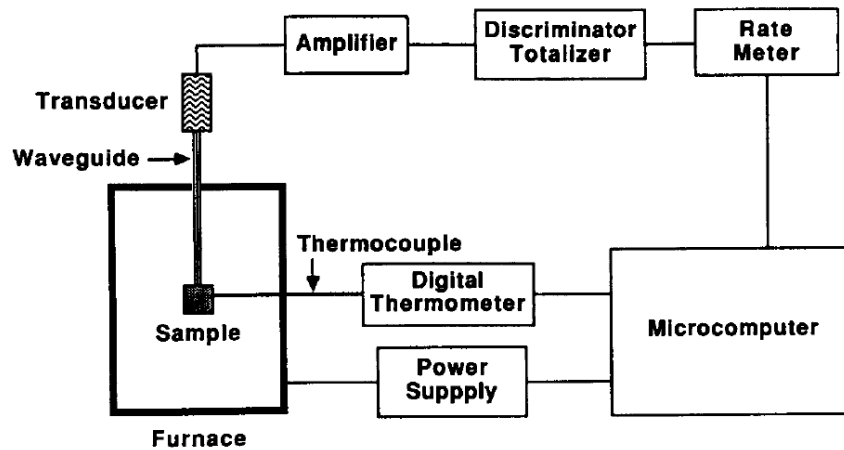


Figure I.21 : Schéma du dispositif expérimental [34]

Une importante activité acoustique a été observée pendant l'étape de refroidissement pour des températures inférieures à 450 °C avec un pic au voisinage de 375 °C (Figure I.22). L'auteur a attribué cette activité acoustique à la transformation de phase ($\text{O}_{\text{I}(\text{phase})} \rightarrow \text{O}_{\text{II}(\text{phase})}$) qui est caractéristique des oxydes mixtes de baryum de cuivre et d'yttrium. Cette transformation de phase est liée à l'insertion des ions d'oxygène à l'intérieur de la chaîne (O – Cu – O).

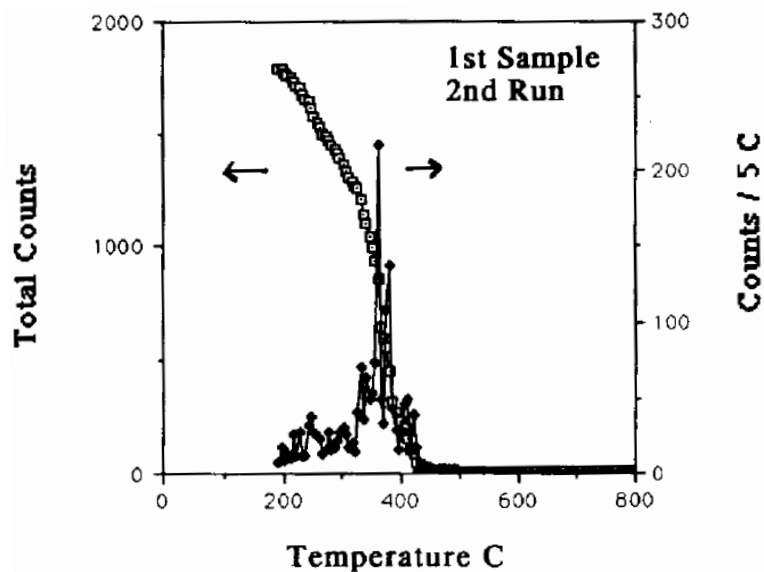


Figure I.22 : Variation du nombre de coups cumulé en fonction de la température ($T < 800$ °C) et la variation du nombre de coups enregistré chaque fois qu'on refroidit de 5 °C [34]

Przybilla et Schütze [35, 36] ont suivi par EA l'augmentation des contraintes à l'intérieur des couches d'oxyde de l'alliage à base de TiAl (Ti - 48% Al - 2% Cr) à 800 °C et à 900 °C. Ils ont couplé la technique d'EA à des essais de déflexion. La technique consiste à protéger une face de l'échantillon contre l'oxydation et l'autre face étant non protégée est exposée à des phénomènes d'oxydation. Au fur et à mesure de l'avancement de l'étape d'oxydation les contraintes augmentent du côté de la face non protégée de l'échantillon, ce qui contribue à la déflexion de l'échantillon. Le degré de déflexion est mesuré à l'aide du fil en quartz attaché sur le bas de l'échantillon, ce fil est lié à un miroir situé en bas de dispositif (Figure I.23). Ce miroir est illuminé à l'aide d'un faisceau laser, la détection des faisceaux réfléchis permet de déterminer l'évolution de la position du fil en quartz, ce qui permet d'estimer le degré de déflexion de l'échantillon. Le degré de déflexion de l'échantillon permet de remonter jusqu'au niveau des contraintes présentes à l'intérieur de la couche d'oxyde. Le suivi de l'EA est réalisé à l'aide d'un guide d'onde en alumine, la connexion entre l'échantillon et le guide d'onde est réalisée à l'aide d'une pince en alumine localisée à l'intérieur de la tige en alumine. Przybilla et Schütze ont fait le choix de convertir l'ensemble des signaux acoustiques détectés en énergie.

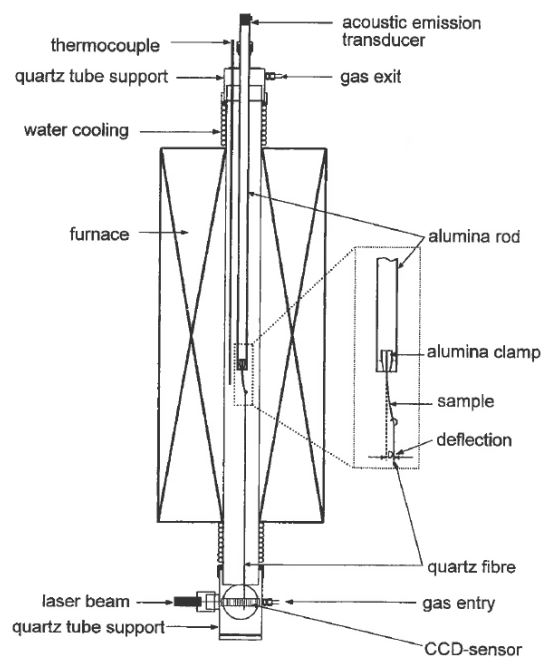


Figure I.23 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour suivre l'évolution des contraintes à l'intérieur de la couche d'oxyde de l'alliage (Ti-48Al-2Cr) (couplage de l'EA aux essais de déflexion) [35]

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I.24. Les tests de déflexion indiquent que l'échantillon est soumis à une force de traction au début d'oxydation (3h – 20 h), et à une force de compression après 20 heures d'oxydation. Selon Przybilla et al. le niveau des contraintes de compression devient stable 50 heures après le début du palier isotherme avec une valeur de -100 MPa. Les résultats d'EA montrent que l'activité acoustique devient

significative 95 heures après le début du palier. L'auteur a attribué cette activité à l'accumulation des contraintes de compression dans la couche d'oxyde qui contribue à la fissuration de cette couche. L'auteur a noté aussi la présence de quelques signaux acoustiques en tout début du palier isotherme (2 heures après le début du palier) quand le niveau de contraintes atteint +100 MPa. L'auteur a attribué ces signaux acoustiques aux premières fissures de la couche d'oxyde.

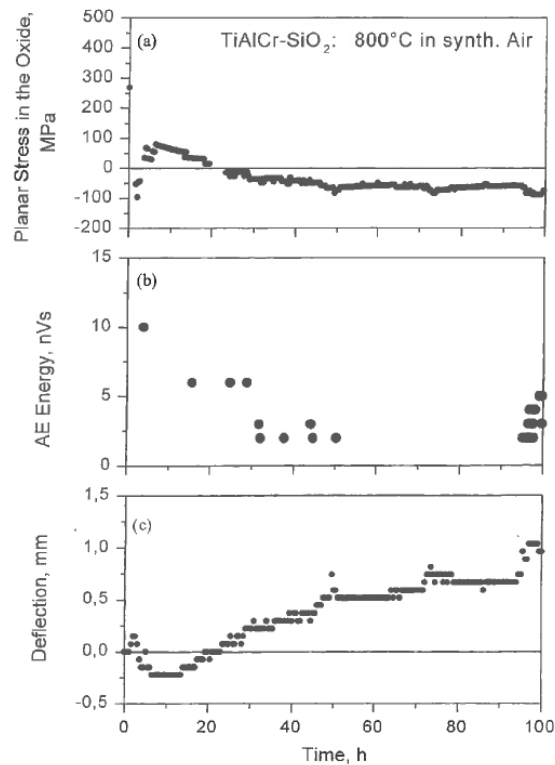


Figure I.24 : Résultats des essais de flexion et d'EA pendant le palier isotherme (100 heures) de l'essai d'oxydation à 800 °C sous air des échantillons de (Ti-48Al-2Cr) [35]

Favergeon et al. [37, 38], (Figure I.25) ont utilisés un dispositif qui permet de solliciter mécaniquement l'échantillon, soit en traction, soit en flexion à l'aide d'une canne en alumine qui possède un mors fixe et un mors mobile dont le déplacement est contrôlé par un moteur placé à l'extérieur de la chambre haute température. L'enregistrement des signaux d'EA est réalisé à l'aide d'un capteur d'EA collé sur la face externe de la canne en alumine, ce capteur est un capteur piézoélectrique résonnant de type MICRO-SO. Sa sensibilité maximale se situe environ entre 100 kHz et 1MHz. Un deuxième capteur à large bande est utilisé afin de collecter le maximum de données d'émission acoustique. Le préamplificateur utilisé restitue le signal avec un gain de 40 dB [38]. Favergeon et al. ont utilisé ce dispositif pour étudier les phénomènes d'oxydation des échantillons de zirconium. Ces échantillons ont été oxydés sous oxygène à 500 °C pendant 4 heures puis différentes contraintes ont été appliquées (10 - 20 - 40 MPa).

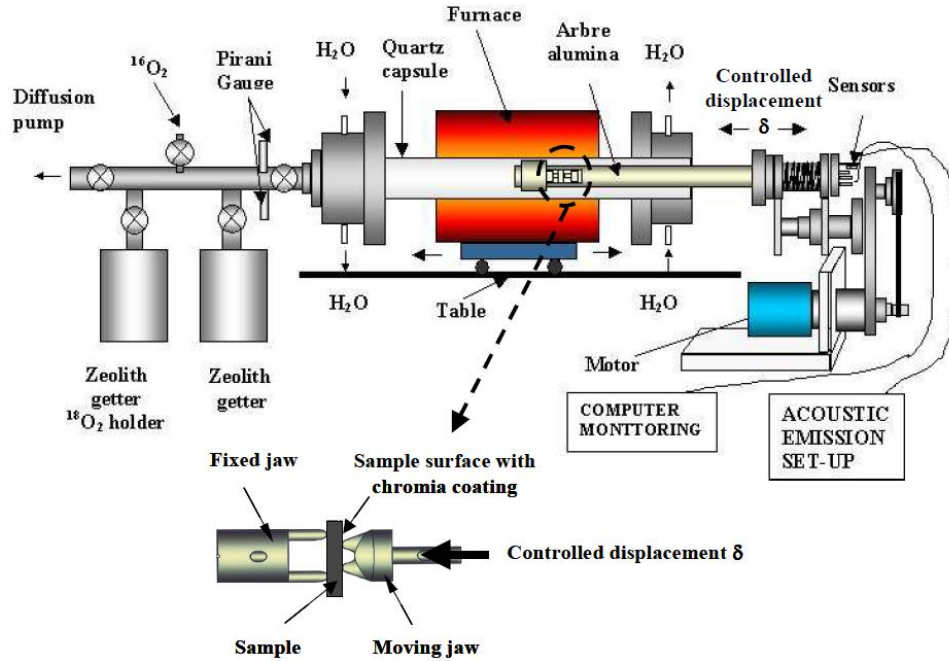


Figure I.25 : Schéma du dispositif expérimental qui permet de réaliser des essais de flexion et d'enregistrer des signaux acoustiques sous atmosphère contrôlée [37]

Les résultats de ces tests ont montré la présence de fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde ; et que l'endommagement est localisé dans la couche d'oxyde (Figure I.26). Les résultats d'EA ont indiqué qu'une forte activité acoustique accompagne l'endommagement de la couche de zirconium pour une contrainte appliquée supérieure à 10 MPa.

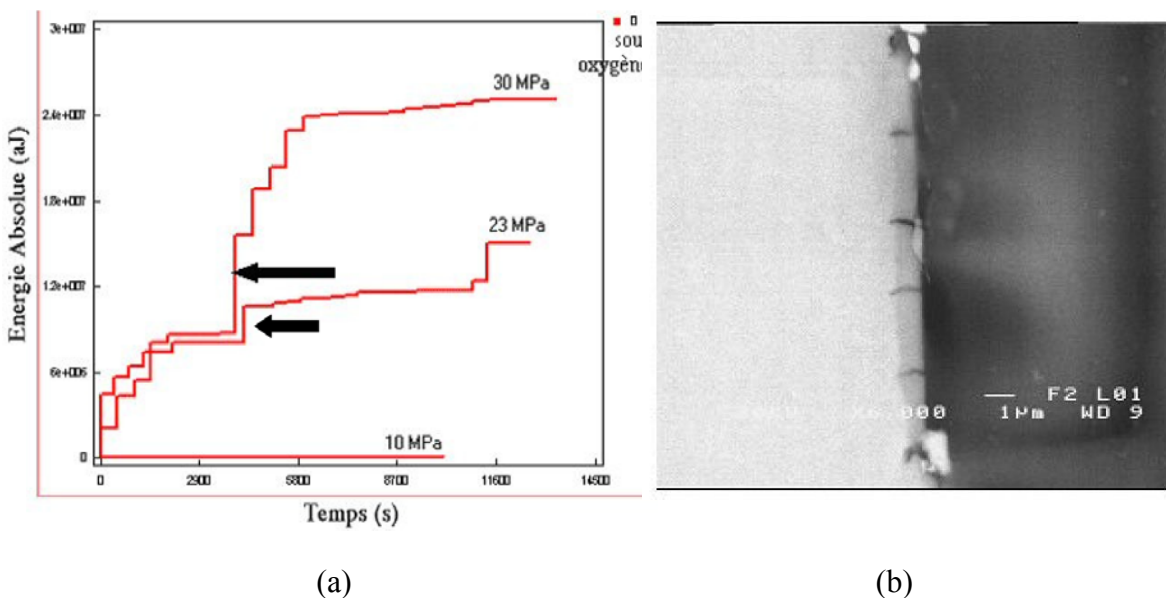


Figure I.26 : (a) Evolution dans le temps des énergies absolues mesurées pour le zirconium soumis à un fluage sous faible contrainte à 500 °C sous oxygène. (b) Coupe métallographique de l'échantillon oxydé sous oxygène 4h à 500 °C puis sollicitation mécanique en fluage avec 40 MPa de contraintes appliquées [38]

Tran et al. [39] ont essayé de détecter la fissuration de la couche d'oxyde pendant l'oxydation d'échantillons de titane à 750 °C et à 900 °C. Le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude est présenté sur la Figure I.27, un guide d'onde en alumine était placé à l'intérieur d'un four horizontal.

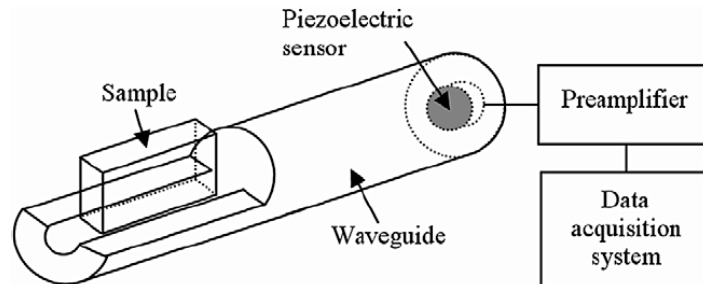


Figure I.27 : Guide d'onde en alumine pour l'acquisition des signaux d'émission acoustique [39]

L'analyse détaillée des signaux acoustiques a permis de regrouper ces signaux en deux classes. Une première classe caractérisée par une faible énergie (énergie < 3 fJ) apparaît tout au long du processus d'oxydation du titane. L'auteur attribue cette classe à la relaxation de contraintes accumulées dans la couche d'oxyde par glissement aux joints de grains. Une deuxième classe plus énergétique est identifiée (énergie > 3 fJ) ; elle apparaît seulement lorsque le phénomène de « breakaway » se produit, ce phénomène est défini par l'auteur comme étant lié à la délamination de l'interface métal-oxyde suite à l'accumulation des contraintes compressives dans la couche d'oxyde (Figure I.28).

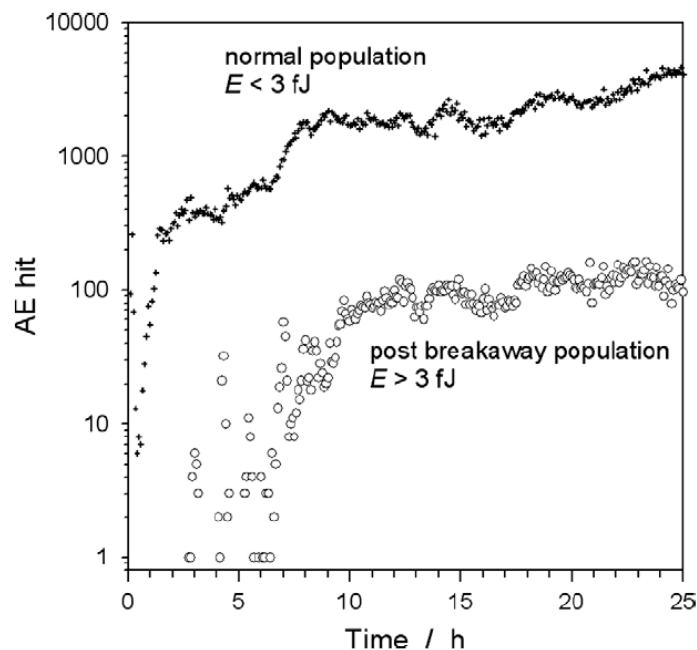


Figure I.28 : Variation des salves d'EA en fonction du temps pendant l'oxydation de titane à 900 °C sous oxygène [39]

L'examen détaillé des différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans la littérature pour suivre la corrosion à haute température des métaux et alliages par émission acoustique montre que ces techniques imposent le recours à un guide d'onde, en raison de la température d'usage limitée des capteurs piézoélectriques. Il peut s'agir de l'échantillon lui-même, les capteurs étant implantés aux extrémités froides, ou d'un guide d'onde spécifique dans un matériau différent de l'échantillon celui-ci étant immergé complètement dans la zone portée à haute température. Nous nous sommes intéressés aux dispositifs qui associent l'analyse thermogravimétrique à l'émission acoustique. Ces équipements offrent un atout supplémentaire car ils permettent de suivre en continu les salves d'émission acoustique et la masse des échantillons au cours de leurs transformations.

1.2.2.2. Dispositifs expérimentaux associant l'ATG à l'EA

Le principe de l'analyse thermogravimétrique couplée à l'émission acoustique a été mentionné pour la première fois avec les travaux de Hochman en 1972 [40, 41]. Puis Benett et al. [42] ont utilisé ce couplage en 1989 (Figure I.29) afin d'étudier la spallation des couches d'oxyde de l'acier inoxydable (20% Cr – 25% Ni – Nb) pendant des essais d'oxydation sous dioxyde de carbone de 850 °C à 1000 °C, la durée de palier isotherme variant de 5 heures à 312 heures. L'auteur a utilisé dans un premier temps un fil métallique (60% Pt – 40% Rh). Ce fil en Pt/Rh était lié à un autre fil d'or de 0,13 mm de diamètre pour effectuer la liaison avec le capteur d'EA. La chaîne d'acquisition était constituée d'un filtre passe bande (100 kHz – 1 MHz) et de deux préamplificateurs. La variation de masse était mesurée à l'aide d'une microbalance électronique. Un système de découplage acoustique en plastique permettait de faire le lien entre le guide d'onde (fil en Pt/Rh) et la microbalance. Les salves enregistrées par Bennett et al. [42] se produisent essentiellement pendant l'étape de refroidissement (Figure I.30). Cette activité acoustique est attribuée à la spallation des couches d'oxydes qui se produit au refroidissement.

Schmutzler et Grabke [43] ont utilisé le couplage thermogravimétrie - émission acoustique en 1992 pour l'étude de l'oxydation des alliages à base de Fe-Cr-Al. Un fil de platine de 1 mm de diamètre était utilisé pour suspendre les échantillons dans le four. Ce fil était connecté par soudure à un fil d'or de 0,125 mm de diamètre relié au capteur piézoélectrique localisés à basse température. La chaîne d'acquisition permettait d'amplifier le signal de 60 dB et d'enregistrer les signaux situés entre 100 et 300 kHz. Le fil de platine était connecté à un système de découplage acoustique en plastique et à une tige en silice liée directement à la microbalance verticale (Sartorius 4410) (Figure I.31). L'alliage riche en chrome (Fe-20Cr-5Al) était oxydé pendant trois cycles thermiques à 1000 °C. Quelques signaux ont été enregistrés lors du premier cycle à haute température (Figure I.32). Une importante activité acoustique accompagne le début de chaque nouveau cycle thermique (TC 1 – TC 2) en absence d'une variation importante de la masse de l'échantillon. Une importante perte de masse est observée au début de troisième cycle (TC 3) ce qui correspond à la spallation de

couches d'oxyde, cette perte de masse s'accompagne d'une importante activité acoustique. En revanche l'oxydation de l'alliage riche en aluminium (Fe-18Cr-12Al) a montré la présence d'une importante activité acoustique pendant le palier isotherme qui ne cesse d'augmenter avec l'augmentation du temps d'oxydation. Cette activité acoustique est attribuée à des fissures répétitives qui se produisent au sein de la couche d'alumine.

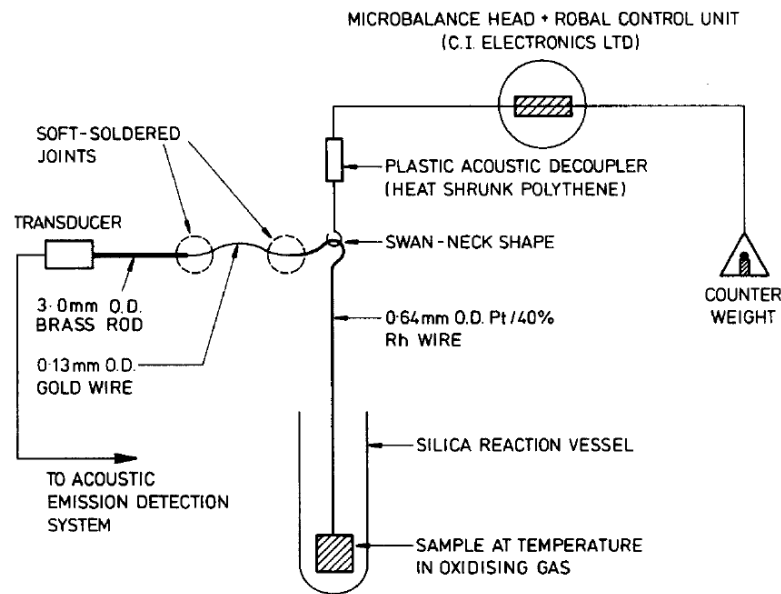


Figure I.29 : Dispositif expérimental du couplage réalisé par Bennett et al. [42] afin de suivre l'oxydation d'un acier inoxydable à haute température

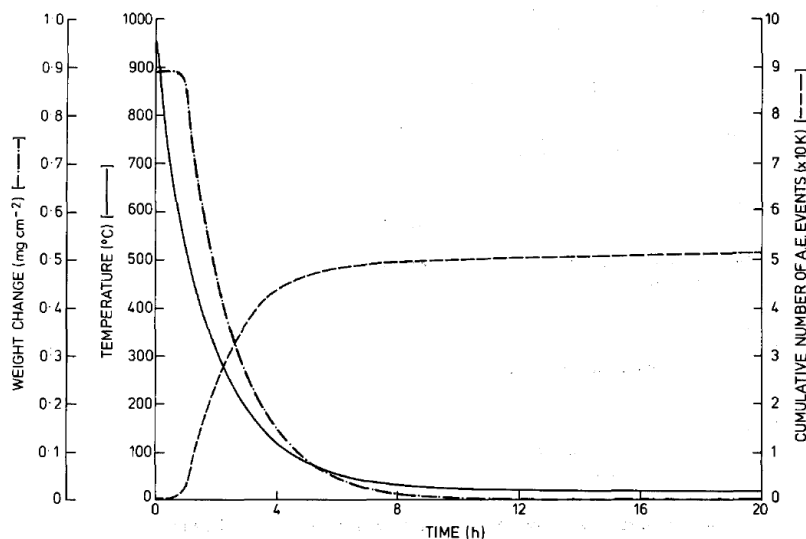


Figure I.30 : Variation en fonction du temps de nombre de coups cumulé, de la température et de la variation de la masse de l'échantillon pendant le refroidissement après 312 heures d'oxydation sous CO_2 à $950\text{ }^\circ\text{C}$ [42]

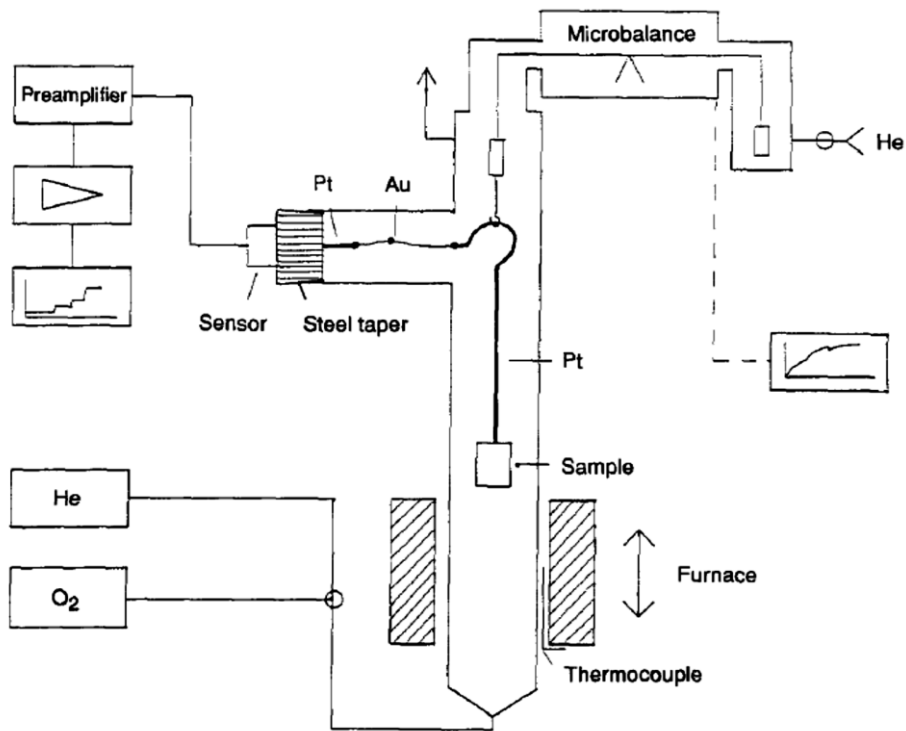


Figure I.31 : Dispositif de couplage de l'analyse thermogravimétrique à l'émission acoustique Schmutzler et al. [43]

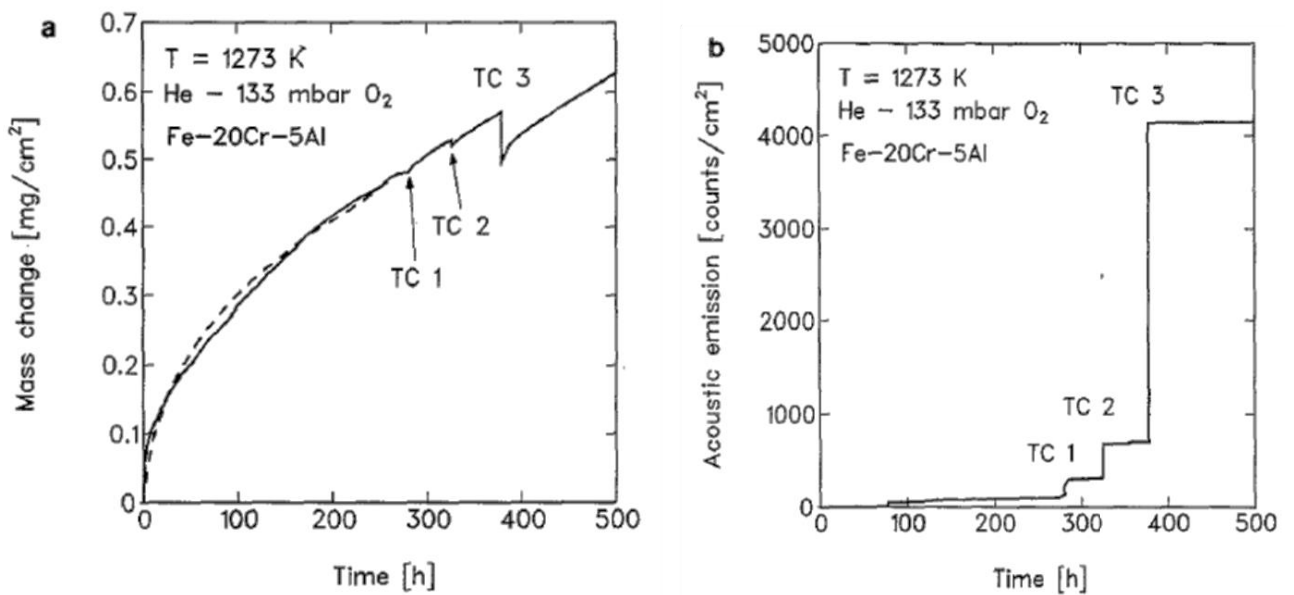


Figure I.32 : Variation de la masse de l'échantillon (a) et du nombre de coups cumulé (b) en fonction de temps pendant trois cycles thermiques d'oxydation de l'alliage (Fe-20Cr-5Al) [43]

En 2003, le couplage d'un système d'émission acoustique avec une thermobalance mono-four de type (TGA 92) a été développé à l'IFP en association avec Euro Physical Acoustic. Le guide d'onde était monobloc en quartz. Les capteurs piézoélectriques étaient collés directement sur la partie haute du guide d'onde située dans la zone froide (Figure I.33). Pour des questions de symétrie et d'équilibre, deux capteurs étaient collés face à face et connectés à la chaîne d'acquisition. Le guide d'onde en quartz était accroché sur le fléau de la thermobalance. L'échantillon était suspendu par le crochet terminal localisé en zone chaude.

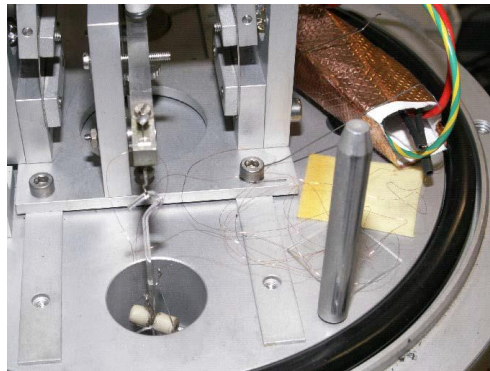


Figure I.33 : Système d'émission acoustique implanté sur la thermobalance TGA92 [12]

Ropital et al. [44] ont utilisé ce dispositif pour caractériser l'inhibition par le sulfure d'hydrogène des processus d'attaque par metal dusting sur du fer pendant des essais de corrosion à 650 °C ; le mélange corrosif était constitué d'hydrogène et d'hydrocarbures (30% H₂ – 30% i-C₄H₁₀ – 40% Ar). L'activité acoustique augmentait avec l'intensification de dépôt catalytique en absence d'inhibiteur (Figure I.34).

Grosjean et al. [12] ont utilisé également ce dispositif pour suivre le cokage du nickel à 650 °C. L'échantillon était réduit pendant 5 heures sous H₂, puis le mélange carburant (30% H₂ – 30% i-C₄H₁₀ – 40% Ar) était introduit pendant 3 heures. L'échantillon de nickel n'a subi aucune variation de masse pendant la réduction et aucune activité acoustique n'a été détectée (Figure I.35). Une importante prise de masse était observée à partir de l'introduction du mélange carburant sans émission acoustique jusqu'à 30 minutes, puis l'activité acoustique était croissante (Figure I.35). Les perturbations de la courbe de prise de masse observées à la fin du palier isotherme étaient dues au décrochage des dépôts de coke de l'échantillon.

Grosjean et al. ont ensuite étudié l'oxydation à 650 °C et la carburation (30% H₂ – 30% i-C₄H₁₀ – 40% Ar) d'un échantillon de fer pur en utilisant le dispositif cité précédemment (Figure I.36).

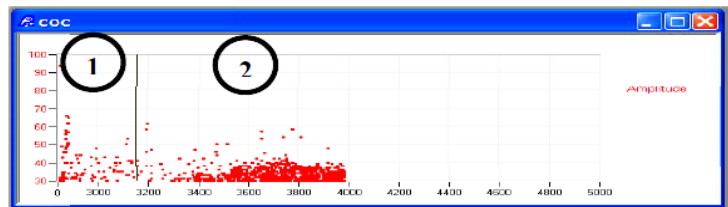
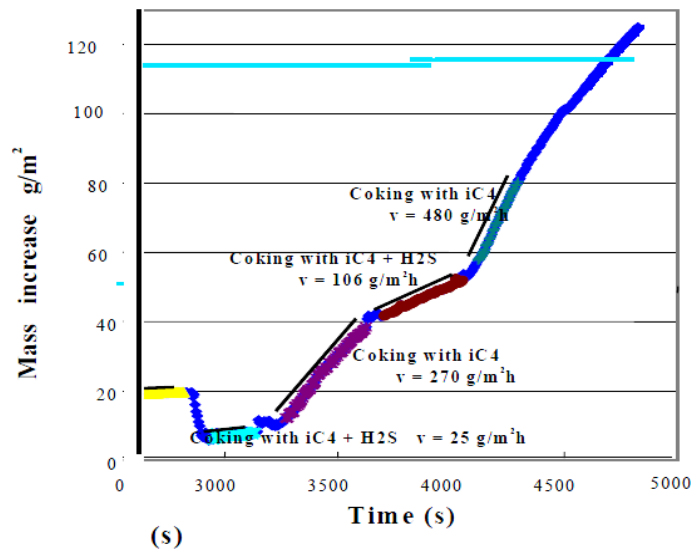


Figure I.34 : Variation de la masse de l'échantillon et des signaux d'EA (amplitude) au cours des essais de corrosion à 650 °C avec H₂S (1) et sans H₂S (2) [12]

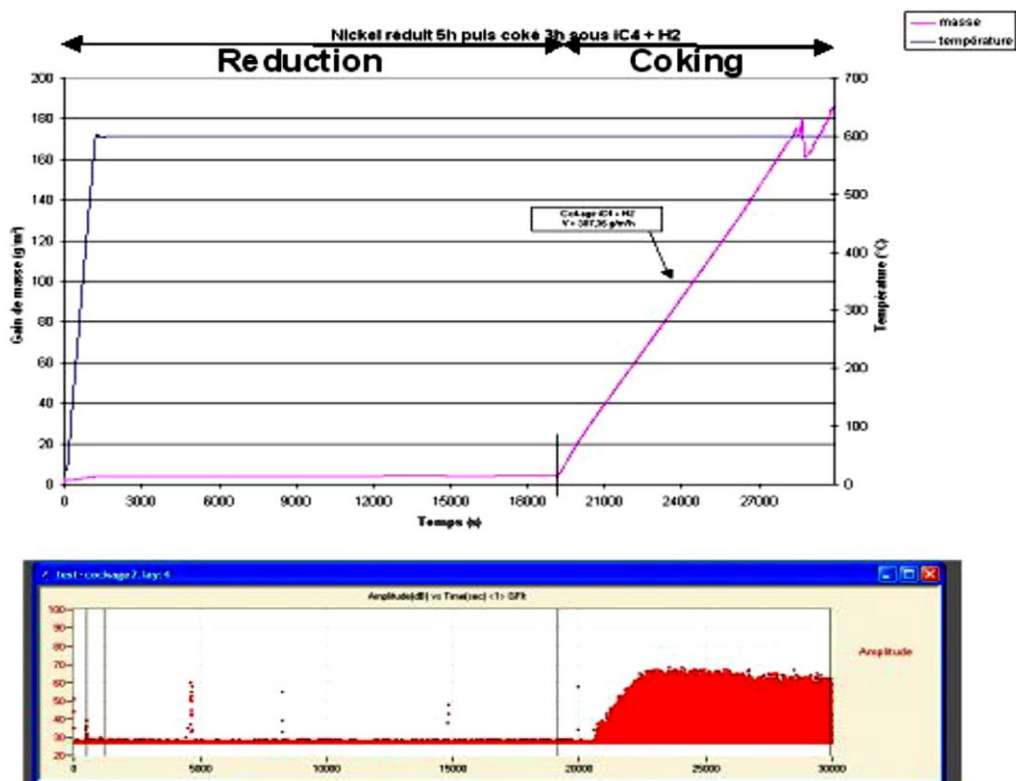


Figure I.35 : Couplage TG – EA lors de cokage d'un échantillon de nickel pré-réduit à 650 °C [12]

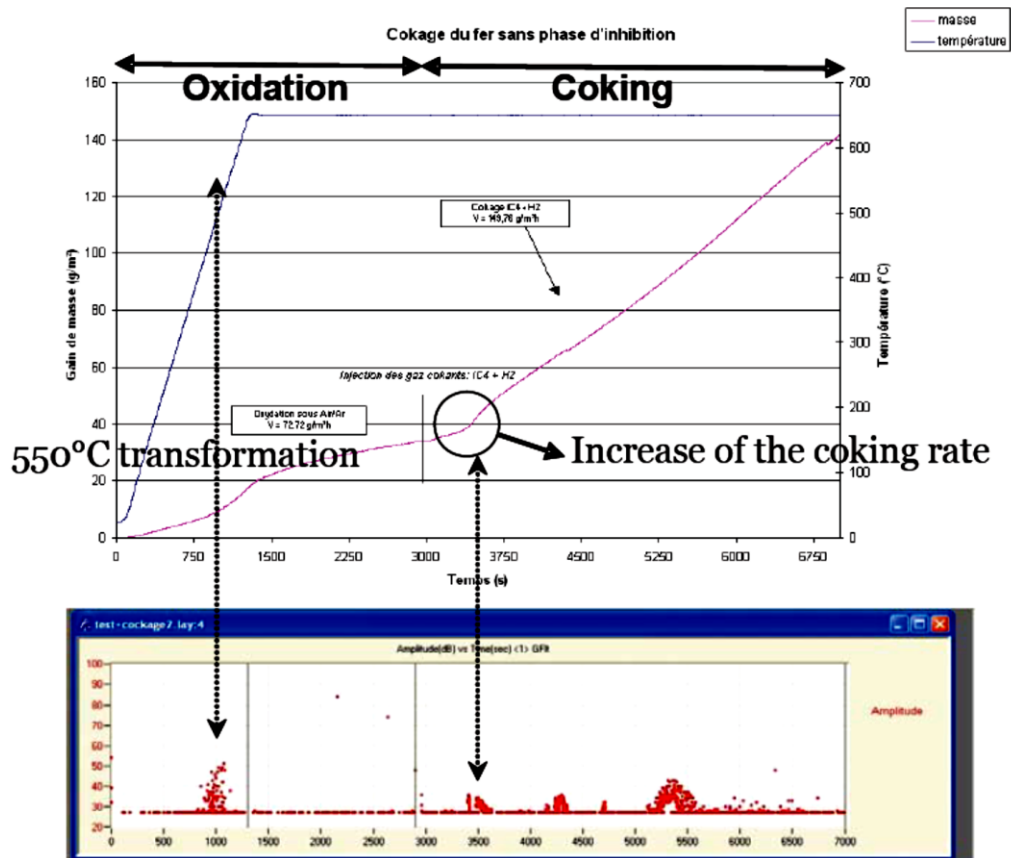


Figure I.36 : Couplage TG – EA lors de cokage d'un échantillon de fer pré-oxydé à 650 °C [12]

Les résultats de ces essais ont montré que la croissance des oxydes de fer à la surface de l'échantillon n'est pas émissive. Les salves détectées pendant la montée en température seraient produites par la transformation de la magnétite (Fe_3O_4) en wustite (FeO). L'activité acoustique pendant le palier en milieu carburant serait due à la réduction des oxydes de fer. D'après l'auteur, la germination des particules catalytiques de cémentite (Fe_3C) serait à l'origine de l'émission des signaux d'EA.

En 2008, les essais de couplage de l'émission acoustique avec la thermogravimétrie ont débutés dans notre laboratoire. Le dispositif expérimental constitué d'une thermobalance symétrique (TAG 16) est décrit précisément au paragraphe (I.3.1.). L'oxydation à haute température du magnésium a été étudiée [12]. Une canne d'analyse thermique différentielle (ATD) conventionnelle a été utilisée comme guide d'onde afin de transmettre les signaux d'émission acoustique depuis l'échantillon jusqu'aux capteurs. Les échantillons utilisés étaient des rubans de magnésium d'un centimètre de long et de 3 mm de large. Ces rubans ont été placés à l'intérieur des creusets en alumine de la canne ATD. Le protocole expérimental consistait à oxyder l'échantillon à 500 °C sous un mélange d'hélium contenant 20% d' O_2 . Deux séries de salves d'EA (Figure I.37) sont observées, une première série qui apparaît au début de l'oxydation et qui peut être liée à la fissuration de la couche native de MgO.

La deuxième série des salves apparaît au refroidissement, elle semble être liée au décollement de la couche de MgO non adhérente en fin d'oxydation.

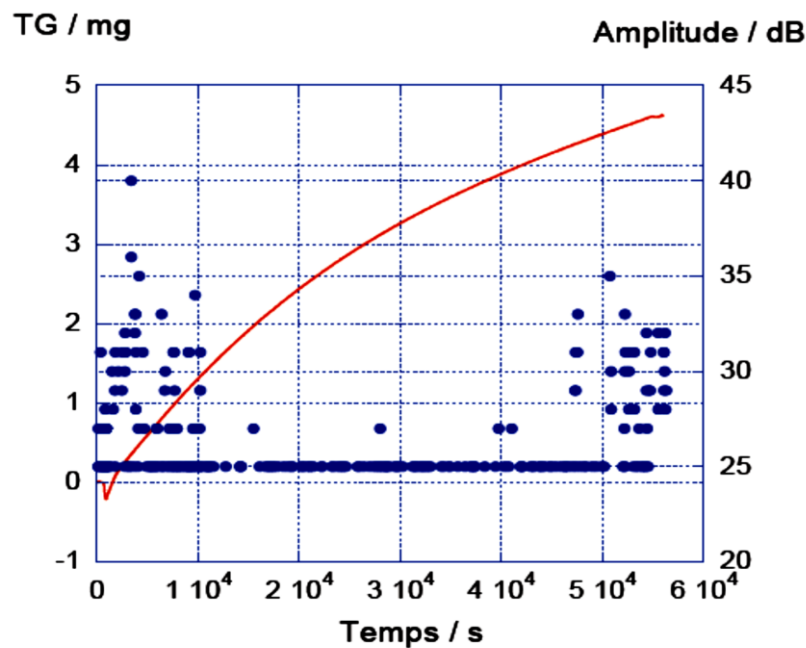


Figure I.37 : Variation de la masse de l'échantillon (courbe rouge) et de l'amplitude des salves d'EA qui étaient enregistrés lors de l'oxydation du magnésium à 500 °C sous 20% O₂ [12]

Les dispositifs expérimentaux qui permettent de coupler l'analyse thermogravimétrique à l'émission acoustique ne sont pas très nombreux et les difficultés majeures rencontrées par les chercheurs qui ont développé ce type de dispositif résident dans la connexion des guides d'ondes à la chaîne d'acquisition des signaux acoustiques sans perturber la mesure de la masse des échantillons. La conception du guide d'onde doit s'adapter à différentes contraintes techniques. La température et l'atmosphère corrosive utilisées imposent une inertie chimique du guide d'onde. La géométrie du guide d'onde (nombre d'interfaces entre l'échantillon et les capteurs, longueur et dimension de guide d'onde) et l'encombrement de l'ensemble guide d'onde-chaîne d'acquisition doivent s'adapter à l'espace disponible dans le four et dans la tête de la thermobalance. La capacité du guide d'onde à transmettre les ondes élastiques semble être un facteur déterminant pour optimiser la collecte des signaux acoustiques émis par les échantillons. Dans ce but, nous nous sommes intéressés à la transmission des ondes élastiques dans différents types de matériaux.

1.2.3. Transmission des ondes élastiques dans les matériaux

La propagation des ondes dans un solide a été évoquée pour la première fois en 1885 suite à la théorie de Rayleigh sur les modes de propagation des ondes à la surface d'un solide [45]. Cette théorie confirme la possibilité qu'une onde puisse se propager librement sur la surface d'un solide homogène et isotrope ; ces ondes sont nommées ondes de surface ou ondes de Rayleigh. Elles résultent du couplage entre les ondes longitudinales et transversales.

Des études ancienne en 1911 ont confirmé la présence des ondes transversales qui se propagent perpendiculairement à la direction des ondes longitudinales [46] ; sachant que les ondes longitudinales se propagent dans la même direction que les contraintes. Si on applique de faibles déformations représentées par le tenseur de déformation ($S_{k,l}$) à un solide élastique, un tenseur des contraintes ($T_{i,j}$) est produit. Les contraintes se relaxent en libérant des ondes élastiques transitoires.

La relation liant les tenseurs de contraintes ($T_{i,j}$) et de déformations ($S_{k,l}$) est linéaire [47]. L'introduction de la notation d'Einstein de sommation implicite des indices répétés permet de simplifier l'écriture de cette relation tensorielle (Eq. I-6) :

$$T_{i,j} = C_{i,j,k,l} S_{k,l} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (\text{Eq. I-6})$$

$C_{i,j,k,l}$: Tenseur des rigidités élastiques ou des constantes d'élasticité

L'écriture de l'équation de propagation des ondes élastiques dans un solide de taille illimitée (ondes longitudinales, ondes transversales, ondes de Rayleigh, ...), permet d'en déduire les vitesses de phase et de polarisation. En négligeant les forces de pesanteur et d'inertie à l'intérieur du solide, le principe fondamental de la dynamique (PFD) permet de formuler une équation locale de mouvement des particules à l'intérieur du solide, en prenant en compte l'ensemble des forces s'exerçant sur le solide. Le PFD appliqué à un élément de volume s'écrit selon l'équation suivante (Eq. I-7) :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{Eq. I-7})$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{i,j,k,l} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{Eq. I-8})$$

Où ρ est la masse volumique et \vec{u}_i est la ième composante du vecteur de déplacement de la matière à l'intérieur du solide. Le PFD permet de déduire les différentes caractéristiques de ces ondes (vitesse de propagation, vitesse de phase et de polarisation) [48] qui sont présentées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Ondes élastiques transitoires

Type d'ondes	Vitesse de propagation	Conditions et propriétés
Ondes longitudinales	$\sqrt{\frac{E}{\rho}}$	Se propage dans la même direction des contraintes
Ondes transversales	$\sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\nu)}}$	Se propage perpendiculairement à la direction de propagation des contraintes
Ondes de Rayleigh	$\sqrt{\frac{9E}{400\rho} \frac{1}{2(1+\nu)}}$	Propagation tout au long de la surface du solide
Ondes de torsion	$\sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1}{2(1+\nu)}}$	Longueur du solide $\gg 1$
Ondes de Lamb	-	Dimension du solide \sim longueur d'onde (λ)

Les paramètres qui interviennent dans le calcul de la vitesse de propagation des ondes sont définis de la manière suivante :

ρ : Masse volumique de l'élément.

E : Module de Young qui relie la contrainte de traction (ou de compression) à la déformation d'un matériau via la loi de Hooke qui est la loi standard de comportement des solides soumis à une déformation (Eq. I-9) :

$$\sigma = E.\varepsilon \quad (\text{Eq. I-9})$$

Avec σ la contrainte appliquée et ε l'allongement relatif qui est exprimé par l'équation (Eq. I-10) :

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 = (l - l_0) / l_0 \quad (\text{Eq. I-10})$$

Avec l_0 la largeur initiale, l la largeur après deformation.

ν : Coefficient de Poisson (aussi appelé coefficient *principal* de Poisson) qui permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué :

$$\nu = \frac{\text{Contraction transversale unitaire}}{\text{allongement axial unitaire}} = \frac{(l-l_0)/l_0}{(L-L_0)/L_0} \quad (\text{Eq. I-11})$$

Avec L_0 la longueur initiale et $L_{(\text{Eq.I-11})}$ la longueur obtenue à la fin de la deformation.

Dans le cas des solides de forme cylindrique (tubes, tiges), la propagation des ondes longitudinales dépend du diamètre et de la longueur du solide dans lequel elles se propagent. L'atténuation des ondes transversales est plus importante que celles des ondes longitudinales. Les ondes de Lamb ont la faculté de mettre en vibration la totalité de l'épaisseur du solide mis en jeu et se propagent sans déperdition d'énergie. Ces ondes apparaissent dans le cas où la dimension du solide est du même ordre que la longueur d'onde (λ). Les ondes de torsion apparaissent dans le cas des solides cylindriques dont la longueur L est largement supérieure à 1 m ($L \gg 1$) [45].

La fréquence propre du solide (guide d'onde) joue aussi un rôle déterminant dans la transmission de ces différents types d'ondes élastiques. La fréquence propre du solide dépend essentiellement de la vitesse de propagation des ondes dans le solide c et de la longueur de solide, on exprime la fréquence selon l'équation suivante :

$$f = \frac{c}{2L} \quad (\text{Eq. I-12})$$

c : célérité de l'onde (vitesse de propagation) $L_{(\text{Eq. I-12})}$: Longueur de solide.

Schmultzer et al. [43] ont analysé la fiabilité d'une analyse fréquentielle des salves d'émission acoustique après la propagation de l'onde via un guide d'onde. Ils concluent que si la longueur d'onde des ondes acoustiques est très inférieure au diamètre du guide d'onde utilisé, alors les fréquences des ondes détectées par les capteurs ne sont pas affectées par la propagation et il est possible de réaliser des analyses fréquentielles quantitatives. En revanche si la longueur d'onde des ondes acoustiques est du même ordre de grandeur que le diamètre du guide d'onde utilisé, le système génère des ondes de Lamb qui sont détectées par les capteurs. Ces ondes sont dispersives par nature et il devient impossible d'après cet auteur d'avoir une réponse fiable en fréquence.

Sikorska al [49, 50] et Kanji et al. [51] ont utilisé 48 matériaux différents dans le but d'étudier la propagation des ondes dans ces matériaux. Ils ont suivi les variations des caractéristiques des ondes (amplitude, énergie, fréquence, forme d'onde, ...) pour chaque matériau (Figure I.38). Contrairement à Schmultzer et al. [43], ils ont montré qu'une analyse fréquentielle reste possible et fiable dans le cas où des ondes de Lamb sont observées. Ces ondes ne perturbent pas les fréquences des ondes longitudinales et transversales. Ils indiquent aussi que la fréquence reste invariable dans le cas de changements de température subis par les matériaux.

D'autre part Sikorska et al. ont prouvé que les guides d'onde en alumine comme en quartz conservent la forme des ondes initiales même si une perte d'amplitude et d'énergie est inévitable. Les guides d'onde métalliques présentent des pertes minimales en amplitude et en

énergie mais les formes d'ondes initiales sont fortement modifiées ce qui rend leur exploitation difficile (Figure I.39).

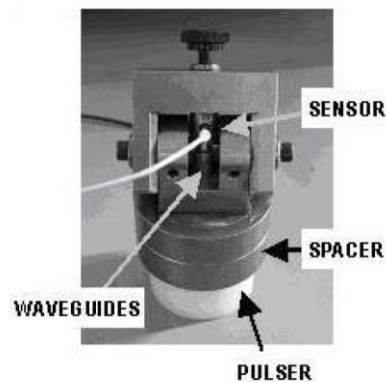


Figure I.38 : Dispositif de suivi de l'évolution des paramètres des ondes élastiques (amplitude, énergie, forme d'onde ...) dans un matériau [49]

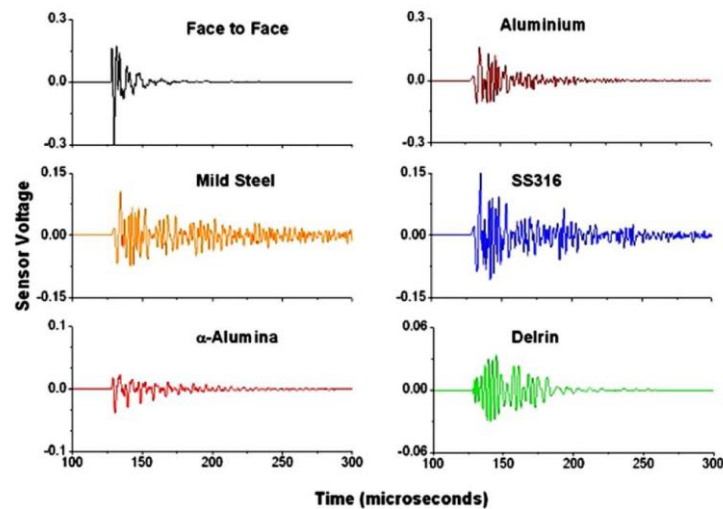


Figure I.39 : Variation des formes des ondes en fonction du temps pour différents types de matériaux (émetteur-capteur sans guide d'onde, aluminium, acier doux, acier inoxydable SS316, alumine, polymère thermoplastique Delrin $[\text{CH}_2\text{O}]_n$) [49]

Sur la base des informations recueillies dans la littérature, nous avons choisi de réaliser un guide d'onde en alumine pour notre étude de la corrosion des alliages métalliques et des métaux à haute température en atmosphère carburante et oxydante à l'aide de l'analyse thermogravimétrique couplée à l'émission acoustique. L'alumine dont la vitesse de propagation des ondes élastiques est élevée (11 500 m/s) et restitue de manière satisfaisante la forme des ondes est un matériau inerte sous une atmosphère carbo-réductrice, ce qui n'est pas le cas d'un métal ou du platine. Les caractéristiques de ce guide d'onde ainsi que les étapes de mise en place du couplage analyse thermogravimétrique-émission acoustique sont détaillés dans le paragraphe suivant.

I.3. Description du dispositif expérimental

I.3.1. Instrumentation d'une thermobalance par une chaîne d'acquisition d'émission acoustique

Le couplage de l'analyse thermogravimétrique avec l'émission acoustique doit nous permettre de mesurer d'une part la variation de masse de l'échantillon avec la précision nécessaire pour conduire une étude cinétique de qualité et d'autre part il doit nous permettre d'enregistrer simultanément les signaux d'émission acoustique qui pourraient être générés pendant la transformation de l'échantillon à haute température et sous atmosphère corrosive. Il faut donc veiller à minimiser l'impact de chacun des systèmes de mesure.

La thermobalance utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse est commercialisée par la société SETARAM, il s'agit d'une balance symétrique TAG 16 (Figure I.40). L'équipement se décompose en deux parties. La "tête" de mesure de la balance constitue la première partie de la thermobalance (Figure I.41). Elle comprend des bobines électromagnétiques, un fléau, une diode et un volet. En cas de variation de masse de l'échantillon, le fléau est dévié et le faisceau lumineux n'est plus détecté; un courant électrique circulant dans les bobines électromagnétiques permet de rétablir le fléau à sa position initiale horizontale. L'intensité du courant permet de déterminer la variation de masse correspondante, la précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 1 \mu\text{g}$. La portée maximale de la thermobalance est de 20 g.

Le corps de la thermobalance comporte deux ensembles symétriques, le premier ensemble est destiné à l'échantillon, le second est appelé référence. Cette symétrie est l'un des avantages de ce type de thermobalance, la possibilité de s'affranchir de l'effet lié à la poussée d'Archimède grâce à la symétrie entre les deux compartiments de la thermobalance. Ces ensembles comprennent chacun un four à moufle, un tube en alumine dense de 3 cm de diamètre. Le four est constitué d'un résistor en graphite permettant d'atteindre une température maximum de 1600 °C avec une précision de $\pm 0,1$ °C. Ce résistor est protégé par un balayage d'argon. Des thermocouples platine/platine rhodium (platine 6% / Rhodium 30% - Type B 150 °C / 1750 °C) adaptés à la gamme de mesure de notre étude, de la température ambiante à 1000 °C, permettent de réguler et de mesurer la température dans les deux fours.

Pour les analyses thermogravimétriques (ATG) conventionnelles, les échantillons massifs sont habituellement maintenus au moyen de suspensions et de crochets en platine ou en quartz en fonction des conditions de l'étude. Les échantillons pulvérulents sont quant à eux déposés dans des creusets suspendus dans la zone isotherme du four. Des suspensions et des creusets strictement équivalents sont positionnés dans le compartiment de référence de la thermobalance. Pour les analyses thermiques différentielles, les échantillons sont maintenus dans la zone chaude du four par une canne spécifique en alumine qui permet l'acquisition du flux de chaleur au moyen d'un thermocouple positionné sous l'échantillon.

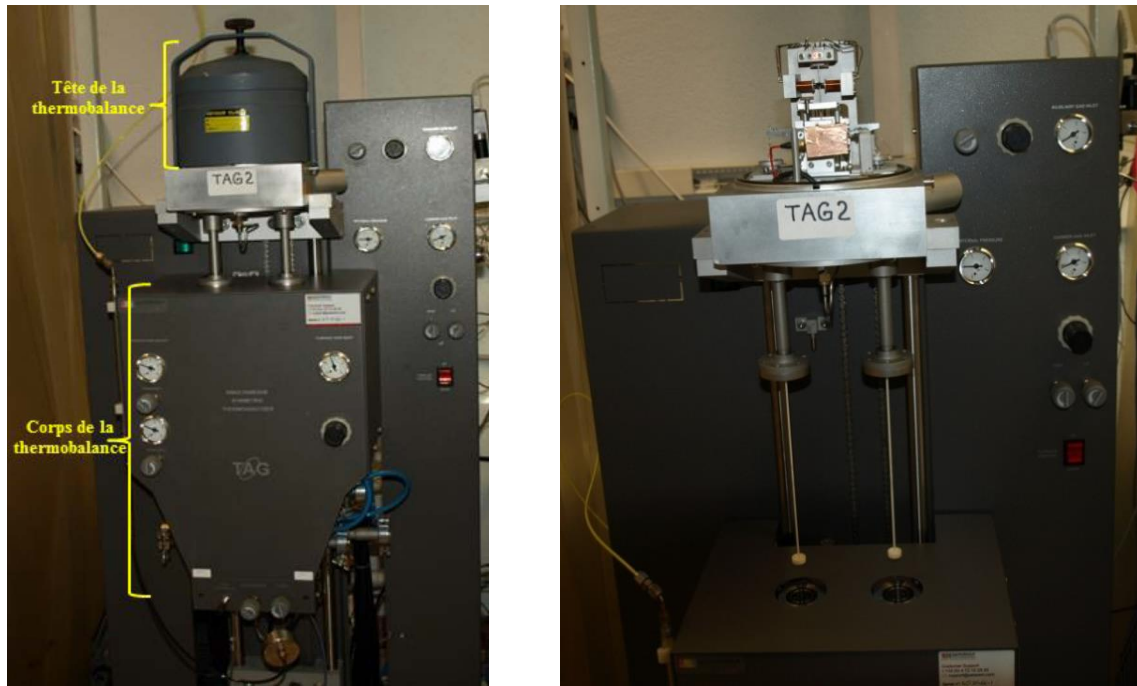


Figure I.40 : Thermobalance symétrique TAG 16 SETARAM, équipée du système d'acquisition des signaux d'émission acoustique

1.3.1.1. Adaptation de la thermobalance

La thermobalance symétrique TAG 16 a été instrumentée avec une chaîne d'acquisition d'émission acoustique (Figure I.41). Dans le cadre du couplage avec l'émission acoustique, les suspensions ne peuvent pas assurer la continuité nécessaire pour la transmission des signaux acoustiques, en raison des formes géométriques et des aspects chimiques de ses suspensions. Il a donc été nécessaire de concevoir un guide d'onde qui permet de maintenir les échantillons et d'assurer la continuité des ondes générées lors de la corrosion des échantillons placés dans la zone chaude vers la zone froide où sont placés les capteurs. La conception de ce guide d'onde fait l'objet d'un paragraphe spécifique (I.4).

L'échantillon doit être positionné sur le guide d'onde qui doit être connecté au système d'acquisition de l'émission acoustique. Pour conserver la symétrie de la thermobalance et s'affranchir de la poussée d'Archimède, un deuxième guide d'onde identique est utilisé comme guide d'onde de référence (Figure I.41).

1.3.1.2. Chaîne d'acquisition pour l'émission acoustique

La chaîne d'acquisition des signaux d'émission acoustique permet d'enregistrer les salves acoustiques. La chaîne utilisée au cours de nos essais comporte deux capteurs piézoélectriques, deux préamplificateurs, une carte d'acquisition (MISTRAS), un logiciel d'acquisition (AEWIN MISTRAS) et un logiciel de traitement de données (Noesis MISTRAS).

L'implantation des capteurs piézoélectriques et des préamplificateurs a été guidée par les obligations suivantes. Les capteurs d'émission acoustique doivent être placés le plus proche possible de la source d'émission acoustique pour limiter la distance qui les sépare de l'échantillon ; une perte en énergie et en amplitude restant toujours inévitable. Les capteurs et le préamplificateur doivent être placés dans la zone froide de la thermobalance où la température ne devrait pas excéder 150 °C (Figure I.42).

Nous avons utilisé deux capteurs piézoélectriques pour répartir de manière symétrique la masse sur le dispositif de mesure et minimiser les perturbations du signal de variation de masse. Les deux capteurs piézoélectriques (PZT) sont de type Nano 30, de bande passante [150 kHz – 400 kHz] présentant un pic de résonance aux alentours de 300 kHz. Ces capteurs restent stables pour une température de fonctionnement comprise entre (- 65 °C et 177 °C). Leur faible masse et leur petite taille (8 mm de diamètre, hauteur 8 mm) offre une surface de contact optimale avec le guide d'onde et diminue l'encombrement autour du guide d'onde (Figure I.42). L'utilisation de ces capteurs contribue d'une manière efficace à la diminution de perturbation du signal de mesure de la masse. Les capteurs sont collés directement sur un support métallique placé dans la zone froide de la balance ($T < 100$ °C), ce support a pour rôle de coupler les capteurs d'émission acoustique avec le guide d'onde (Figure I.42). L'une des faces du capteur est métallisée et connectée par soudure à deux fils de cuivre de 0,1 mm de diamètre.

Deux amplificateurs ont été utilisés, le premier est placé dans la tête de la thermobalance, il assure une préamplification de 40 dB. L'installation de ce préamplificateur dans la thermobalance est obligatoire pour pouvoir amplifier le signal détecté avant son transport jusqu'au second préamplificateur qui est placé à l'extérieur de la thermobalance et permet une amplification de 20 dB. Des fils de cuivre sont connectés aux bornes du premier préamplificateur. Ce préamplificateur est de petite taille (3,5 cm de longueur, 2,5 cm de largeur, 2 cm de hauteur). L'utilisation des fils ultra fins ainsi que la courte distance qui sépare les capteurs du préamplificateur permet de minimiser les forces de rappel sur le fléau de la thermobalance. Les perturbations du signal de variation de masse sont ainsi faibles. La liaison entre les deux préamplificateurs est réalisée au moyen d'une jonction étanche de part et d'autre de la tête de la thermobalance. Le deuxième préamplificateur est relié à la carte d'acquisition qui enregistre les signaux d'EA avec le logiciel AEwinTM. Le traitement des données d'émission acoustique est réalisé à l'aide du logiciel NoesisTM.

L'utilisation d'une amplification de 60 dB_{EA} induit un décalage au niveau de maximum qu'on peut enregistrer qui sera égale à 80 dB_{EA} au lieu de 100 dB_{EA}. Ceci indique que pour une salve enregistrée de 20 dB_{EA} à l'aide de notre chaîne d'acquisition, l'amplitude normalisée sera de 40 dB_{EA}. L'ensemble des résultats mentionnés dans ce manuscrit de thèse nécessite une incrémentation de 20 dB_{EA}.

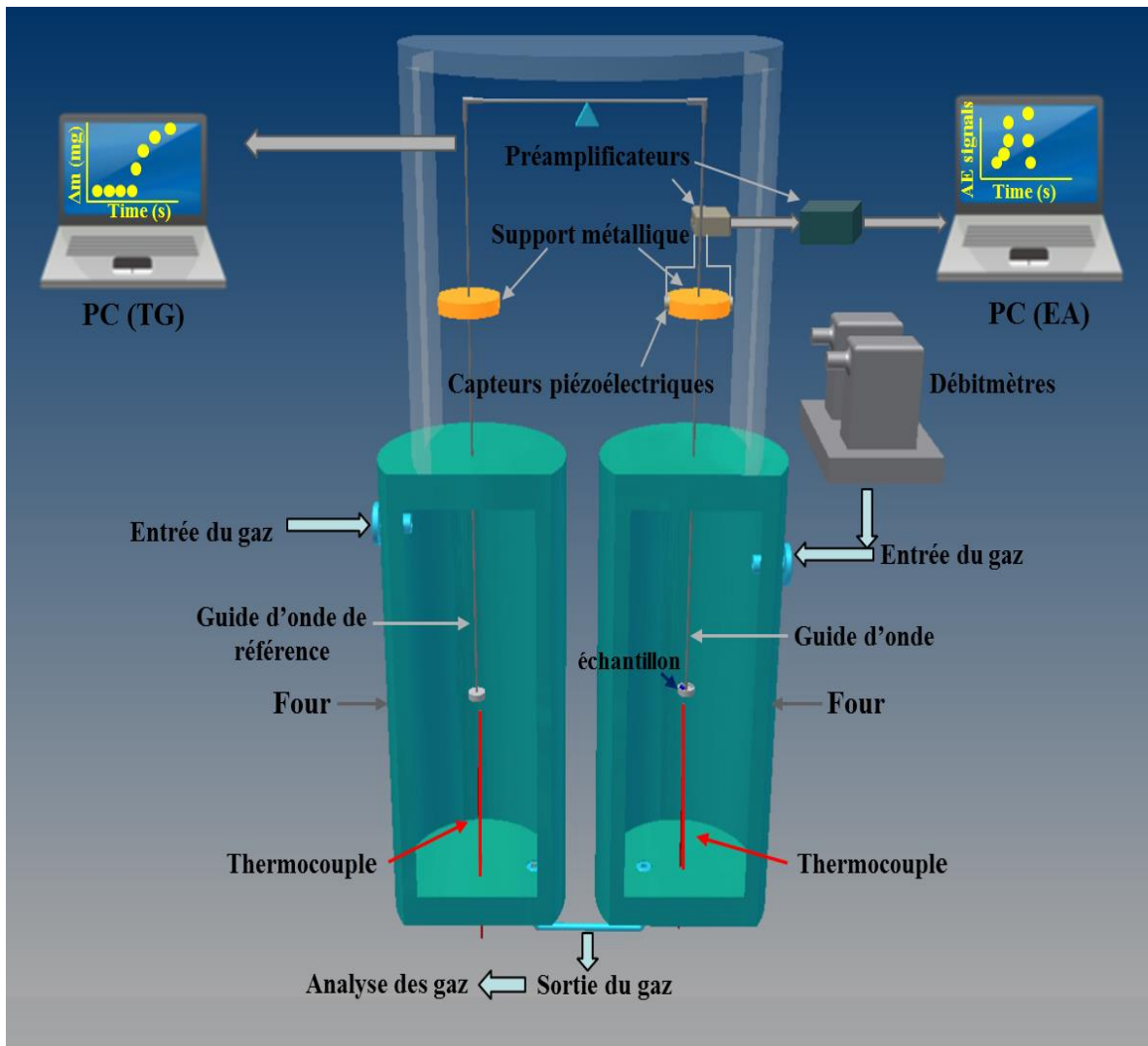


Figure I.41 : Schéma du dispositif expérimental du couplage de l'analyse thermogravimétrique (TAG 16) avec l'émission acoustique

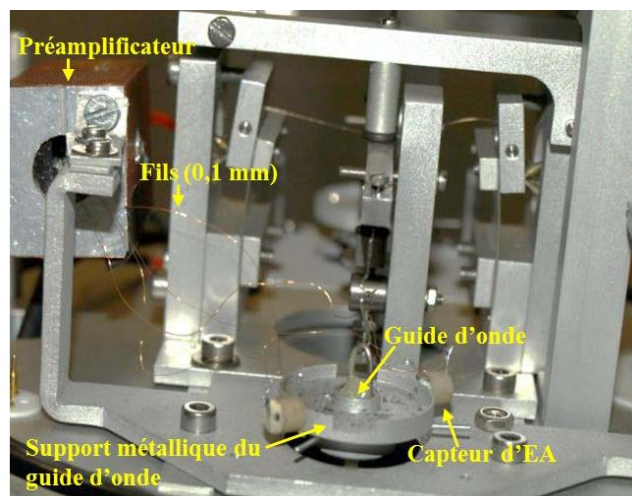


Figure I.42 : Emplacement des capteurs PZT et du préamplificateur dans la tête de la thermobalance

Les caractéristiques de la chaîne d'acquisition sont détaillées dans le Tableau I.6. Les paramètres qui peuvent influencer l'acquisition du signal sont le seuil d'acquisition, la vitesse d'acquisition et les fenêtres temporelles glissantes (HDT, HLT, PDT) dont nous donnons les définitions ci-après.

Tableau I.6 : Caractéristiques et instrumentation de la chaîne d'acquisition de l'EA

Instrumentation	Carte d'acquisition	Nombre de capteur	Type de capteur	Fréquence (kHz)	Modèle du préamplificateur	Filtre du préamplificateur (kHz)
Caractéristiques	AEDSP – 2 voies	2	Nano 30	200 - 1000	2/4/6 Gain (dB _{EA}) : 60	10 – 1200
Instrumentation	Système de filtre (kHz)	Seuil de détection (dB)	PDT	HDT	HLT	Vitesse d'acquisition
Caractéristiques	10 – 1200	15 - 18	100 μs	200 μs	400 μs	0,25 μs (4 MHz)

Seuil d'acquisition

Le seuil représente l'amplitude minimale pour laquelle un signal sera enregistré. Une salve ne sera enregistrée que lorsque son amplitude dépasse la valeur du seuil d'acquisition, qui est fixée selon la nature des capteurs et le bruit environnant. Nos conditions expérimentales nous ont permis d'utiliser un seuil d'acquisition bas (15 – 18 dB).

Fréquence d'acquisition

La fréquence d'acquisition permet de définir la quantité d'information enregistrée par unité de temps. Cette fréquence doit être assez grande afin de pouvoir enregistrer le maximum de signaux acoustiques dans un temps court, sans saturer la carte d'acquisition. A cet effet une fréquence d'acquisition de $(4 \times 10^6 \text{ évènements/s})$ a été choisie.

HDT (Hit Definition Time)

Le HDT (Hit Definition Time) permet de déterminer la fin de la salve d'émission acoustique. Suite au premier franchissement de seuil, le système déclenche cette fenêtre temporelle automatiquement. Si un autre franchissement de seuil est détecté pendant le temps défini par cette fenêtre temporelle (HDT), la salve n'est pas clôturée et cette constante de temps est reconduite. En revanche, si pendant la durée totale de cette fenêtre aucun dépassement de seuil n'est détecté la salve est clôturée (Figure I.43). Pour notre étude on a choisi un HDT de 200 μs, sachant que le HDT doit être aussi court que possible pour éviter de considérer deux salves différentes comme une seule salve.

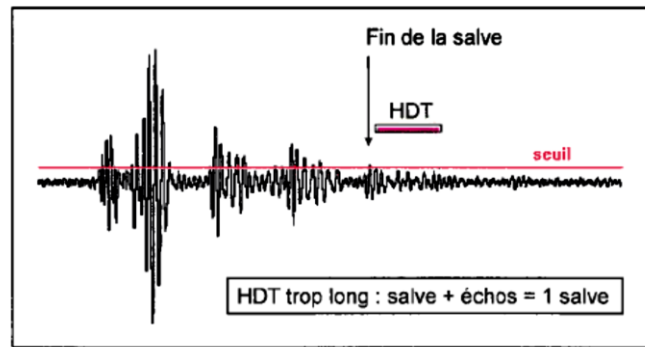


Figure I.43 : Fenêtre temporelle qui détermine la fin de la salve d'EA (HDT) [52]

HLT (Hit Lockout Time)

Le HLT (Hit Lockout Time) représente un temps d'aveuglement pendant lequel aucune salve d'émission acoustique ne sera enregistrée (Figure I.44). Ce qui permet d'exclure d'éventuelles réflexions tardives ou des échos des signaux d'EA. Cette fenêtre temporelle débute automatiquement à la fin du dernier HLT. Nous avons fixé le HLT à 400 μ s.

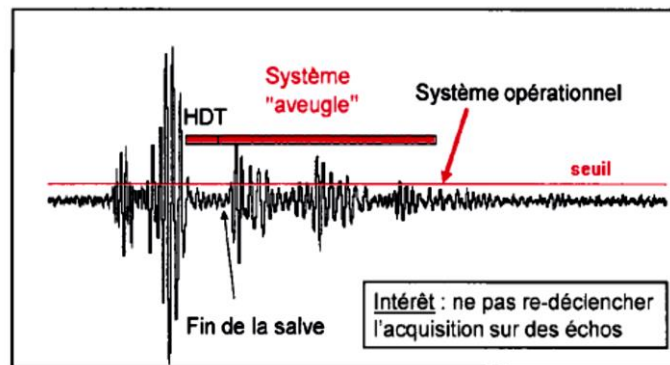


Figure I.44 : Fenêtre temporelle qui détermine le temps de réarmement du système d'acquisition (HLT) [52]

PDT (Peak Definition Time)

Le PDT (Peak Definition Time) permet de déterminer le pic de plus forte amplitude ainsi que le temps de montée de la salve d'EA. Cette fenêtre débute au premier dépassement de seuil et elle est reconduite si un nouveau maximum est détecté pendant la durée de cette fenêtre temporelle. Il est fortement conseillé que ce temps soit le plus court possible pour pouvoir enregistrer correctement l'amplitude maximale de la salve (Figure I.45), le PDT a été fixé à 100 μ s.

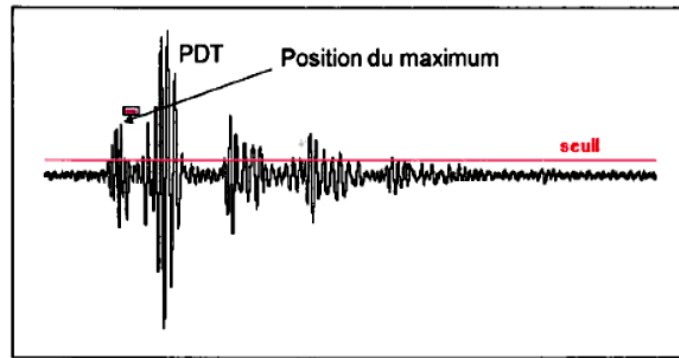


Figure I.45 : Fenêtre temporelle qui détermine le maximum de la salve (PDT) [52]

Il est intéressant de mentionner que le réglage de ces paramètres dépend essentiellement des propriétés physicochimiques des matériaux (échantillon, guide d'onde, capteurs) du bruit environnant et de l'atmosphère sous laquelle les études sont réalisées. Ces paramètres ont été fixés après une série de tests qui consistaient à réaliser des ruptures de mines de crayons à la surface du guide d'onde afin de simuler une source naturelle intense d'émission acoustique (Test Hsu-Nielsen).

I.4. Conception du guide d'onde

I.4.1. Critères de sélection du guide d'onde

Le guide d'onde conçu pour les besoins de notre étude de suivi par émission acoustique couplée à la thermogravimétrie de la corrosion d'alliages métalliques à haute température devait répondre à un certain nombre de critères. Le cahier des charges du guide d'onde est décrit ci-après et résumé dans le Tableau I.7 :

- Vitesse de propagation des ondes élastiques optimisée.
- Réalisation en un minimum de pièces pour minimiser le nombre d'interfaces entre l'échantillon et les capteurs d'émission acoustique et minimiser les pertes en énergie lors du passage des ondes d'une interface à l'autre.
- Inertie chimique et thermique du guide d'onde vis-à-vis de l'atmosphère et des échantillons dans le domaine des hautes températures sous des atmosphères corrosives (oxydation d'un alliage de zirconium sous des mélanges oxydants azote-oxygène à 900 °C, essais de metal dusting du fer sous un mélange d'isobutane et d'hydrogène à 650 °C).
- Géométrie compatible avec les dimensions internes des fours de la balance.
- Optimisation de la surface de contact entre le guide d'onde et les capteurs d'émission acoustique d'une part et entre l'échantillon (source d'émission acoustique) et le guide d'onde d'une autre part, afin de récupérer la majorité des signaux d'EA. L'échantillon doit ainsi être maintenu et fixé sur le guide d'onde sans générer des contraintes importantes sur l'échantillon.

- Minimisation de la masse du guide d'onde pour ne pas perturber la mesure de masse sachant que la portée de la thermobalance est limitée à 20 g.

Le matériau qui répond aux critères d'inertie chimique, de propagation des ondes est l'alumine. Le design du guide d'onde a été adapté aux critères géométriques de la thermobalance.

Tableau I.7 : Critères de sélection du guide d'onde

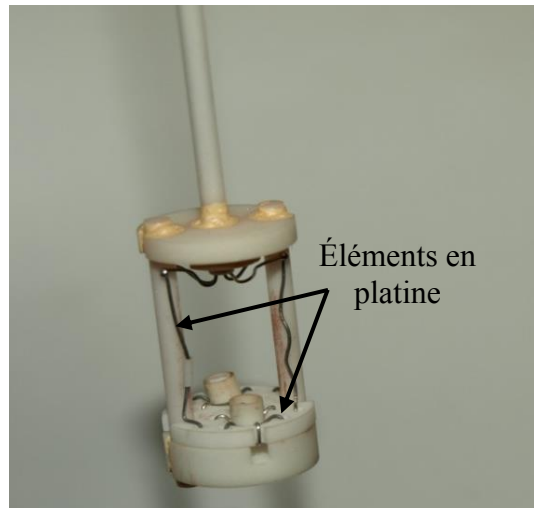
Propagation des ondes élastiques
Faibles pertes en énergie et en amplitude lors de la transmission des ondes
Conservation des formes des ondes d'émission acoustique
Inertie chimique vis-à-vis des atmosphères corrosives (réduction, carburation)
Stabilité thermique à haute température
Facilement usinable et modulable

1.4.2. Réalisation du guide d'onde

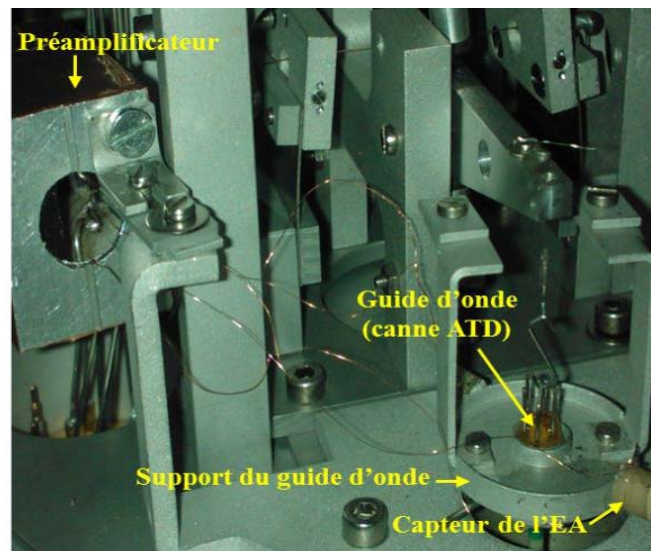
Une canne d'analyse thermique (ATD) a d'abord été utilisée comme guide d'onde; elle était constituée principalement d'une tige en alumine creuse maintenue à son extrémité supérieure par un système de vis à un plateau métallique. La base de la canne ATD était un assemblage complexe de tiges et de disques en alumine avec quelques éléments en platine qui servent habituellement pour les thermocouples implantés sous les creusets contenant les échantillons de poudre (Figure I.46. a). La continuité des ondes est assurée par la chaîne suivante : guide d'onde en alumine, tige d'alumine serrée par une vis dans le plateau métallique, capteurs piézoélectriques collés sur le plateau avec une colle silicone. Ce support sert à équilibrer la balance, il est directement raccordé au fléau (Figure I.46. b).

Le test Hsu-Nielsen appliqué sur la canne ATD a confirmé l'efficacité de ce guide d'onde à température ambiante, l'amplitude des signaux acoustiques détectés suite aux cassés de mines étant supérieure à 80 dB_{EA}. Des tests d'oxydation avec un alliage de zirconium (Zircaloy-4) ont été réalisés à 900°C dans le but de valider le fonctionnement de ce guide d'onde à haute température ; les échantillons étaient serrés sur la canne d'ATD comme le montre la Figure I.47.

Les résultats de ces essais d'oxydation qui ne sont pas détaillés dans ce manuscrit ont confirmé que des signaux acoustiques sont enregistrés à haute température. En revanche cette canne d'analyse thermique différentielle n'est pas compatible avec le suivi de la corrosion par metal dusting à 650 °C sous des atmosphères riches en carbone. Dans ces conditions les éléments de platine présents sur la canne sont susceptibles de catalyser la réaction de décomposition des hydrocarbures et de provoquer un dépôt de carbone. L'inertie chimique du guide d'onde n'est plus garantie. Nous avons donc conçu un guide d'onde uniquement en alumine. La géométrie de ce guide d'onde est présentée sur la Figure I.48.



-a-



-b-

Figure I.46 : (a) Canne ATD; (b) Capteurs d'EA collés sur un support métallique



Figure I.47 : Echantillon de Zircaloy-4 serré sur le guide d'onde en alumine

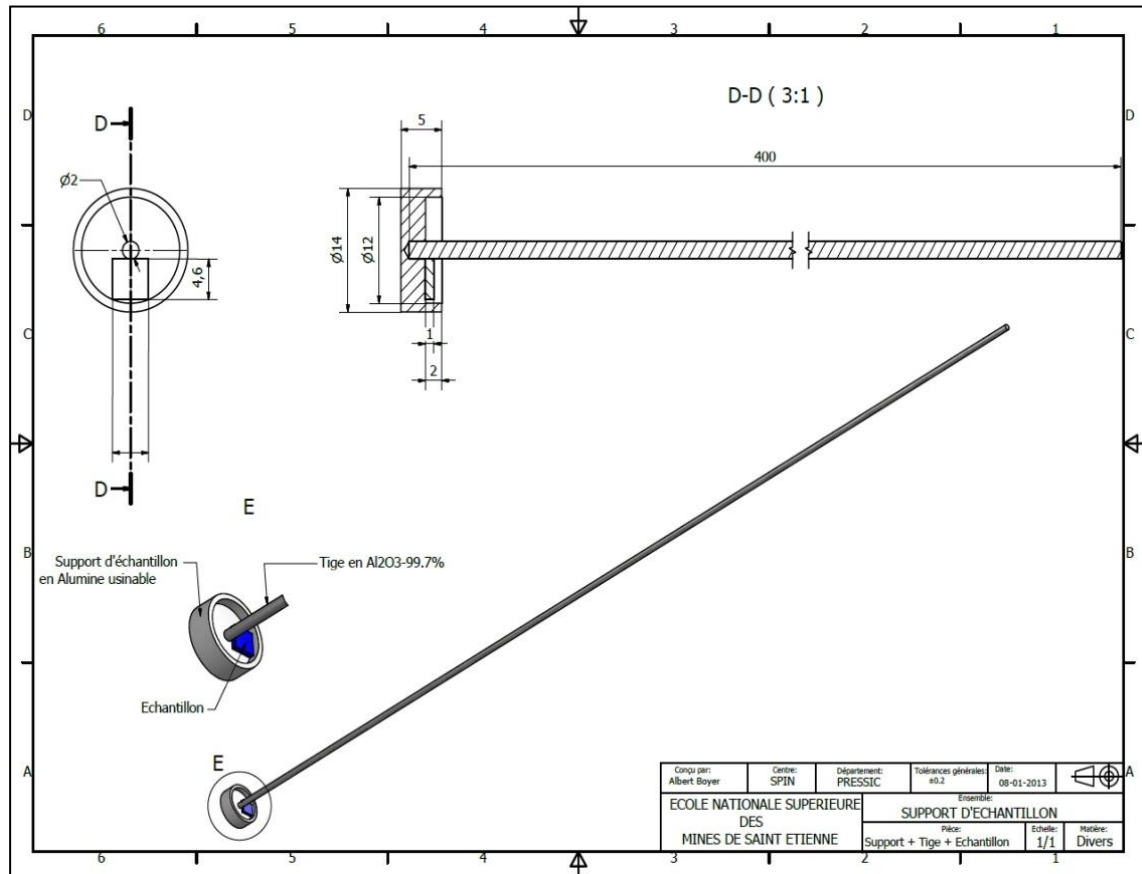
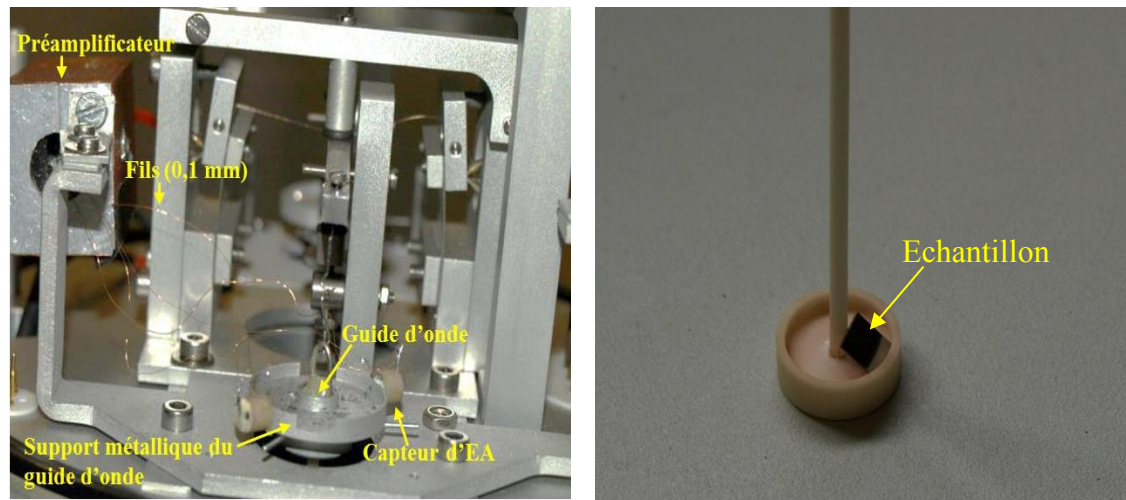


Figure I.48 : Plan du guide d'onde en alumine

Le guide d'onde est constitué de deux pièces usinées en alumine (99,7%), d'une part une tige en alumine creuse de 2 mm de diamètre et de 400 mm de longueur, d'autre part un creuset, un disque usiné en son centre de 14 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur (Figure I.48). L'assemblage de ces deux pièces a été réalisé au moyen d'un liant céramique colloïdal haute température (Resbond 989F contenant des particules d'alumine ultra fines). La plupart des adhésifs céramiques contiennent des particules dont le diamètre varie entre 20 et 200 μm ; le liant colloïdal issu des technologies nanométriques est caractérisé par des diamètres de grain de 600 nm qui assurent une excellente adhérence sur les céramiques jusqu'à une température pouvant atteindre 1 650 °C. Le traitement thermique du guide d'onde consiste à monter en température jusqu'à 1 200 °C à raison de 100 °C/h et à rester en palier isotherme pendant 3 heures à 1 200 °C. La stabilité physicochimique du liant et donc du guide d'onde à haute température est assurée par un second traitement thermique sous air développé au laboratoire. Ce deuxième traitement thermique est composé d'une étape de chauffage jusqu'à 1200 °C avec une vitesse de chauffe de 300 °C/h. Ensuite le guide d'onde est maintenu en palier isotherme pendant 48 heures à 1 200 °C.

Le test Hsu-Nielsen a été réalisé en différents points du montage (Figure I.49 a et b). Les cassés de mines appliqués sur le support métallique ont généré des salves d'une amplitude de 100 dB_{EA} (voir Figure I.49. a), ce qui vérifie le bon couplage entre le support métallique et les

capteurs. Les cassés de mines réalisés sur l'échantillon ont généré des salves d'une amplitude de 90 dB_{EA}. La perte en amplitude de l'ordre de 10 dB_{EA} reste faible.



I.5. Conclusion

Cette étude bibliographique confirme l'intérêt de l'émission acoustique pour suivre en temps réel l'endommagement et la déformation des matériaux métalliques soumis aux environnements agressifs à haute température. La corrosion et les phénomènes irréversibles qui sont associés (mouvements de dislocation, microfissuration, rupture, transformation de phase, décohésion interfaciale, délaminage, ...) peuvent être détectés.

La mise en place d'un guide d'onde est rendue nécessaire pour préserver les capteurs piézoélectriques des hautes températures. Les signaux d'émission acoustique émis au niveau des échantillons sont correctement transmis en optimisant la vitesse de propagation des ondes élastiques dans le matériau utilisé comme guide d'onde. C'est le cas de l'alumine que nous avons choisi en raison de son inertie chimiques vis-à-vis des atmosphères corrosives que nous souhaitons étudier. Ce matériau présente des faibles coefficients d'amortissement et permet de conserver la forme des salves d'émission acoustique générées au niveau de l'échantillon.

Le guide d'onde en alumine développé au laboratoire dans le cadre du couplage de la thermogravimétrie à l'émission acoustique répond aux critères géométriques imposés par la balance, portée maximale et la géométrie du four. Il comporte un nombre limité d'interfaces pour éviter tous phénomènes de réflexion, réfraction et amortissement des ondes avec les changements de milieu. Sa géométrie est optimisée pour positionner les échantillons avec un minimum de contraintes tout en assurant une grande surface de contact avec les échantillons.

Le guide d'onde en alumine a été dupliqué, puis chaque guide a été implanté dans l'un des deux compartiments de la thermobalance symétrique. L'un d'entre eux sert de référence. Le second est lié à la chaîne d'acquisition d'émission acoustique.

Dans le chapitre II nous décrivons les essais de thermogravimétrie couplée à l'émission acoustique dédiés à la corrosion d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) à haute température (700 °C – 900 °C) sous un mélange oxydant constitué d'air et d'oxygène.

Chapitre II : Etude de la corrosion d'un alliage de zirconium par émission acoustique couplée à l'analyse thermogravimétrique

Ce chapitre est consacré aux essais de corrosion d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) à haute température sous différentes pressions partielles d'azote et d'oxygène. Le chapitre débute par une synthèse des données de la littérature relatives à la corrosion en phase gaz du Zircaloy-4. Puis les résultats des essais de couplage thermogravimétrie - émission acoustique sont présentés. Enfin les mécanismes susceptibles d'être à l'origine des signaux acoustiques sont proposés.

II.1. Etude bibliographique de la corrosion du Zircaloy-4 à haute température

II.1.1. Le zirconium et ses alliages

Le zirconium (${}_{40}^{91}\text{Zr}$) est un élément chimique qui cristallise sous trois formes allotropiques qui dépendent essentiellement de la température et de la pression [53] :

- Pour $T < 863\text{ °C}$ à pression atmosphérique, la phase α de structure cristalline hexagonale compacte est stable ($a= 0,323\text{ nm}$, $c=0,514\text{ nm}$) [Réf. fiche JCPDS : 5-0665].
- Pour $T > 863\text{ °C}$ et jusqu'à la température de fusion ($T_f = 1852\text{ °C}$) à pression atmosphérique, la phase β de structure cubique centrée est stable ($a = 0,354\text{ nm}$) [Réf. fiche JCPDS : 34-657].
- Pour une pression supérieure à 2,2 GPa, la phase ω de structure hexagonale ($a = 0,504\text{ nm}$, $c = 0,314\text{ nm}$) [Réf. Fiche JCPDS 26-1399] est stable, selon Levin et al. [54] la transformation $\alpha\text{-Zr}$ en $\omega\text{-Zr}$ peut se produire à température ambiante (voir Figure II.1).

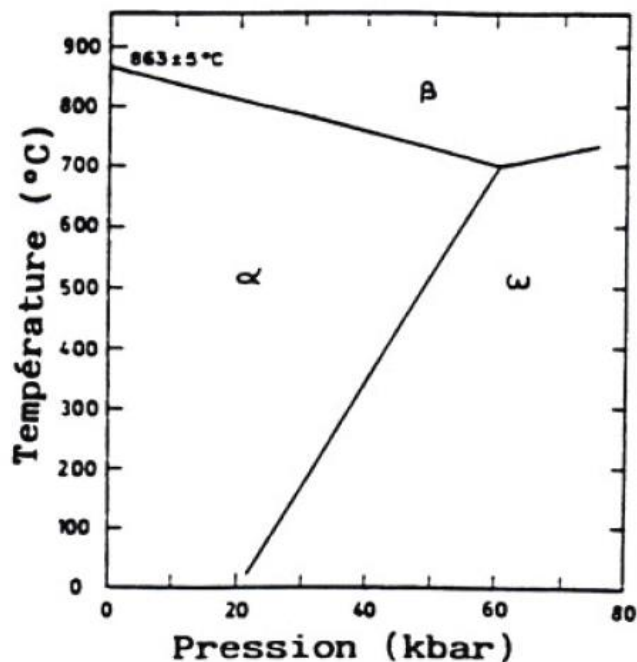


Figure II.1 : Diagramme pression-température du zirconium [54]

Le module de Young (E) du zirconium est de l'ordre de 95 à 100 GPa et son coefficient de dilatation thermique est de l'ordre de $5,9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Le zirconium est connu pour sa capacité à fluer, ce fluage devient important à haute température. L'oxydation du zirconium s'accompagne avec la croissance des couches de zircone qui sont soumises à des importantes

contraintes de compression, le fluage du zirconium peut contribuer au relâchement de ces contraintes suite à la déformation de l'échantillon [55, 56].

Le zirconium et ses alliages sont principalement utilisés comme matériaux de référence des assemblages de combustible nucléaire, en raison de leurs propriétés physiques, thermiques et mécaniques. Les différentes nuances d'alliages présentent une meilleure tenue au fluage que le zirconium et conservent généralement la résistance à la corrosion du métal de base. Nous avons utilisé dans cette étude le Zircaloy-4 ; cet alliage de zirconium contient également de l'étain, du fer, du chrome et d'autres éléments qui peuvent être présents sous forme de trace [57]. Le Tableau II.1 résume la composition de différents alliages de zirconium.

Tableau II.1 : Composition de plusieurs alliages de zirconium (base Zr) [58]

Alliage	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O
Zircaloy-2	1,2 - 1,7	-	0,07 - 0,20	0,05 - 0,15	0,03 - 0,08	-
Zircaloy-4	1,20 - 1,70	-	0,18 - 0,24	0,07 - 0,13	< 70 ppm	0,09 - 0,13
M5 TM	-	0,8 - 1,2	0,015 - 0,06	-	-	0,12

Les propriétés cristallographiques du Zircaloy-4 sont très proches que celles du zirconium. La stabilité de différentes phases allotropiques de cet alliage dépend majoritairement de la température [59] :

- $T < 810 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la phase α accompagnée des précipités $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$
- $810 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T < 863 \text{ }^{\circ}\text{C}$, les phases α et β avec des précipités $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$
- $863 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T < 980 \text{ }^{\circ}\text{C} - 1\ 000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, les phases α et β
- $T > 1\ 000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, phase β et la température de fusion de cet alliage est proche de $1850 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Figure II.2 : Microstructure des précipités $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$, d'après le rapport de l'agence internationale de l'énergie atomique en 1998 [60])

Les précipités observés sont constitués de fer et de chrome qui se présentent sous forme de phases de laves de type $Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$. La taille moyenne de ces précipités est de 150 nm (Figure II.2). Leur taille et leur répartition jouent un rôle important sur la résistance à la corrosion de l'alliage Zircaloy-4, car ils ne s'oxydent pas de la même manière que l'alliage de Zircaloy-4. La structure cristallographique à l'équilibre de ces précipités dépend du rapport de composition chimique (Fe/Cr), ils cristallisent sous forme d'une structure hexagonale compacte pour $(0,1 < Fe/Cr < 0,9)$ et sous forme cubique à face centrée si le rapport Fe/Cr est inférieur à 0,1 ou s'il est supérieur à 0,9 ($Fe/Cr < 0,1$ ou $Fe/Cr > 0,9$) [60].

Le système zirconium - oxygène

Une grande quantité d'oxygène peut être dissoute en position interstitielle dans la phase α -Zr (jusqu'à 30% atomique). L'oxygène se positionne aux joints de grains pour des faibles températures ($T < 500$ °C) ou dans le volume du métal pour les hautes températures ($T > 700$ °C). Les atomes d'oxygène occupent les sites octaédriques de la phase α -Zr. Pour certaines conditions de température ($T < 970$ °C) et des fortes teneurs en oxygène d'autres phases peuvent apparaître (α' Zr, α'' Zr). Le diagramme de phase zirconium – oxygène (Figure II.3) met en évidence les différentes phases du zirconium (α -Zr, β -Zr) [61].

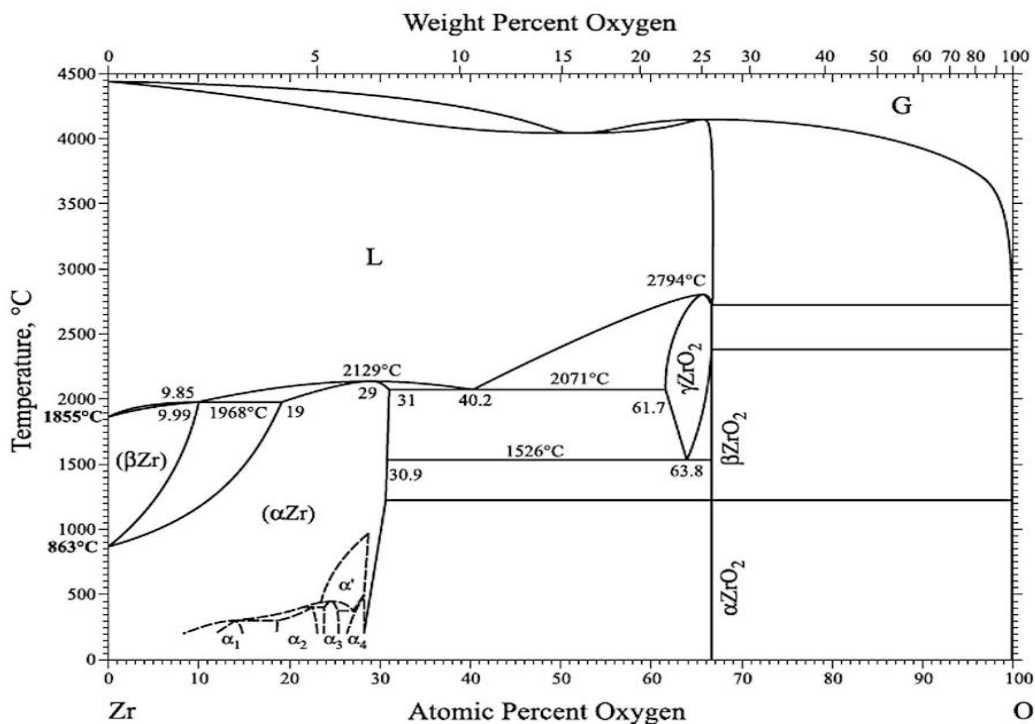


Figure II.3 : Diagramme de phase du système Zr-O [61]

Il existe trois phases cristallographiques de la zircone (α -ZrO₂ monoclinique, β -ZrO₂ quadratique et γ -ZrO₂ cubique). Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases de la zircone sont résumées dans le Tableau II.2 [59]. Les principales caractéristiques

thermiques et mécaniques données par la littérature pour la zircone monoclinique et la zircone quadratique qui sont principalement observées lors de l'oxydation du Zircaloy-4 sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II.2 : Caractéristiques des différentes phases de la zircone

Structure	Paramètres de la maille élémentaire (nm)	Température de stabilité (°C)	Fiche JCPDS
Monoclinique (α -ZrO ₂)	a = 0,531 b = 0,521 c = 0,514 $\gamma = 99^{\circ}22'$	T < 1 205 °C	37-1484
Quadratique (β -ZrO ₂)	a = b = 0,359 c = 0,515	1 205 °C < T < 1 526 °C	50-1089
Cubique (γ -ZrO ₂)	a = b = c = 0,512	T > 1 526 °C	49-1642

Tableau II.3 [62] : Coefficients d'expansion thermique, module de Young pour la zircone monoclinique et quadratique selon Petigny [63] et Benali [64]

Paramètres	Phase cristallographique	a : [100]	b : [010]	c : [001]
α (K ⁻¹) [63]	Monoclinique	8x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁻⁶	12,6x10 ⁻⁶
	Quadratique	10,5x10 ⁻⁶		15,2x10 ⁻⁶
E (GPa) [63]	Monoclinique	290	282	180
	Quadratique	360		273
α (K ⁻¹) [64]	Monoclinique	7,16x10 ⁻⁶	2,16x10 ⁻⁶	12,6x10 ⁻⁶
	Quadratique	10,8x10 ⁻⁶		13,7x10 ⁻⁶
E (GPa) [64]	Monoclinique	160		
	Quadratique	220		

II.1.2. Corrosion du zirconium à haute température

La corrosion à haute température du zirconium et de ses alliages a été largement étudiée dans la littérature pendant les dernières décennies et également au sein de notre laboratoire [59, 65]. L'oxydation de l'alliage de zirconium à haute température conduit à la formation de la zircone selon la réaction bilan suivante qui est exothermique (R II.1) :



À l'équilibre la variation d'enthalpie libre associée à cette réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln \left(\frac{1}{P(\text{O}_2)} \right) \quad (\text{Eq. II-1})$$

Avec $\Delta_r G^0(T)$ la variation d'enthalpie libre de réaction à la température T en J.mol^{-1} , R la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $P(\text{O}_2)$ la pression partielle d'oxygène en atmosphère. Pour une température égale à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_r G^0(T)$ est de $(- 878 432 \text{ J.mol}^{-1})$.

La croissance de la couche de zircone s'effectue par diffusion de l'oxygène *via* les lacunes anioniques de la zircone ou *via* les joints de grains pour des températures relativement basses ($400 \text{ }^\circ\text{C} - 500 \text{ }^\circ\text{C}$). Le mécanisme d'oxydation sous air contribue à la formation d'une couche épaisse de zircone à la surface de l'échantillon (Figure II.4). Ce mécanisme peut être décomposé en trois étapes décrites ci-après et figurant sur les courbes de prise de masse dans un essai isotherme [65, 66] :

1. Le régime pré-transitoire
2. La transition cinétique
3. Le régime post-transitoire

L'oxydation n'est pas toujours homogène à la surface de l'échantillon [65]. Certaines zones peuvent être complètement transformées alors que d'autres zones sont toujours dans le domaine pré-transitoire.

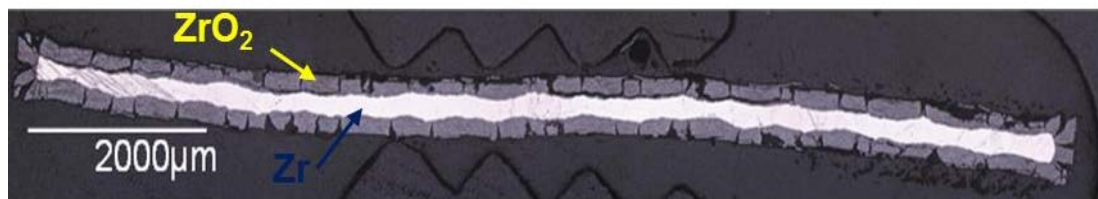


Figure II.4 : Coupe métallographique d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé sous air à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ [59]

Régime pré-transitoire

La première étape de la cinétique d'oxydation sous air du Zircaloy-4, correspond à la croissance interne d'une couche de zircone dense. La courbe de prise de masse suit une loi parabolique ou (sub-parabolique) en fonction de l'avancement (E1, Figure II.5). Pour la majorité des auteurs l'étape déterminante est la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface métal-oxyde, soit par les lacunes anioniques, soit à travers les joints de grains. La vitesse de variation de masse diminue continuellement au cours de cette étape (E1, Figure II.5).

La transition cinétique (Breakaway)

La transition cinétique appelée également breakaway est détectable à l'aide des courbes cinétiques, elle correspond au minimum de la vitesse de variation de masse (E2, Figure II.5). Elle est suivie par une augmentation de la vitesse de prise de masse des échantillons de

Zircaloy-4. Elle est souvent associée dans la littérature à l'apparition des premières fissures dans la couche primaire dense de zircon.

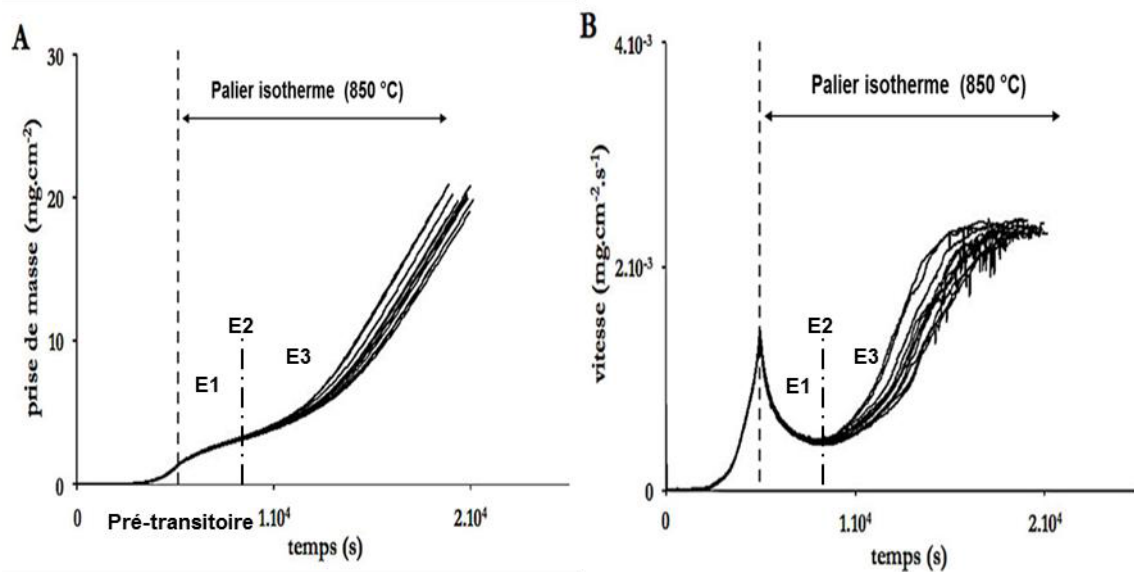


Figure II.5 : Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des essais d'oxydation des plaquettes de Zircaloy-4 sous 5% O₂ - 5% N₂ - 90% He à 850 °C [59]

Selon Tupin [65] et Busser [67] cette fissuration résulte de la relaxation des contraintes accumulées lors de la croissance de la couche d'oxyde. L'oxydation du zirconium est caractérisée par un accroissement de volume de la couche d'oxyde défini par le rapport de Pilling et Bedworth (R_{PB}) entre ZrO₂ et Zr (Eq. II-2) :

$$R_{PB} = \frac{V(\text{ZrO}_2)}{V(\text{Zr})} = 1,56 \quad (\text{Eq. II-2})$$

Avec $V(\text{ZrO}_2)$ et $V(\text{Zr})$ les volumes molaires respectifs de la zirconie et du zirconium. Lorsque ce rapport est inférieur à 1, l'oxyde ne couvre pas complètement la surface du métal et des contraintes de traction se développent dans la couche d'oxyde. Dans le cas où ce rapport est supérieur à 1, l'oxyde couvre la totalité de la surface du métal et la couche d'oxyde est soumise à des contraintes de compression, le substrat est quant à lui soumis à des contraintes de traction. Lorsque ces contraintes de compression dépassent la contrainte critique de résistance en compression de la couche de zirconie ($\sigma > \sigma_c$), les contraintes sont relaxées en libérant l'énergie par fissuration. Dans le cas non idéal où l'interface métal-oxyde est ondulée, il existe des zones en compression et des zones en traction (Figure II.6) [68].

D'autres auteurs comme Leistikow et al. [69] et H.-I. Yoo et al. [70] ont attribué l'apparition de cette transition cinétique au changement de phase de la ZrO₂ quadratique (β -ZrO₂) en ZrO₂ monoclinique (α -ZrO₂) à l'interface métal-oxyde. Au début de l'oxydation, la

zircon monoclinique croît en interne et elle est localisée à l'interface métal-oxyde, où les contraintes sont importantes et permettent de stabiliser la zircon dans sa phase quadratique. Au fur et à mesure de l'accroissement de l'épaisseur de la couche d'oxyde, les contraintes diminuent et sont insuffisantes pour stabiliser la zircon quadratique, qui se transforme en zircon monoclinique. Les travaux de Bouvier [71] et Godlewski [72], ont été détaillés dans la thèse de Kurpaska [62] et ils ont prouvé que la zircon quadratique se trouve majoritairement près de l'interface métal-oxyde. La teneur en zircon quadratique diminue progressivement en s'éloignant de l'interface métal-oxyde (Figure II.7).

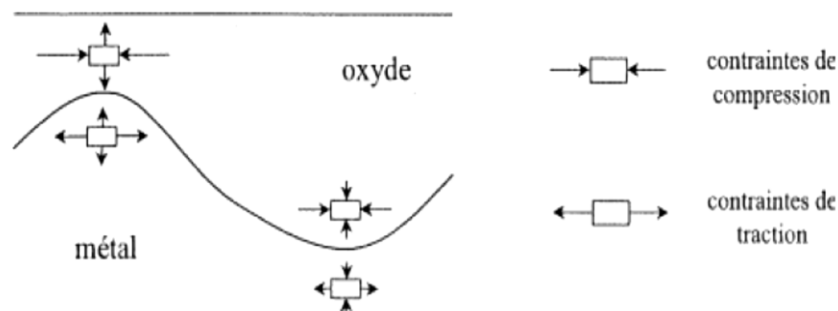


Figure II.6 : Schéma de la répartition des contraintes le long de l'interface oxyde-métal d'après Parise [68]

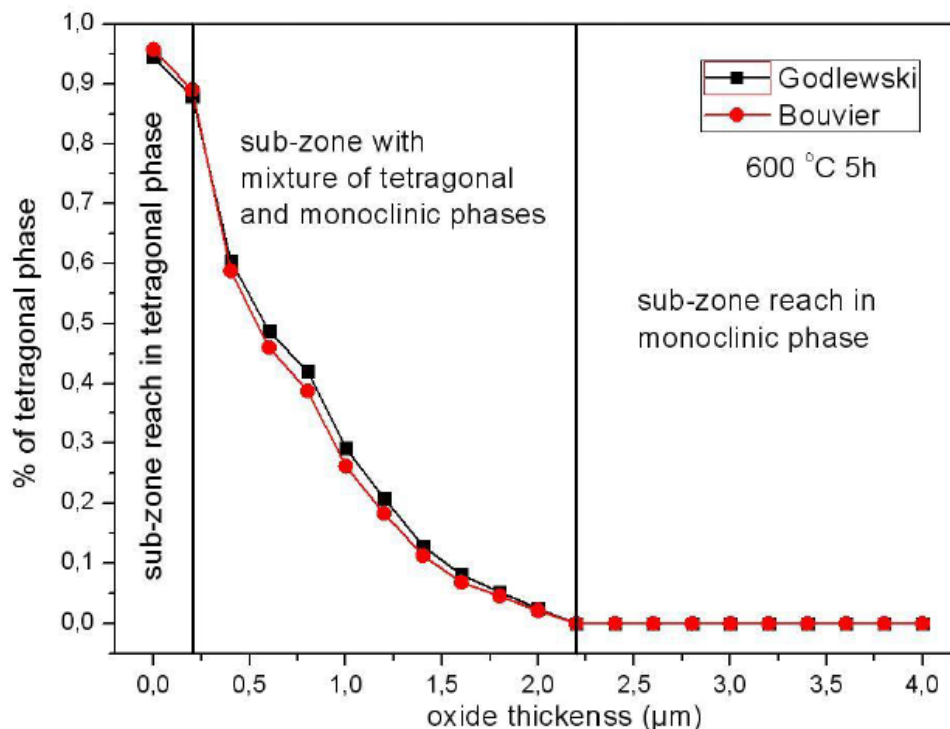


Figure II.7 : Variation du pourcentage de zircon quadratique (Tetragonal) en fonction de l'épaisseur de la couche de zircon d'après Bouvier et Godlewski [73]

Idarraga [74] a utilisé la spectroscopie Raman pour suivre les différentes phases de la zirconite. Ces observations ont révélé qu'avec l'avancée de l'oxydation et la croissance de l'oxyde, la zone enrichie en phase quadratique diminue et la zirconite quadratique se stabilise préférentiellement dans les zones les plus comprimées de l'oxyde (Figure II.8).

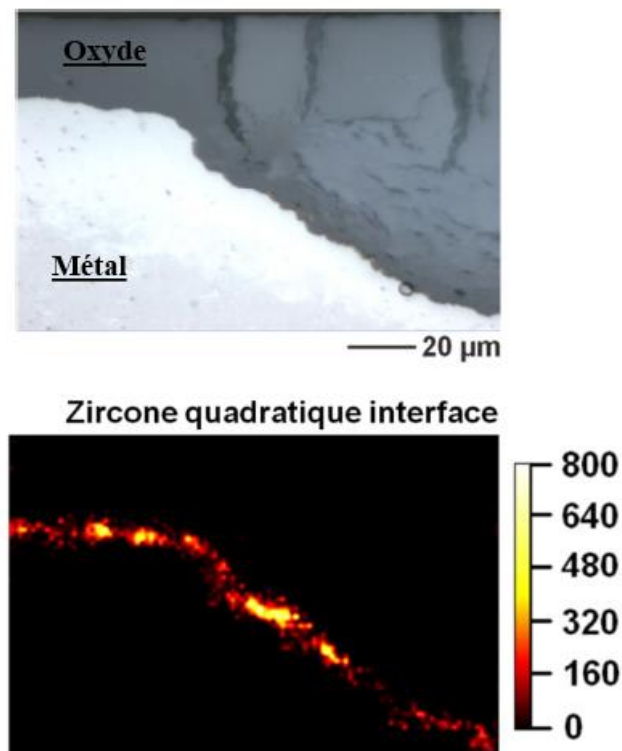


Figure II.8 : Images Raman de l'intensité intégrée de l'un des pics de zirconite quadratique (β -ZrO₂) pour une couche d'oxyde formée sur du Zircaloy-4 à 800 °C sous air [74]

Régime post-transitoire

D'après plusieurs études [59, 62, 65, 67, 74], la loi cinétique de croissance de la couche d'oxyde devient linéaire dans le domaine post-transitoire, et une importante augmentation de la prise de masse est observée dans ce domaine. La présence d'une couche fissurée de zirconite après la transition cinétique permet d'assurer un libre accès de l'oxygène vers l'interface métal-oxyde ce qui accélère le processus d'oxydation (E3 Figure II.5).

Oxydation du Zircaloy-4 sous oxygène

Le mécanisme d'oxydation de zirconium et de ses alliages (Zircaloy-4) sous oxygène n'est pas encore bien défini dans la littérature, quelques auteurs ont mentionné l'absence de la transition cinétique pour des hautes températures ($T > 700$ °C) et pour des durées limitées d'oxydation (Figure II.9) [75, 76].

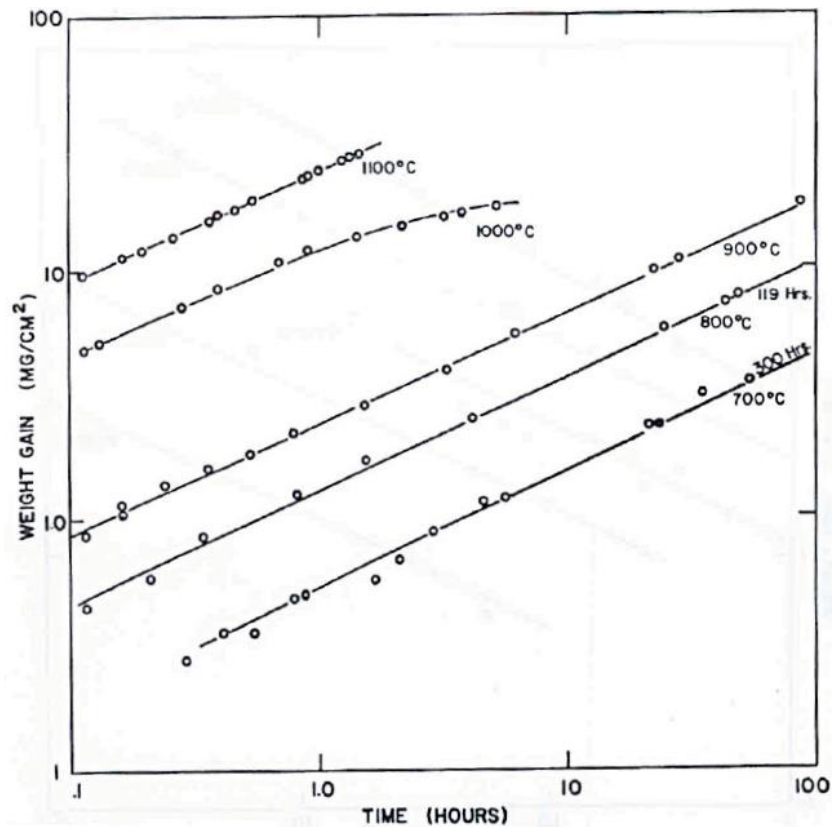


Figure II.9 : Courbes de prise de masse lors de l'oxydation de zirconium sous oxygène à des températures supérieures à 700 °C [75]

Les travaux de Lasserre et al. [59] ont montré l'absence de transition cinétique lors de l'oxydation de zirconium sous oxygène pur pour des hautes températures ($T = 850\text{ °C}$) (Figure II.10). D'après les résultats de ces auteurs présentés sur la Figure II.10, la présence d'azote entraîne une apparition précoce de la transition cinétique, celle-ci n'étant pas observée même après 9 h 45 d'oxydation en absence d'azote. La vitesse de corrosion est donc beaucoup plus importante sous un mélange oxygène-azote que sous oxygène-hélium. Ils indiquent aussi l'impact catastrophique de la présence de l'azote qui agit en tant que catalyseur en formant à l'interface interne des précipités de ZrN instables sous oxygène.

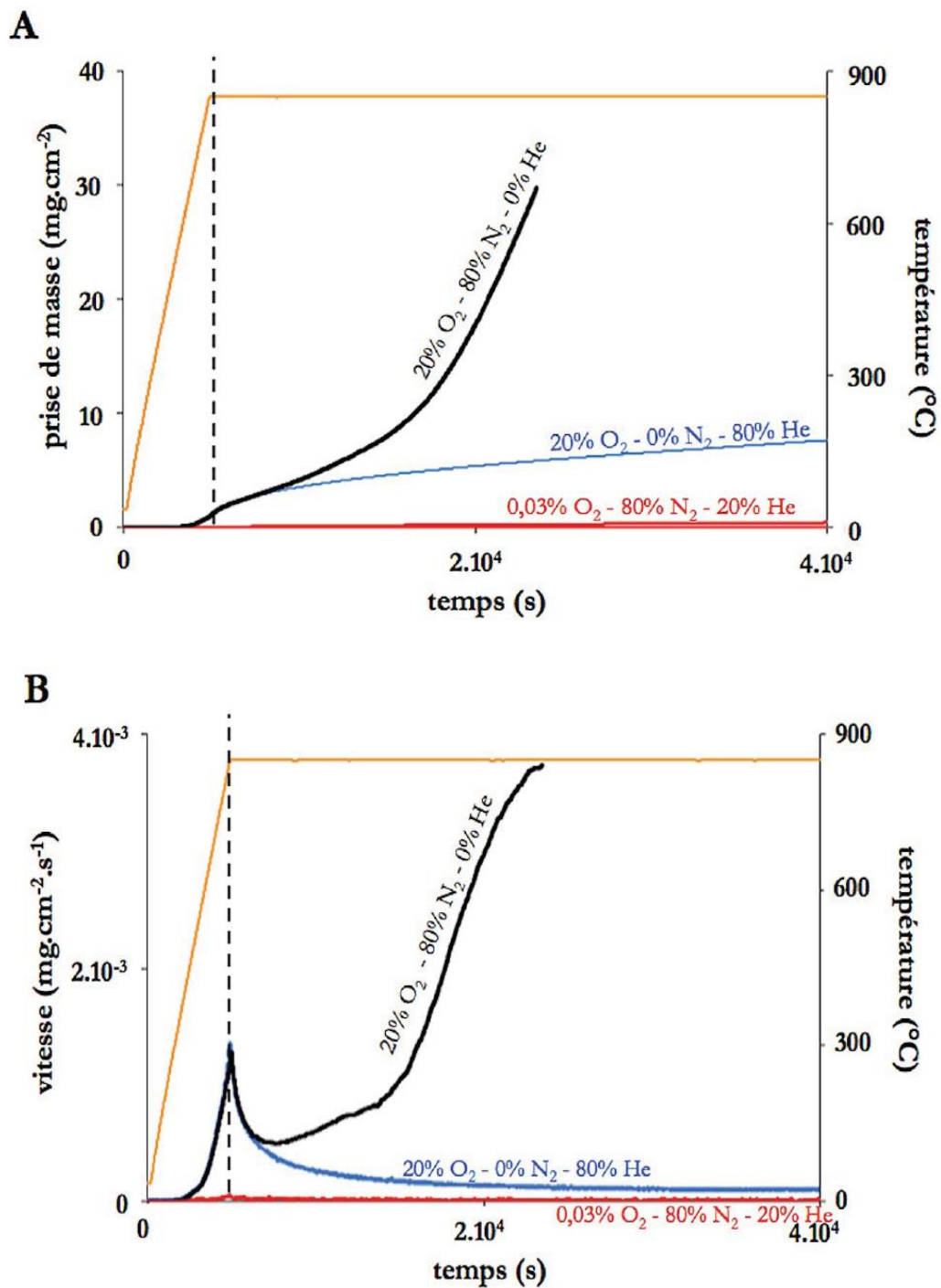


Figure II.10 : Courbes de prise de masse (A) et de vitesse (B) de Zircaloy-4 à 850 °C sous 20% O_2 - 80% N_2 - 0% He ; 20% O_2 - 0% N_2 - 80% He et sous 0,03% O_2 - 80% N_2 - 20% He [59]

II.2. Etude expérimentale

II.2.1. Échantillons

L'alliage de Zircaloy-4 utilisé lors de nos études expérimentales a été fourni par Areva, la composition chimique de cet alliage est détaillée dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Composition chimique de l'alliage de Zircaloy-4

Elément d'alliage	Sn (wt.%)	Fe (wt.%)	O (wt.%)	Cr (wt.%)	C (ppm)	Nb (ppm)	H (ppm)	Zr
Composition	1,32 - 1,35	0,21	0,123 - 0,129	0,11	125 - 140	< 40	< 3	Bal.

Des échantillons ont été découpés sous une forme de plaquettes de dimensions 5 mm x 5 mm et 0,5 mm d'épaisseur puis nettoyés dans des bains sous ultrasons (20 minutes dans l'acétone + 20 minutes dans l'éthanol). Les échantillons sont pesés avant et après essais, ils sont également mesurés et des clichés photographiques sont réalisés (Figure II.11).

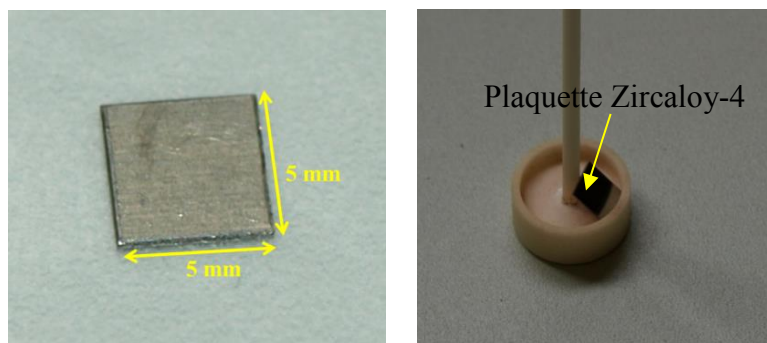


Figure II.11 : Plaquette de Zircaloy-4 (5 mm x 5 mm x 0,5 mm) positionnée sur le guide d'onde en alumine optimisé

II.2.2. Protocole expérimental

Le suivi des essais de corrosion du Zircaloy-4 par analyse thermogravimétrique couplée à l'émission acoustique est réalisé en utilisant le dispositif expérimental présenté dans le chapitre I (Figure I.41 : Schéma du dispositif expérimental du couplage de l'analyse thermogravimétrique (TAG 16) avec l'émission acoustique). Une plaquette de Zircaloy-4 est disposée dans la thermobalance en utilisant le guide d'onde en alumine présenté sur la Figure II.11.

Après avoir étudié différentes configurations possibles de positionnement de l'échantillon sur le guide d'onde et en tenant compte des caractéristiques mécaniques des échantillons et du guide d'onde (coefficient de dilatation thermique, tenue au fluage, contraintes de rupture). Nous avons choisi une configuration de positionnement optimal (Figure II.12) qui permet de garder l'échantillon en contact avec le guide d'onde tout au long des essais d'oxydation (montée en température, palier isotherme, refroidissement).

Si on compare les coefficients de dilatation thermique de l'échantillon (Zircaloy-4) et de l'alumine (Al_2O_3) à 900 °C ($\alpha_{\text{Zircaloy-4}} = 5,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} < \alpha_{\text{alumine}} = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), l'alumine se dilate plus que le Zircaloy-4. Cette différence de coefficients de dilatation contribue à la relaxation des contraintes au niveau de l'échantillon sans perdre le contact entre l'échantillon et le guide d'onde pendant le palier isotherme à 900 °C. De plus, le Zircaloy-4 est sensible au fluage à haute température ce qui permet de libérer les contraintes accumulées dans l'échantillon qui se déforme.

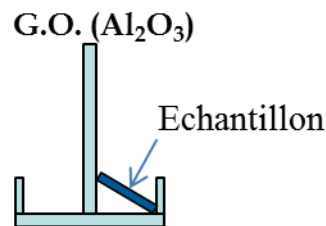


Figure II.12 : Schéma de positionnement de l'échantillon sur le guide d'onde

L'étude expérimentale a été réalisée à 900°C, température qui pourrait être atteinte lors des situations accidentelles dans les réacteurs nucléaires. La vitesse de montée en température est fixée à 15 °C/min. Elle s'effectue jusqu'au palier isotherme sous hélium pur pour éviter tout phénomène d'oxydation. Dans ce but une sonde à oxygène (Systech Illinois EC913 Oxygen Analyzer) et un hygromètre (Optical Dew-Point Transmitter MICHEL Instruments) ont été utilisés pour mesurer les teneurs du milieu en oxygène et en vapeur d'eau. La concentration en oxygène est de l'ordre de 0,167 mbar et la pression partielle en vapeur d'eau est de 0,7 mbar. Ces mesures sont réalisées pour un débit de 4L/h d'hélium.

L'hélium est remplacé après 5 minutes de palier isotherme par le mélange réactionnel. Une première série d'essais a été réalisée avec le mélange 1 contenant (75% He + 21% O_2 + 4% N_2) en volume. Une seconde série d'essais a été réalisée avec le mélange 2 composé d'oxygène pur dilué dans l'hélium (80% He + 20% O_2). Les gaz sont introduits par le haut de la thermobalance à l'aide de débitmètres massiques (Brooks 5850E). Les échantillons restent exposés au mélange réactionnel en palier isotherme à 900 °C pendant 5 ou 10 heures. Le palier est suivi par un refroidissement sous le même mélange gazeux jusqu'à la température ambiante. La vitesse de refroidissement est fixée à 15 °C/min et le Tableau II.5 résume les paramètres du protocole expérimental.

Tableau II.5 : Protocole expérimental des différentes séries de corrosion du Zircaloy-4

Essais	Montée en T° Atmosphère sous :	T ° du palier :	Temps de palier gaz :	Echantillon	Seuil de l'EA :	Vitesse de refroidissement
Série I (mélange 1)	15 °C/min 100% He	900 °C	5 heures 75% He + 21% O ₂ + 4% N ₂	Plaquette 25 mm ²	18 dB _{EA}	15 °C/min
Série II (mélange 2)	15 °C/min 100% He	900 °C	5 heures 80% He + 20% O ₂	Plaquette 25 mm ²	18 dB _{EA}	15 °C/min

Les échantillons ont été caractérisés avant et après les essais d'oxydation à l'aide d'un diffractomètre des rayons X (DRX 5000 Siemens) et à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type (JEOL FEG 6500). Ces analyses ont pour but de déterminer la nature chimique des éléments présents, et d'observer les échantillons oxydés sur toute leur épaisseur (couche d'oxyde + métal).

II.3. Etude de la corrosion du Zircaloy-4 sous mélange 1

II.3.1. Analyse des courbes cinétiques

La variation de la prise de masse normée par unité de surface en fonction du temps est présentée sur la Figure II.13.

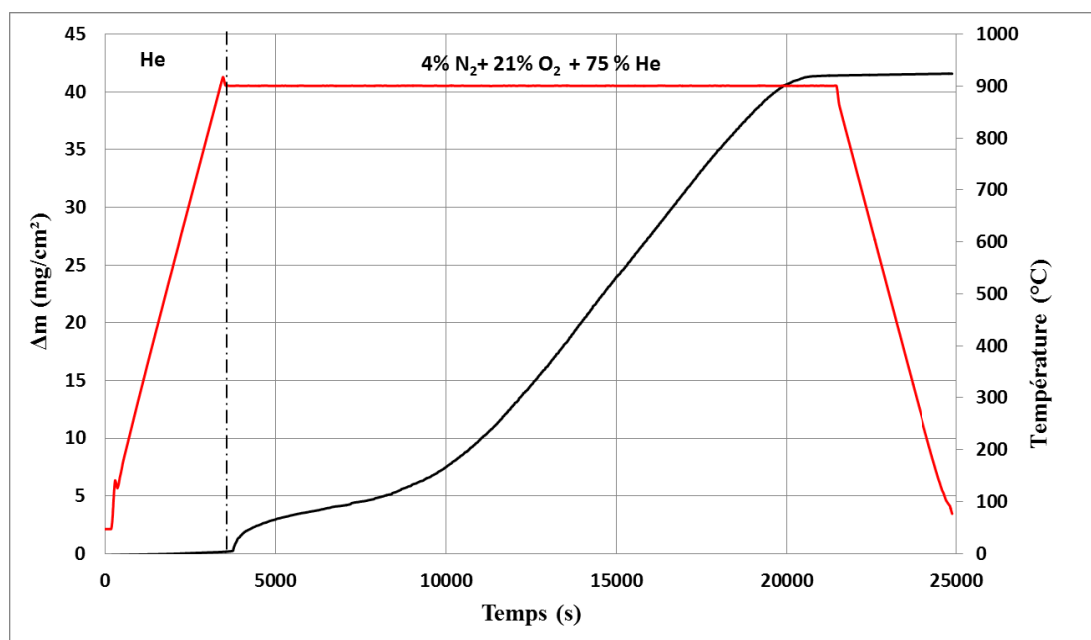


Figure II.13 : Variation de prise de masse du Zircaloy-4, corrosion à 900 °C sous mélange 1

La prise de masse des échantillons est très faible pendant la montée en température sous hélium. Une importante prise de masse de l'ordre de 42 mg/cm² est en revanche observée pendant le palier isotherme avec le mélange oxydant contenant 4% d'azote (mélange 1) après 5 heures d'exposition. Cette valeur est confirmée par la pesée de l'échantillon corrodé. La

Figure II.14 représente la variation de la vitesse de prise de masse de l'échantillon de Zircaloy-4 en fonction de temps.

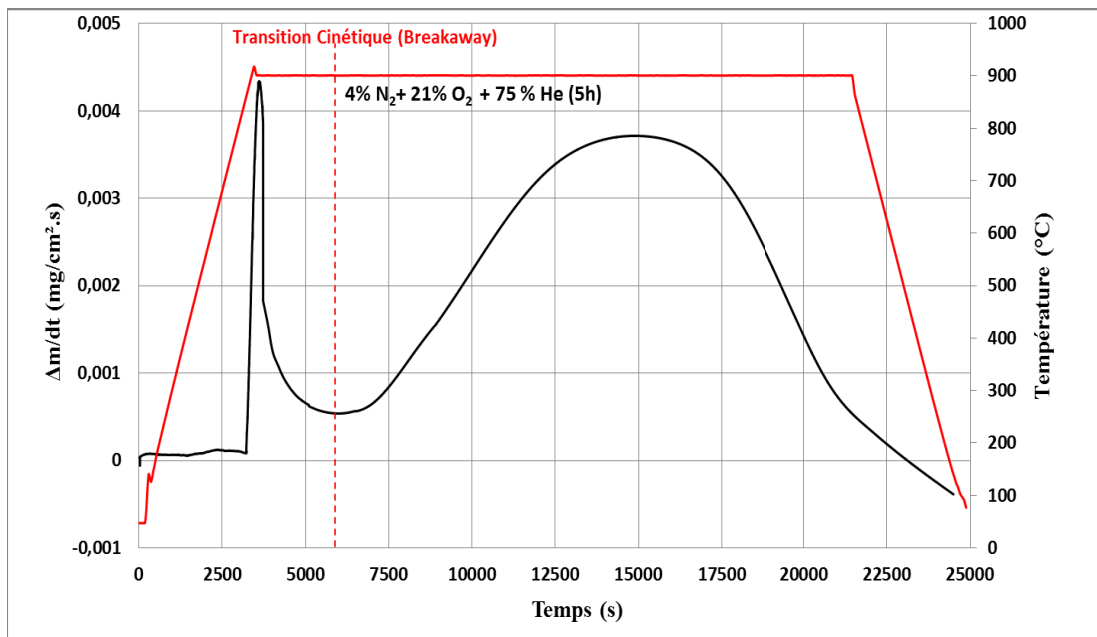


Figure II.14 : Vitesse de prise de masse du Zy-4, corrosion à 900 °C sous mélange 1

Cette figure indique une augmentation rapide de la vitesse de prise de masse au tout début du palier dès l'introduction du mélange réactionnel. La vitesse diminue ensuite et elle atteint un minimum aux alentours de 2 400 s après l'introduction du mélange oxydant. Ce minimum correspond à la transition cinétique.

Des tests de reproductibilité ont été réalisés. Les courbes de la Figure II.15 indiquent que la reproductibilité est très bonne jusqu'à la transition cinétique, le temps où apparaît cette dernière est sensiblement équivalent pour les deux essais. En revanche, l'allure des courbes de vitesse de prise de masse est différente après la transition. Cette différence a déjà été observée par Lasserre [59] qui évoque la variabilité des prises de masse au niveau des échantillons à la fin des essais d'oxydation. Ces résultats montrent aussi que la mesure de variation de la masse n'est pas perturbée par la présence du dispositif d'émission acoustique (guide d'onde + chaîne d'acquisition).

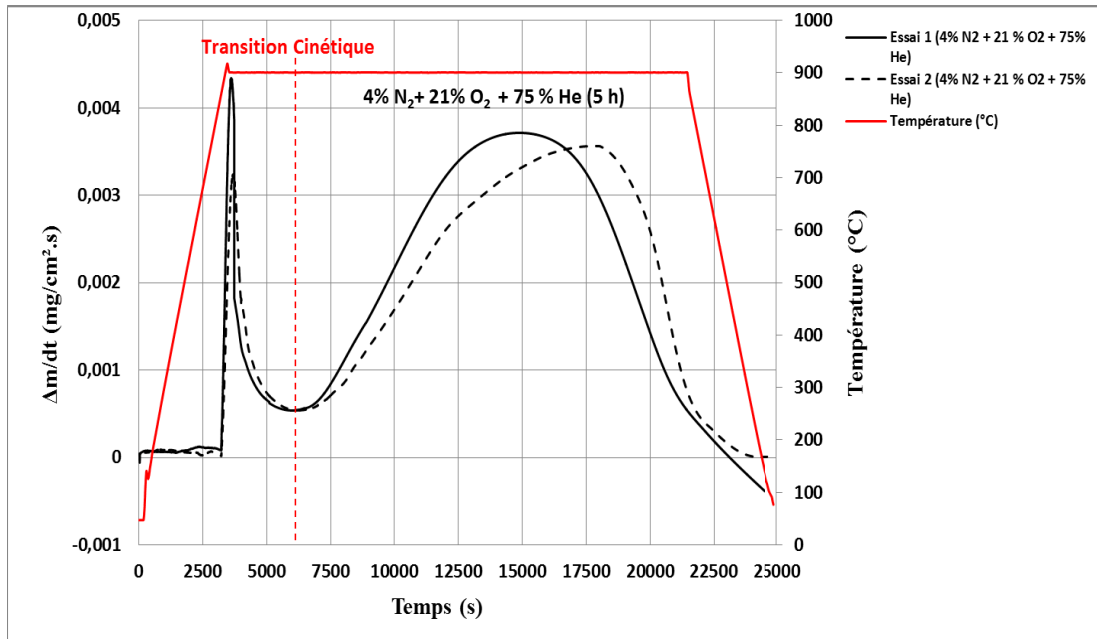


Figure II.15 : Vitesses de prise de masse du Zircaloy-4, essais de reproductibilité corrosion à 900 °C sous mélange 1

II.3.2. Analyse des résultats d'émission acoustique

Des tests à blanc de thermogravimétrie couplée à l'émission acoustique ont tout d'abord été réalisés sans échantillon afin d'identifier les signaux liés au bruit instrumental. Cette étape est importante dans l'attribution des signaux d'émission acoustique, car elle permet de sélectionner les signaux liés à la corrosion de l'échantillon. Les résultats de ces tests à blanc (Figure II.16 - Tableau II.6) révèlent que les signaux du bruit instrumental sont caractérisés par une courte durée et un faible nombre de coups. La quasi-totalité des salves sont caractérisées par un seul coup et une durée de 1 μ s. Ces salves ont une fréquence moyenne élevée variant entre 200 kHz et 1000 kHz (Figure II.16). Elles ne peuvent pas être confondues avec la fréquence de résonance des capteurs piézoélectriques qui se situe au voisinage de 300 kHz. L'énergie absolue des salves du bruit instrumental ne dépasse pas 0,1 aJ/salve. La majorité des signaux enregistrés au cours de ces essais à blanc est liée au système de chauffage du four (PID), ce système est fonctionnel pendant la montée en température et le palier isotherme. Il s'arrête pendant le refroidissement d'où l'absence des signaux acoustiques pendant cette étape.

Tableau II.6 : Paramètres des salves d'émission acoustique enregistrées pendant le test à blanc sous le mélange (75% He + 21% O₂ + 4% N₂)

Paramètre des salves d'EA	Amplitude (dB _{EA} / salve)	Energie Absolue (aJ/ salve)	Durée (μ s/salve)	Nombre de coups/salve	Fréquence moyenne (kHz/salve)
Test à blanc	18 – 20	0 – 0.01	1 – 2	1 – 2	200 – 1000

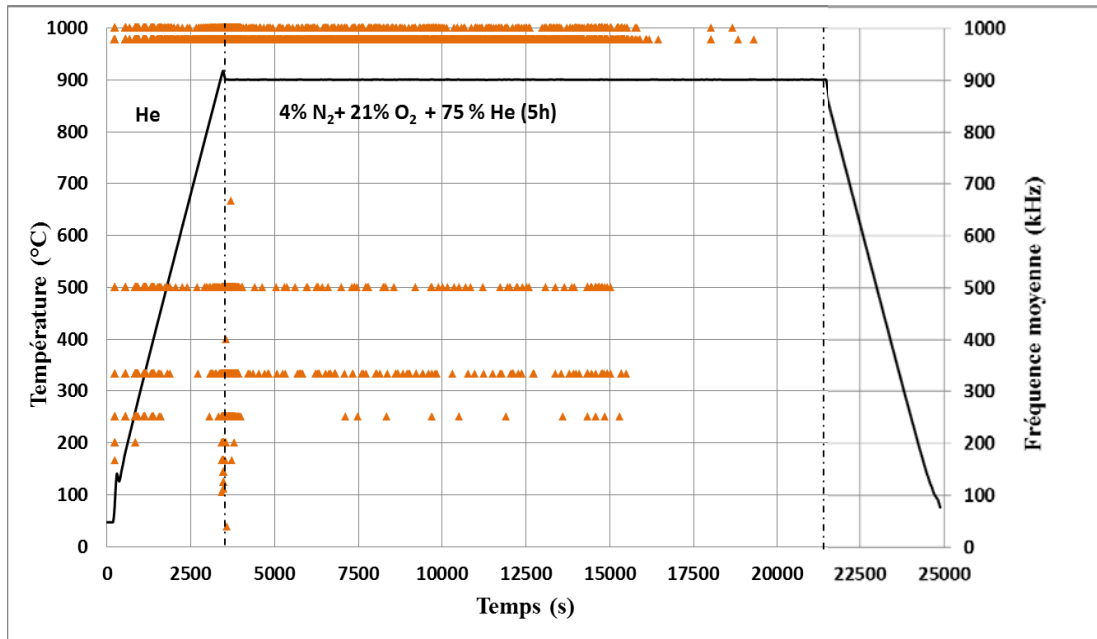


Figure II.16 : Fréquence moyenne des salves (▲) enregistrées au cours d'un test à blanc sous (75% He + 21% O₂ + 4% N₂)

Ces salves ont été détectées pendant les essais de corrosion du Zircaloy-4 (Figure II.17), ce qui nous a conduits à retrancher systématiquement ces salves de bruit instrumental des résultats d'émission acoustique. La Figure II.17 montre qu'il existe une famille de salves qui est caractérisée par une faible fréquence moyenne ($f_{\text{moyenne}} < 200$ kHz). Ces salves peuvent être facilement différenciées des salves liées au bruit instrumental.

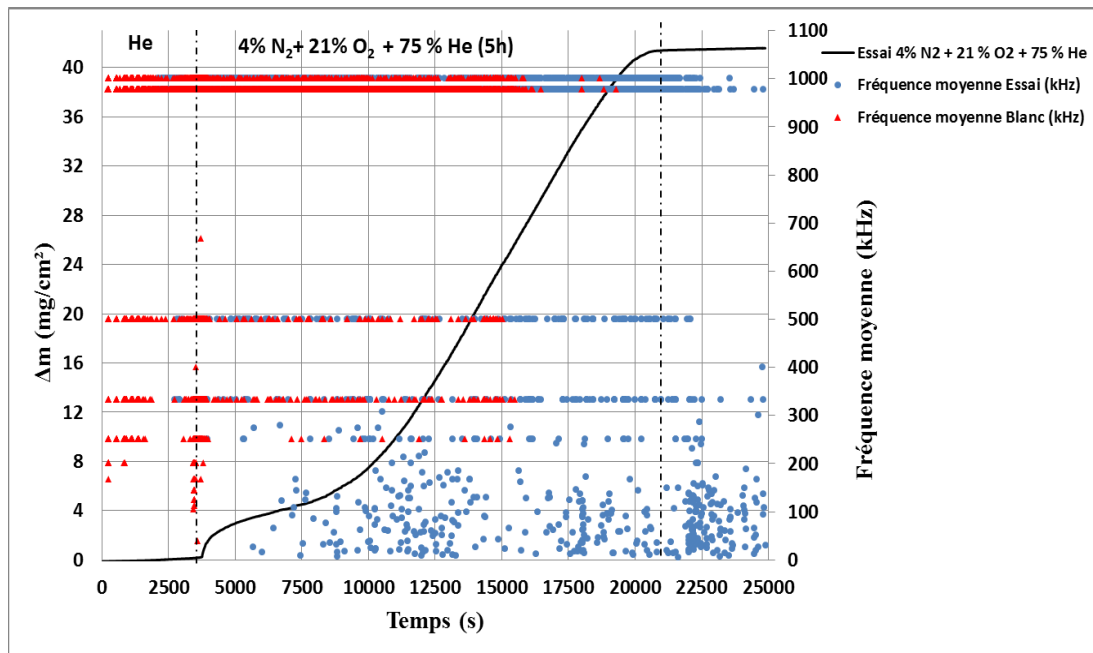


Figure II.17 : Variation de la prise de masse du Zircaloy-4 en fonction du temps (--) et variation de la fréquence moyenne des salves enregistrées pendant le test à blanc (▲) et l'essai de corrosion du zircaloy à 900 °C [75% He + 21% O₂ + 4% N₂] (●)

La Figure II.18 présente l'amplitude des salves en parallèle de la courbe de vitesse de prise de masse de l'échantillon de Zircaloy-4 en fonction de temps. La majorité des signaux émis a été enregistrée juste après la transition cinétique aux alentours de 2 400 s après le début du palier. Ces salves apparaissent dans le domaine post-transitoire. L'activité acoustique se poursuit jusqu'à la fin du palier isotherme. Les salves sont caractérisées par une amplitude moyenne variant entre 18 et 40 dB_{EA}. Ces salves possèdent une faible fréquence moyenne ($1 \text{ kHz} < f_{\text{moyenne}} < 200 \text{ kHz}$), une énergie absolue de l'ordre de 10 aJ/salve en moyenne. La durée moyenne de ces salves est égale à 400 μs /salve.

D'autres salves sont également enregistrées pendant l'étape de refroidissement. Elles sont plus énergétiques que les salves enregistrées pendant le palier (100 aJ/salve en moyenne). Ces salves sont caractérisées par des longues durées (1000 μs /salve en moyenne) et un nombre important de coups par salve (300 coups/salve en moyenne). Les paramètres de toutes les salves sont précisés dans le Tableau II.7.

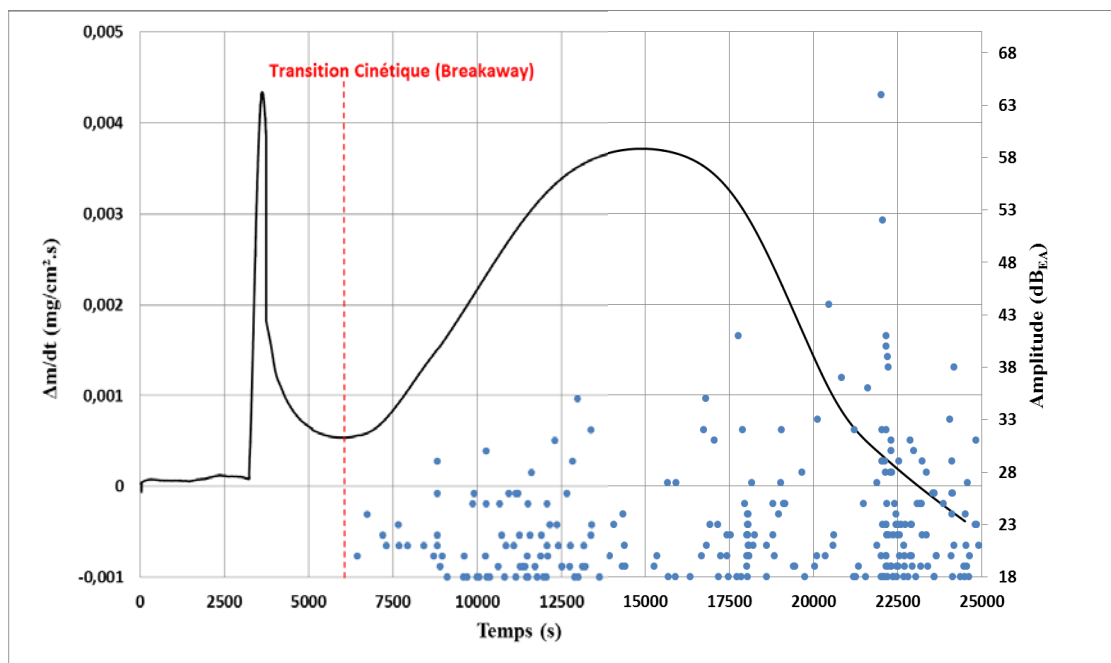


Figure II.18 : Vitesse de prise de masse du Zircaloy-4 (—) et amplitude des salves enregistrées (●) au cours de la première série d'oxydation sous [75% He + 21% O₂ + 4% N₂]

Tableau II.7 : Paramètres des salves enregistrées pendant l'essai de corrosion sous (75% He + 21% O₂ + 4% N₂)

Paramètre des salves	Amplitude (dB _{EA} / salve)	Energie Absolue (aJ / salve)	Durée (μs /salve)	Nombre de coups/salve	Fréquence moyenne (kHz/salve)
Palier	18 – 40	0.01 – 100	2 – 7 600	2 – 500	1 – 200
Refroidissement	18 – 64	0.01 – 1 000	2 – 12 500	2 – 1 500	1 – 200

Des essais de reproductibilité sont présentés sur la Figure II.19. Les résultats de ces essais confirment que les signaux d'émission acoustique interviennent après la transition cinétique. On retrouve deux populations de signaux, des salves d'amplitude et d'énergie moyenne pendant le palier isotherme et des salves plus énergétiques et de plus forte amplitude pendant le refroidissement.

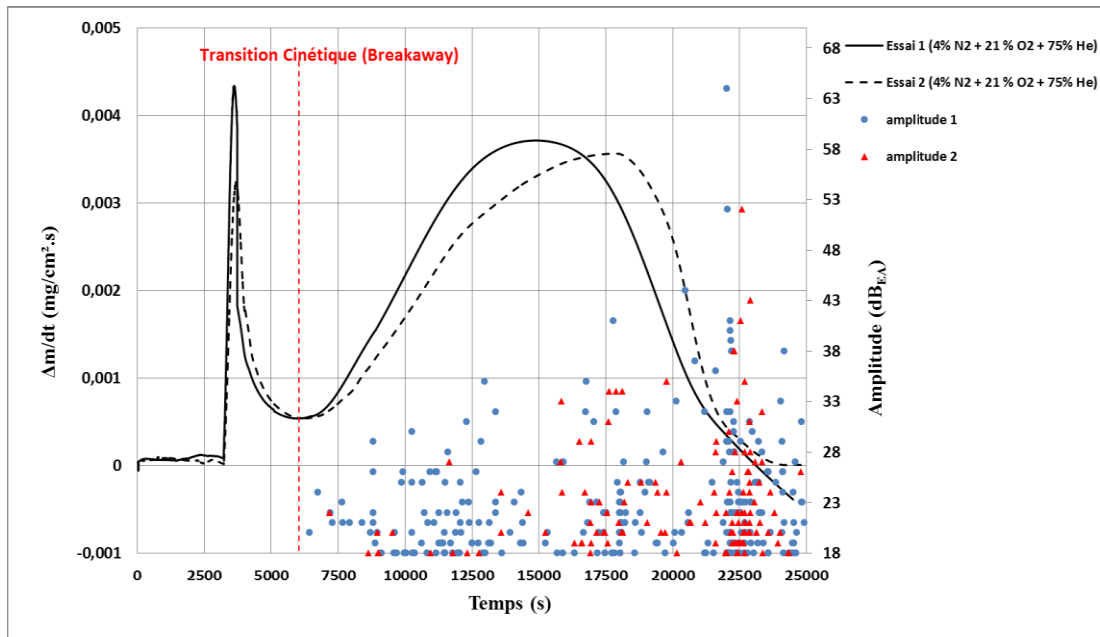


Figure II.19 : Vitesses de prise de masse et amplitude des salves, essai de reproductibilité

Les courbes de coups cumulés présentées sur la Figure II.20, montrent que l'activité acoustique est très importante dans le domaine post-transitoire. Une importante augmentation du nombre de coups cumulés est observée en début de refroidissement pendant les deux tests de corrosion sous le mélange 1. On note aussi que le maximum des courbes cinétiques correspond à un changement de pente des courbes de coups cumulés. Avant le maximum de vitesse, le nombre de coups cumulés augmente linéairement. Après le maximum ces courbes deviennent chaotiques.

Les courbes de l'énergie absolue cumulée (Figure II.21) indiquent la présence d'une activité acoustique juste après la transition cinétique, cette activité semble être stable pendant le palier isotherme jusqu'au maximum de vitesse, qui s'accompagne de l'apparition d'une importante activité acoustique. Une nouvelle activité acoustique est détectée au début du refroidissement. Les salves détectées pendant le refroidissement possèdent une énergie absolue beaucoup plus élevée que celle des salves enregistrées pendant le palier isotherme (voir Figure II.21).

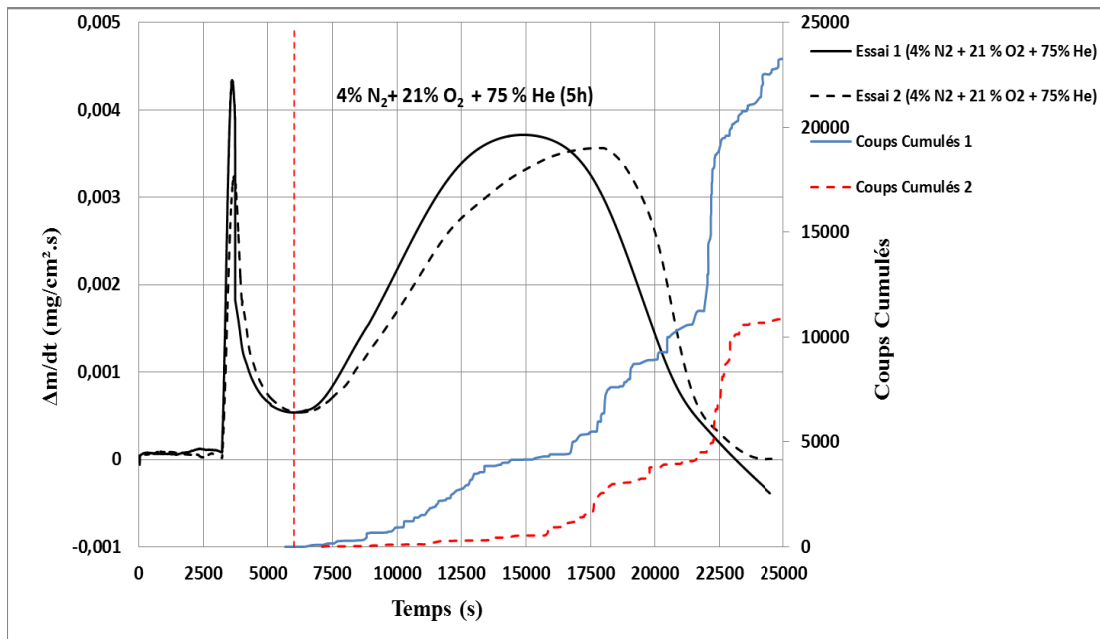


Figure II.20 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (coups cumulé), essais de reproductibilité

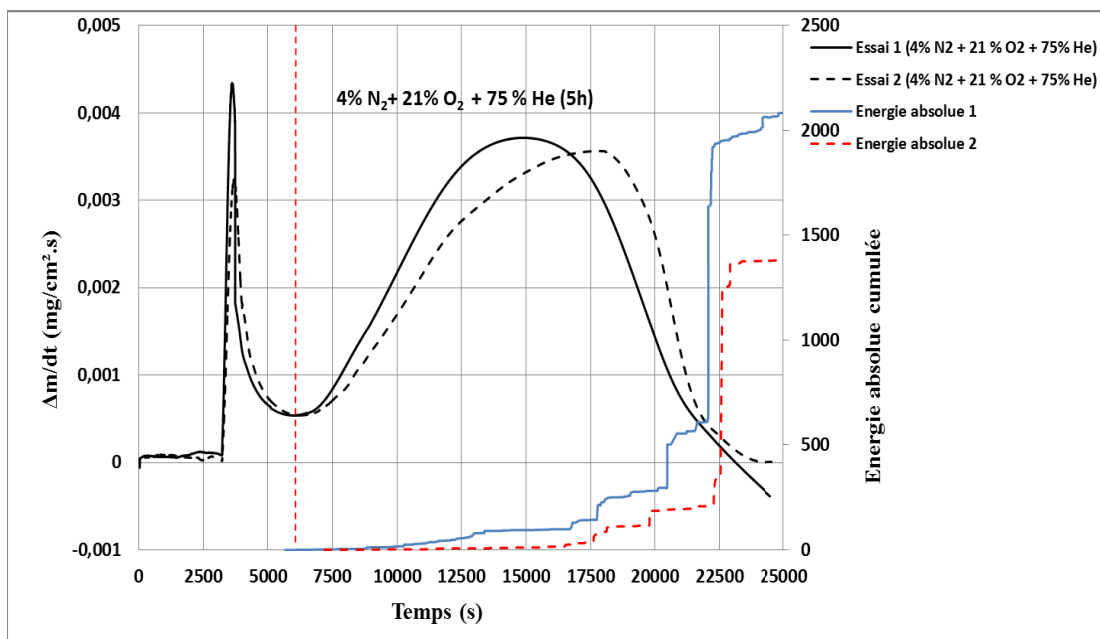
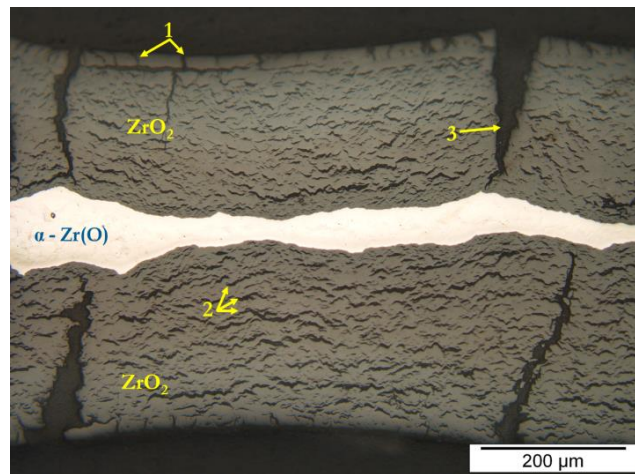


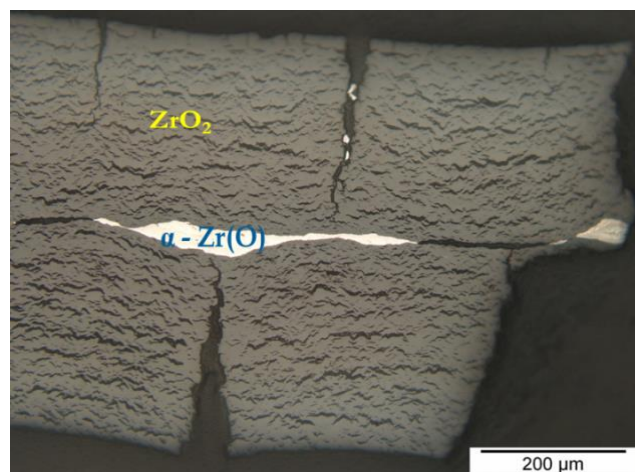
Figure II.21 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (Energie absolue cumulée), essais de reproductibilité

II.3.3. Caractérisation des échantillons oxydés

Des observations par microscopie optique *post mortem* d'une coupe de l'échantillon de Zircaloy-4 corrodé sous le mélange (75% He + 21% O₂ + 4% N₂) sont présentées sur la Figure II.22. La Figure II.22 (a) est réalisée au centre de la plaquette oxydée, on retrouve la résine utilisée lors de l'enrobage de l'échantillon en noir, la couche de zircone (ZrO₂) en gris et la phase métallique du zirconium enrichi en oxygène (α -Zr(O)) en blanc. La couche d'oxyde hétérogène possède une épaisseur totale de 300 μ m et elle encadre le cœur de l'échantillon qui est partiellement transformé. La phase α -Zr(O), qui est la phase de zirconium enrichie en oxygène est encore présente. La couche de zircone est constituée en surface d'une couche de zircone primaire relativement mince (20 μ m) initialement dense, et d'une couche épaisse de zircone poreuse avec une interface métal-oxyde très ondulée.



-a-



-b-

Figure II.22 : Coupe métallographique d'un échantillon de Zircaloy-4 corrodé 5 heures sous (75% He + 21% O₂ + 4% N₂) à 900 °C, (a) centre de la plaquette (b) extrémité de la plaquette

La Figure II.22 (b) indique une zone de l'extrémité de l'échantillon oxydé où le cœur métallique a été complètement transformé. On peut noter aussi la présence d'un espace vide qui sépare les deux couches de zircone, cet espace pourrait être créé lors du polissage de la coupe métallographique de l'échantillon oxydé.

Trois types de fissures sont observés dans la couche de zircone (voir Figure II.22.a):

- Les fissures de type 1 perpendiculaires à la surface de l'échantillon qui sont des fissures transverses dans la couche primaire de ZrO_2 dense.
- Les fissures de type 2 qui sont des fissures plutôt parallèles à l'interface métal-oxyde localisées dans la couche interne de ZrO_2 poreuse. Ces fissures ont une forme de vaguelette.
- Les fissures de type 3 qui sont de grandes fissures perpendiculaires à la surface de l'échantillon susceptible de traverser de part en part la couche de ZrO_2 initiées dans la couche dense à la surface de l'échantillon.

Contrairement aux observations de Lasserre [59], nous n'observons jamais de précipités de nitrure de zirconium sur les coupes d'échantillons de Zircaloy-4 oxydés dans nos conditions, ceci peut sans doute s'expliquer par la température (900 °C) et par la faible pression partielle d'azote (4% N_2).

Nous avons réalisé en complément de ces observations des essais Raman in situ qui sont détaillés au paragraphe (III.5). Ces observations post mortem nous ont permis de faire le lien entre la fissuration de la couche de zircone et les signaux acoustiques qui ont été détectés au cours des essais de corrosion du Zircaloy-4.

Maximum de vitesse et activité acoustique

Le mécanisme qui décrit la croissance d'une couche de zircone dans le cas de l'oxydation des plaquettes de Zircaloy-4 à 900 °C sous air est décrit par Lasserre et al. [59, 77]. Ce mécanisme explique la croissance de la zircone catalysée par la présence de nitrure de zirconium (ZrN), selon la réaction suivante [59]:



L'oxydation du nitrure de zirconium (ZrN) présent sous forme de précipités à l'interface interne, libère une espèce réactive de l'azote, sans doute un atome d'azote en interstitiel, noté (N^*) et crée la zircone. Cette espèce diffuse rapidement pour réagir avec le métal et former à nouveau du ZrN.

Lasserre a montré que l'étape limitante est une réaction d'interface interne, et que la croissance des zones attaquées est isotrope (Figure II.23). En conditions isotherme et isobare

la vitesse de croissance ainsi que la germination sont constantes au cours du temps. Elle a utilisé le modèle géométrique de germination-croissance de Mampel¹ afin de décrire le mécanisme de croissance de la couche de zircone à 850 °C sous air. La Figure II.24 présente les courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle de Mampel par Lasserre.

Nous observons clairement l'apparition d'un maximum de vitesse dans le domaine post-transitoire (après la transition cinétique), ce maximum est également observé sur nos courbes expérimentales (Figure II.21). Selon Lasserre ce maximum de vitesse est dû au fait que la vitesse diminue lorsque les couches d'oxyde (ZrO_2) qui progressent depuis la surface vers l'intérieur de l'échantillon de manière symétrique se rencontrent (phénomène mis en évidence sur nos observations microscopiques (Figure II.22)).

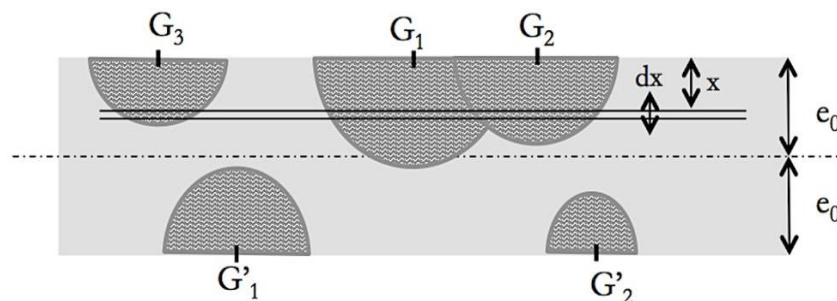


Figure II.23 : Représentation en coupe d'une plaquette en cours de transformation (les zones grises représentent les zones transformées) [59]

Nous avons calculé la courbe de vitesse (uniquement dans le domaine post-transitoire) selon le modèle de Mampel en utilisant le logiciel de calcul de cinétique hétérogène CIN3. Cette courbe théorique est superposée aux courbes de vitesse expérimentales sur la Figure II.25. L'allure de la courbe calculée est similaire à celle des courbes expérimentales. La vitesse augmente et elle atteint un maximum aux alentours de 15 000 s soit 3 h après l'introduction du mélange réactif. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Lasserre ce qui nous permet d'attribuer le maximum de vitesse au phénomène proposé par Lasserre.

¹ Modèle généralement utilisé pour les transformations chimiques des poudres qui permet de calculer la vitesse au cours du temps selon une approche probabiliste basée sur la loi de Poisson et qui prend en compte les hypothèses suivantes : une germination différée, une croissance isotrope, une étape limitante à l'interface interne et un développement interne

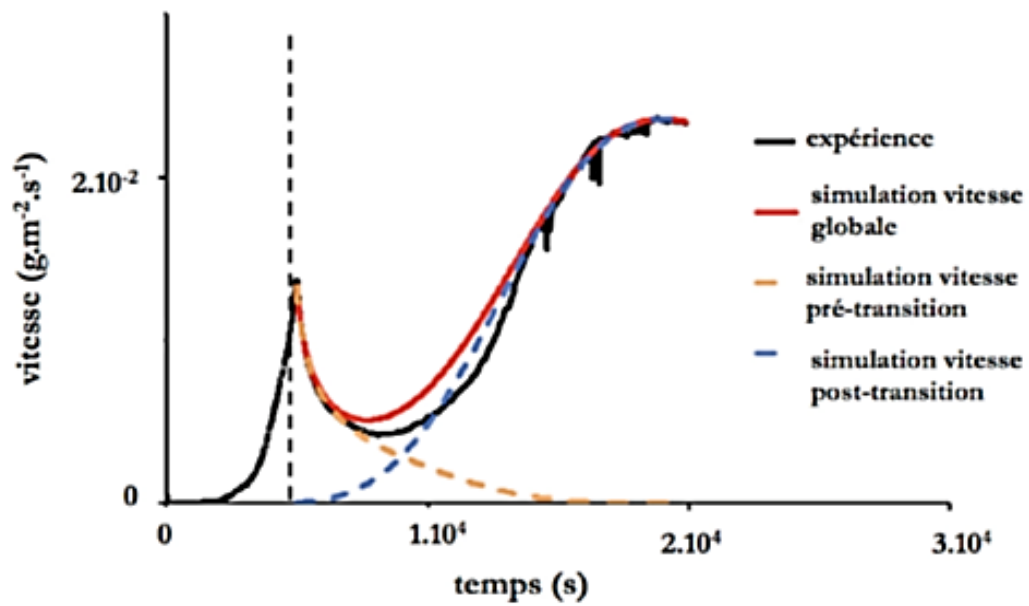


Figure II.24 : Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle sous (5% O₂ – 5% N₂ – 90% He) [59]

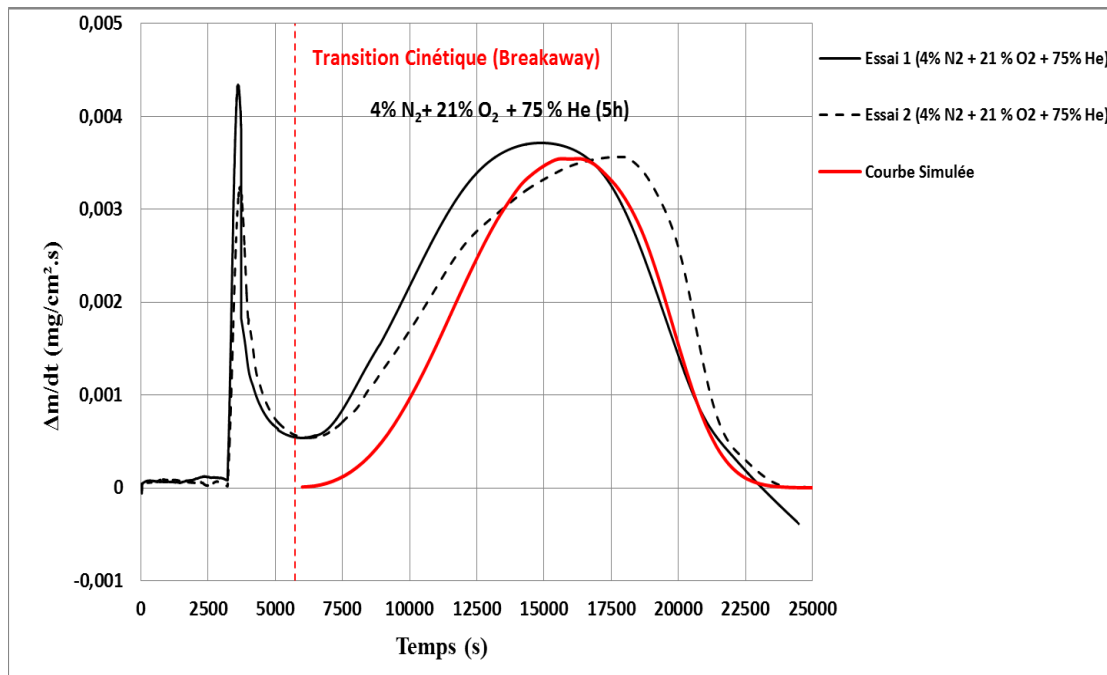


Figure II.25 : Courbes expérimentales de vitesse de prise de masse et courbe calculée

II.3.4. Influence de la pression partielle des gaz

Des essais ont été réalisés en faisant varier les pressions partielles d'azote et d'oxygène. Les paramètres expérimentaux de ces essais sont détaillés dans le Tableau II.8.

Tableau II.8 : Pressions partielles des gaz des essais réalisés avec des teneurs différentes en azote

Essai	Atmosphère en palier:	Durée du palier isotherme :
1	0,8% N ₂ + 20,2% O ₂ + 79% He	5 heures
2	2,4% N ₂ + 20,6% O ₂ + 77% He	3 heures
3	4% N ₂ + 21% O ₂ + 75% He	5 heures

La Figure II.26, représente la variation de masse des échantillons. La transition cinétique n'apparaît pas pour les essais avec une pression partielle en azote inférieure à 2,4% après 5 heures d'exposition en palier isotherme. Aucune accélération cinétique n'est détectée au cours de ces essais ($P_{N_2} = 0,8\%$) ; la transition cinétique nécessite une pression partielle minimale en azote de 2,4% ce qui déclenche le régime post-transitoire pour un temps de palier inférieur à 5 heures (Figure II.26 - Figure II.27).

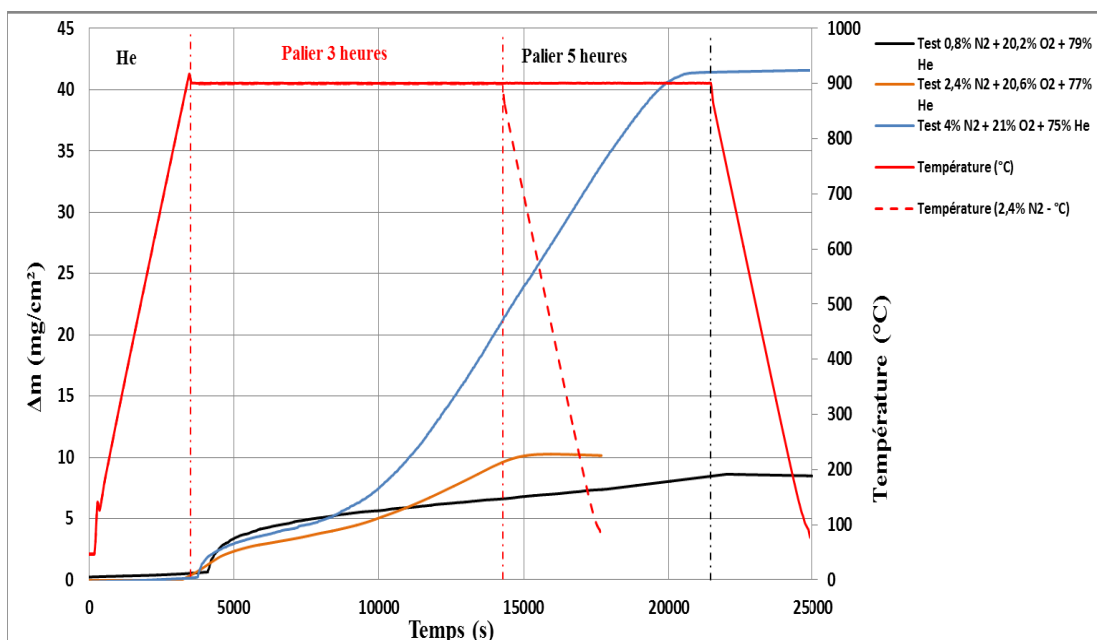


Figure II.26 : Variation de la prise de masse en fonction de temps pour différentes pressions partielles d'azote

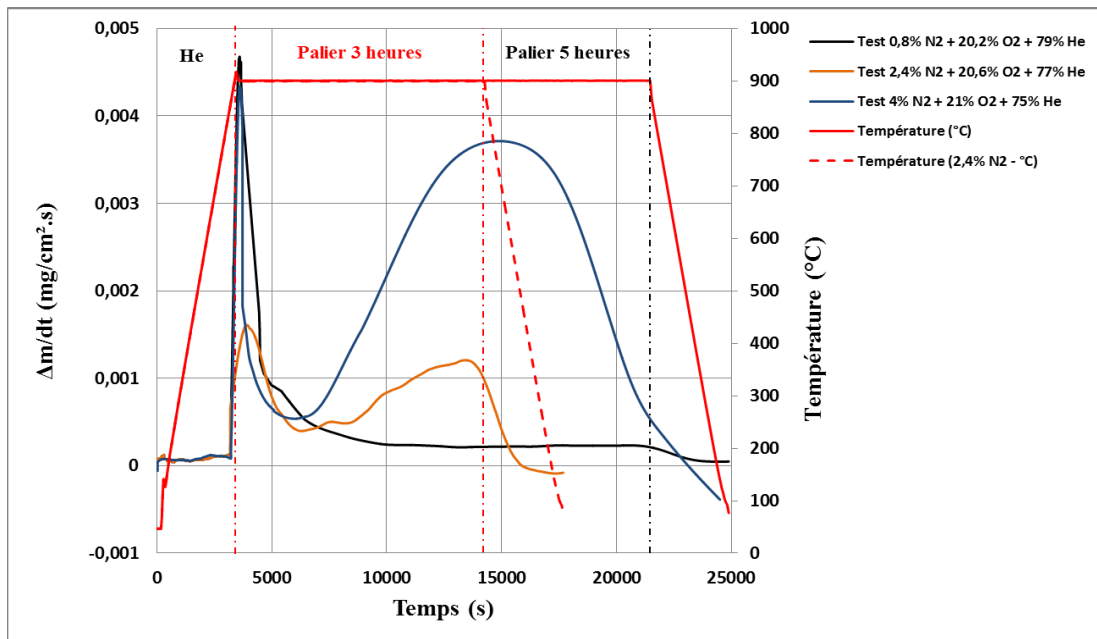
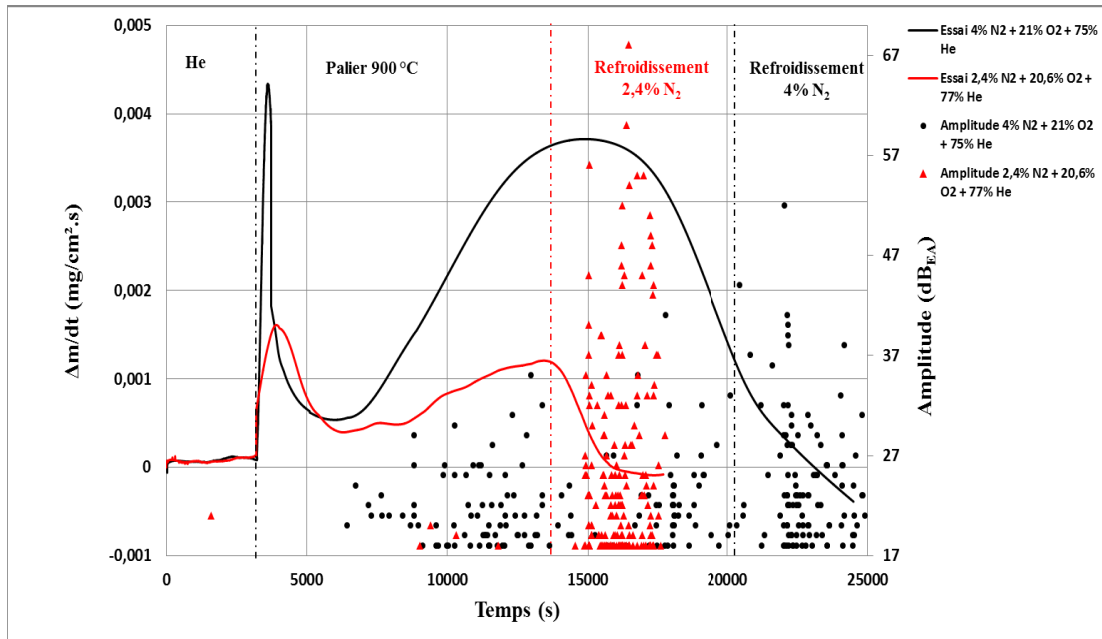


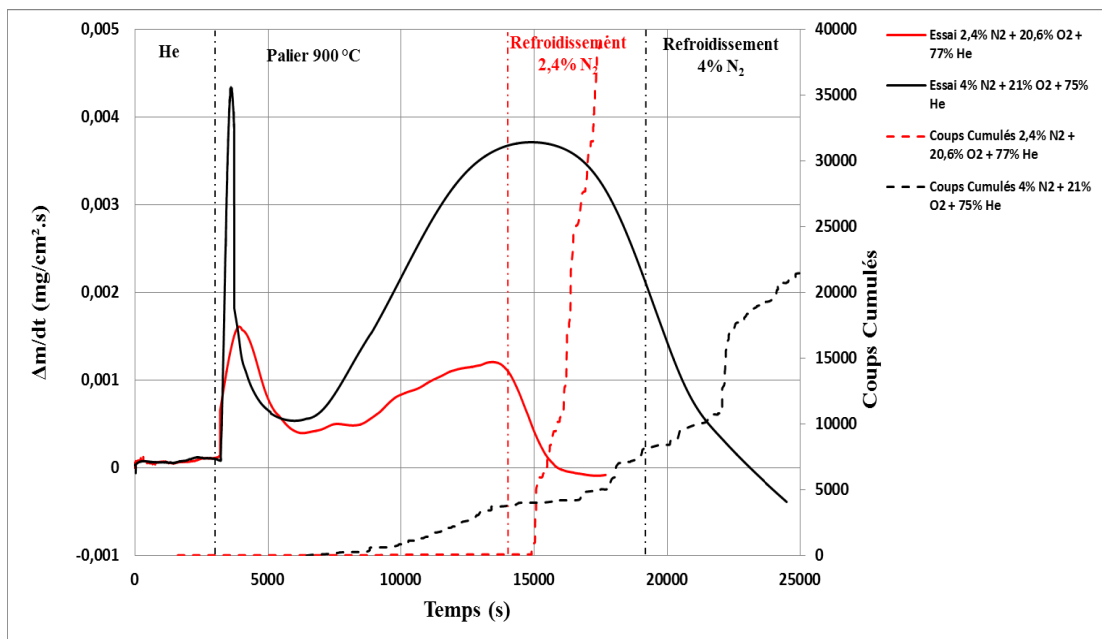
Figure II.27 : Vitesses de prise de masse pour différentes pressions partielles d'azote

La Figure II.28 présente les signaux d'émission acoustique correspondant à ces essais. Aucune salve n'a été détectée pendant le palier isotherme de l'essai ayant une pression partielle d'azote de 0,8% ce qui semble en accord avec l'absence de la transition cinétique. En revanche des salves ont été détectées juste après la transition cinétique pour les deux essais avec 2,4% et 4% d'azote. Nous avons déjà fait l'analyse détaillée de la courbe avec 4% de N₂.

Un faible nombre de salves d'EA a été détecté pendant le palier de l'essai d'oxydation sous 2,4% N₂, ces salves se situent dans le domaine post-transitoire après la transition cinétique. Ces salves sont caractérisées par une faible amplitude qui ne dépasse pas 20 dB/salve et par une faible énergie absolue inférieure à 1 aJ/salve. En revanche une importante activité acoustique est détectée lors du refroidissement, un nombre important de salves est enregistré et ces salves possèdent une amplitude moyenne de l'ordre de 30 dB/salve et une énergie absolue dix fois plus grande que l'énergie des salves détectées en palier ($E_{a\text{refroidissement}} = 10$ aJ/salve). Cette importante activité acoustique se traduit par un pic de nombre de coups cumulés qui apparaît au début du refroidissement sous 2,4% N₂ (Figure II.28 b). Afin de mettre en évidence l'effet de la température sur le mécanisme de corrosion de Zircaloy-4, des essais de corrosion à une température moins élevée ($T = 700$ °C) ont été réalisés. Les résultats de ces essais sont détaillés dans l'annexe A, et ils confirment l'influence de la température sur la présence de la transition cinétique.



-a-



-b-

Figure II.28 : Vitesses de prise de masse pour les essais de corrosion avec 2,4% azote (—) et 4% azote (—) et activité acoustique (a) amplitude des salves ; (b) nombre de coups cumulés

II.4. Etude de l'oxydation du Zircaloy-4 sous mélange 2

II.4.1. Analyse des courbes cinétiques

La Figure II.29 présente la variation de la prise de masse des échantillons de Zircaloy-4 en fonction du temps à 900 °C sous le mélange 2 contenant (80% He + 20% O₂). L'oxydation du Zircaloy-4 est très modérée avec une faible prise de masse de l'ordre de 8 mg/cm² après 5 heures d'exposition. Cette prise de masse est de l'ordre de 42 mg/cm² pour la même durée d'exposition sous un mélange contenant 4% d'azote. Aucune transition cinétique n'est détectée au cours de ces essais après 5 heures d'exposition.

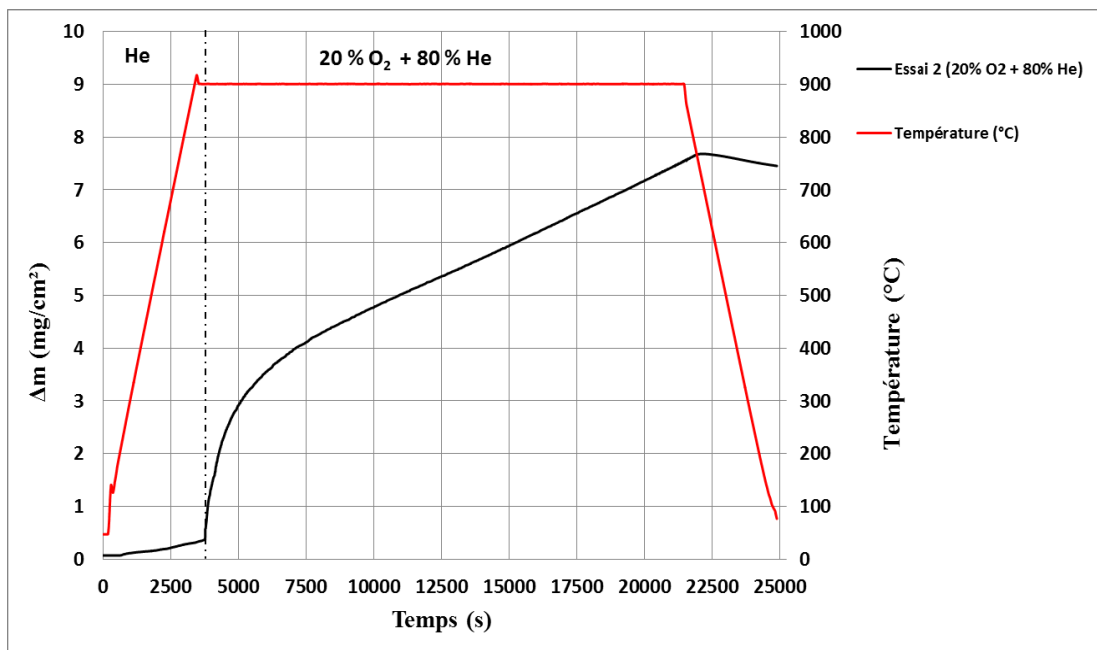


Figure II.29 : Variation de la prise de masse Oxydation du Zircaloy-4 à 900 °C

Dans le but de confirmer ces résultats expérimentaux des tests de reproductibilité ont été réalisés dans les mêmes conditions (Figure II.30). Ils confirment l'absence de la transition cinétique après 5 heures d'exposition sous oxygène à 900 °C.

L'absence de la transition cinétique sous oxygène est également observée lorsque la durée du palier isotherme est prolongée de 5 heures à 10 heures. La Figure II.31 présente la variation de masse du Zircaloy-4 après 10 heures d'oxydation sous oxygène qui reste relativement faible (11 mg/cm²).

Les courbes de vitesse de prise de masse présentées sur la Figure II.32 montrent que la vitesse d'oxydation reste constante pendant la durée du palier isotherme. Ces résultats indiquent l'absence de transition cinétique lors des essais de corrosion sous oxygène (mélange 2).

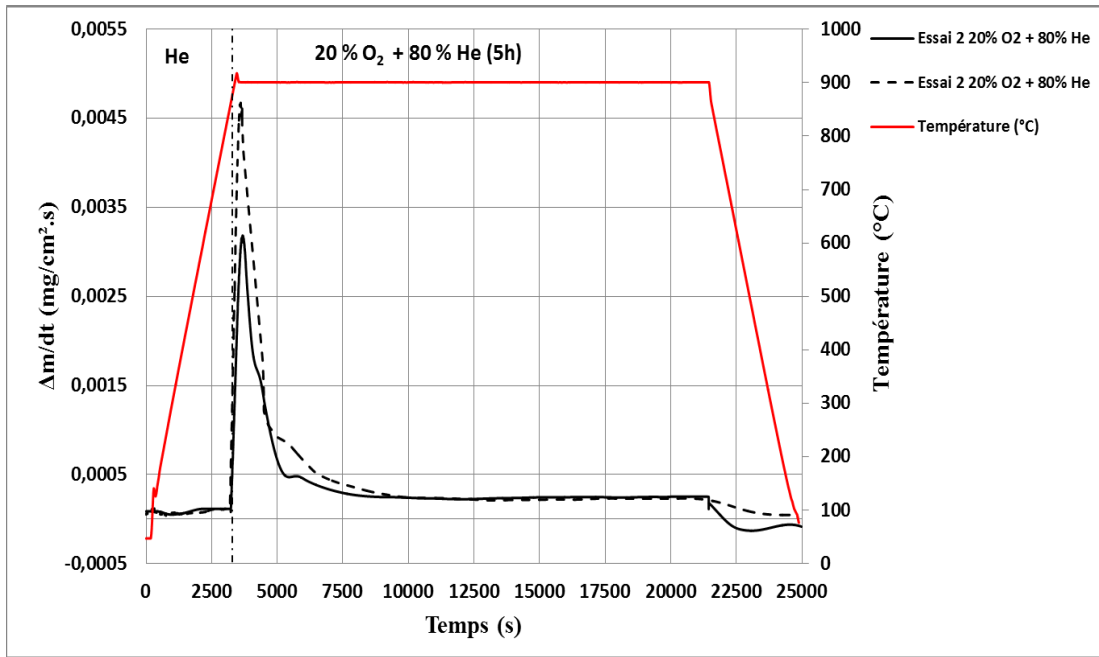


Figure II.30 : Vitesses de prise de masse. Essais de reproductibilité d'oxydation du Zircaloy-4 à 900 °C

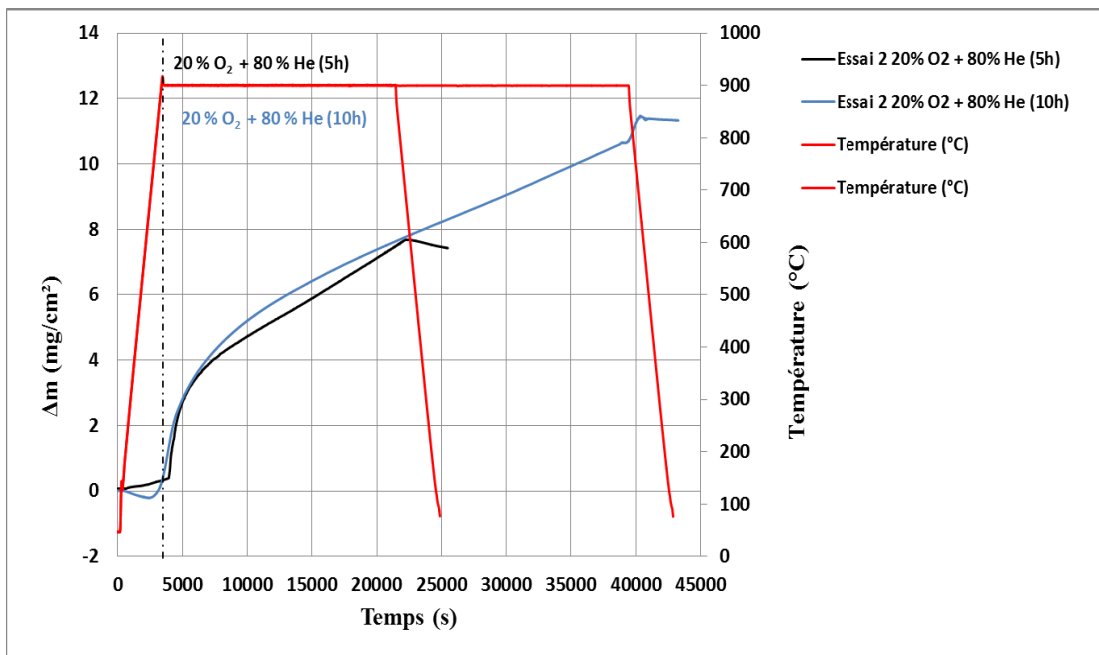


Figure II.31 : Variation de la prise de masse, palier de 5 heures (—), palier de 10 heures (—)

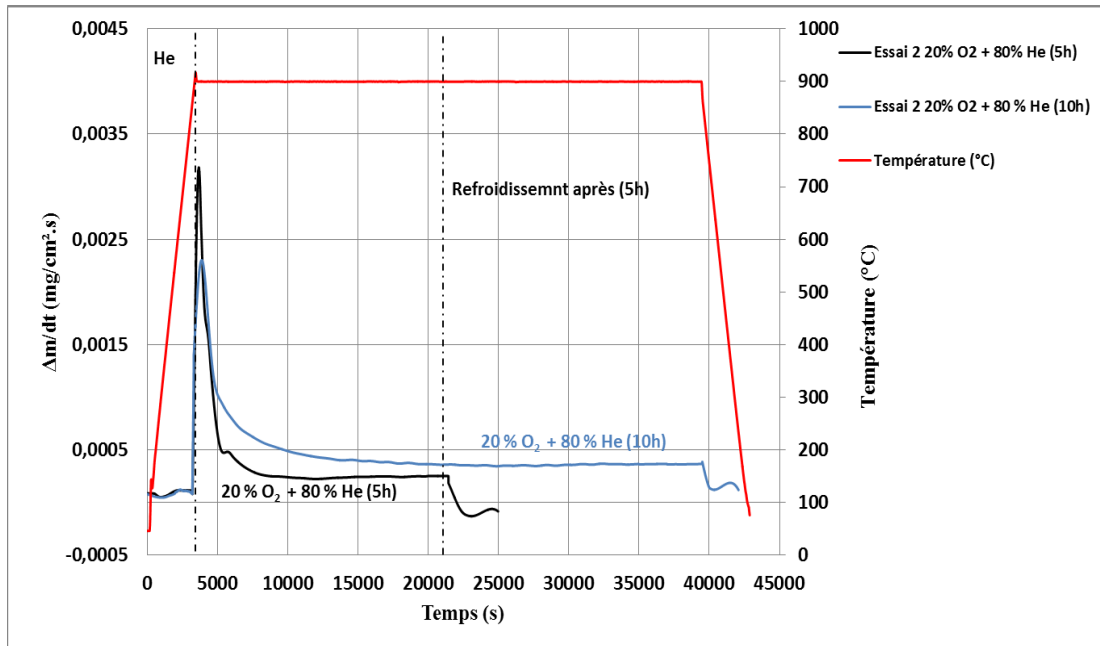


Figure II.32 : Vitesses de prise de masse, palier de 5 heures (—), palier de 10 heures (—)

II.4.2. Analyse des résultats d'émission acoustique

Un traitement des signaux d'émission acoustique similaire à celui des essais de corrosion sous le mélange 1 a été appliqué pour les essais d'oxydation du Zircaloy-4 à l'aide de tests à blancs dont les signaux attribués au bruit instrumental présentent les mêmes caractéristiques que les signaux enregistrés lors des tests à blanc sous le mélange 1.

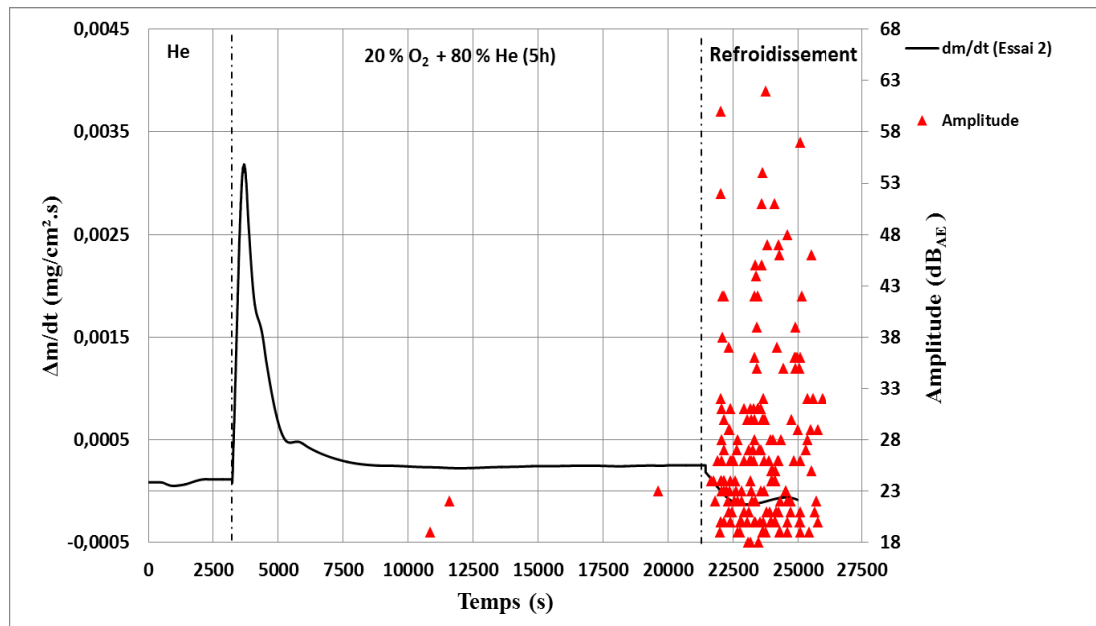


Figure II.33 : Vitesse de prise de masse du Zircaloy-4 et amplitude des salves enregistrées pendant les essais d'oxydation (▲)

L'absence de signaux d'émission acoustique est observée pendant le palier isotherme. Les salves sont enregistrées lors du refroidissement. Ces salves sont caractérisées par une énergie absolue élevée (200 aJ/salve en moyenne). Leur amplitude varie entre 20 et 65 dB_{EA}. Elles possèdent une faible fréquence moyenne ($10 \text{ kHz} < f_{\text{moyenne}} < 200 \text{ kHz}$) ainsi qu'un important nombre de coups par salve (100 coups/salve en moyen).

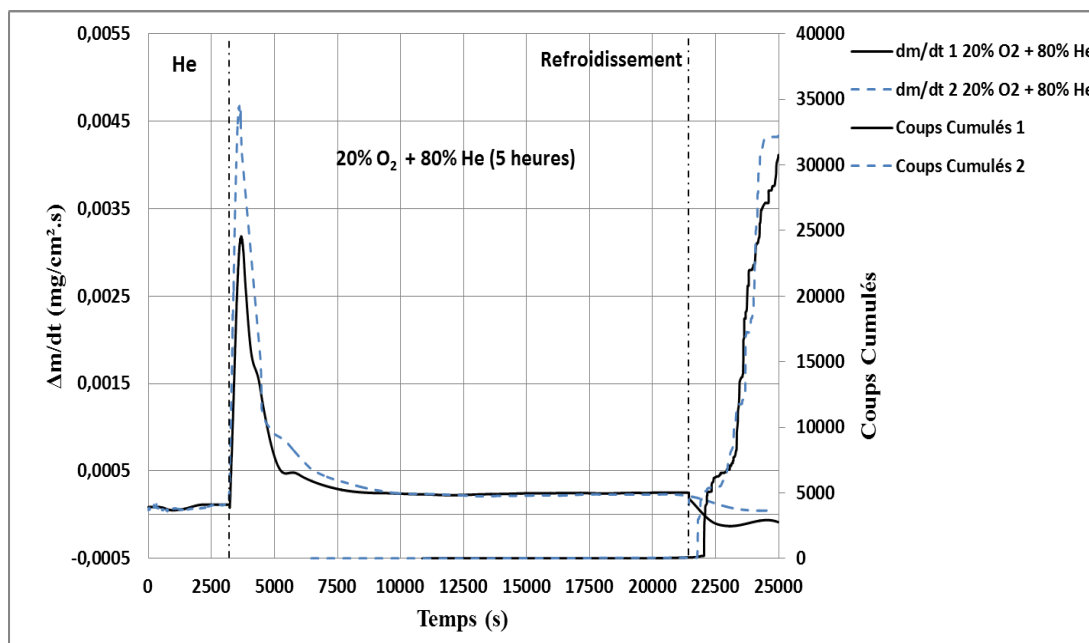


Figure II.34 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (coups cumulés), essais de reproductibilité sous oxygène avec 5 heures de palier.

Les essais de reproductibilité sont présentés sur la Figure II.34. L'absence de transition cinétique est confirmée ainsi que l'absence des signaux d'émission acoustique au cours du palier isotherme. Les signaux ont été détectés exclusivement lors du refroidissement.

L'amplitude des salves enregistrées lors de l'essai prolongé sous oxygène (palier de 10 heures) est présentée sur la Figure II.35. Les salves enregistrées au cours de l'essai prolongé présentent des caractéristiques similaires aux salves enregistrées au cours de l'essai de 5 heures. Ces signaux sont caractérisés par des fortes énergies et des longues durées et une faible fréquence moyenne. Les différentes caractéristiques de ces deux tests sont détaillées dans le Tableau II.9.

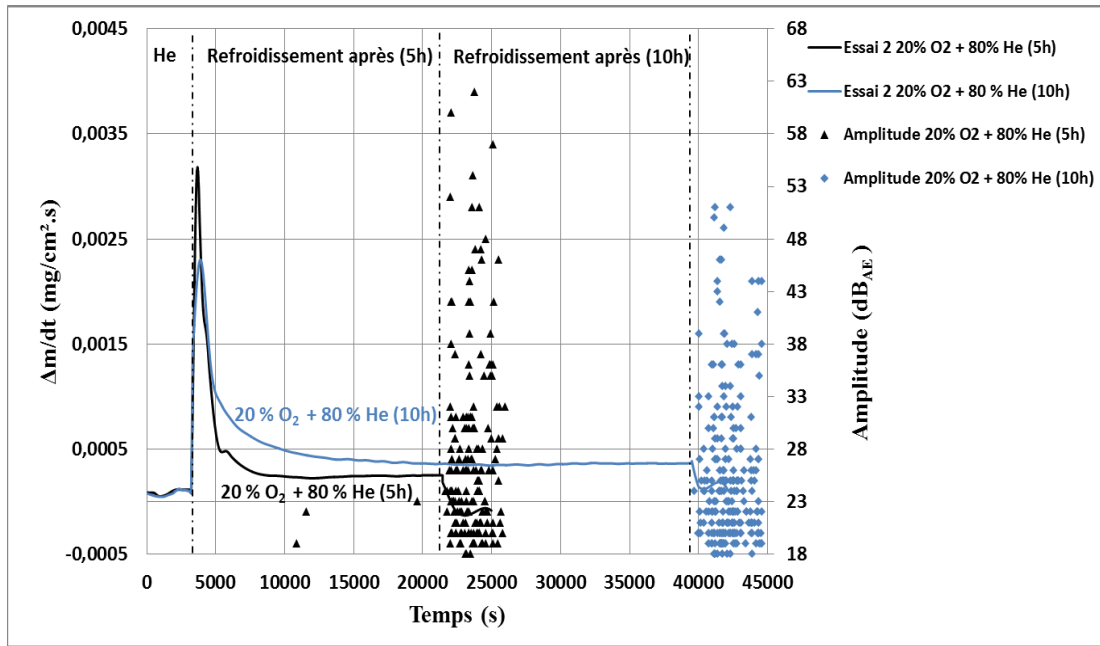


Figure II.35 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (coups cumulés), (— ▲) palier de 5 heures, (— ◆) palier de 10 heures

Tableau II.9 : Caractéristiques des salves enregistrées pendant les tests d'oxydation

Paramètre des salves Essai 80% He + 20% O ₂	Amplitude (dB _{EA} /salve)	Energie absolue (aJ/salve)	Durée (μs/salve)	Nombre de coups/salve	Fréquence moyenne (kHz/salve)
Refroidissement (5 heures)	18 – 62	0.01 – 10 000	2 – 15 000	2 – 2 200	1 – 200
Refroidissement (10 heures)	18 – 52	0.01 – 2 000	2 – 15 000	2 – 1 650	1 – 200

II.4.3. Caractérisation des échantillons oxydés

Des observations par microscopie optique d'une coupe métallographique de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé pendant 5 heures sous le mélange 2 (80% He + 20% O₂) est présentée sur la Figure II.36. La résine figure en noir et nous observons la succession de trois phases, ZrO₂ (gris) – α-ZrO (blanc) – Zr (jaunâtre), avec une couche dense de zircone de 28 μm d'épaisseur. Les fissures sont localisées dans la couche de α-ZrO, couche de contraste blanc dans la phase métallique près de l'interface métal-oxyde. Le cœur de l'échantillon métallique est constitué de α-Zr qui résulte de la transformation de phase (β-Zr → α-Zr) au refroidissement pour une température inférieure à 863 °C (Figure II.3).

Les mêmes phases, ZrO₂, α-ZrO et α-Zr, sont observées sur la coupe de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé pendant 10 heures (Figure II.37). Pour ces essais prolongés, on retrouve une couche dense de ZrO₂ de 35 μm d'épaisseur. Les fissures sont également localisées majoritairement dans la phase α-ZrO ; quelques fissures traversent également la couche de zircone dense (Figure II.37).

Les signaux d'émission acoustique émis lors du refroidissement peuvent s'expliquer par la fissuration de la couche de α -ZrO pour l'essai d'oxydation de 5 heures et par la fissuration complémentaire de la couche de zircone dense pour l'essai d'oxydation de 10 heures.

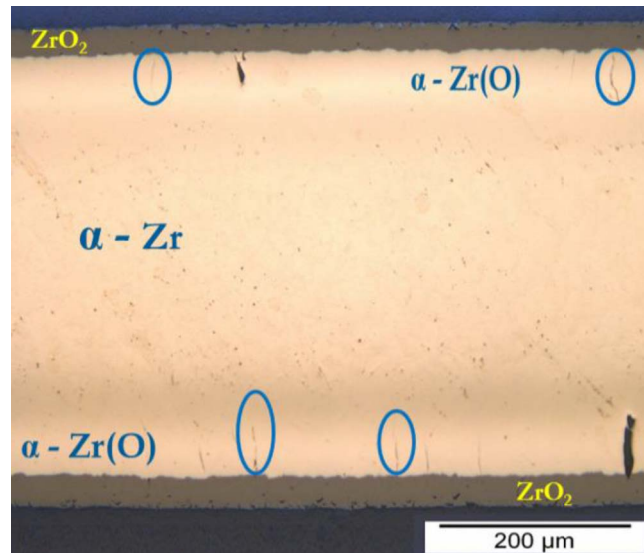


Figure II.36 : Coupe métallographique de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé pendant 5 heures à 900 °C

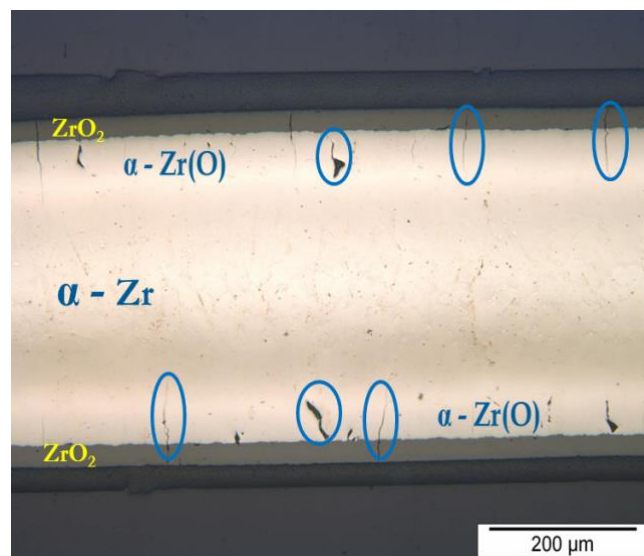


Figure II.37 : Coupe métallographique de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé pendant 10 heures à 900 °C

II.5. Attribution des signaux d'émission acoustiques

II.5.1. Signaux d'émission acoustique enregistrés pendant l'oxydation

Dans nos essais, la transition cinétique n'est observée que lorsque la quantité d'azote associée à l'oxygène dans le mélange réactif dépasse 2,4% (Figure II.38).

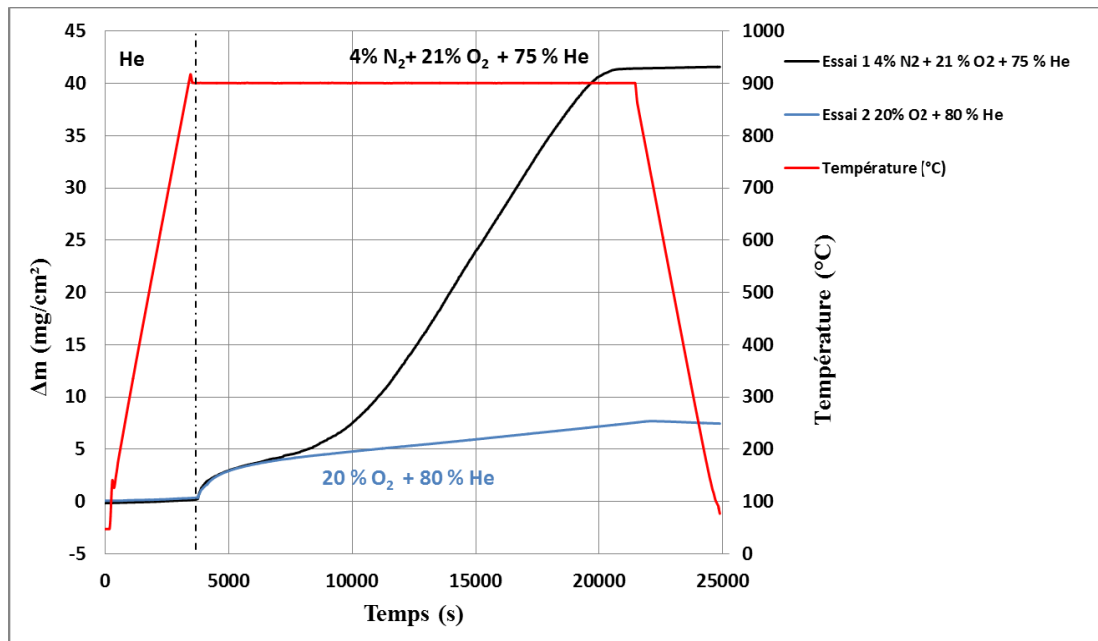


Figure II.38 : Comparaison de la prise de masse des échantillons de Zircaloy-4 corrodé sous mélange 1 (—) et mélange 2 (—)

Lasserre et al. [59] note l'absence de transition cinétique sous oxygène et l'apparition de cette transition en présence d'azote. Cette différence de comportement en présence d'azote semble liée à l'oxydation des précipités de nitrure de zirconium (ZrN) qui se forment à l'interface métal-oxyde. Nos résultats confirment le rôle déterminant de l'azote sur l'accélération cinétique pendant le processus d'oxydation de Zircaloy-4 à haute température (Figure II.39). Cette accélération apparaît après 40 minutes de palier à 900 °C sous le mélange 1.

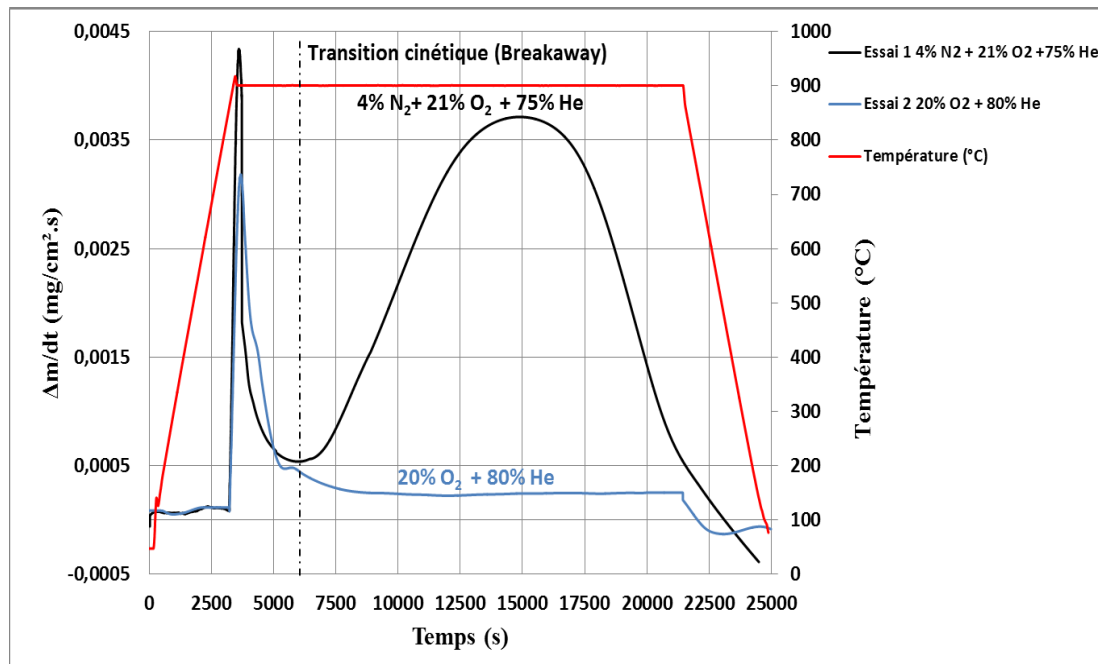


Figure II.39 : Comparaison de la vitesse de prise de masse des échantillons de Zircaloy-4 corrodé sous mélange 1 (—) et mélange 2 (—)

Les signaux d'EA ont été détectés pendant le palier isotherme lors des essais de corrosion sous le mélange 1 (Figure II.40). Les premières salves ont été enregistrées juste après la transition cinétique.

D'après la littérature la croissance interne de la zircone à l'interface métal-oxyde génère des contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde qui s'intensifient avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de zircone. Ces contraintes seraient à l'origine de la fissuration de la couche d'oxyde [73, 78]. Expérimentalement les épaisseurs des couches d'oxyde de zircone dense à la surface des échantillons de Zircaloy-4 corrodés pendant 5 heures sous le mélange 1 et pendant 5 et 10 heures sous le mélange 2 sont respectivement égales à 20, 28 et 35 μm . Les épaisseurs des couches d'oxyde des deux échantillons corrodés sous le mélange 2 (où aucune salve n'a été enregistrée pendant le palier d'oxydation malgré le faible seuil de détection utilisé 18 dB_{EA}) sont supérieures à celle de l'échantillon corrodé sous le mélange 1 en présence d'azote. Les contraintes de compression, accumulées dans ces couches denses d'oxydes, ne provoquent pas de fissures dans la couche de ZrO₂, contrairement à ce qui est évoqué dans la littérature. Ces contraintes ne semblent donc pas être les seules responsables de la fissuration de la couche de ZrO₂ observée dans le cas de l'échantillon corrodé sous le mélange 1 où apparaît la transition cinétique. La structure cristallographique de la couche de zircone et le rôle de l'azote en insertion peut sans doute contribuer à une variation des propriétés mécaniques de la couche de zircone (diminution de la contrainte critique de résistance à la compression de la couche de ZrO₂) ce qui peut expliquer la fissuration de la couche dense de ZrO₂ de 20 μm d'épaisseur en présence d'azote.

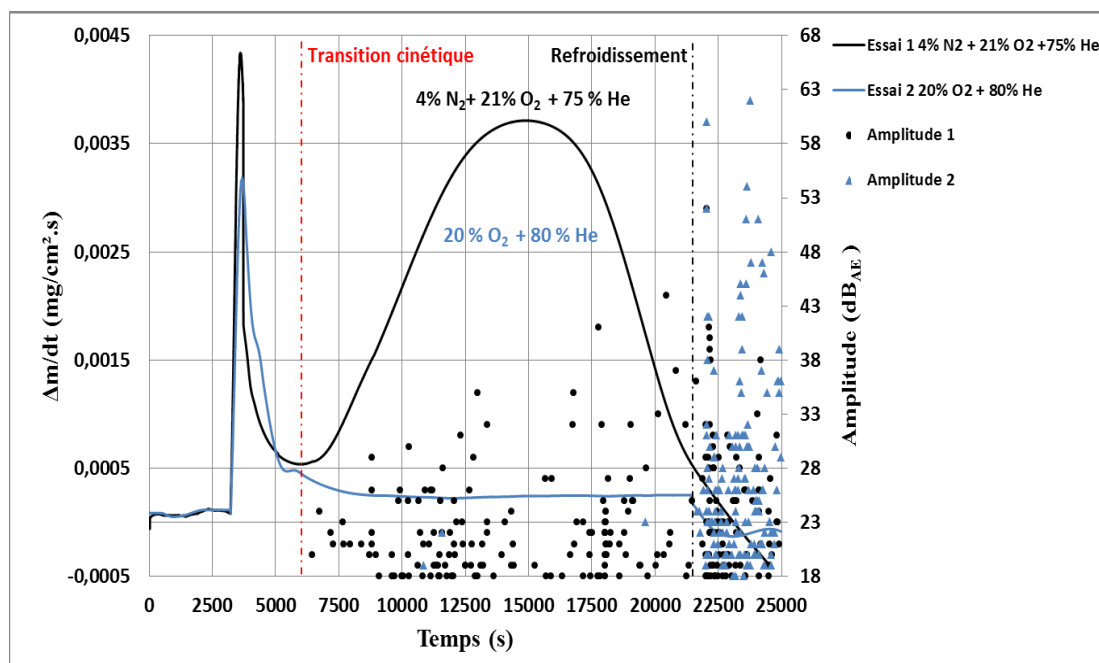


Figure II.40 : Comparaison de l'amplitude des salves enregistrées pendant les essais d'oxydation du Zircaloy-4 sous mélange 1 (●) et sous mélange 2 (▲)

Pour compléter cette analyse nous avons suivi la corrosion du Zircaloy-4 à haute température par spectrométrie Raman à l'aide d'un spectromètre Raman (HORIBA JOBIN YVON –XPLORA). Nous avons utilisé une cellule chauffante de type Linkam TS 1500 présentée sur la Figure II.41, qui nous permet de réaliser des analyses Raman in-situ. L'étanchéité de la cellule étant insuffisante pour pouvoir contrôler les pressions partielles des gaz (N_2 , O_2), seuls des essais sous air ont été réalisés sous un débit de 4 L/h à 900 °C. Parallèlement aux analyses spectrométriques, des observations in-situ de la surface des échantillons ont été réalisées en utilisant le microscope optique du spectromètre Raman.



Figure II.41 : Cellule chauffante Raman in-situ

Une comparaison entre le spectre de l'échantillon corrodé sous air à 900 °C enregistré en refroidissement et le spectre d'une pastille de zircone monoclinique commerciale est présentée sur la Figure II.42. Cette comparaison confirme la présence de la zircone

monoclinique en surface (Figure II.42). L'épaisseur de la couche de zircone ($300\ \mu\text{m}$) et la limitation de la profondeur de pénétration du faisceau laser ($1\ \mu\text{m}$) est à l'origine de l'absence de zircone quadratique localisée selon plusieurs auteurs [71, 74, 73, 68] vers l'interface métal-oxyde (Figure II.7).

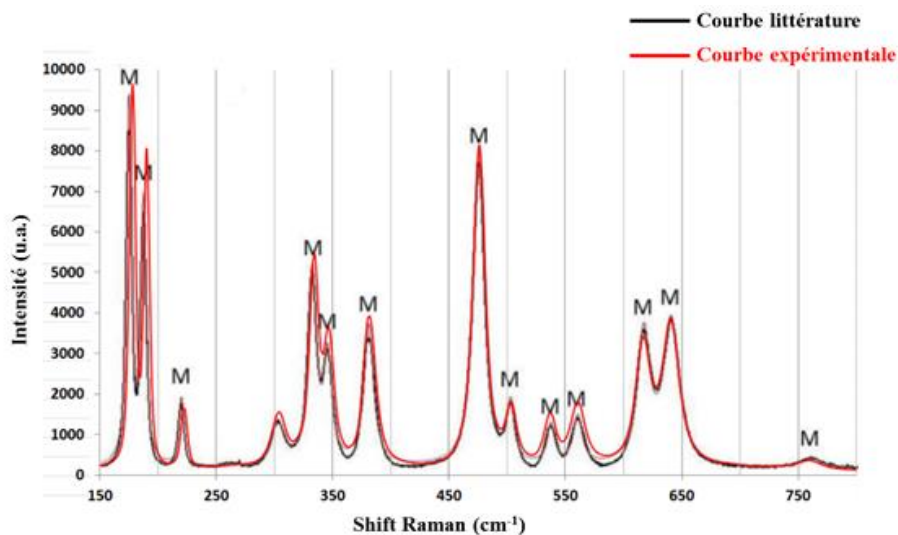


Figure II.42 : Superposition des spectres Raman obtenus lors nos essais de corrosion de Zircaloy-4 sous air à $900\ ^\circ\text{C}$ (—) avec celui d'une pastille de zircone monoclinique commerciale [74] (—)

La Figure II.43 présente différentes observations microscopiques de la surface, réalisées à des temps d'avancement croissants. Elle permet de dater l'apparition des fissures. Des fissures micrométriques apparaissent 4 200 secondes après l'introduction du mélange oxydant. Ces fissures correspondent sans doute aux grandes fissures de type 3 observées sur les coupes (Figure II.22). La transition cinétique est en revanche détectée par thermogravimétrie 2 400 secondes après l'introduction de l'air, elle est donc antérieure à la manifestation physique de la fissuration superficielle. Les salves d'émission acoustiques enregistrées juste après la transition cinétique sont donc issues d'un mécanisme interne, par exemple les fissures de type 2 dans la couche d'oxyde poreuse (Figure II.22).

En revanche le nombre des fissures de type 2 observées sur la Figure II.22 semble beaucoup plus important que le nombre de salves enregistrées. L'énergie libérée par toutes ces fissures n'est sans doute pas toujours suffisamment élevée pour être détectée par notre système d'acquisition. En examinant la courbure de ces fissures qui suit la forme de l'interface métal-oxyde, elles semblent avoir été créées lors du déplacement de l'interface interne au cours du processus de corrosion.

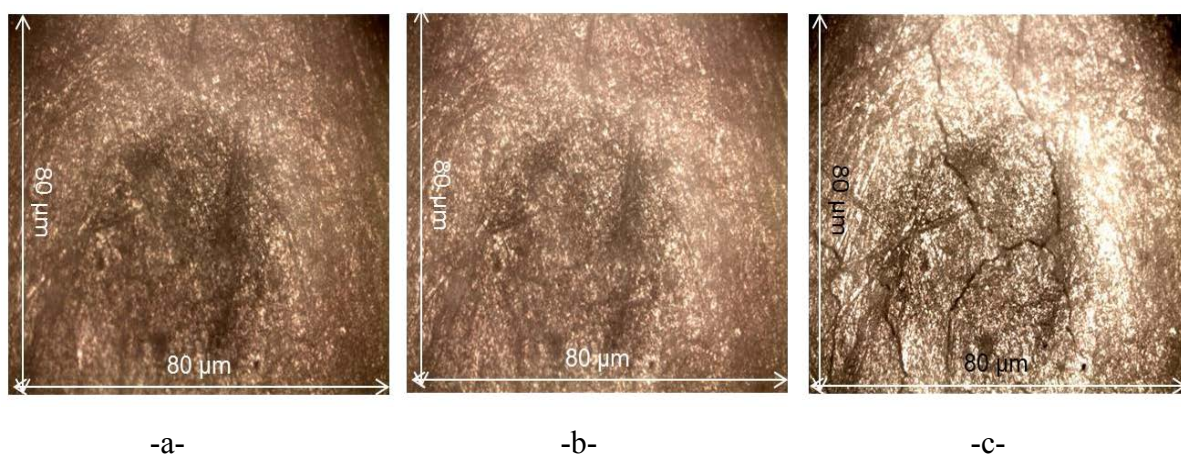


Figure II.43 : Observations par microscopie optique de la surface de l'échantillon de Zircaloy-4. Corrosion sous air à 900 °C : (a) 1800 secondes; (b) 3000 secondes; (c) 4200 secondes après l'introduction du mélange gazeux.

II.5.2. Signaux d'émission enregistrés pendant le refroidissement

Les signaux d'EA enregistrés au cours de l'étape de refroidissement au cours des essais d'oxydation sont énergétiques. Les observations *post mortem* des échantillons laissent supposer que les phénomènes à l'origine des signaux acoustiques sont différents pour chaque série d'essai. Les différentes caractéristiques de ces salves sont détaillées dans le Tableau II.10.

Tableau II.10 : Paramètres des salves enregistrées au refroidissement

Paramètre des salves Refroidissement	Amplitude (dB _{EA} /salve)	Energie Absolue (aJ/ salve)	Durée (µs/salve)	Nombre de coups/salve
Essai (sous mélange 1)	24	8	1000	110
Essai (sous mélange 2)	30	220	1900	210

La Figure II.44 présente l'activité acoustique enregistrée au refroidissement pour les deux essais de corrosion en fonction du temps et en correspondance avec la température. Le nombre de signaux croit significativement au début de refroidissement. Une importante activité acoustique est détectée à partir de 750 °C. Les courbes présentent une allure similaire de 900 °C à 450 °C. Un phénomène commun semble être responsable de ces salves. Ensuite l'activité acoustique de l'échantillon oxydé sous le mélange 1 (4% N₂ + 21% O₂ + 75% He) augmente très modérément jusqu'à la fin du refroidissement. En revanche l'échantillon oxydé sous le mélange 2 (20% O₂ + 80% He) présente une nouvelle augmentation importante de l'activité acoustique à partir d'une température légèrement supérieure à 400 °C. L'analyse de la variation de l'énergie absolue cumulée au cours de refroidissement de deux essais de corrosion sous les deux mélanges 1 et 2 confirme aussi ces résultats.

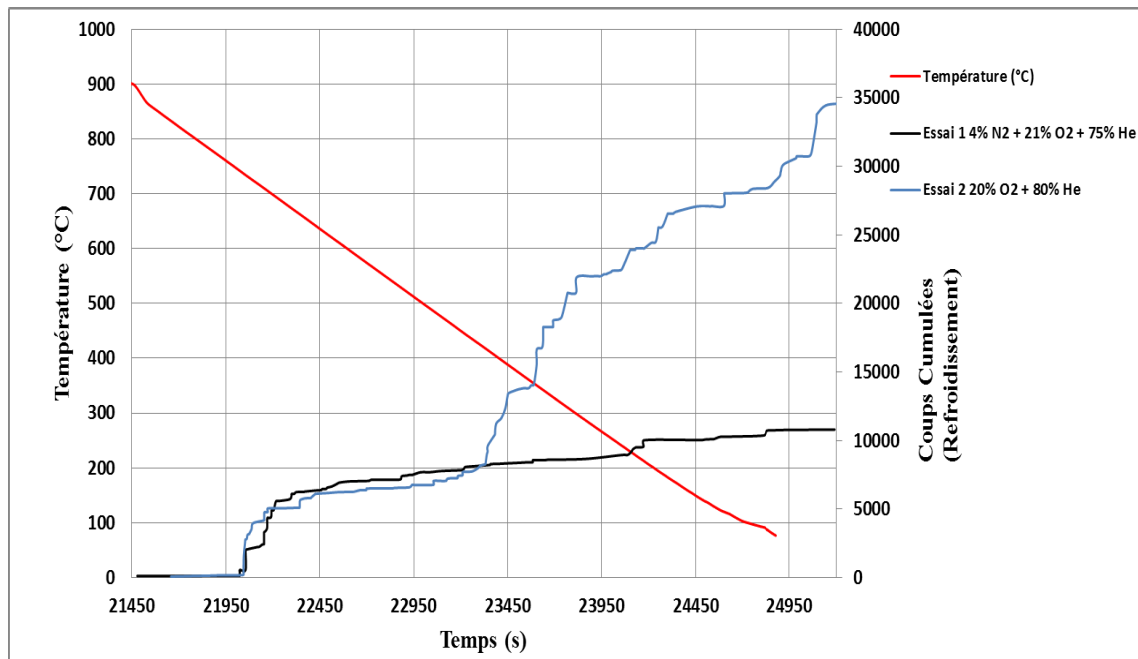


Figure II.44 : Activité acoustique en fonction de temps de refroidissement, mélange 1 (—), mélange 2 (—) et température correspondante (—)

Pour compléter cette analyse et afin de comprendre l'origine de l'activité acoustique qui apparaît au début de refroidissement vers 750 °C, des tests complémentaires ont été réalisés dans une thermobalance (METLER TOLEDO) équipée de capteurs DSC (thermocouples). Ce dispositif permet de suivre en temps réel la variation de masse des échantillons ainsi que la variation du flux thermique au cours des essais de corrosion. Ces essais ont été réalisés sous les deux mélanges 1 (75% He + 21% O₂ + 4% N₂) et 2 (80% He + 20% O₂). Le temps de palier a été réduit à 10 minutes de manière à limiter l'épaisseur de la couche de zircone formée à la surface de l'échantillon. La conductivité thermique de la zircone étant très inférieure à celle de l'alliage métallique, elle est susceptible de diminuer le flux thermique émis par l'échantillon.

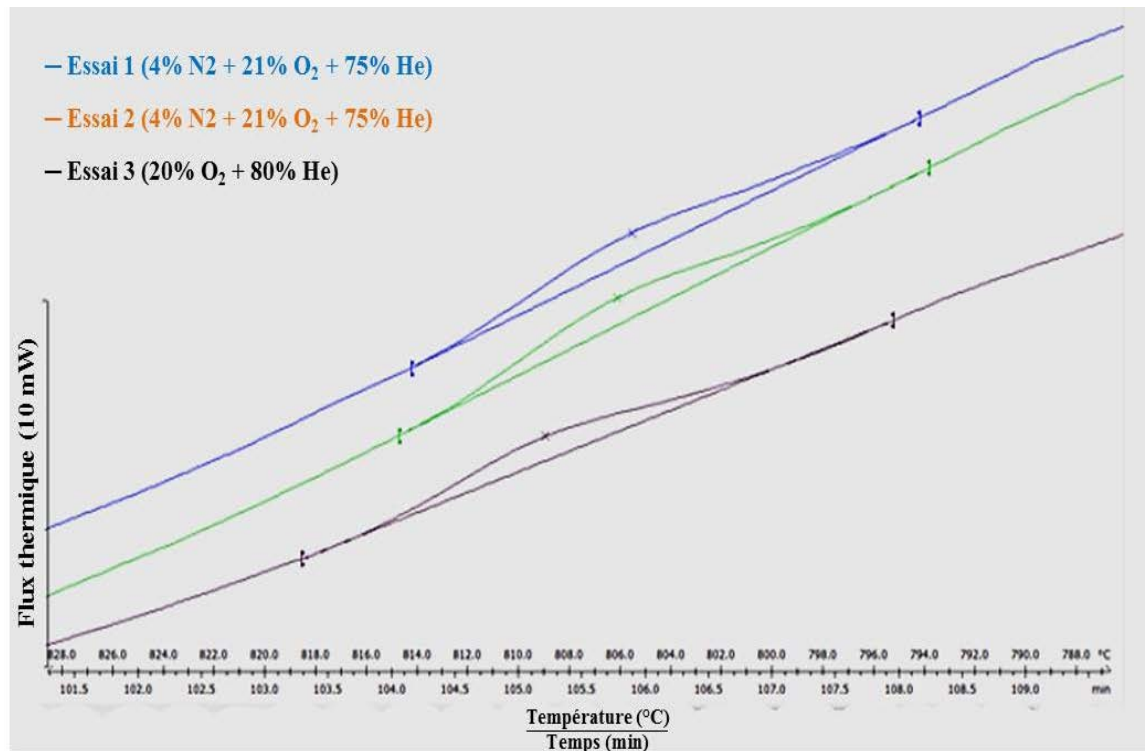


Figure II.45 : Variation de flux thermique en fonction de la température lors de refroidissement sous mélange 1 (Essai 1 et 2), et sous mélange 2 (Essai 3)

La Figure II.45 présente la variation du flux thermique enregistrée pendant le refroidissement en fonction de la température. Un pic exothermique est observé entre 810 °C et 805 °C pour les différents essais. D'après le diagramme de phase Zr-O (Figure II.3), la transformation de phase β -Zr en α -Zr se produit à 863 °C. L'apparition du pic exothermique aux alentours de 810 °C confirme cette transformation de phase. Ce pic exothermique est décalé vers les basses températures en raison des conditions opératoires : non planéité des échantillons oxydés qui se déforment en réduisant le contact direct avec les capteurs et présence d'une couche de zircone réfractaire. L'activité acoustique qui apparait au début du refroidissement vers 750 °C est donc probablement liée à la transformation de phase (β -Zr \rightarrow α -Zr). L'activité acoustique enregistrée à 400 °C lors du refroidissement des échantillons corrodés sous le mélange 2 trouve son explication dans la différence entre les coefficients d'expansion thermique des différentes phases présentes α -Zr, α -Zr(O) et ZrO₂ non fissurée.

Afin de différencier les salves d'EA pendant le refroidissement sous les deux mélanges gazeux, une analyse en transformée en ondelettes des salves est effectuée.

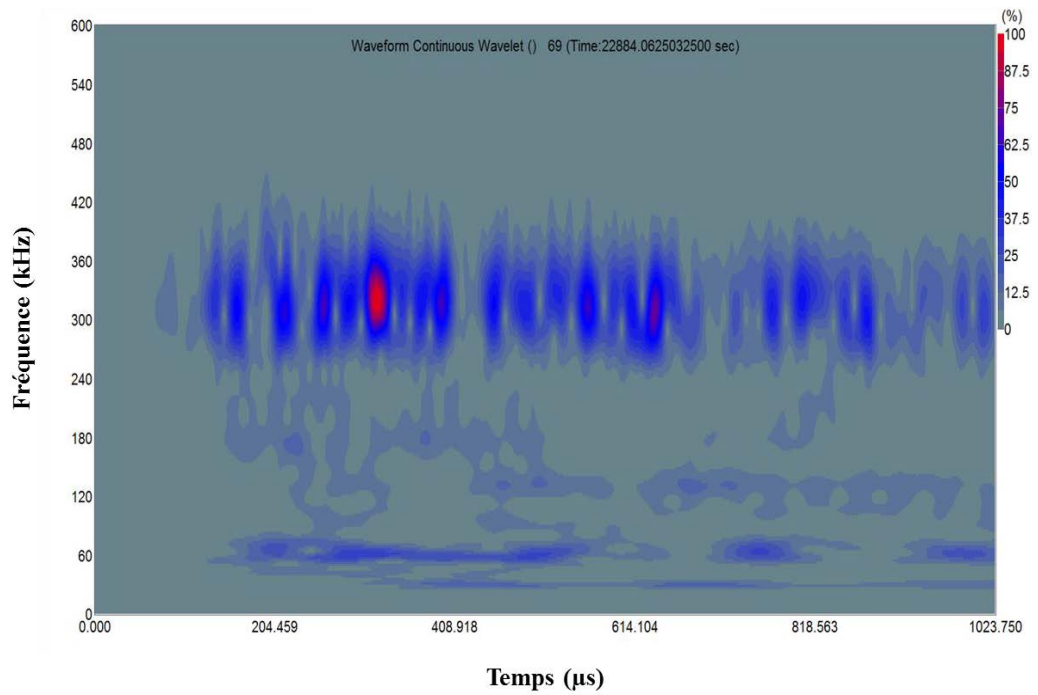
Transformée en ondelettes continue

La transformée en ondelettes continue des formes d'ondes des salves enregistrées au cours du refroidissement des différents échantillons s'est révélée un outil précieux pour différencier les signaux.

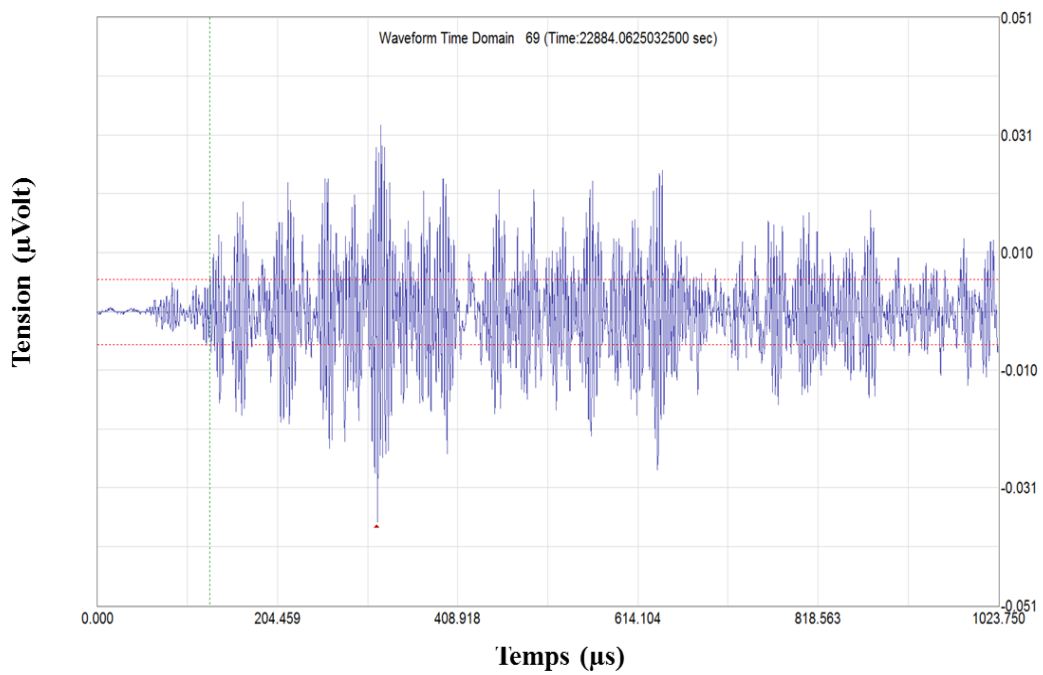
En ce qui concerne notre analyse, nous avons utilisé la transformée en ondelettes continue (CWT voir détails en annexe B) du logiciel de traitement des données d'émission acoustique NoesisTM. La transformée en ondelettes continue des salves d'émission acoustique enregistrées pendant le refroidissement sous le mélange 1 (Figure II.46) est caractérisée par un plan temps – fréquence ponctuel. Ce plan est localisé entre 280 kHz et 420 kHz.

La transformée des salves d'émission acoustique enregistrées lors du refroidissement des essais sous le mélange 2 génère des plans temps – fréquence caractérisés par un aspect plus continu avec la présence de deux lignes de points, entre 120 kHz et 180 kHz pour la première ligne et entre 300 kHz et 450 kHz pour la seconde (Figure II.47).

Les phénomènes à l'origine de ces salves lors du refroidissement sont donc différents. Les salves très énergétiques générées au cours des essais de corrosion sous le mélange 2 (20% O₂ + 80% He) sont probablement initiées dans un premier temps par les fissures qui apparaissent lors de la transformation de phase $\beta\text{-Zr} \rightarrow \alpha\text{-Zr}$ et ensuite par les fissures dans la phase $\alpha\text{-Zr(O)}$. La couche de $\alpha\text{-Zr(O)}$ fragilisée par l'oxygène dissous est prise en sandwich entre le métal ($\alpha\text{-Zr}$) plus ductile et la couche dense de zircone fragile. Les échantillons fortement oxydés en présence d'azote (mélange 1) semblent moins sensibles à la fissuration durant le refroidissement car les fissures déjà formées pendant le palier isotherme relaxent les contraintes imposées à $\alpha\text{-Zr(O)}$.

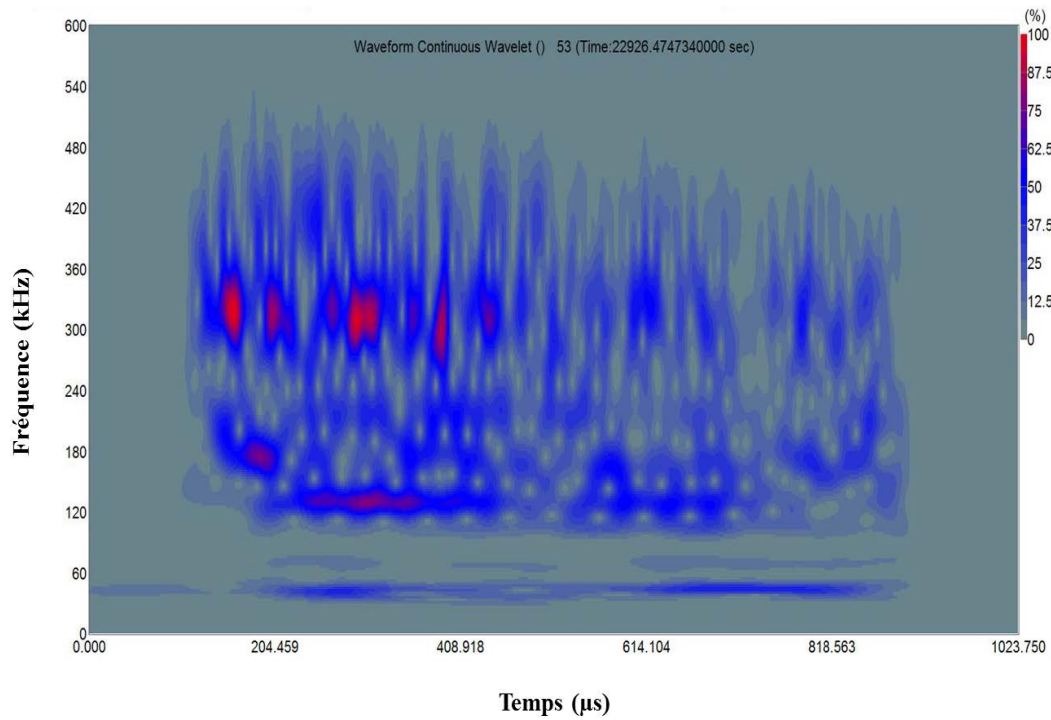


-a-

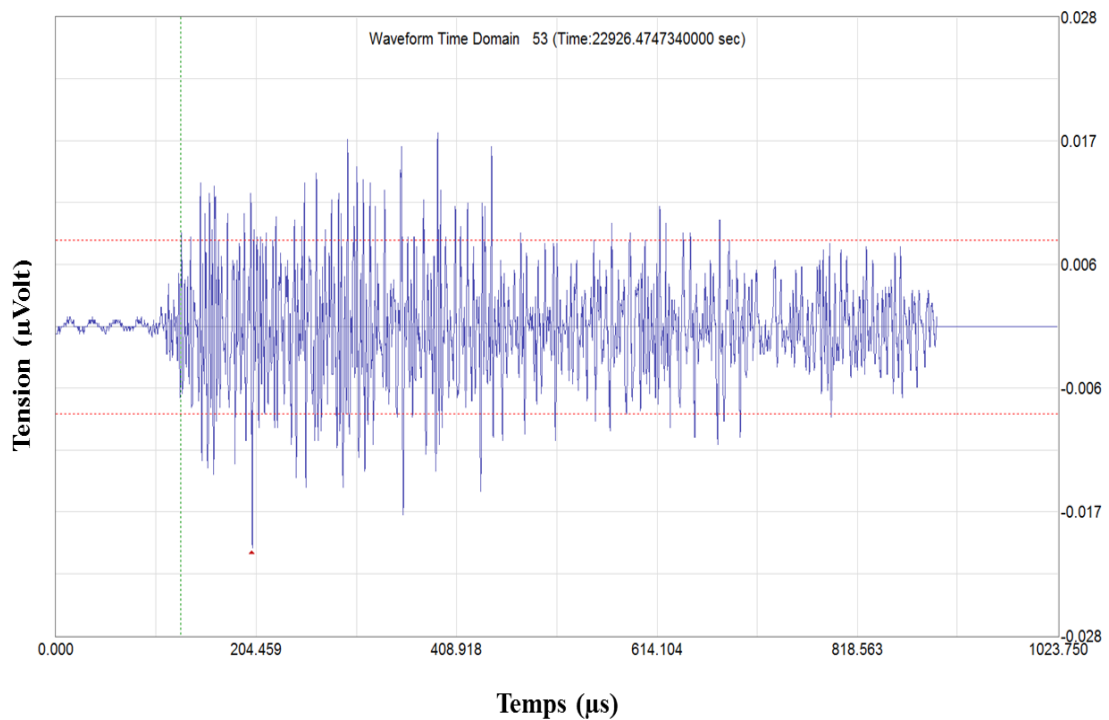


-b-

Figure II.46 : Transformation en ondelettes (a) et forme d'onde (b) d'une salve d'EA enregistrée au cours de refroidissement sous le mélange 1 (4% N₂ + 21% O₂ + 75% He)



-a-



-b-

Figure II.47 : Transformation en ondelettes (a) et forme d'onde (b) d'une salve d'EA enregistrée au cours du refroidissement sous le mélange 2 (20% O₂ + 80% He)

II.6. Conclusion

Le couplage de l'analyse thermogravimétrique avec l'émission acoustique nous a permis d'améliorer notre compréhension des phénomènes de corrosion du Zircaloy-4 à 900 °C sous deux mélanges corrosifs présentant différentes pressions partielles en azote et en oxygène. Ce couplage nous a offert aussi la possibilité d'associer les mécanismes de corrosion de l'alliage de zirconium avec les salves d'émission acoustique. La transition cinétique détectée habituellement grâce aux courbes cinétiques peut être immédiatement détectée grâce à l'émission acoustique en bonne corrélation avec les observations *post-mortem* des échantillons. Elle apparaît lors du palier isotherme de la première série d'essais réalisée sous le mélange 1 (4% N₂ + 21% O₂ + 75% He) à 900 °C. Il a été démontré que l'apparition de la transition cinétique dépend de la température et de la pression partielle d'azote présente dans le mélange réactionnel, par exemple cette transition nécessite une pression partielle minimale d'azote de l'ordre de ($P_{N_2} \geq 2,4\%$) pour avoir lieu lors des essais de corrosion à 900 °C.

En complément des observations *post-mortem* des échantillons, l'émission acoustique nous a permis de différencier les différents types de fissures qui apparaissent pendant la phase de corrosion ou au refroidissement. Les fissures liées à l'oxydation apparaissent pendant le palier isotherme systématiquement après la transition cinétique ; elles sont localisées dans la couche externe de ZrO₂ initialement dense, perpendiculairement à l'interface métal-oxyde (schéma de la Figure II.48). Elles sont caractérisées par des amplitudes moyennes, des courtes durées, des faibles énergies absolues et un faible nombre de coups par salve.

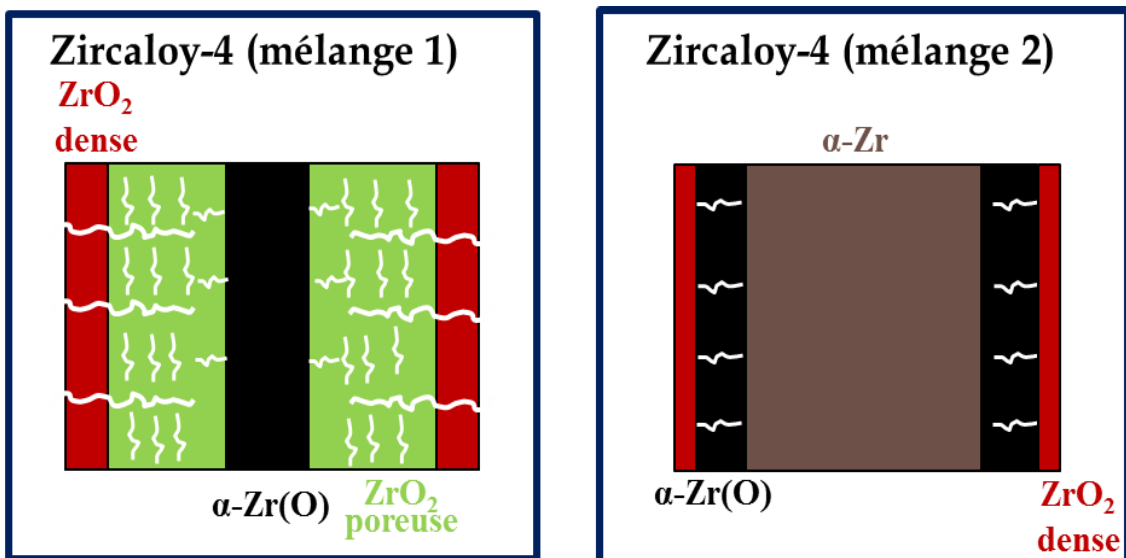


Figure II.48 : Mécanisme de corrosion du Zircaloy-4 sous mélange 1 (4% N₂ + 21% O₂ + 75% He) et sous mélange 2 (20% O₂ + 80% He) à 900 °C

Les fissures de refroidissement et les salves correspondantes sont localisées dans la phase interne α -Zr(O) dans le cas des échantillons oxydés sous le mélange 2 (Figure II.48) ; elles possèdent une signature acoustique différente des fissures détectées en palier isotherme sous le mélange 1 (des salves énergétiques, de hautes amplitudes et de longues durées).

Le dispositif expérimental utilisé afin de coupler l'analyse thermogravimétrique à l'émission acoustique nous a permis de détecter les phénomènes d'endommagement qui interviennent lors de la corrosion d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) à 900 °C sous deux atmosphères oxydantes. Dans le but de valider le bon fonctionnement de ce dispositif expérimental sous d'autres types d'environnement corrosif à haute température, le chapitre III est consacré à l'étude de la corrosion de fer pur et préoxydé par metal dusting à 650 °C. Ce type de corrosion se déroule sous une atmosphère saturée en carbone composée d'un mélange d'hydrocarbure et d'hydrogène.

Chapitre III : *Corrosion du fer par metal dusting*

Dans ce chapitre les résultats des essais de la corrosion par metal dusting du fer sont présentés. La première partie du chapitre est consacrée à une étude bibliographique du mécanisme de metal dusting ; les influences de la température, des pressions partielles des gaz et de la présence d'oxyde sont exposées. Les résultats obtenus par couplage de l'analyse thermogravimétrique avec l'émission acoustique de la corrosion par metal dusting du fer pur et du fer préoxydé à 650 °C sous un mélange constitué d'hydrogène et d'hydrocarbure (2% i-C₄H₁₀ + 2% H₂ + 96% He) sont détaillés. L'étude est complétée par une proposition d'identification des phénomènes émissifs du mécanisme de corrosion de fer par metal dusting.

III.1. Etude bibliographique de la corrosion par metal dusting

III.1.1. Généralités

Dans les procédés de raffinage du pétrole, sous des atmosphères de fortes «activités en carbone», différentes formes de corrosion des équipements métalliques sont présentes : cokage, attaque par metal dusting et carburation.

Le metal dusting représente une forme catastrophique de la carburation des alliages à base de fer, de nickel et de cobalt. Ce processus se manifeste par la désintégration du matériau en poussières constituées de graphite et des particules métalliques. Il aboutit généralement à une perte locale importante d'épaisseur, généralisée ou sous forme de piqûres et de crevasses qui peuvent conduire à des perforations dans les matériaux (Figure III.1 et Figure III.2).

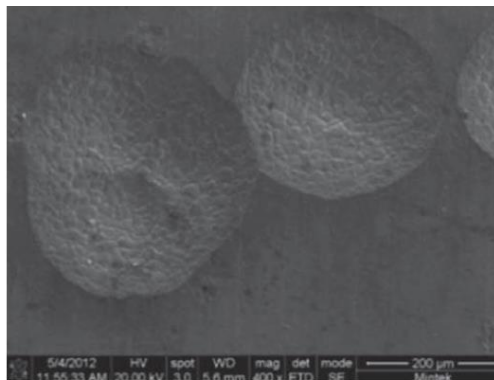


Figure III.1 : Apparition de trous à la surface d'un échantillon d'acier inoxydable 316L après 30 jours d'exposition à 650 °C sous 18,9% CO + 79,1% H₂ + 2% H₂O [79]



Figure III.2 : Corrosion par metal dusting d'un tube et d'une plaque de l'alliage 800HT observée dans une installation de production de gaz de synthèse [80]

Les unités affectées par ces phénomènes de corrosion sont celles mettant en jeu des atmosphères très carburantes et sursaturées en carbone, atmosphère contenant des hydrocarbures, de l'hydrogène, du dioxyde ou du monoxyde de carbone (Figure III.2), pour des températures comprises entre 400 °C et 850 °C sous pression atmosphérique. Les fours et les réacteurs sont particulièrement concernés [81, 82, 83].

III.1.2. Activité en carbone

L'activité en carbone nous permet de déterminer le processus qui peut être mis en jeu (carburation, metal dusting, cokage). L'activité en carbone (a_c) de l'atmosphère peut être définie à priori à partir des équilibres suivants [84] :

➤ La décomposition des hydrocarbures :



L'énergie libre standard de cette réaction est :

$$\Delta G = \Delta G^0_{(R III.1)} + R.T.Ln \left(\frac{P_{H_2}^{y/2} a_c^x}{P_{C_xH_y}} \right) \quad (Eq. III-1)$$

Les conditions d'équilibre $\Delta G = 0$ permettent de définir l'activité en carbone correspondante, soit respectivement :

$$\Delta G^0_{(R III.1)} = R.T.Ln \left(\frac{P_{C_xH_y}}{P_{H_2}^{y/2} a_c^x} \right) \quad (Eq. III-2)$$

D'où :

$$a_c = \left[\left(\exp \left(-\frac{\Delta_r G^0_{(R III.1)}}{RT} \right) \right) \left(\frac{P_{C_xH_y}}{P_{H_2}^{y/2}} \right) \right]^{1/x} \quad (Eq. III-3)$$

➤ La réduction de CO :



$$a_c = \left(\exp \left(-\frac{\Delta_r G^0_{(R III.2)}}{RT} \right) \right) \left(\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (Eq. III-4)$$

➤ La dismutation de CO



$$a_c = \left(\exp \left(-\frac{\Delta_r G^0_{(R III.3)}}{RT} \right) \right) \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \right) \quad (Eq. III-5)$$

Avec $\Delta_r G^0$ la variation d'enthalpie libre standard de la réaction
 P la pression partielle des différents constituants

Le calcul de l'activité du milieu en carbone dépend du mélange réactionnel présent au cours des essais de corrosion.

L'activité du milieu en carbone est également nommée quotient réactionnel. Une activité en carbone supérieure à l'unité indique que les conditions thermodynamiques favorisent la formation de graphite.

L'activité effective du carbone dans le métal ($a_{c_{Métal}}$), dépend essentiellement de la composition des métaux ou des alliages, elle varie selon la température et les éléments chimiques de l'alliage [2].

À titre d'exemple pour que le mécanisme de carburation puisse avoir lieu il faut que l'activité en carbone de l'atmosphère soit supérieure à l'activité du carbone dans le métal ($a_{c_{Atmosphère}} > a_{c_{Métal}}$).

III.1.3. Mécanismes du metal dusting

Le phénomène de metal dusting a été largement étudié ces dernières décennies. Les différents mécanismes proposés dans la littérature dépendent de la nature des matériaux. Dans le cas du fer et de ses alliages faiblement alliés, le mécanisme proposé par Hochman [85, 86] et Grabke [87, 88, 89] comporte une succession de transformations de phase (cémentation, dépôt de graphite et décomposition de la couche de cémentite). Ce processus est à l'origine de la formation des particules métalliques catalytiques susceptibles de favoriser la croissance des filaments de graphite. Ce mécanisme peut être résumé par les étapes suivantes :

I. Saturation du métal en carbone : Cette étape est caractérisée par le passage du carbone de la phase gazeuse vers la phase métallique. Après libération à la surface du métal les atomes de carbone pénètrent dans le matériau via les joints de grains et les dislocations, ce qui conduit à la sursaturation du métal en carbone et à la formation d'une solution solide sursaturée en carbone à condition que $a_c > 1$ (Figure III.3 – 1).

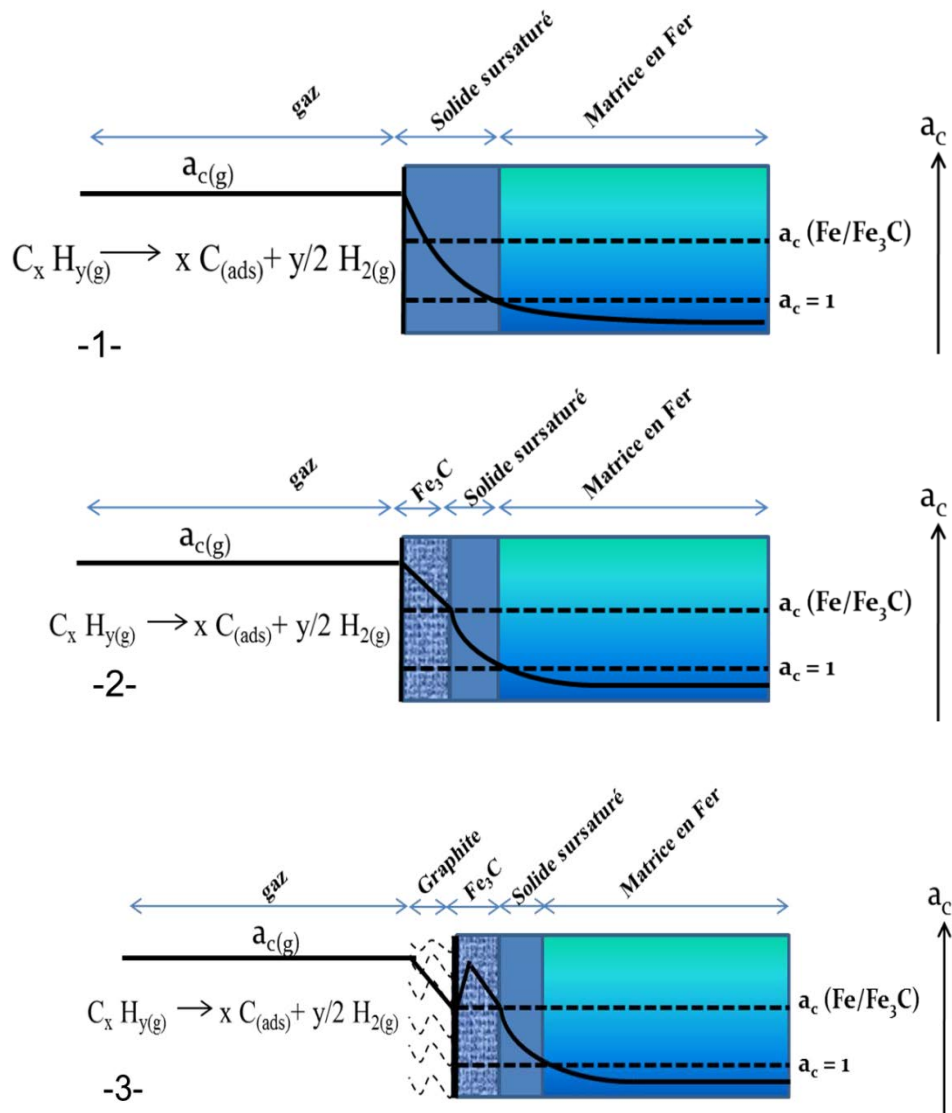
II. La germination et la croissance de la cémentite à la surface du fer : Une fois que l'activité en carbone est supérieure à l'activité nécessaire pour stabiliser la cémentite dans le métal ($a_c > a_{c_{Fe/Fe_3C}}$), la cémentite croît en surface et aux joints de grains par croissance interne (Figure III.3 – 2).

III. Le dépôt du graphite à la surface de la cémentite : La couche de cémentite métastable couvre la surface du métal et forme une barrière vis-à-vis du transfert du carbone dans le métal qui devient lent. Le carbone provenant de la décomposition des hydrocarbures s'accumule à la surface de la cémentite, cette accumulation de carbone amorce la croissance du graphite à la surface de la cémentite (Figure III.3 – 3).

IV. La décomposition de la cémentite au contact du graphite : La cémentite devient instable au contact du graphite et se décompose en libérant des atomes de fer et des atomes de carbone selon la réaction suivante :



Les atomes de carbone alimentent la croissance du graphite. Les atomes de fer diffusent à travers le graphite vers l'extérieur et s'agglomèrent sous forme de petites particules métalliques de 20µm de diamètre environ. Ces particules métalliques catalysent le dépôt du carbone sous forme de graphite et forment le coke qui est constitué d'une particule catalytique rattaché à un filament de graphite (Figure III.3 – 4, Figure III.4).



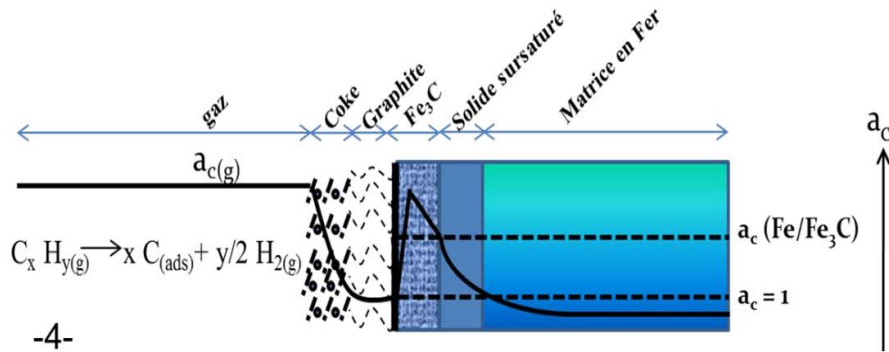


Figure III.3 : Mécanisme de formation des particules catalytiques sur le fer et les aciers faiblement alliés [88]

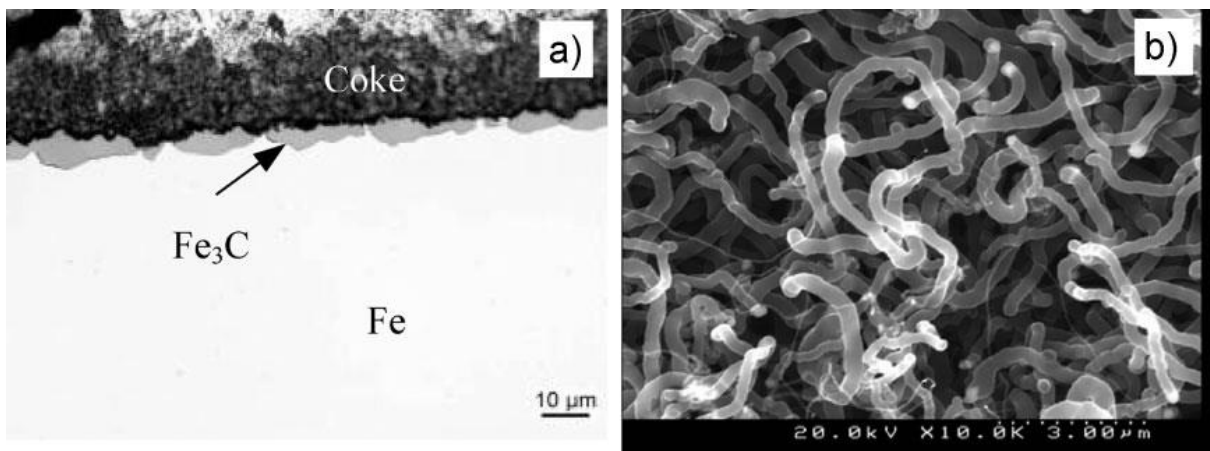


Figure III.4 : Analyses MEB d'une coupe (a), et de la morphologie du coke à la surface d'un échantillon du fer carburé pendant 3 heures à 650 °C sous 73,2% H₂ – 1,8% H₂O – 25% CO [90]

Des études plus récentes ont démontré des points faibles et des contradictions du point de vue thermodynamique dans ce mécanisme. Des observations réalisées par Zeng et Natesan [91], C.H. Toh et al. [92] et Zhang et al. [93, 94] ont révélé que les particules catalytiques sont majoritairement constituées de cémentite, en contradiction avec le mécanisme proposé par Hochman et Grabke qui estiment que les particules catalytiques sont composées de ferrite stable au contact du graphite.

Selon Young et al. [90] le mécanisme proposé par Grabke et Hoffman [84, 85] ne parvient pas à expliquer l'observation d'une couche discontinue de fer à l'interface graphite-cémentite. Schneider [95], a confirmé la présence de ces particules catalytiques à l'interface graphite-cémentite (Figure III.5). Cet auteur propose que la couche de fer résulte de la décomposition de la cémentite au contact de graphite mais elle reste localisée entre la cémentite et le graphite par manque de force motrice (Figure III.5).

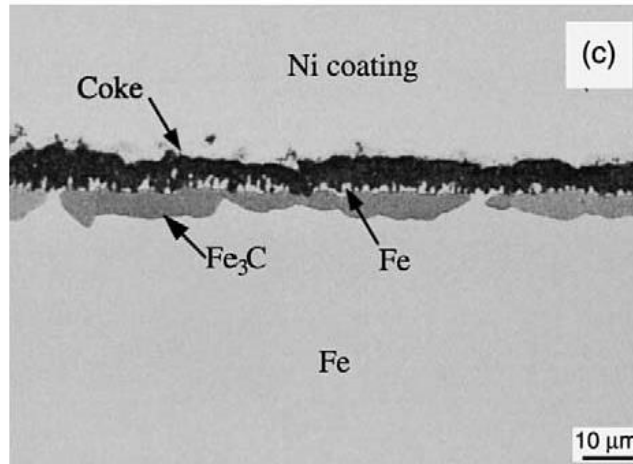


Figure III.5 : Coupe métallographique d'un échantillon de fer carburé pendant 5 heures à 700 °C, sous 94,81% H₂ – 0,19% H₂O – 5% CO [95]

Young [90] résume le point de vue de plusieurs auteurs [91, 93, 94, 95] qui ont posé la question de l'origine de cette force motrice qui permet aux atomes de fer, libérés par la décomposition de la cémentite, de diffuser à travers de la couche de graphite pour s'agglomérer sous forme des particules catalytiques vers l'interface graphite-gaz. La seule force motrice capable d'expliquer le mécanisme de metal dusting est la sursaturation de l'atmosphère en carbone et cette force motrice n'a pas d'influence directe sur la diffusion des particules catalytiques de l'interface cémentite-métal vers l'interface graphite-gaz. La sursaturation de l'atmosphère en carbone facilite la dissolution des atomes de carbone dans le métal, ce qui accélère le processus de metal dusting pour le cas de fer et des alliages faiblement alliés ainsi que pour le cas de nickel.

Pour le mécanisme de metal dusting du fer et de ses alliages, la germination-croissance de la cémentite (Fe₃C) représente l'étape limitante de ce mécanisme [96]. Les différentes études menées ont démontré que la couche de cémentite continue à croître avec le temps d'exposition à condition que l'activité du milieu en carbone soit supérieure à l'activité nécessaire pour stabiliser la cémentite ($a_c > a_{c_{Fe/Fe_3C}}$). La variation de l'épaisseur de la couche de cémentite est limitée par la diffusion du carbone et varie en fonction de temps selon l'équation suivante (Eq. III-6) [90] :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_p}{X} - K_d \quad (\text{Eq. III-6})$$

X : Epaisseur de la couche de cémentite (cm)

K_p : Constante parabolique de croissance de la cémentite (cm²/s)

K_d : Constante linéaire de décomposition de la cémentite (cm/s)

La constante linéaire de perte en épaisseur de la cémentite (K_d) peut être mesurée, elle est de l'ordre de $3,5 \times 10^{-9}$ cm/s pour le fer pur à 680 °C sous 68% CO – 26% H₂ – 6% H₂O [97]. La constante parabolique de croissance de la cémentite (K_p) peut être calculée à partir de la théorie de Carl Wagner [98] :

$$K_p = \int_{a'_c}^{a''_c} D_c d \ln a_c \quad (\text{Eq. III-7})$$

D_c : Coefficient de diffusion apparent du carbone dans la cémentite (cm²/s)

a'_c : Activité du milieu en carbone à l'interface métal/cémentite

a''_c : Activité du milieu en carbone à l'interface cémentite/gaz

La Figure III.6 présente la variation de l'épaisseur de la couche de cémentite obtenue par Young et al. [90] pendant des essais de corrosion par metal dusting sur des échantillons de fer pur à 680 °C sous un mélange de (68% CO – 26% H₂ – 6% H₂O).

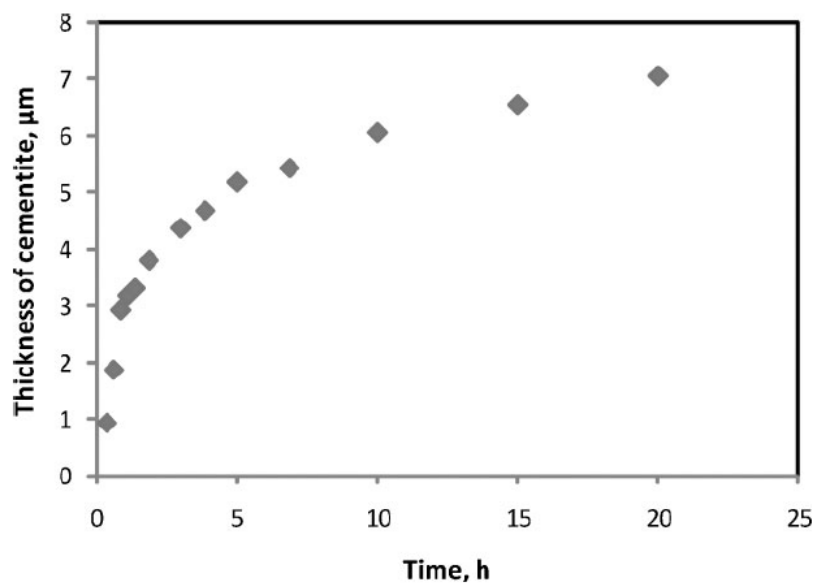


Figure III.6 : Variation de l'épaisseur de la couche de cémentite lors du metal dusting de fer pur à 680 °C sous 68% CO – 26% H₂ – 6% H₂O [90]

L'épaisseur de la couche de cémentite augmente lors des essais de corrosion par metal dusting de fer pur ce qui indique que le processus de croissance de la cémentite est beaucoup plus significatif que le processus de perte d'épaisseur de la cémentite à 680 °C sous ce mélange gazeux.

D'autres auteurs tels Szakálos [99, 100] ont proposé que la couche de cémentite se forme uniquement au début du processus de metal dusting ensuite elle disparaît. Szakálos a

argumenté cette hypothèse en se basant sur ses propres observations et sur les observations de Schmid et al. [101] et de Schneider [95].

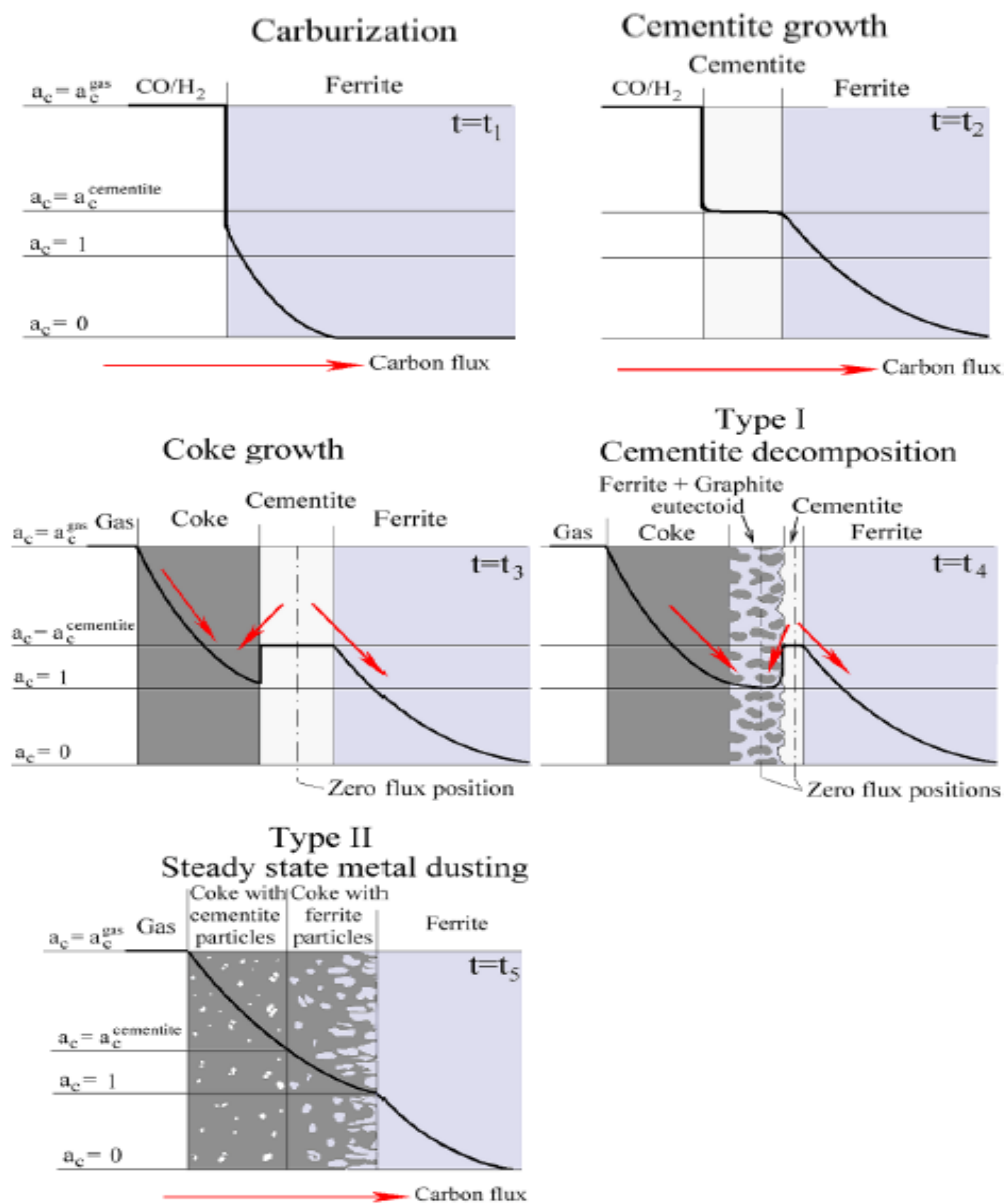


Figure III.7 : Mécanismes de formation de coke sur le fer pur selon Szakálos [100]

La couche continue de cémentite disparaît après des longs temps d'exposition où seuls des précipités intergranulaires de cémentite ont été observés à la fin des essais. L'arrêt de la croissance de la couche de cémentite serait lié au fait que les atomes de carbone issus de la phase gazeuse précipitent sous forme de graphite solide et ne diffusent plus à travers le fer pour former la cémentite, le graphite étant thermodynamiquement plus stable que la cémentite (Figure III.7).

Le mécanisme proposé par Szakálos comporte les étapes du mécanisme de Grabke jusqu'à la formation de la cémentite et sa décomposition. Ensuite les atomes de carbone diffusent à

l'intérieur de la matrice de fer par diffusion interstitielle. Les contraintes générées par l'expansion volumique liée à la croissance de graphite à l'intérieur de la matrice de fer, finissent par déformer la matrice et elles la fragmentent en petites particules de fer [102, 103].

Ferrer et al. [27] et Van de Loo [26] ont utilisé la technique d'EA pour suivre la corrosion par metal dusting sur différents types de matériaux métalliques et ils ont constaté que ce type d'endommagement mentionné par Szakálos (désintégration de la matrice métallique) génère une importante activité acoustique hautement énergétique.

Dans le cas du nickel et des alliages Fe/Ni, la croissance de graphite le long des joints de grains (Figure III.8) génère également des contraintes mécaniques importantes. En revanche ce mécanisme est caractérisé par l'absence de transformation de phases [90].

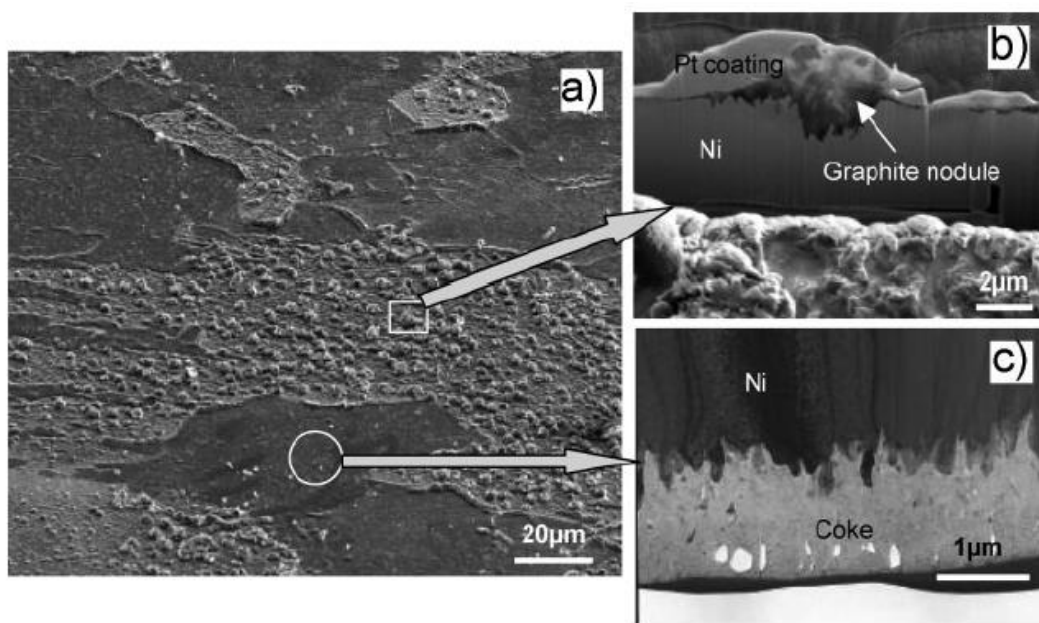
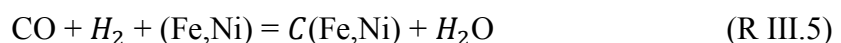


Figure III.8 : Observations microscopiques d'un échantillon de nickel coké pendant 4h½ à 680 °C sous un mélange de 50% CO – 48,9% H₂ – 1,1% H₂O ; (a) surface de l'échantillon ; (b, c) coupe métallographique de l'échantillon à l'interface métal/coke [90]

Dans le cas du nickel ou de l'alliage Fe, Ni en présence d'un mélange de (CO + H₂), le mécanisme est le suivant [90] :



$\underline{\text{C}}$: Le carbone dissous dans le métal (Fe/Ni)

III.1.4. Influence de la température et des pressions partielles des gaz

Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur le mécanisme de metal dusting. La force motrice de ce mécanisme étant l'activité en carbone de l'atmosphère gazeuse (a_c), elle dépend des pressions partielles des gaz et de la température. Lei et al. [104] ont étudié la corrosion par metal dusting du fer sous un mélange de (10% CO – 80% H₂ – 10% H₂O) pour des températures comprises entre 600 °C et 700 °C.

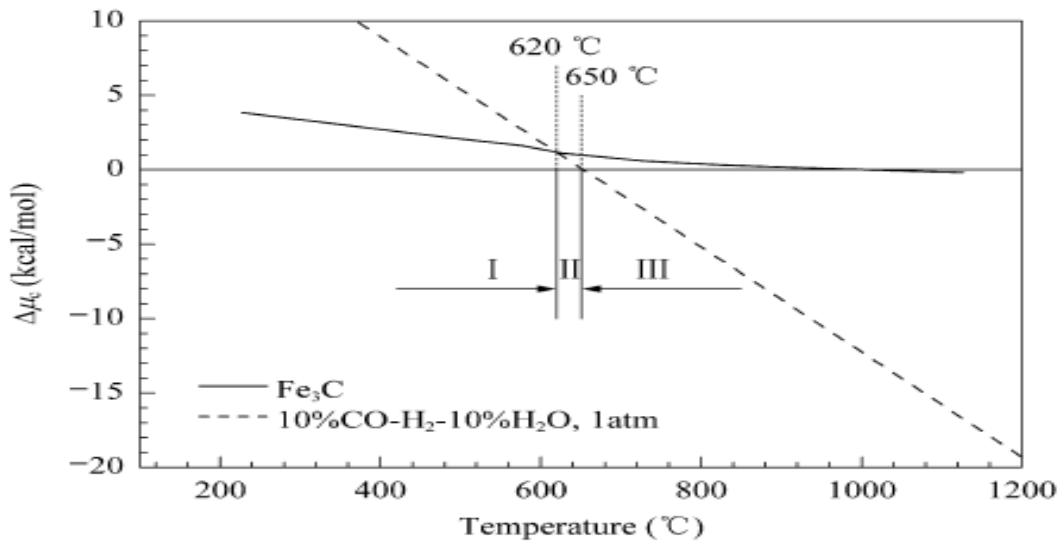


Figure III.9 : Les différents régimes de metal dusting du fer pur suivant la température et ($\Delta \mu_c = RT.Ln(a_c)$) sous (10% CO – 80% H₂ – 10% H₂O) [104]

La Figure III.9, représente les différents régimes du metal dusting suivant la température. Trois zones distinctes sont observées. La zone I pour une température inférieure à 620 °C où l'activité en carbone de la phase gazeuse est supérieure à l'activité en carbone qui permet de stabiliser la cémentite ($a_{c_{gaz}} > a_{c_{Fe/Fe_3C}} > 1$), ce qui favorise le mécanisme classique de metal dusting (germination et croissance de la cémentite, dépôt de graphite et décomposition de la cémentite). La zone II est observée entre 620 °C et 650 °C, l'activité en carbone de l'atmosphère est inférieure à l'activité en carbone qui permet de stabiliser la cémentite ($a_{c_{Fe/Fe_3C}} > a_{c_{gaz}} > 1$), ce qui favorise un mécanisme de metal dusting de type II (dépôt et croissance de graphite sans la formation de la cémentite). Pour la zone III où la température est supérieure à 650 °C et l'activité en carbone de l'atmosphère est faible ($a_{c_{Fe/Fe_3C}} > 1 > a_{c_{gaz}}$). Il est thermodynamiquement impossible de former la cémentite et d'avoir un dépôt de graphite.

Zhang et al. [94] ont étudié l'influence de la pression partielle des gaz sur le mécanisme de metal dusting pour le fer pur à 700 °C. Ils ont utilisé un mélange de (CO – H₂ – H₂O), ils ont fait varier les pourcentages volumiques de CO et de H₂ tout en fixant le pourcentage volumique de H₂O à 0,19%. L'activité du milieu en carbone est calculée selon l'équation 8 :

$$\ln a_c = \ln \left(\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{7100}{T} - 7,496 \quad (\text{Eq. III-8})$$

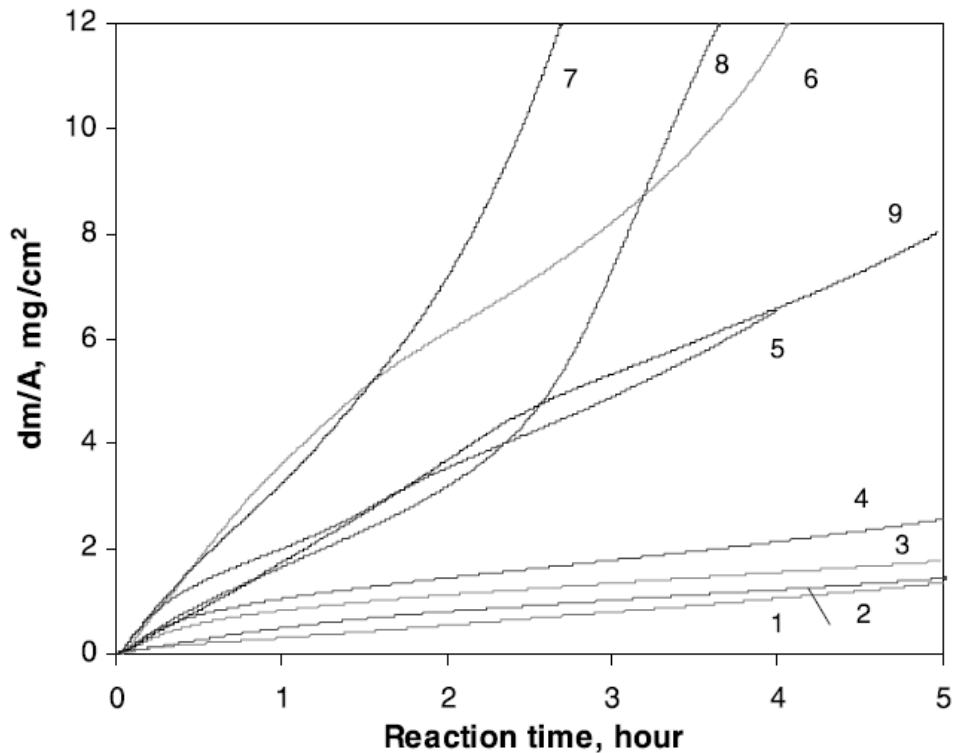


Figure III.10 : Prise de masse d'échantillons de fer pur traités pour $P = 1$ bar à 700 °C sous différents mélanges de $(CO - H_2 - H_2O)$ avec $0,19\%$ de H_2O et des ratios H_2/CO : (1) $96.81/3$, $a_c = 9.7$; (2) $94.81/5$, $a_c = 15.8$; (3) $79.81/20$, $a_c = 53.1$; (4) $69.81/30$, $a_c = 69.7$; (5) $49.81/50$, $a_c = 82.9$; (6) $39.81/60$, $a_c = 79.5$; (7) $24.81/75$, $a_c = 61.9$; (8) $14.81/85$, $a_c = 41.9$ et (9) $4.81/95$, $a_c = 15.2$ [94]

La Figure III.10, représente les résultats des essais de thermogravimétrie sur du fer pur réalisés avec différents ratios (CO/H_2) . Pour des concentrations inférieures à 30% de CO , la prise de masse croît légèrement. Pour des fortes concentrations en CO , la prise de masse augmente considérablement (courbes 5 – 7 Figure III.10).

Pour des essais présentant des valeurs proches de l'activité du milieu en carbone [(2) $a_c = 15,8$ et (9) $a_c = 15,2$ Figure III.10] deux comportements complètement différents sont observés, une faible prise de masse pour l'essai (2) réalisé sous ($94.81\% H_2 + 5\% CO$), une importante prise de masse à la fin de l'essai (9) réalisé sous ($4.81\% H_2 + 95\% CO$). Ces résultats montrent que la valeur numérique de l'activité de l'atmosphère en carbone n'est pas suffisante pour pouvoir déterminer le mécanisme de corrosion par metal dusting. Ce phénomène dépend de la composition du mélange gazeux et de la température sous laquelle se déroulent les essais de corrosion.

III.1.5. Influence de la présence d'oxydes sur le mécanisme de metal dusting

La présence d'une couche d'oxyde à la surface des métaux et des alliages limite la corrosion par metal dusting. Cette couche d'oxyde forme une barrière vis-à-vis de la diffusion du carbone dans les matériaux empêchant la saturation de la matrice en carbone et donc la formation de cémentite. La solubilité du carbone dans les oxydes (FeO , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MnO) est faible, inférieure à 0,01 ppm même pour des hautes températures [105].

Plusieurs auteurs [106, 107, 108] ont montré que la présence d'une atmosphère carburante (saturée en carbone $a_c > 1$) favorise la réduction des oxydes de fer ($\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$) ce qui limite l'aspect protecteur de ces couches d'oxydes. Selon Grabke [108], le cokage catalytique est majoritairement causé par des surfaces métalliques et ce processus est favorisé par des fines particules métalliques (particules catalytiques). Ces particules catalytiques sont formées soit par la décomposition de la cémentite lors de la corrosion par metal dusting, soit par la réduction des oxydes sous des atmosphères réductrices ou carburantes. La formation de ces particules catalytiques après la réduction des oxydes de fer permet de favoriser la cinétique de cokage. D'autres auteurs [106, 107] ont montré que la réduction des oxydes de fer permet d'augmenter la surface spécifique des matériaux, ce qui favorise la cinétique de cokage. Ces auteurs ont argumenté cette hypothèse en mesurant la porosité ouverte des échantillons avant et après la réduction complète des oxydes de fer.

Bonnet [105] a montré que la réduction des oxydes de fer (Fe_2O_3 [25% \pm 10%] + Fe_3O_4 [75% \pm 10%]) permet de faciliter la diffusion du carbone au sein du matériau, ce qui favorise la germination de la cémentite (voir Figure III.11). La réduction des oxydes de fer libère des particules catalytiques d'un diamètre variant entre 40 nm et 100 nm qui jouent le rôle d'un catalyseur pour le dépôt du graphite, on retrouve ainsi le mécanisme classique de metal dusting.

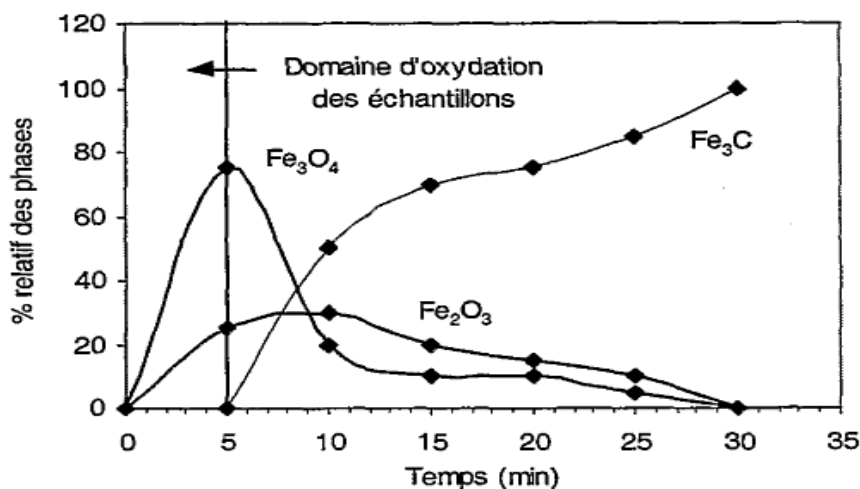


Figure III.11 : Fraction relative des différentes phases présentes à la surface de l'échantillon de fer (préalablement oxydé) ensuite coké dans un mélange $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2/\text{Ar}$ (0,3/0,3/0,4) à 600 °C [105]

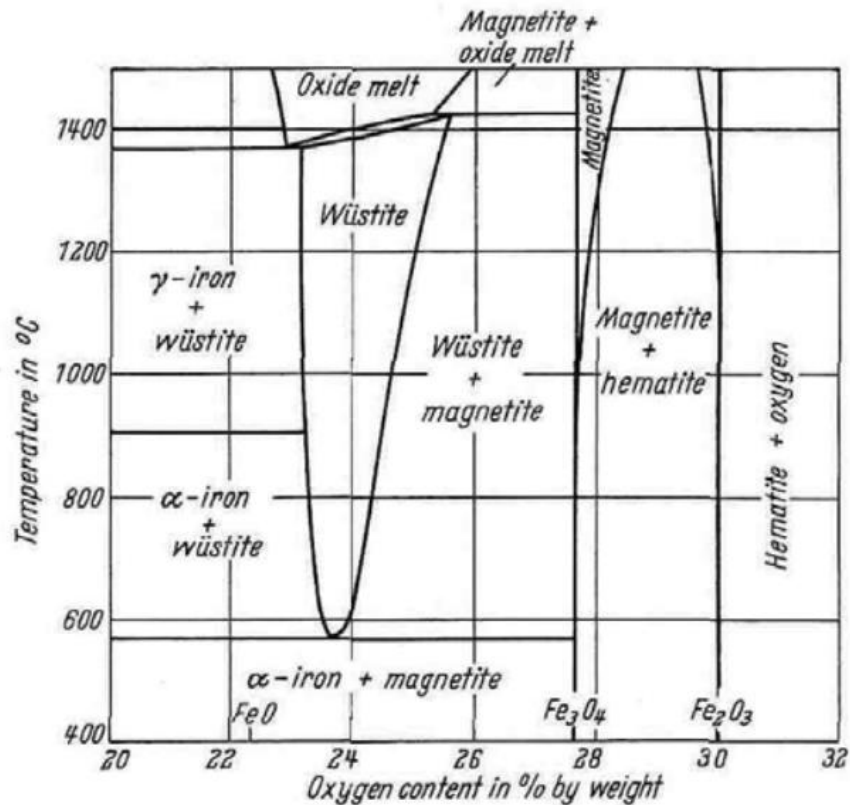
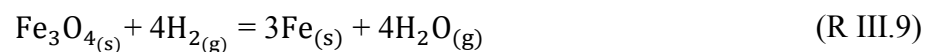
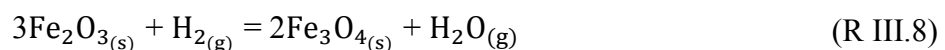
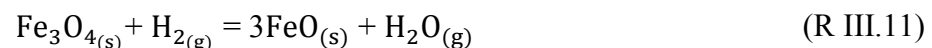
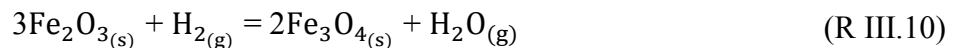


Figure III.12 : Diagramme de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et de la teneur en oxygène [109]

La réduction des oxydes de fer est détaillée dans les travaux de thèse de Damien Wagner [110]. Selon le diagramme de stabilité des oxydes de fer (Figure III.12), la réduction de l'hématite en fer par l'hydrogène (100% H₂) passe par plusieurs étapes. Pour des températures inférieures à 570 °C on retrouve le chemin réactionnel suivant :



Pour des températures supérieures à 570 °C le chemin réactionnel comporte trois étapes :



La Figure III.13 [111], résume le mécanisme de réduction de l'hématite en fer. Ce mécanisme est composé de plusieurs étapes, la première étape est constituée d'une transformation rapide de l'hématite (Fe_2O_3 de structure rhomboédrique) en magnétite (Fe_3O_4 de structure spinelle inverse). Cette transformation se déroule sans changement morphologique et sans changement volumique, comme le montre le rapport de Pilling et Bedworth (R_{PB}) entre Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (Eq. III-9) :

$$R_{PB} = V_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / V_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1,02 \quad (\text{Eq. III-9})$$

Avec $V(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ et $V(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ les volumes molaires respectifs de la magnétite et de l'hématite.

Une fois que l'hématite est complètement transformée en magnétite, la deuxième étape peut avoir lieu. Il s'agit de la transformation de la magnétite (Fe_3O_4) en wüstite (FeO de structure cubique de type NaCl). Cette étape est beaucoup plus lente que la première étape, des traces de magnétite sont observées en fin de la réduction. Le rapport de Pilling et Bedworth de cette transformation est relativement proche de 1 ($R_{PB} = 1,19$), ce qui induit un faible changement volumique.

La troisième étape peut avoir lieu en même temps que la deuxième étape, cette étape correspond à la transformation de la wüstite (FeO) en fer (Fe de structure cubique centré). Cette transformation s'accompagne d'une importante diminution du volume molaire (R_{PB} (FeO/Fe) = 0,56). Elle se manifeste par un retrait sensible au niveau de l'échantillon et par l'apparition d'une porosité intergranulaire [110, 112].

D'autres auteurs ont indiqué que la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène est relativement semblable à la réduction de ces oxydes par le monoxyde de carbone et les hydrocarbures. Dans ce contexte on peut citer les travaux de Towhidi et al. [113] qui ont réalisé une étude de la réduction par l'hydrogène ainsi que par des mélanges H_2/CO sur des boulettes d'hématite commerciales. Les principales différences à signaler sont : la réduction avec de l'hydrogène est bien plus rapide que la réduction au monoxyde de carbone du point de vue cinétique. La deuxième différence est l'apparition d'un dépôt de carbone au cours de la réduction au monoxyde de carbone et aux hydrocarbures.

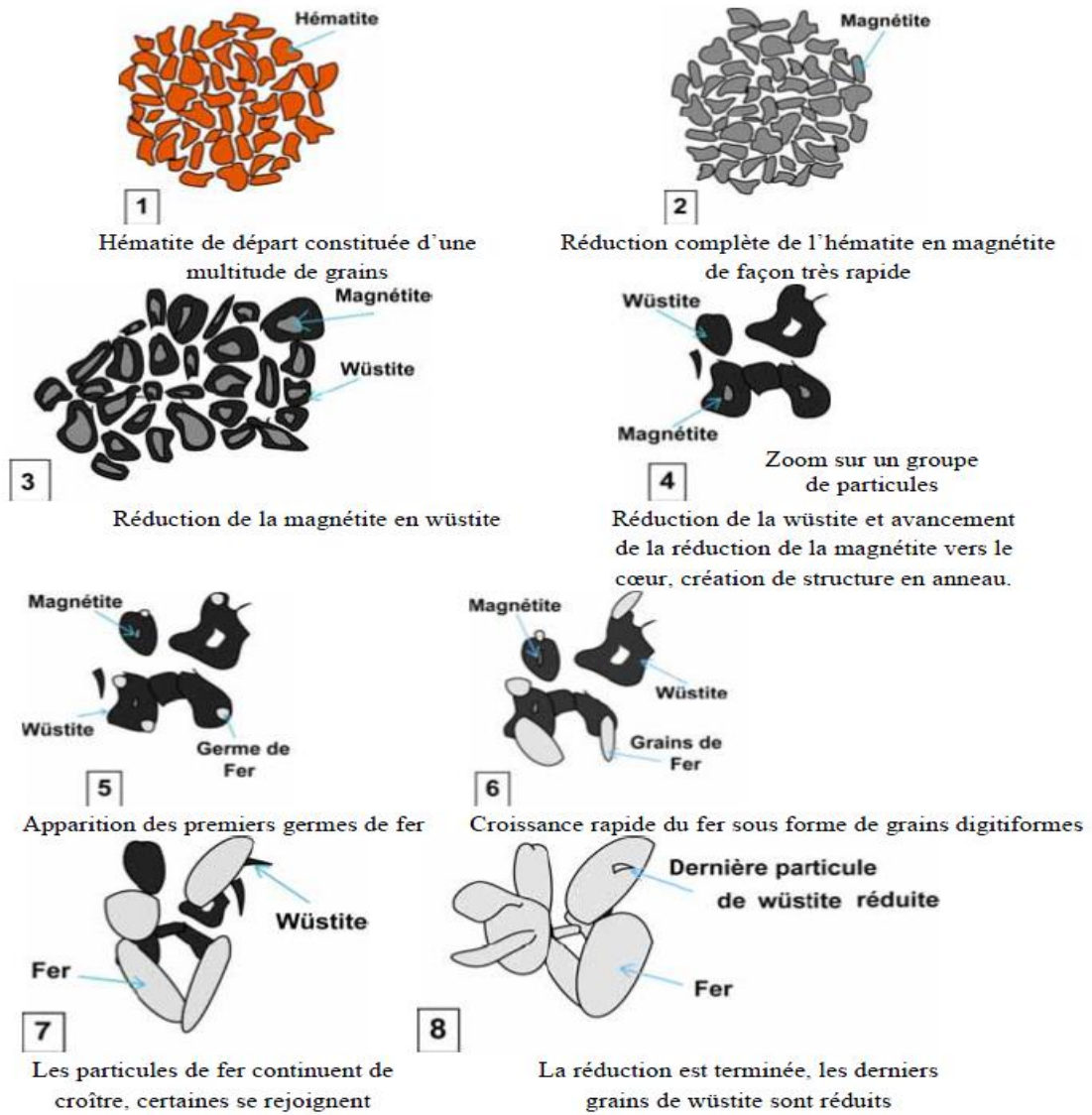


Figure III.13 : Les différentes étapes et l'évolution morphologique des particules au cours de la réduction à 800 °C, 10% H₂ dans He [111]

III.2. Etude expérimentale

III.2.1. Echantillons

Le dispositif expérimental présenté dans le chapitre I (Figure I.41) est utilisé pour suivre la corrosion par metal dusting. Les échantillons sont constitués de fer ARMCO (pureté : 99,8%), fournis par la société Weber. Les impuretés du métal sont présentées dans le Tableau III.1 :

Tableau III.1 : Principales impuretés du fer ARMCO

Métal	C	Cr	Si	Al	Ti	Mo
Fer pur (+99,8%)	2 ppm	0,94 ppm	0,18 ppm	0,19 ppm	0,05 ppm	0,03 ppm

Les échantillons ont été préparés selon le mode opératoire suivant :

- Usinage par électroérosion
- Découpe par usinage de plaquette de dimension 5mm x 5mm x 1 mm (Figure II.11).
- Polissage manuel avec des papiers SiC de différents grains (320 – 400 – 600 – 1200 μ m).
- Bain sous ultrasons : 20 minutes sous acétone + 20 minutes sous éthanol.

Dans le cadre des essais de thermogravimétrie couplés avec l'émission acoustique, les échantillons ont été positionnés sur le guide d'onde optimisé en alumine comme le montre la Figure III.14.

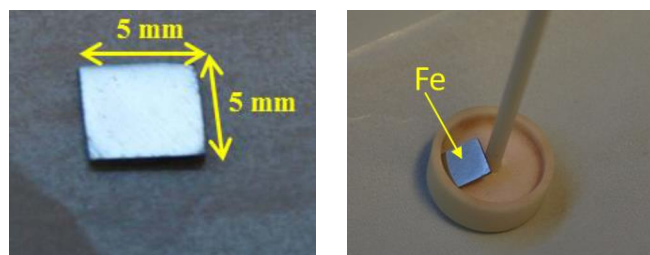


Figure III.14 : Echantillon de fer (5 mm x 5 mm x 1mm) positionné sur le guide d'onde en alumine

III.2.2. Protocole expérimental

Nous avons vu au paragraphe (III.1.4.) que la température et la composition du mélange gazeux jouent un rôle important sur le processus de corrosion par metal dusting. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à une température de 650 °C à la pression atmosphérique avec un mélange gazeux industriel (2% i-C₄H₁₀ + 2% H₂ + 96% He). Nous nous sommes limités à 5% d'hydrogène et à 5% d'isobutane pour rester en dessous de la limite inférieure d'explosivité (LIE), notre laboratoire ne répondant pas aux conditions ATEX (atmosphères explosives). Le débit de gaz total était de 5 L.h⁻¹ introduit de la manière

suivante 2 L.h⁻¹ de (5% i-C₄H₁₀ + 95% He), 2 L.h⁻¹ de (5% H₂ + 95% He) et 1 L.h⁻¹ de l'hélium. Dans ces conditions, l'équation du metal dusting considérée est la suivante :



L'activité en carbone correspondante calculée selon l'équation (Eq. III-3) est de 136 000 donc très favorable au mécanisme de metal dusting.

La première étape de la procédure expérimentale consiste à monter en température l'échantillon jusqu'à 650 °C sous He (pureté 99,99%) avec une vitesse de chauffe de 15 °C par minute. Lors du palier isotherme, le mélange gazeux (2% H₂ + 2% i-C₄H₁₀ + 96% He) est introduit pour une durée de 24 heures. À la fin du palier, le mélange gazeux est remplacé par l'hélium faute de quoi le refroidissement sous le mélange gazeux à forte activité en carbone entraîne des dépôts de carbone sur le guide d'onde et les parois du four de la thermobalance. Afin d'éviter l'accumulation du dépôt de carbone sur les guides d'ondes suite aux essais de metal dusting, des traitements de décokage ont été réalisés entre chaque essai de metal dusting (12 heures sous air à 850 °C). Le Tableau III.2 résume les différentes étapes de l'essai.

Tableau III.2 : Constituants du mélange gazeux et débits de gaz pour les essais de metal dusting

Montée en température	Palier (Température / Pression)	Mélange gazeux	Refroidissement
5 L/h sous He 15 °C/min	650 °C / 1 atm	i-C ₄ H ₁₀ + H ₂ + He (2% + 2% + 96%) 5 L/h	5 L/h He 15 °C/min

III.2.3. Craquage catalytique et thermique de l'isobutane

Un spectromètre de masse (Pfeiffer Vacuum, ThermoStar GSD 300 N2, limite de détection < 1 ppm et température d'opération 200 °C) a été installé à la sortie de la thermobalance pour analyser et identifier les gaz après leur passage dans le four et vérifier le craquage catalytique et thermique de l'isobutane (i-C₄H₁₀) à haute température. La Figure III.15, présente les concentrations des différents gaz détectés à température ambiante avec un balayage d'hélium (5 L/h), ces résultats indiquent la présence des impuretés conventionnelles (H₂O, N₂, O₂). Le craquage à 650 °C de l'isobutane dans le mélange gazeux (i-C₄H₁₀ + H₂ + He) est observé avec et sans échantillon de fer.

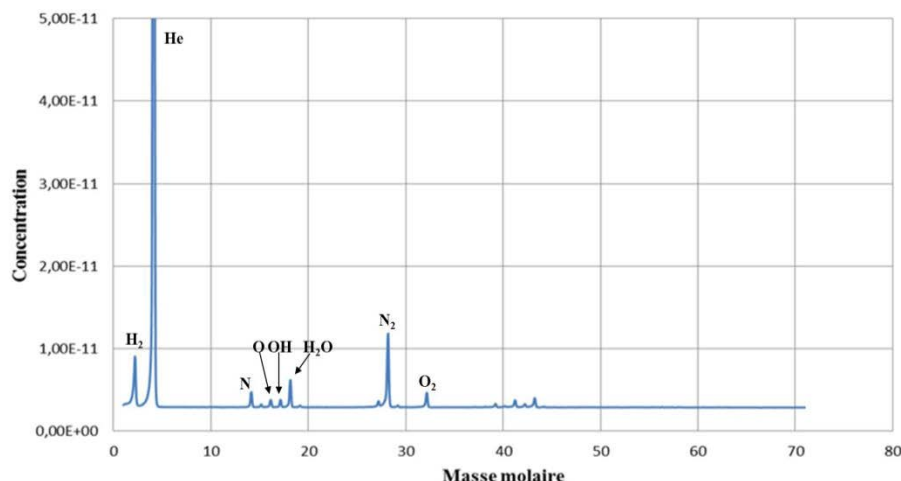


Figure III.15 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse sous balayage d’He à 28°C en absence d’échantillon

Les résultats de l’analyse sont présentés respectivement, sans échantillon et avec échantillon sur les Figure III.16 et Figure III.17. Le craquage thermique de l’isobutane à 650 °C est confirmé, des hydrocarbures formés à partir de la décomposition de l’isobutane ont été détectés (C₃H₇, C₃H₆, C₃H₅, C₃H₃, ...).

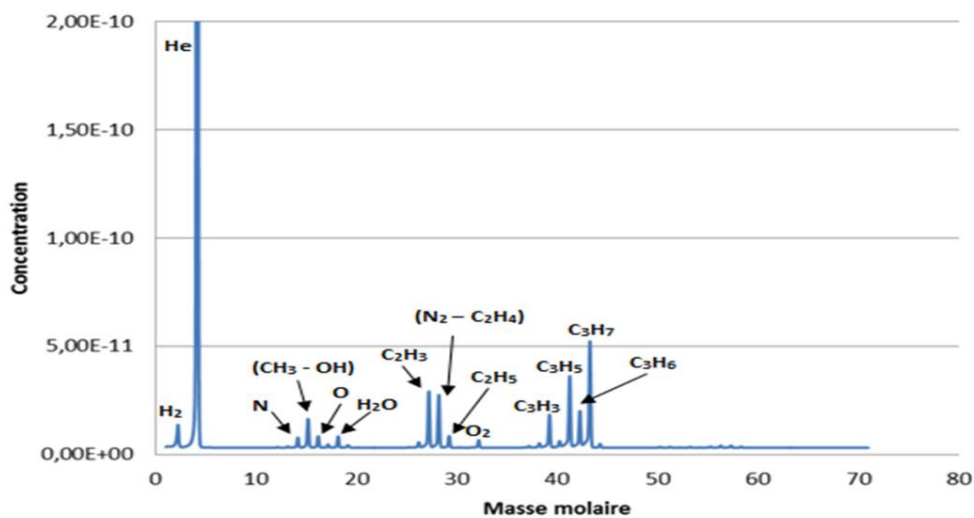


Figure III.16 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse à 650 °C en absence d’échantillon

En présence d’un échantillon de fer le processus de craquage devient beaucoup plus efficace, le métal catalyse la réaction.

Bonnet [105] a mentionné dans ces travaux de thèse le mécanisme de décomposition de l’isobutane selon un mécanisme radicalaire en chaîne comprenant une étape d’amorçage, de propagation et de terminaison [114, 115, 116] (Annexe C).

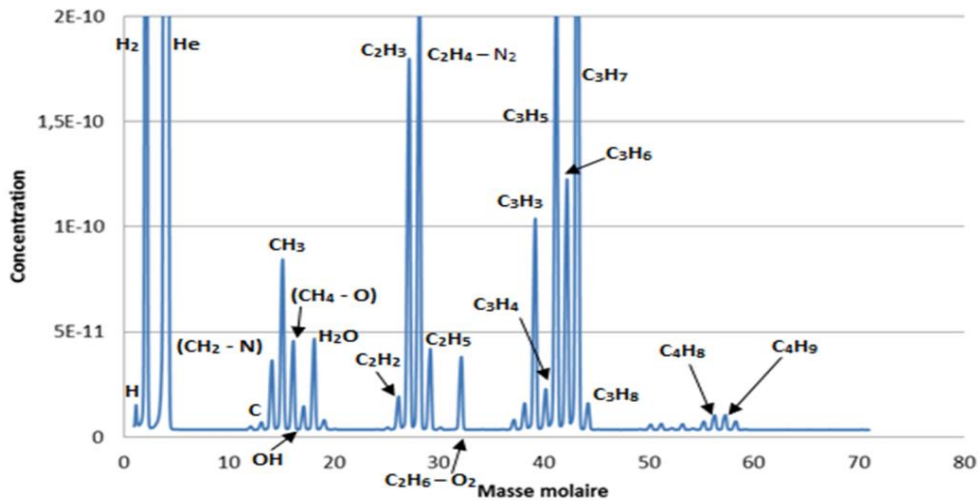


Figure III.17 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse à 650 °C en présence d'un échantillon du fer

Les composés stables qui résultent de la décomposition des hydrocarbures (C₂H₆, CH₄, H₂) ont été détectés au cours de nos analyses des gaz par spectrométrie de masse à 650 °C en présence d'un échantillon du fer (Figure III.17), ce qui prouve que les hydrocarbures se décomposent (craquage catalytique et thermique) sous nos conditions expérimentales [T = 650 °C - (2% i-C₄H₁₀ + 2% H₂ + 96% He) – Fer pur].

III.3. Corrosion par metal dusting à 650 °C du fer pur

III.3.1. Analyse des courbes cinétiques

La Figure III.18 représente la variation de la masse de l'échantillon de deux essais.

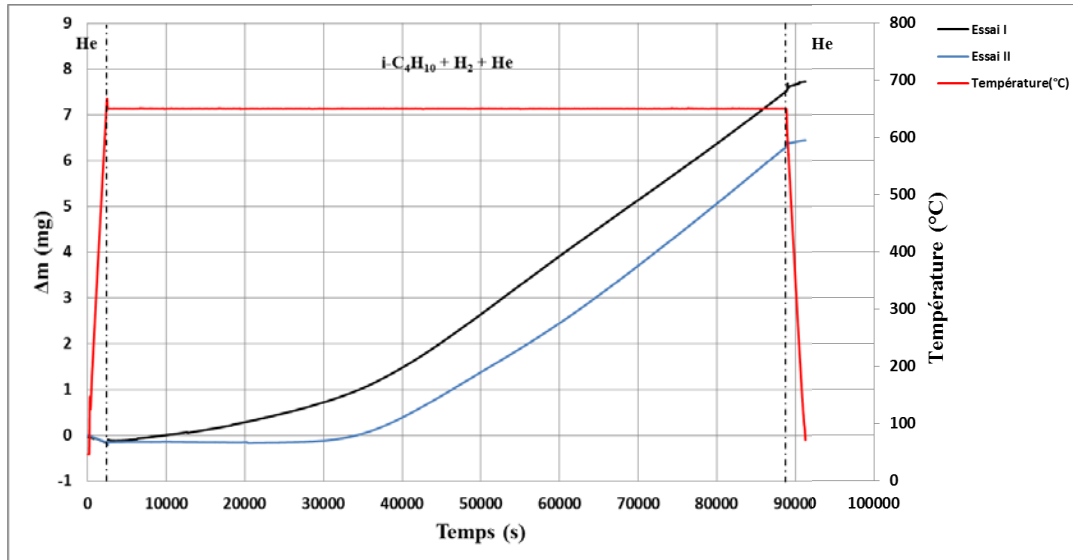


Figure III.18 : Variation de masse d'un échantillon de fer, test de corrosion sous (i-C₄H₁₀ + H₂ + He) à 650 °C

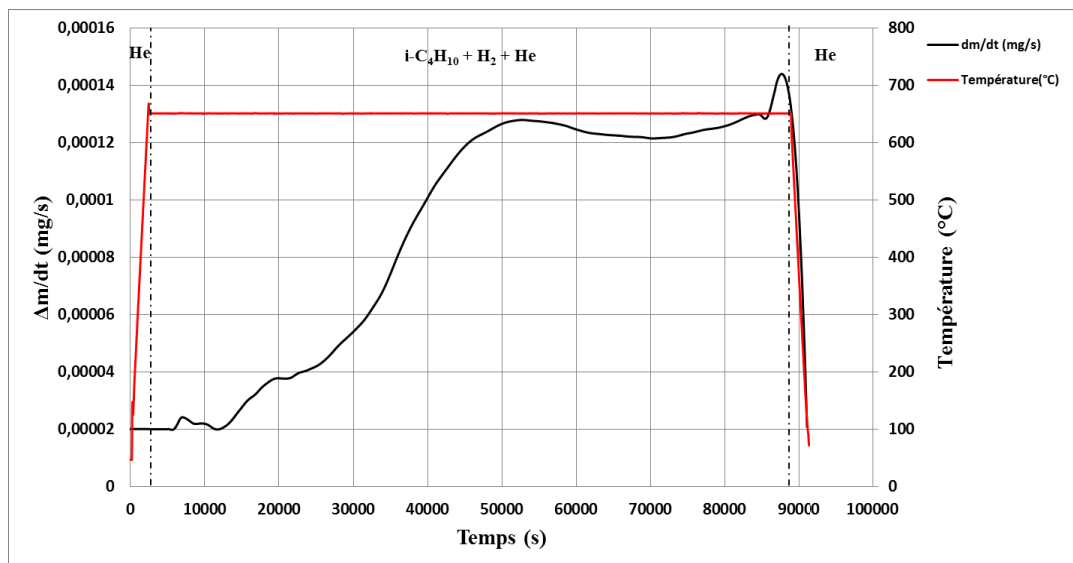


Figure III.19 : Vitesse de prise de masse d'un échantillon de fer, essai 1

Une faible prise de masse est observée au début du palier isotherme suite à l'introduction du mélange corrosif. Cette prise de masse continue à croître avec l'avancement du temps d'exposition pour devenir linéaire ($\Delta m_{(mg)} = 0,0001T_{(s)}$ avec $R^2 = 0,99$) 14 heures après le début de l'essai (Figure III.19). Pour la prise de masse enregistrée à la fin de l'essai (8 mg), 90% correspond à un dépôt de graphite à la surface de l'échantillon. Le dépôt de graphite a lieu principalement au niveau de la face externe de l'échantillon (Figure III.20).

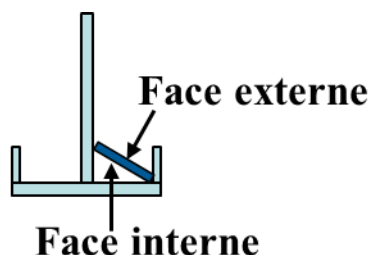

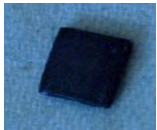
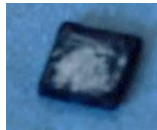


Figure III.20 : Echantillon à la fin de l'essai

III.3.2. Caractérisation de l'échantillon corrodé

La couleur de la face externe de l'échantillon est noire (Tableau III.3) tandis que la couleur de la face interne moins exposée aux gaz est grise avec quelques traces noires.

Tableau III.3 : Observation de différentes faces de l'échantillon corrodé à la fin de l'essai

Echantillon Fer	Face externe	Face interne
		

L'analyse par diffraction des rayons X de la face externe révèle la présence de carbure de fer (Fe_3C) et de graphite (Figure III.21 – a). L'analyse de la face interne de l'échantillon montre la présence des oxydes de fer (FeO , Fe_3O_4), de carbures de fer (Fe_3C , Fe_2C) et de graphite (Figure III.21 – b).

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) ont été réalisées sur les deux faces de l'échantillon (-a- face externe, -b- face interne). Ces observations indiquent la présence d'un dépôt de graphite avec des particules métalliques à la surface de la face externe (Figure III.22.a). Une couche d'oxyde de fer a été observée avec quelques dépôts de graphite sur la face interne moins exposée (Figure III.22.b). Les observations réalisées sur les deux faces de l'échantillon corrodé n'ont pas révélé la présence de nanotubes de carbone (coke).

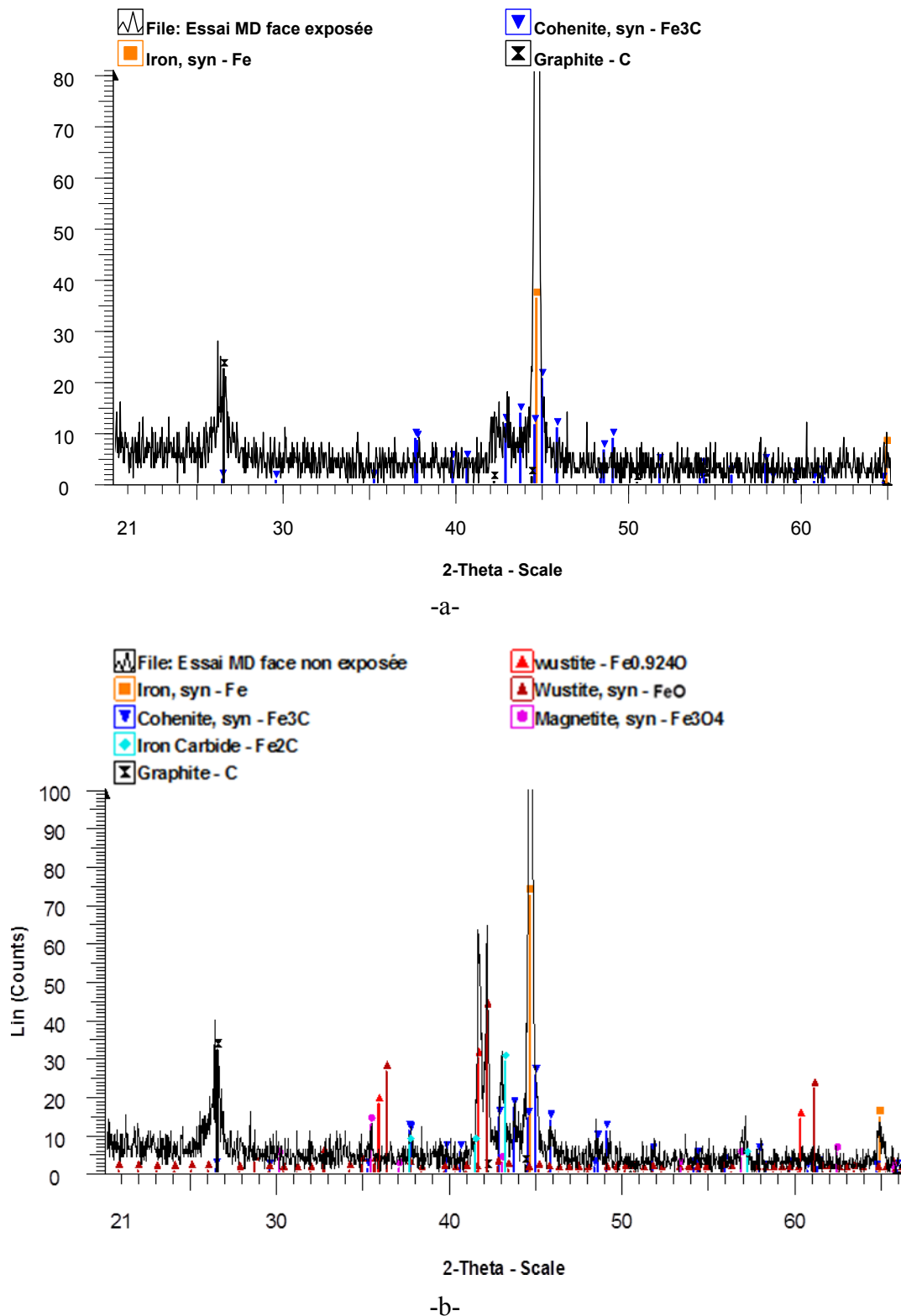


Figure III.21 : Analyse DRX de la surface de l'échantillon corrodé 24 heures sous ($i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 + \text{He}$) à 650 °C, face externe (a), face interne (b)

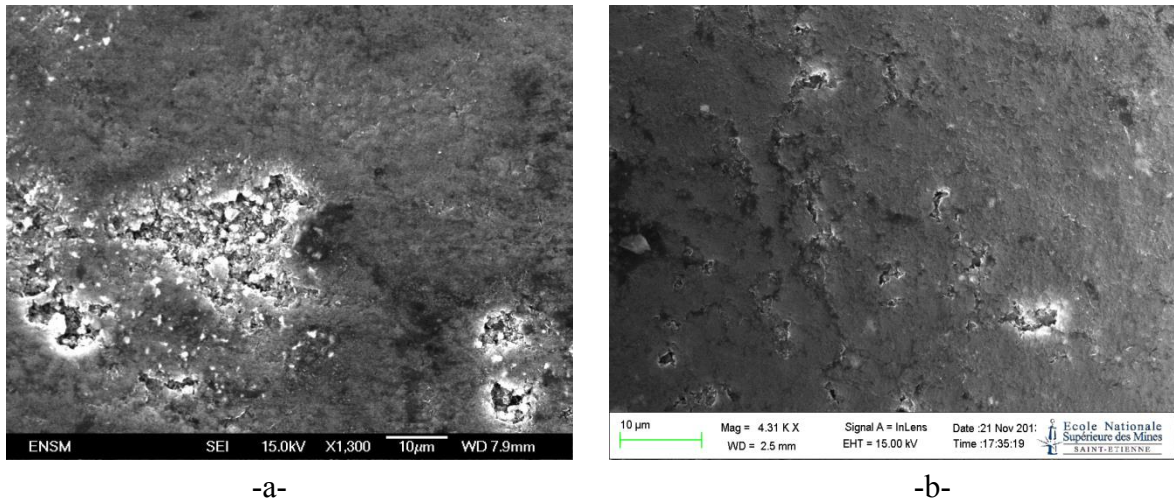


Figure III.22 : Images MEB-FEG de la face externe (a) et de la face interne (b) de l'échantillon de fer corrodé

Les échantillons du fer corrodés ont été analysés au moyen de la microanalyse EDX, la Figure III.23, présente les analyses en coupe de l'échantillon corrodé. Un dépôt de carbone à l'intérieur de l'échantillon est observé.

Des analyses par attaque chimique au nital 3% (3 mL d'acide nitrique + 97 mL d'éthanol) pendant 15 secondes nous ont permis de vérifier la présence de cémentite à l'interface graphite-métal. La cémentite est présente dans la zone localisée entre les fins liserés blancs et l'interface graphite/métal (Figure III.24). La désintégration de la couche de cémentite métastable au contact du graphite a bien eu lieu dans ces essais.

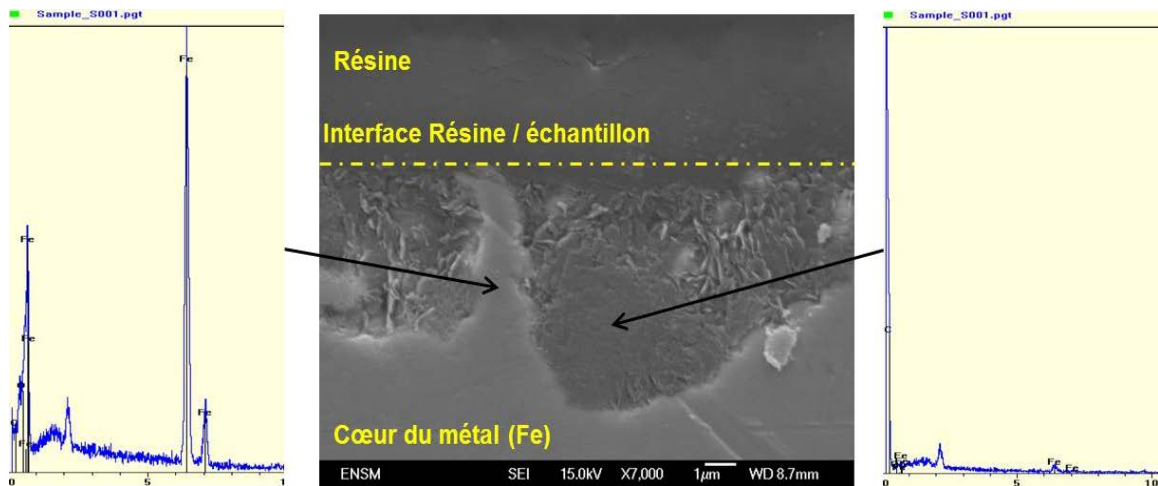


Figure III.23 : Coupe métallographique de l'échantillon de fer corrodé

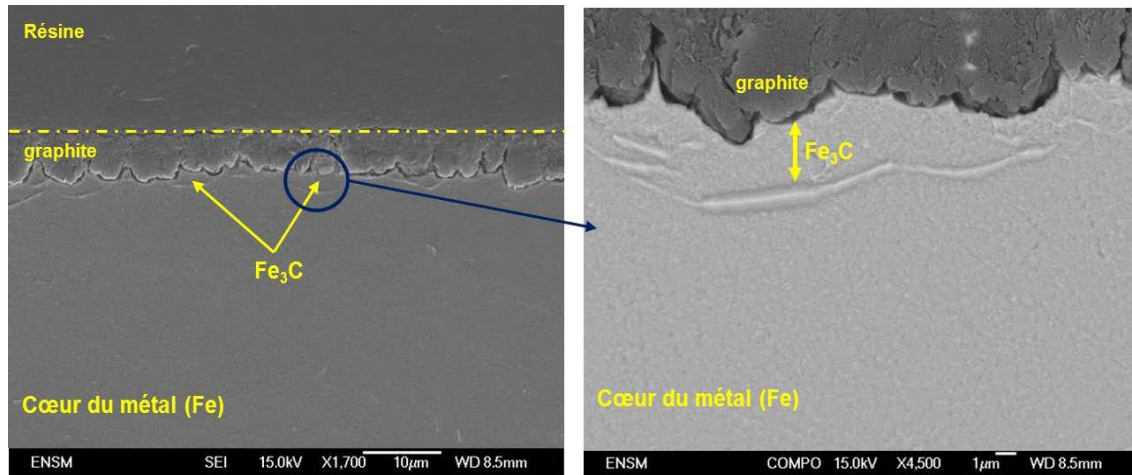


Figure III.24 : Coupe métallographique de l'échantillon de fer corrodé pendant 24 heures dans (2% i-C4H10 – 2% H2 – 96% He) à 650 °C (ac = 136 000) après attaque chimique

III.3.3. Analyse des résultats d'émission acoustique

Des signaux d'émission acoustique ont été enregistrés pendant l'analyse thermogravimétrique.

Des tests à blanc ont permis de discriminer les signaux liés au bruit instrumental. Les signaux acoustiques enregistrés tout au long de ces tests possèdent les mêmes caractéristiques que les signaux qui ont été enregistrés lors des tests à blanc pour les essais de corrosion du Zircaloy-4 (Tableau III.4). La majorité de ces signaux est caractérisée par 1 coup et 1 μ s, et une faible énergie absolue qui ne dépasse pas 0,1 aJ/salve.

Tableau III.4 : Paramètres des salves liés au bruit instrumental

Paramètre des salves d'EA	Amplitude (dB _{EA} / salve)	Energie Absolue (aJ/ salve)	Durée (μ s/salve)	Nombre de coups/salve	Fréquence moyenne (kHz/salve)
Bruit Instrumental	15 – 18	0 – 0.01	1 – 2	1 – 2	200 – 1000

La Figure III.25 montre la variation de l'amplitude des salves d'émission acoustique enregistrées au cours de l'essai de corrosion sous (2% i-C4H10 – 2% H2 – 96% He) en parallèle de la courbe de variation de la masse en fonction de temps. Ces résultats indiquent que les premières étapes de la corrosion ne sont pas émissives et que les salves ont été enregistrées dans le domaine où la prise de masse est linéaire.

On note aussi l'absence des salves pendant les étapes de montée en température et de refroidissement. La comparaison de la courbe de vitesse et des signaux d'EA montre clairement que les salves apparaissent dans le domaine où la vitesse de cokage devient constante ($T > 50\ 000$ s) voir Figure III.26. Les salves enregistrées pendant l'essai de corrosion sont caractérisées par une amplitude moyenne variant entre (18 et 35 dB_{EA}) et possèdent une faible fréquence moyenne ($1\ \text{kHz} < f_{\text{moyenne}} < 200\ \text{kHz}$), une faible énergie

absolue comprise en moyenne entre (0,1 aJ/salve – 10 aJ/salve). Les différents paramètres de ces signaux sont détaillés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Les différents paramètres des salves liés à la corrosion par metal dusting de l'échantillon de fer pur

Paramètre des salves d'EA	Amplitude (dB _{EA} / salve)	Energie Absolue (aJ/ salve)	Durée (µs/salve)	Nombre de coups/salve	Fréquence moyenne (kHz/salve)
Corrosion	18 – 35	0.01 – 10	1 – 1250	1 – 200	1 – 200

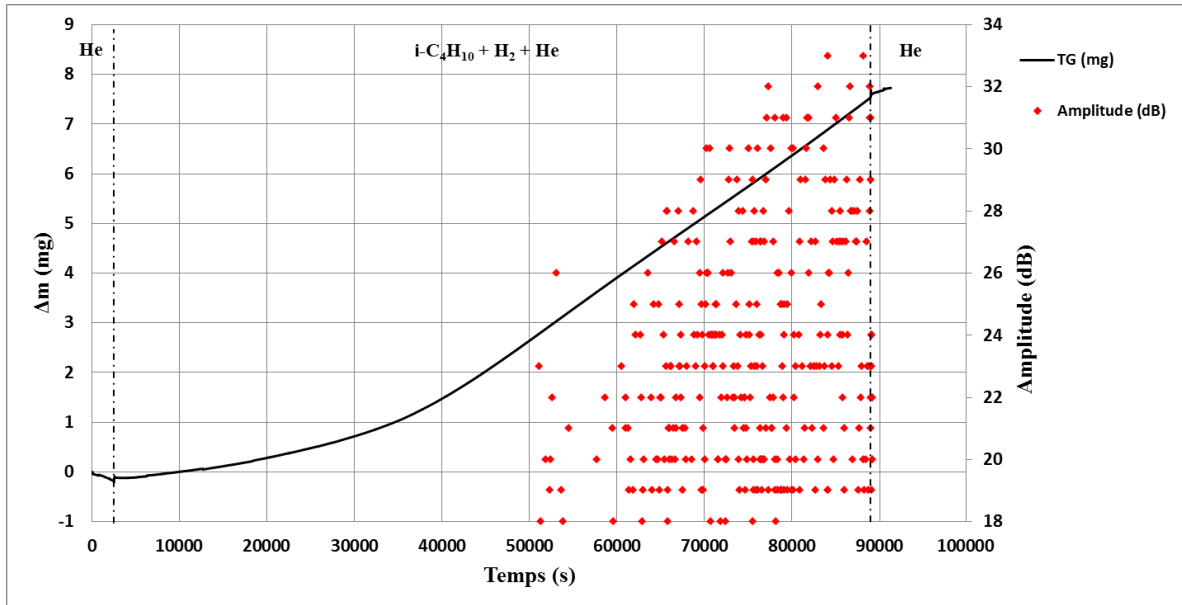


Figure III.25 : Variation de la masse de l'échantillon de fer en fonction du temps et la variation de l'amplitude des salves (♦) en fonction de temps

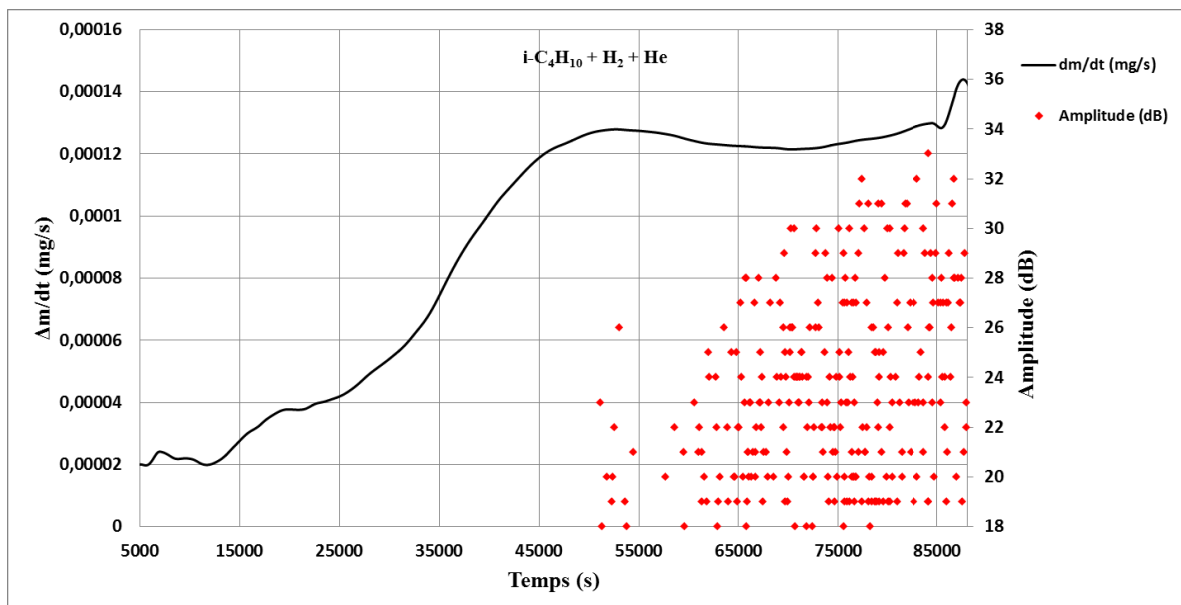


Figure III.26 : Courbe de vitesse (mg/s) et la variation de l'amplitude des salves (♦) en fonction du temps

Le domaine de faible prise de masse (Domaine I - Figure III.27) s'accompagne d'une absence d'activité acoustique. Celui-ci correspond aux premières étapes du mécanisme de corrosion par metal dusting (saturation du fer en carbone, formation et croissance de cémentite). La saturation du fer en carbone ainsi que la germination de carbure de fer s'effectuent grâce à la diffusion du carbone dans le fer. La prise de masse reste faible.

Le dépôt de graphite reste limité dans le premier domaine (Domaine I - Figure III.27 - 2,5 mg/échantillon), l'interaction entre ce dépôt de graphite et la cémentite métastable rend la cémentite instable et elle se décompose en libérant des particules de fer. Ces particules jouent le rôle d'un catalyseur intensifiant le dépôt du graphite à la surface de l'échantillon. La formation de ces particules catalytiques suite à la décomposition de la cémentite initie la transition entre le domaine I (faible prise de masse) et le domaine II (forte prise de masse).

Le deuxième domaine (Domaine II - Figure III.27), est caractérisé par une importante prise de masse liée au dépôt intense du graphite à la surface de l'échantillon. La vitesse de dépôt (Figure III.26) est constante. L'apparition d'une activité acoustique peut être liée à la décomposition de la cémentite sous l'effet du dépôt du graphite. L'attaque du métal par le carbone est observée Figure III.24.

L'étape initiale de carburation est non émissive. Une fois que le dépôt du graphite devient conséquent le processus de décomposition de la cémentite intervient et provoque des salves d'émission acoustique.

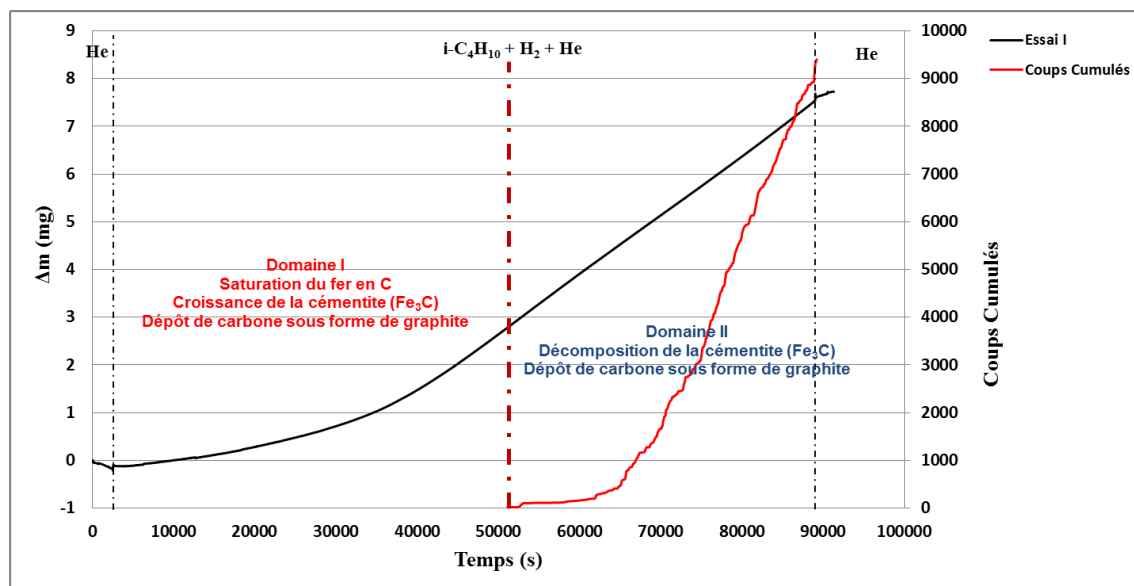


Figure III.27 : Courbe de variation de la masse de l'échantillon de fer en fonction de temps et activité acoustique

L'absence de filaments de carbone à la surface de l'échantillon indique que le mécanisme de corrosion du fer pur par metal dusting dans nos conditions expérimentales ($T=650^{\circ}\text{C}$, 2% $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ + 2% H_2 + 96% He) est différent du mécanisme classique. Plusieurs raisons peuvent

expliquer cette différence, la forte activité du milieu en carbone ($a_c = 136\ 000$) ainsi que l'utilisation d'un mélange gazeux avec des faibles pressions partielles en hydrogène et en isobutane. Les essais de corrosion par metal dusting cités dans la littérature ont été réalisés sous deux mélanges corrosifs ($\text{CO} + \text{H}_2$) ou ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$), avec des fortes pressions partielles en hydrogène et en monoxyde de carbone.

Dans le but de mesurer le teneur du milieu en oxygène sous un débit d'hélium, nous avons utilisé une sonde à oxygène (Systech Illinois EC913 Oxygen Analyzer). La pression partielle de l'oxygène est $(P_{\text{O}_2})_{\text{mesure}} = 1,67 \times 10^{-4} \text{ atm}$ pour un débit de 4L/h d'hélium.

En s'appuyant sur le diagramme d'Ellingham (Figure III.28) et pour une température égale à 650 °C, la pression partielle d'oxygène à l'équilibre est $(P_{\text{O}_2})_{\text{équilibre}} = 10^{-24} \text{ atm}$. La formation des oxydes de fer parait inévitable dans nos conditions expérimentales.

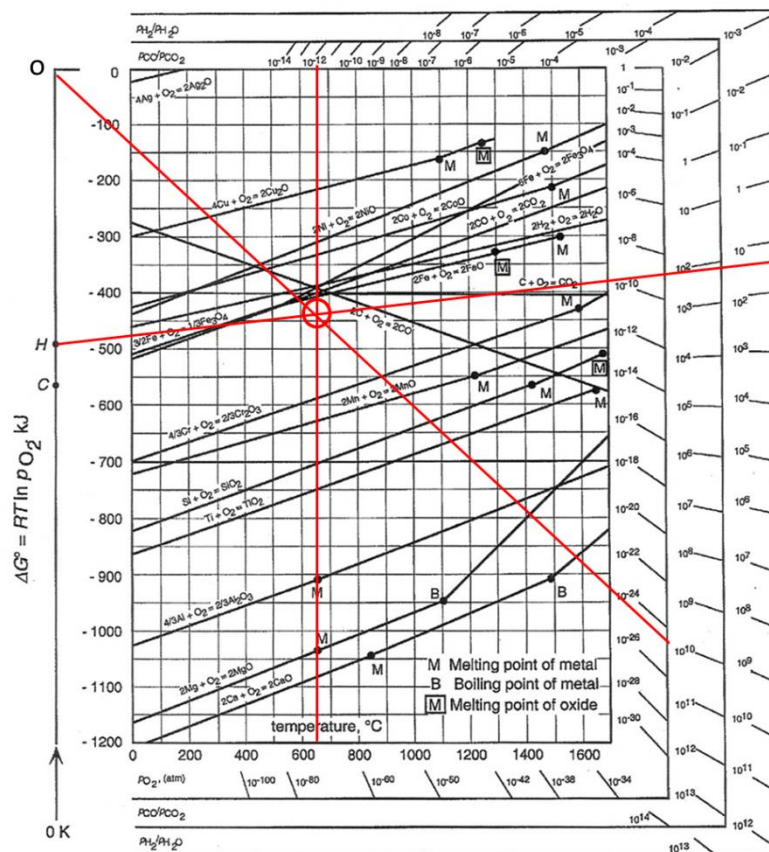


Figure III.28 : Le diagramme d'Ellingham pour les différents oxydes [117]

Dans la suite de notre travail, une étape d'oxydation maîtrisée de l'échantillon de fer a donc été volontairement ajoutée avant l'introduction du mélange carburant en palier isotherme, afin d'étudier l'influence de la présence de cette couche d'oxyde sur le mécanisme de corrosion par metal dusting du fer pur à 650 °C.

III.4. Corrosion par metal dusting à 650 °C du fer oxydé

Les différentes étapes de cette nouvelle série d'essais qui comporte une nouvelle étape d'oxydation sont détaillées dans le Tableau IV.6. Après la montée en température à 650 °C l'oxydation s'effectue sous un mélange (O₂ + He) pendant 30 minutes. Un balayage sous hélium de 2 heures est nécessaire pour évacuer l'oxygène résiduel dans le four avant l'essai de corrosion par metal dusting de 5h30min. Le refroidissement a lieu sous hélium seul.

Tableau III.6 : conditions opératoires de la deuxième série d'essais de corrosion de metal dusting

Montée en température	Oxydation	Balayage sous He	Palier corrosion	Refroidissement
15 °C/min 100% He	30 minutes Temp. :650 °C 20% O ₂ +80% He	2 heures Temp. :650 °C 100% He	5h30min Temp. :650 °C 2% i-C ₄ H ₁₀ + 2% H ₂ + 96%He	15 °C/min 100% He

III.4.1. Analyse des courbes cinétiques

La Figure III.29 représente la variation de la masse de l'échantillon. La prise de masse pendant l'oxydation se poursuit pendant le balayage sous hélium tant que de l'oxygène est présent dans le four et s'élève à 1,5 mg. La courbe cinétique présentée Figure III.30 révèle une diminution de la vitesse de prise de masse car l'oxydation est gouvernée par la diffusion des cations de fer et des lacunes d'oxygène qui accompagnent la croissance des couches d'oxydes de fer. L'introduction du mélange corrosif constitué de (i-C₄H₁₀ + H₂ + He), induit une fluctuation de la température en raison de l'exothermicité de la réaction entre les résidus d'oxygène et l'hydrogène (Figure III.29). Quinze minutes après l'introduction du mélange corrosif, une perte de masse de l'ordre de 1 mg survient et s'accompagne d'une vitesse de perte de masse importante (Figure III.30). Cette diminution s'explique par la réduction des couches d'oxydes de fer présentes à la surface de l'échantillon.

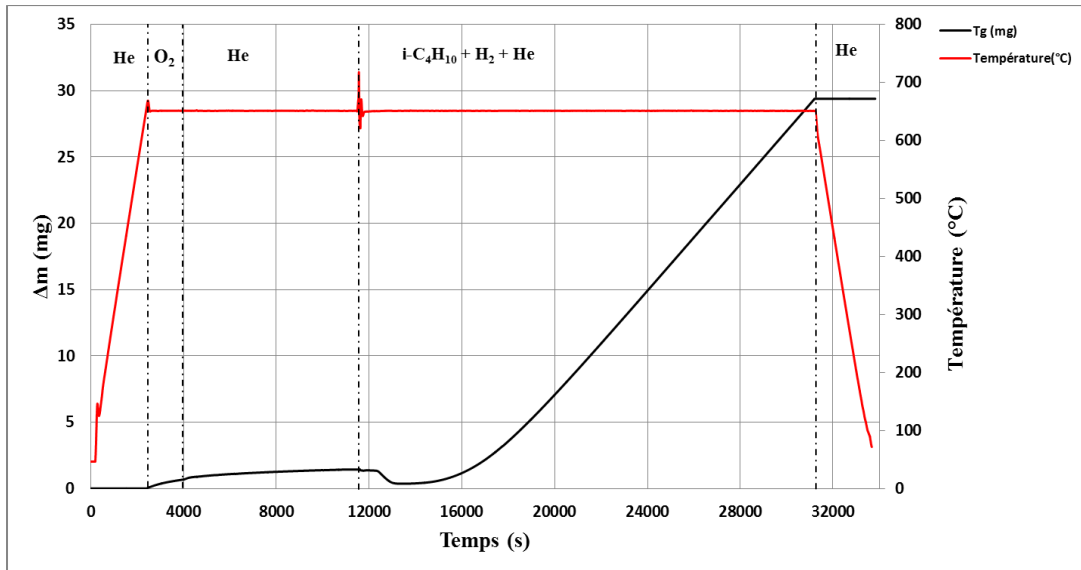


Figure III.29 : Variation de masse de l'échantillon de fer pendant l'oxydation et la corrosion par metal dusting à 650 °C

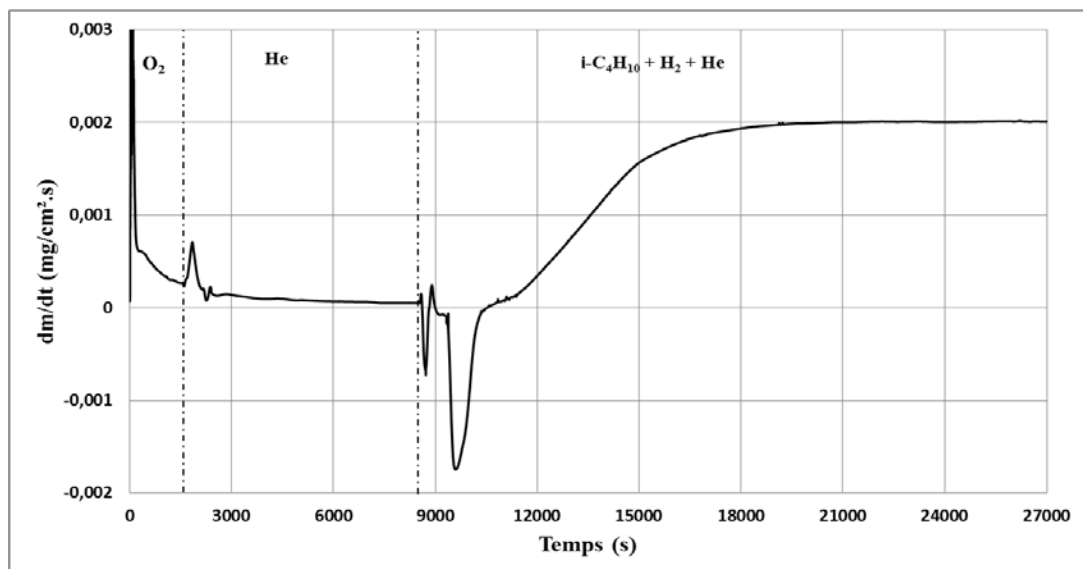


Figure III.30 : Variation de la vitesse de prise de masse de l'échantillon de fer pendant l'oxydation et la corrosion par metal dusting à 650 °C

Une nouvelle prise de masse est enregistrée après l'étape de réduction. Elle correspond au cokage. La vitesse continue de croître pour devenir constante ($V \sim 0,002 \text{ mg/cm}^2.\text{s}$) 2h30 min après l'introduction du mélange gazeux. La masse totale de graphite enregistrée en présence des couches d'oxyde à la surface de l'échantillon est largement supérieure à celle enregistrée pendant les essais de metal dusting sans oxydation ($M_{\text{graphite (MD avec oxydation)}} \sim 19 \text{ mg}$), ($M_{\text{graphite (MD sans oxydation)}} \sim 7 \text{ mg}$). Des essais de reproductibilité présentés Figure III.31 indiquent que les processus d'oxydation, de réduction et de cokage sont bien répétables.

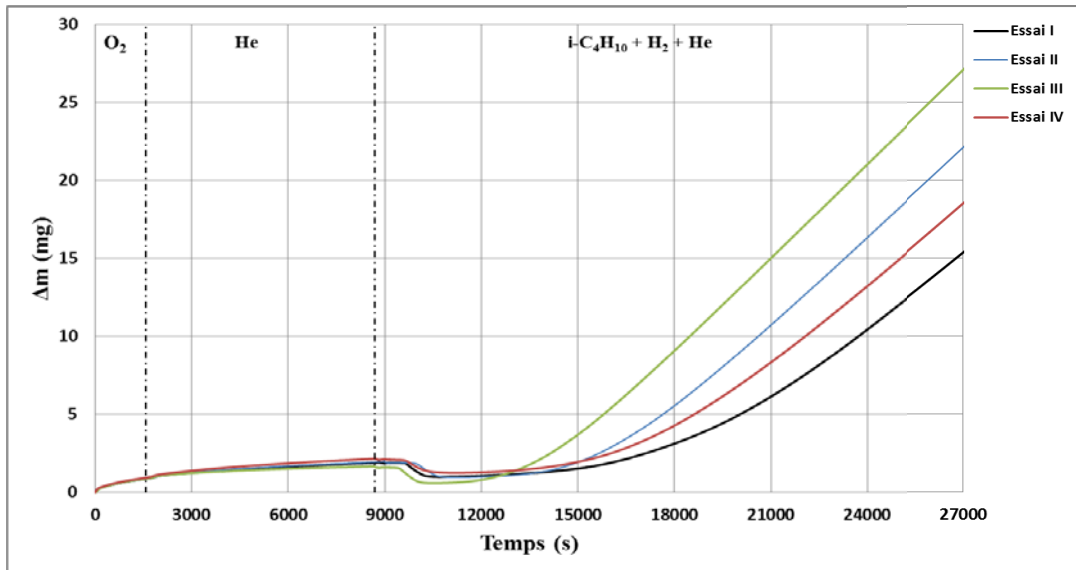


Figure III.31 : Reproductibilité, essais d'oxydation et de corrosion par metal dusting à 650 °C d'échantillons de fer

Les observations réalisées à la fin des essais de corrosion, montrent la présence d'importants dépôts de graphite à la surface de l'échantillon (Figure III.32). Le Tableau III.7 détaille la répartition de la prise de masse enregistrée par thermogravimétrie entre le dépôt de graphite et la prise de masse de l'échantillon pour plusieurs essais. Ces résultats confirment qu'en moyenne 10% de la prise de masse s'effectue au niveau de l'échantillon (oxyde de fer + C_{dissous}), et 90% de la prise de masse est sous forme de dépôt de graphite.

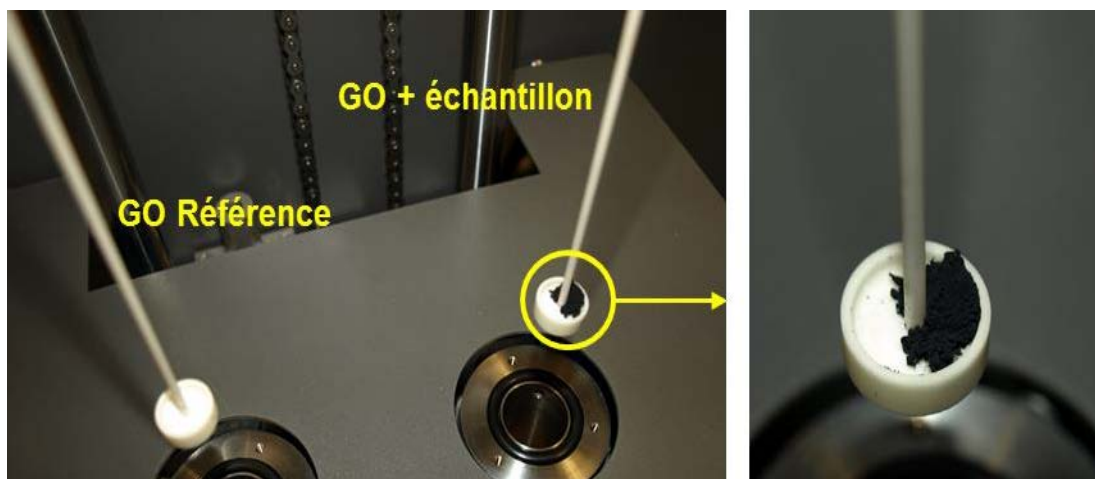


Figure III.32 : Dépôt de graphite sur l'échantillon à la fin de l'essai de corrosion (oxydation + corrosion par metal dusting)

Tableau III.7 : Répartition de la prise de masse enregistrée par ATG entre dépôt de graphite et prise de masse au niveau de l'échantillon (pesée par balance numérique)

Essai	Prise de masse [TG] (mg)	Prise de masse échantillon (mg)	Dépôt de graphite (mg)
I	21,3	1,6 - (8%)	19,7 - (92%)
II	15,6	1,8 - (12%)	13,8 - (88%)
III	14,2	1,4 - (10%)	12,8 - (90%)
IV	21,3	1,8 - (9%)	19,5 - (91%)

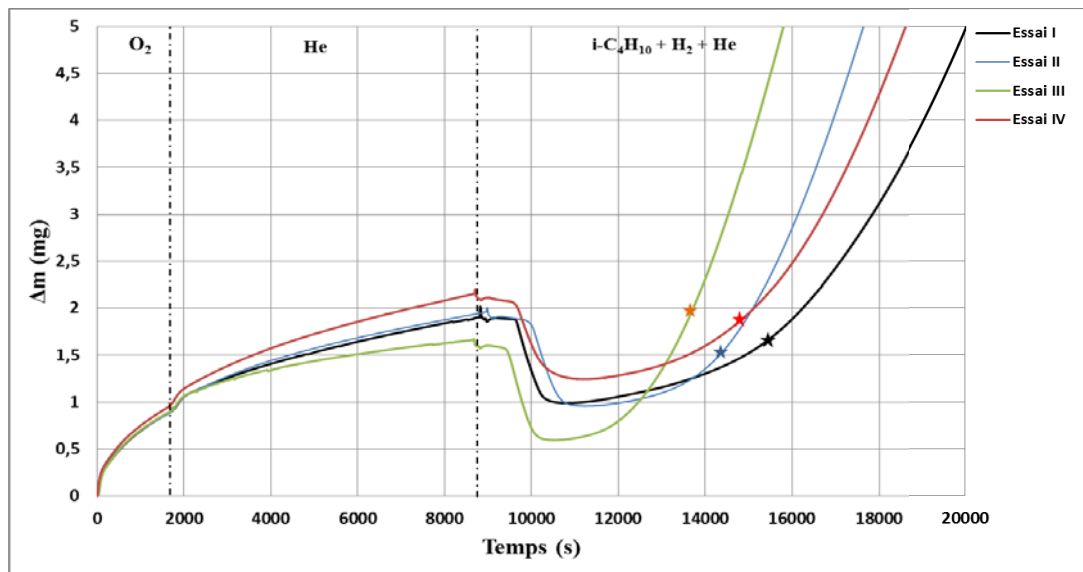


Figure III.33 : Reproductibilité des essais de corrosion d'essais par metal dusting avec oxydation en palier isotherme à 650 °C, (★) prise de la masse enregistrée à l'intérieur de l'échantillon sans le dépôt catalytique

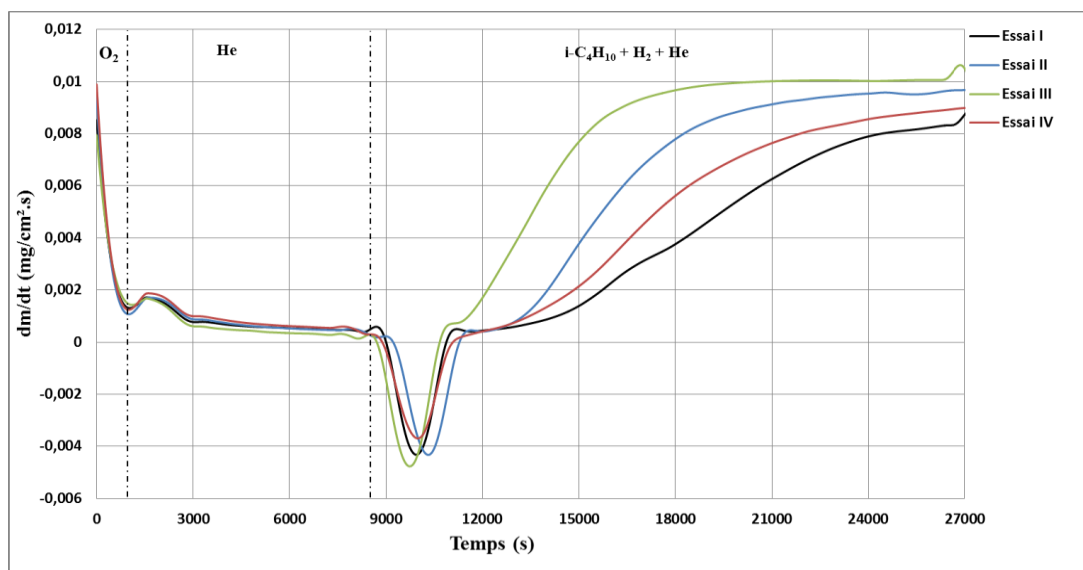


Figure III.34 : Reproductibilité des courbes cinétiques des essais de corrosion par metal dusting avec oxydation en palier isotherme à 650 °C

La Figure III.33 présente la prise de masse enregistrée au niveau de l'échantillon (★) sans le dépôt catalytique pour plusieurs essais de corrosion par metal dusting avec préoxydation. Les courbes cinétiques représentées sur la Figure III.34 montrent une bonne reproductibilité de la vitesse de prise de masse qui est de l'ordre de ($V_{réduction} = 4 \times 10^{-3} \frac{mg}{cm^2.s}$) pendant l'étape de la réduction et de l'ordre de ($V_{cokéfaction} = 8 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3} \frac{mg}{cm^2.s}$) au cours de l'étape de cokage.

III.4.2. Analyse des résultats d'émission acoustique

L'analyse des résultats de l'analyse thermogravimétrique avec les signaux d'émission acoustique (Figure III.35) indique l'absence d'activité acoustique lors des étapes d'oxydation ($2600 \text{ s} < t < 11800 \text{ s}$) et de réduction ($11800 \text{ s} < t < 13000 \text{ s}$), malgré le faible seuil d'acquisition utilisé (18 dB_{EA}). La faible prise de masse au début de l'étape de carburation ($13000 \text{ s} < t < 16000 \text{ s}$) est également caractérisée par l'absence des salves d'émission acoustique. Les signaux acoustiques ont été détectés approximativement 1h après l'introduction du mélange carburant-réducteur.

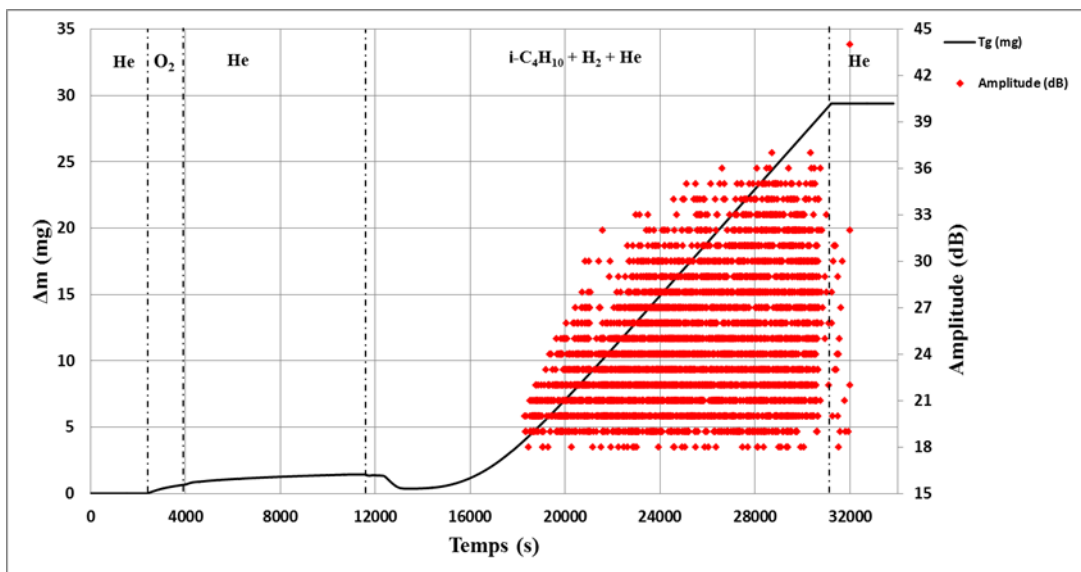


Figure III.35 : Variation de la masse de l'échantillon et de l'amplitude des salves d'émission acoustique (♦) au cours de l'essai de corrosion par metal dusting avec préoxydation

La courbe cinétique couplée aux signaux d'émission acoustique présentée sur la Figure III.36, confirme l'absence d'activité acoustique au cours des étapes d'oxydation et de la réduction. La Figure III.36 révèle qu'une fois la vitesse de cokage constante l'activité acoustique devient également linéaire (30 coups / seconde). Ces salves sont caractérisées par une amplitude moyenne variant entre (18 et 40 dB_{EA}) et possèdent une faible fréquence moyenne ($1 \text{ kHz} < f_{moyenne} < 200 \text{ kHz}$), une énergie absolue comprise entre (0,1 aJ/salve – 150 aJ/salve). Les différents paramètres de ces signaux sont détaillés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètres des salves enregistrées pendant les essais de corrosion par metal dusting avec préoxydation des échantillons de fer

Paramètre des salves	Amplitude (dB /salve)	Energie absolue (aJ/salve)	Durée (µs/salve)	Nombre de coups/salve	Fréquence moyenne (kHz/salve)
Corrosion avec préoxydation	18 – 40	0,01 – 150	1 – 5 000	1 – 500	1 – 200

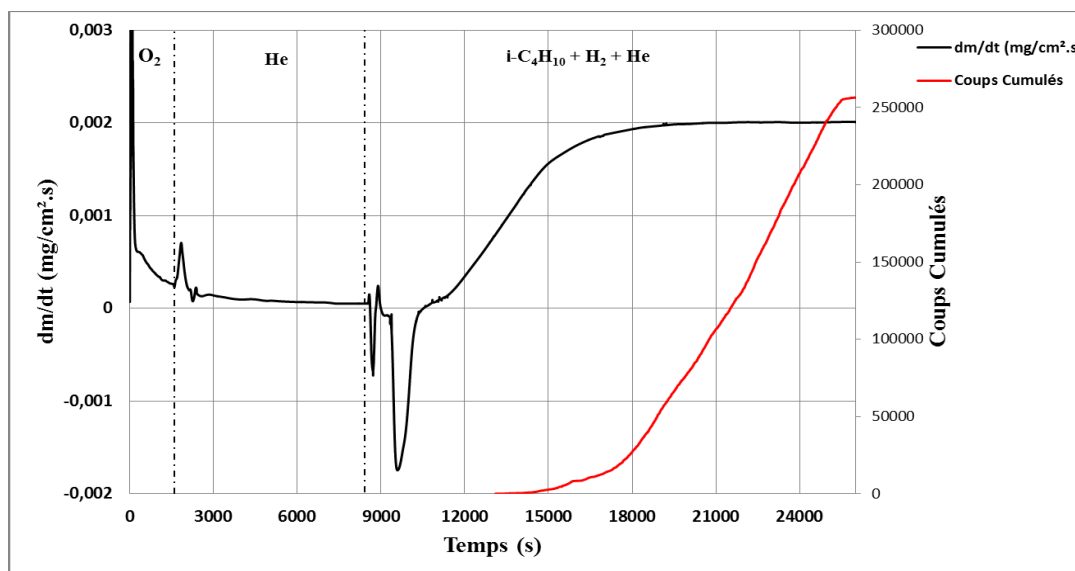


Figure III.36 : Variation de la vitesse de prise de masse de l'échantillon et activité acoustique à 650 °C

III.4.3. Caractérisation des échantillons corrodés

Dans le but de comprendre l'origine des signaux acoustiques, la caractérisation des échantillons corrodés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage a été réalisée à différents avancements (Tableau III.9).

Tableau III.9 : Les essais à différents avancements

Echantillon	détail
I	Après oxydation
II	Après réduction
III	Avant le début des salves d'émission acoustique
IV	30 minutes après le début des salves d'émission acoustique
V	3 heures après le début des salves d'émission acoustique

Echantillon I

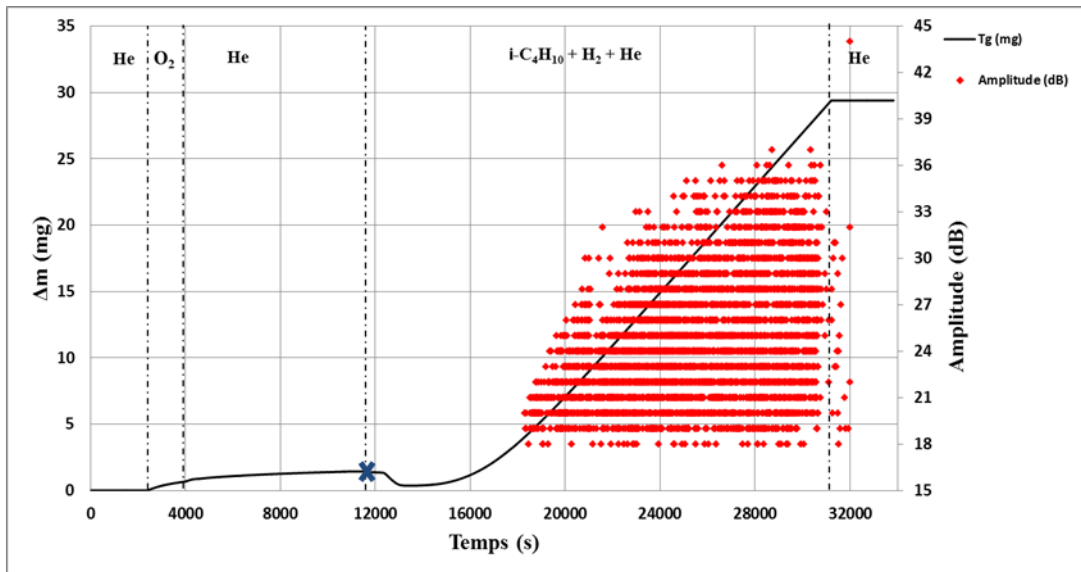


Figure III.37 : Echantillon I, essai arrêté à la fin de l'étape d'oxydation (t = 11 800 s ✕)

Les observations MEB de la surface de l'échantillon I indiquent la présence d'une forte rugosité et un aspect feuilleté des couches de surface (Figure III.38). L'analyse DRX présentée Figure III.39 montre la présence de trois oxydes de fer à la surface de l'échantillon (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄). Des observations MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe de l'échantillon I révèlent la présence de trois phases avec différents contrastes allant du gris clair au gris foncé (Figure III.40).

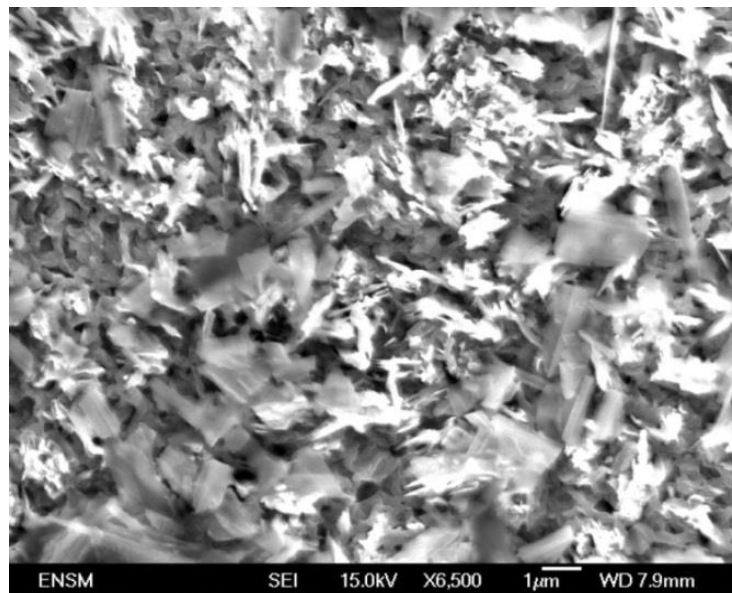


Figure III.38 : Images MEB de la surface de la face externe de l'échantillon I

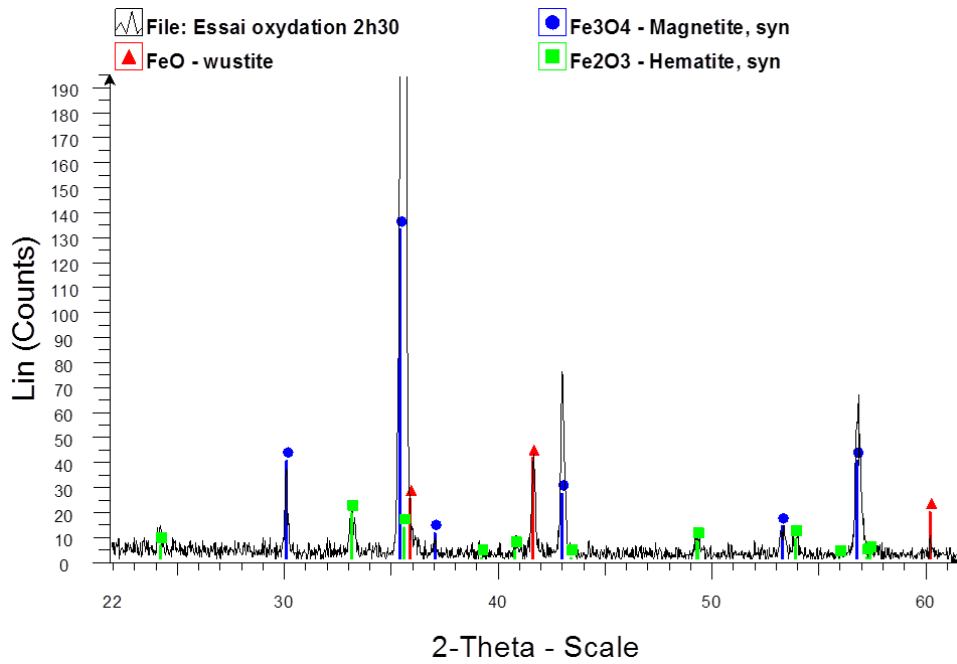


Figure III.39 : Analyse DRX de la surface de la face externe de l'échantillon I

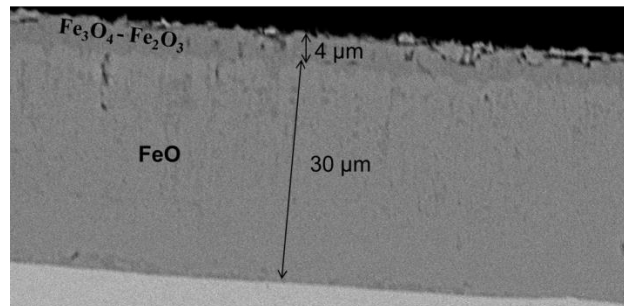


Figure III.40 : Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe métallographique de l'échantillon oxydée sous (20% O₂ + 80% He) à 650 °C

Les images réalisées avec les électrons rétrodiffusés permettent de différencier les différents éléments chimiques et composés présents dans l'échantillon. Le coefficient de rétrodiffusion des éléments chimiques dépend essentiellement du numéro atomique de ces éléments, les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus claires que celles ayant un numéro atomique faible. Lorsque le diffuseur est un composé chimique et non un élément, les résultats ci-dessus sont encore valables, à la condition d'associer à ce composé un nombre atomique fictif (numéro atomique pondéré) qui se calcule par la formule suivante (Eq. III-10) [118, 119, 120] :

$$\bar{Z}_{AmBn} = \frac{mAZ_A + nBZ_B}{mA+nB} \quad (\text{Eq. III-10})$$

Où A et B désignent les masses atomiques des constituants, Z_A et Z_B leur nombre atomique. Le coefficient de rétrodiffusion peut être estimé selon l'équation suivante [120] :

$$\eta_r = -0,0254 + 0,016Z - 0,000186 Z^2 + 0,00000083Z^3 \quad (\text{Eq. III-11})$$

Avec Z, le numéro atomique pour les éléments et le numéro atomique pondéré pour les composés chimiques.

Tableau III.10 : Coefficients de rétrodiffusion de différents éléments et composés chimiques

Composés	C	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe
Coefficient de rétrodiffusion	0,064	0,2325	0,2362	0,2454	0,2794

Le Tableau III.10, présente les coefficients de rétrodiffusion de différents éléments chimiques et composés qui interviennent lors de l'oxydation de l'échantillon de fer pur. On constate que le carbone représente l'élément de plus faible contraste (plus sombre) et que le fer représente la phase la plus brillante. Les oxydes de fer possèdent des coefficients de rétrodiffusion proches et ils apparaissent successivement du sombre jusqu'au clair selon cet ordre (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO).

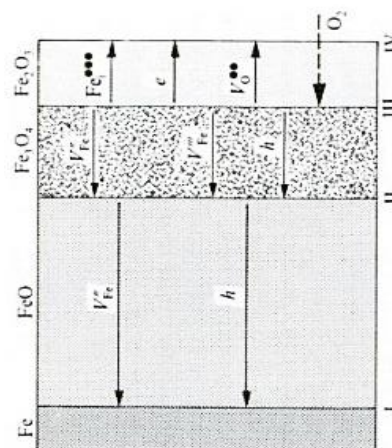


Figure III.41 : Ordre de croissance des couches des oxydes lors de l'oxydation du fer [121]

En associant l'analyse par électrons rétrodiffusés avec les mécanismes de croissance de couches d'oxydes lors de l'oxydation du fer [121], on peut distinguer l'emplacement des différents oxydes (voir Figure III.40). On retrouve le fer pur (cœur du métal), ensuite une couche épaisse de wustite (FeO – 30 μm) et plus proche de l'interface oxyde-gaz on retrouve les deux oxydes de fer magnétite et hématite dans une couche de 4 μm d'épaisseur (Fe₃O₄, Fe₂O₃). Les analyses EDX présentées sur la Figure III.42 confirment l'ordre des oxydes. Ces

résultats ont été confirmés aussi à l'aide des équations relatives à l'oxydation d'un métal (M) et à l'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Annexe D).

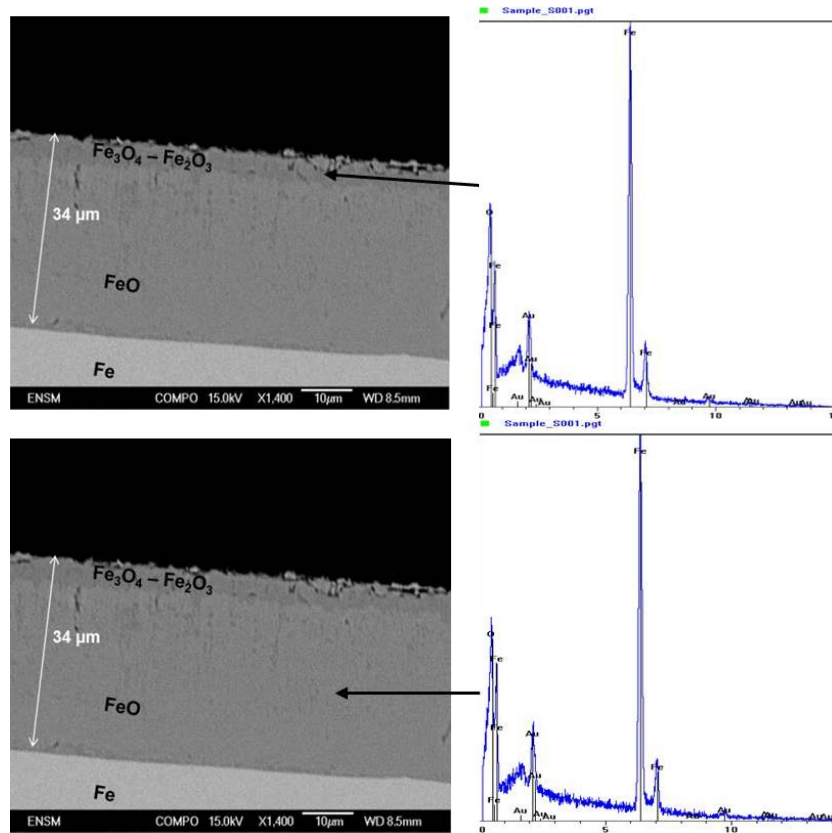


Figure III.42 : Analyse par EDX d'une coupe métallographique de l'échantillon I

Echantillon II

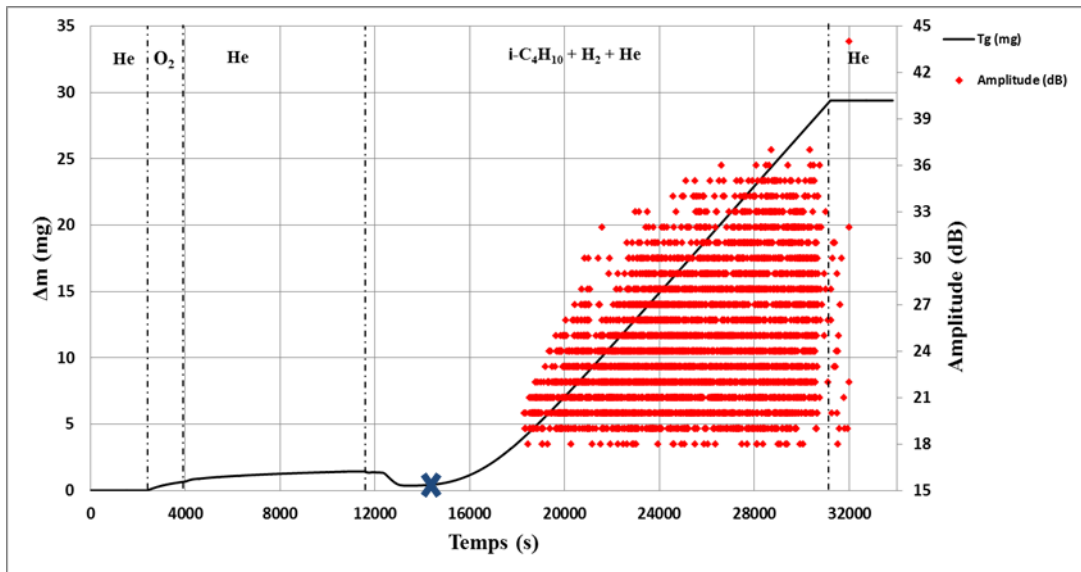


Figure III.43 : Essai II, essai arrêté à la fin de l'étape de réduction ($t = 15\ 000\ s$ X)

L'image MEB de la surface de l'échantillon réduit montre l'aspect fragmenté et poreux des couches d'oxyde réduites (Figure III.44). L'analyse DRX de la surface de l'échantillon (Figure III.45), indique la présence de trois oxydes de fer (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) avec une prépondérance de magnétite (Fe₃O₄). Les analyses réalisées par EDX (Figure III.46) révèlent la réduction des couches d'oxydes de fer (FeO) en fer, avec la présence de quelques traces d'oxydes à l'interface oxyde-gaz sans la présence du carbone. Cette couche est caractérisée par une porosité créée lors de la réduction des oxydes en métal.

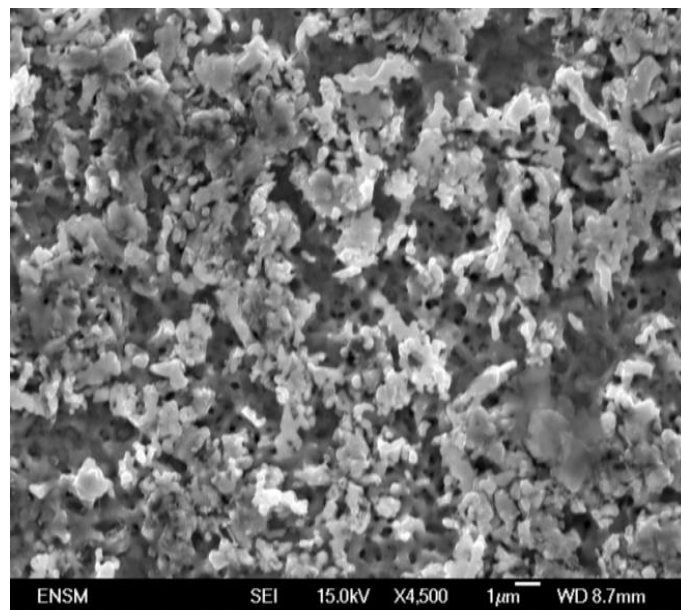


Figure III.44 : Images MEB de la surface de l'échantillon II

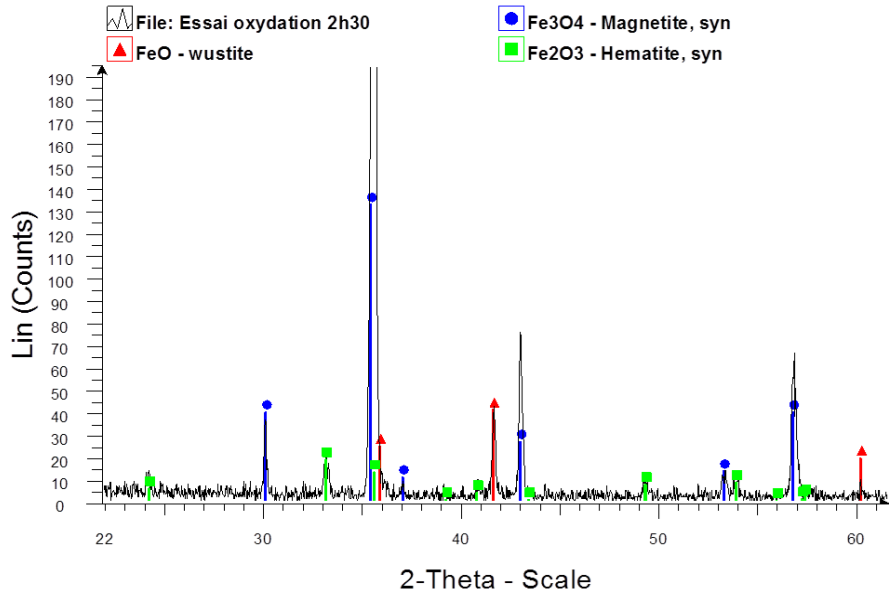
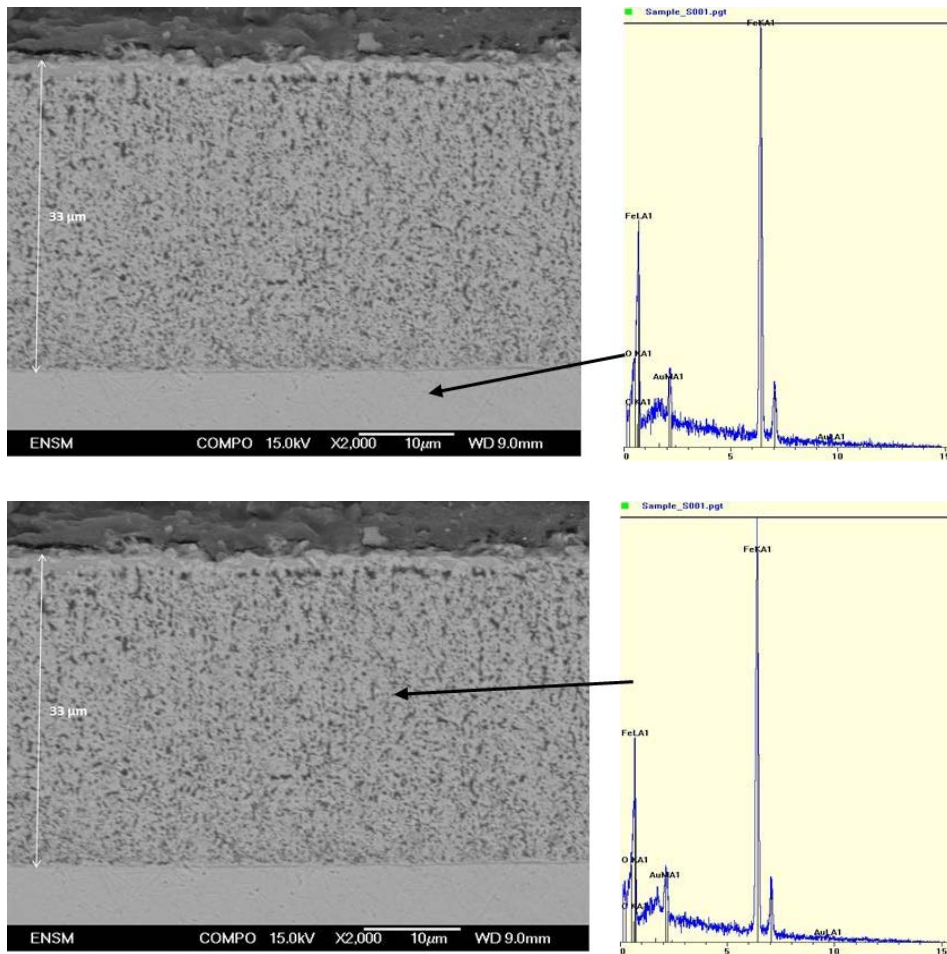


Figure III.45 : Analyse DRX de la surface de l'échantillon II



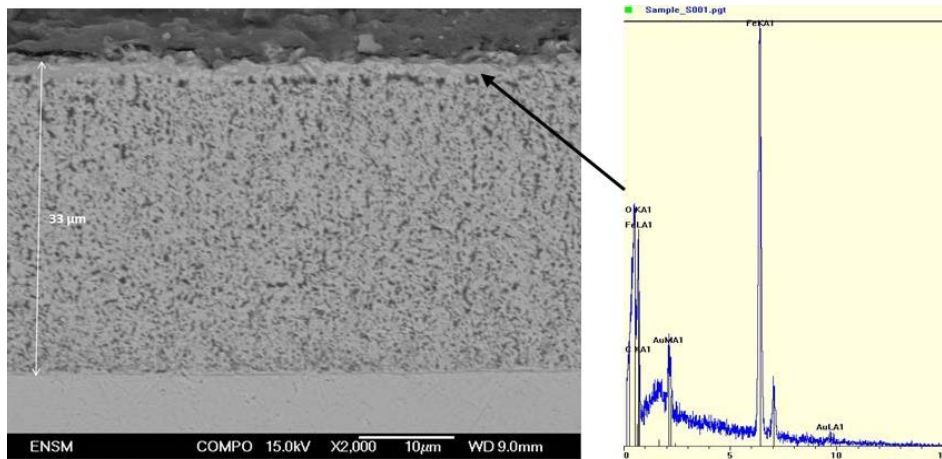


Figure III.46 : Analyse par EDX d'une coupe métallographique de l'échantillon II

D'après la littérature [110], la réduction de l'hématite en magnétite dans un premier temps ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$), puis la réduction de la magnétite en wustite ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$) et enfin la réduction de la wustite en fer ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) interviennent. Le rapport de Pilling et Bedworth de ces différentes réactions est détaillé dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 : Rapports de Pilling et Bedworth des différentes réactions de réduction des oxydes de fer

Transformation	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	Fe/FeO
R_{PB}	0,98	1,19	0,56

La réduction de la wustite en fer représente l'étape principale à l'origine de la création de la porosité au sein de l'échantillon, cette porosité est de l'ordre de 50% volumique. Une étude par analyse d'image avec le logiciel *ImageJ*, a permis d'estimer la porosité sur les coupes de l'échantillon corrodé. Le résultat de cette analyse est présenté sur la Figure III.47, et indique que les couches d'oxydes de fer réduites possèdent une porosité interconnectée de l'ordre de $20 \pm 5\%$. Les résultats du suivi réalisé par émission acoustique au cours de cette étape de réduction indiquent l'absence d'activité acoustique.

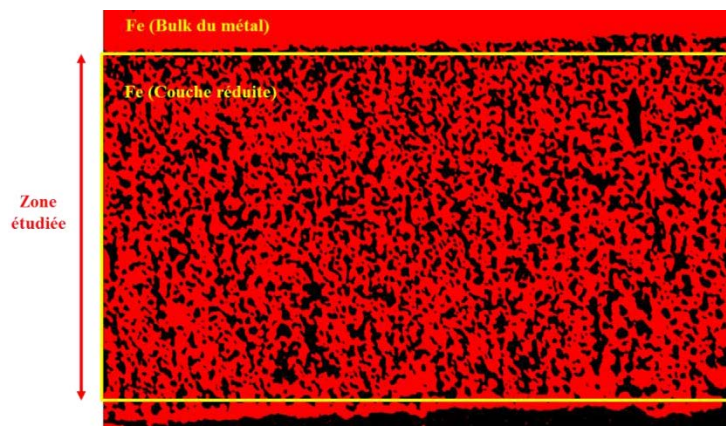


Figure III.47 : Quantification de la porosité par analyse d'image des couches réduites (Echantillon II)

Echantillon III

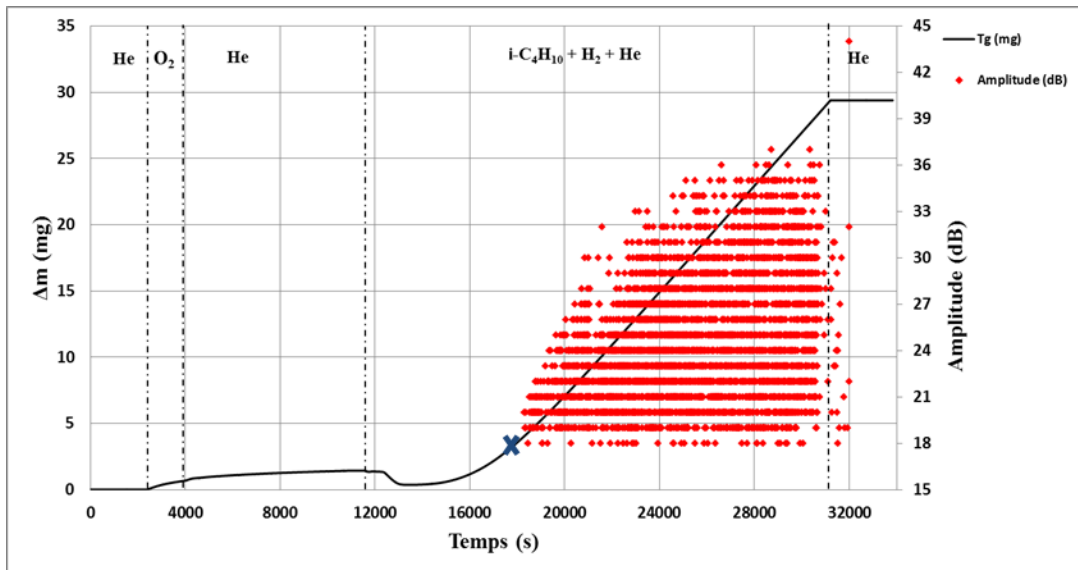


Figure III.48 : Echantillon III, essai arrêté avant le début des signaux d'émission acoustique (t = 18 000 s X)

Les images MEB de la surface de l'échantillon III indiquent la présence de zones à contraste sombre (Figure III.49). Les analyses EDX de ces zones montrent qu'il s'agit de dépôts de graphite. Ces analyses indiquent que les zones grises de la surface de l'échantillon sont en revanche des oxydes de fer.

Les analyses réalisées par EDX sur la coupe métallographique de l'échantillon III (voir Figure III.50), indiquent l'avancement du degré de réduction des oxydes de fer. Ces analyses montrent aussi l'absence de dépôt de graphite à l'intérieur des couches réduites, ainsi que la présence de quelques traces d'oxydes à l'interface oxyde-gaz. La porosité des couches réduites reste du même ordre que celle de l'échantillon II, $20 \pm 5\%$.

Les résultats de cet essai confirment l'absence de signaux d'émission acoustique lors des processus de réduction des oxydes de fer.

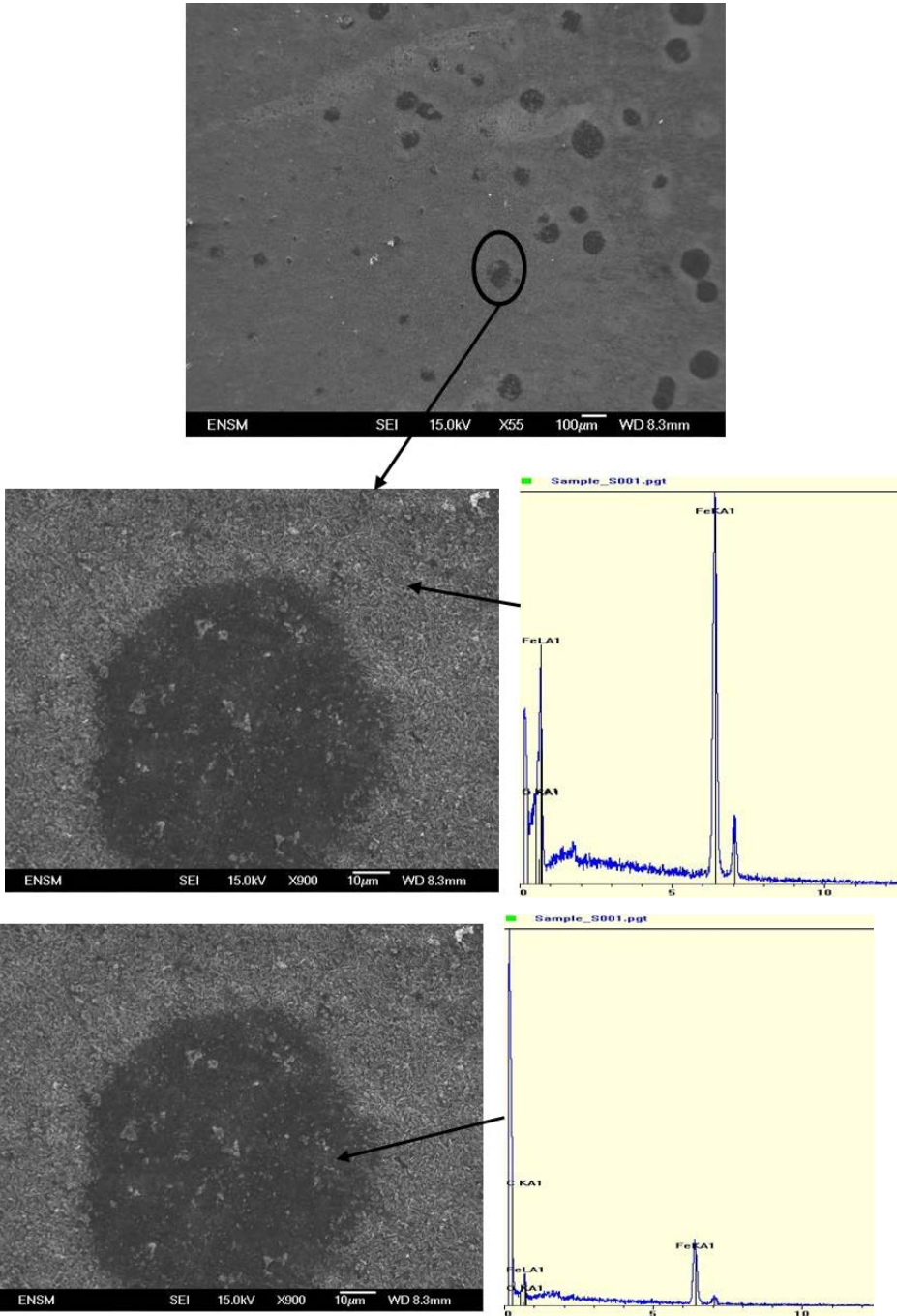


Figure III.49 : Images MEB avec analyses EDX de la surface de l'échantillon III

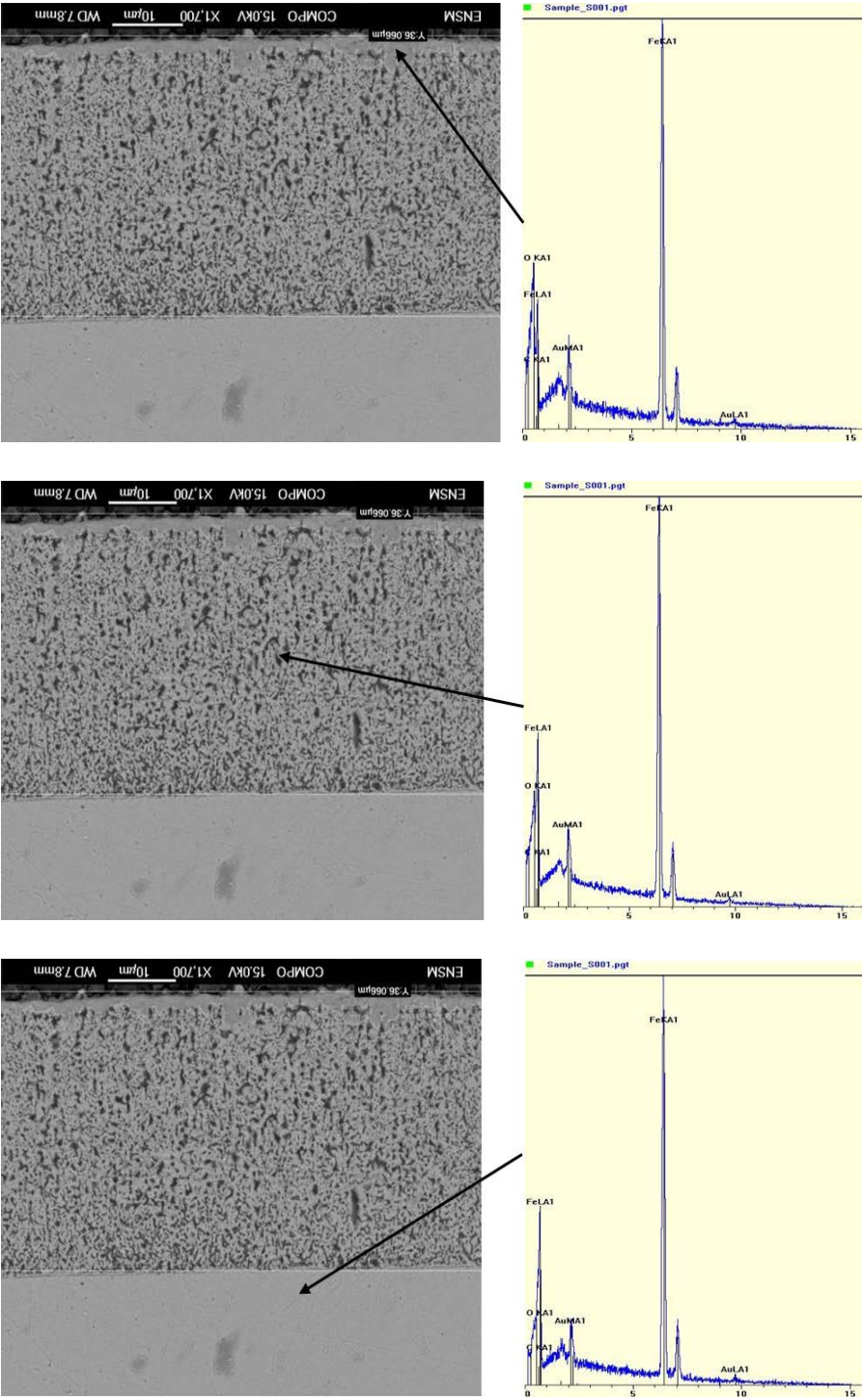


Figure III.50 : Analyse par EDX d'une coupe métallographique de l'échantillon III

Echantillon IV

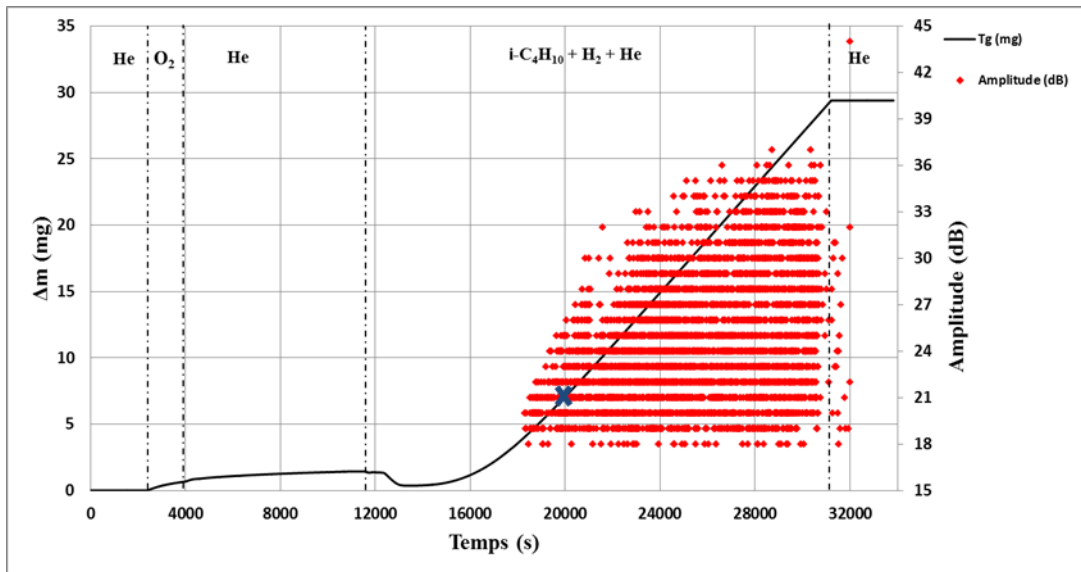


Figure III.51 : Echantillon IV, essai arrêté 30 minutes après le début de l'enregistrement des signaux d'émission acoustique (t = 20 000 s X)

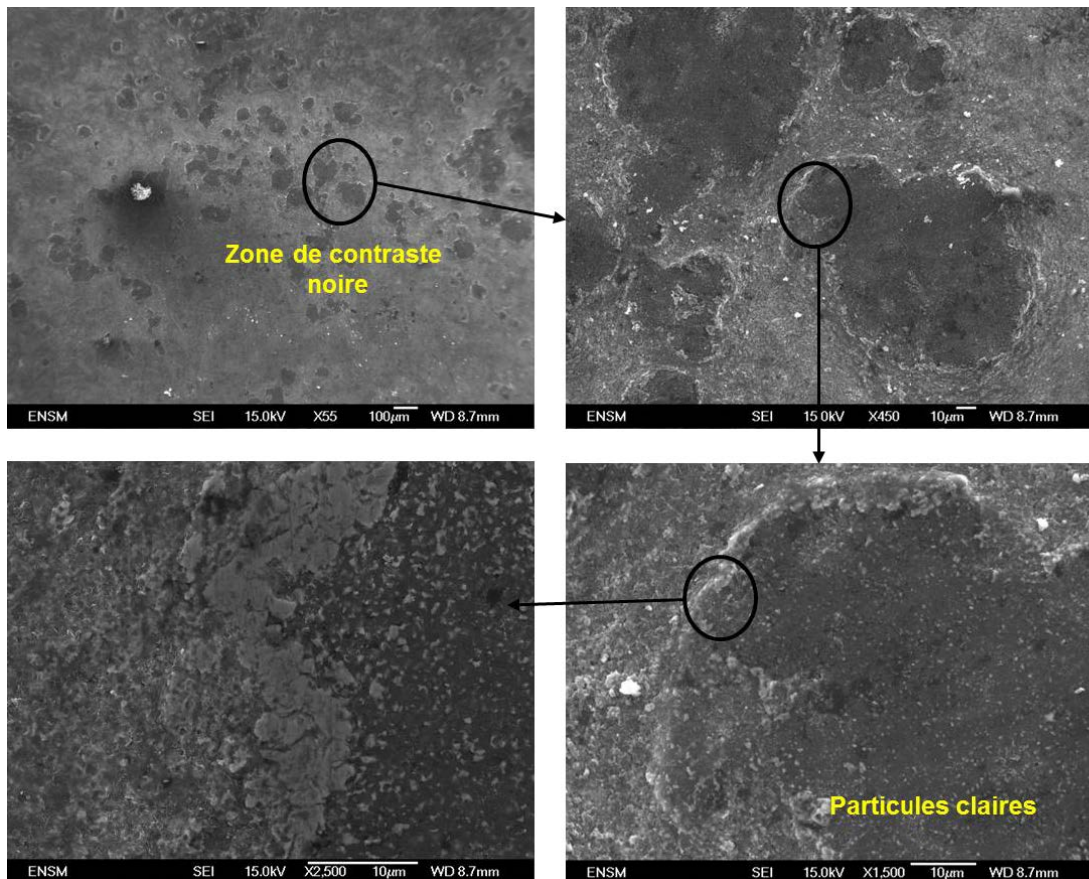


Figure III.52 : Images MEB de la surface de l'échantillon IV

Le quatrième essai a été arrêté 30 minutes après le début de la détection des signaux d'émission acoustique pour (t = 20 000 s – Figure III.51). Les images MEB de la surface de

l'échantillon IV indiquent l'intensification des zones à contraste noir à la surface de l'échantillon (Figure III.52). Les observations MEB révèlent pour la première fois la présence de particules de contraste très clair à l'intérieur des zones à contraste noir ; les analyses EDX ont révélé qu'il s'agit des particules métalliques de fer.

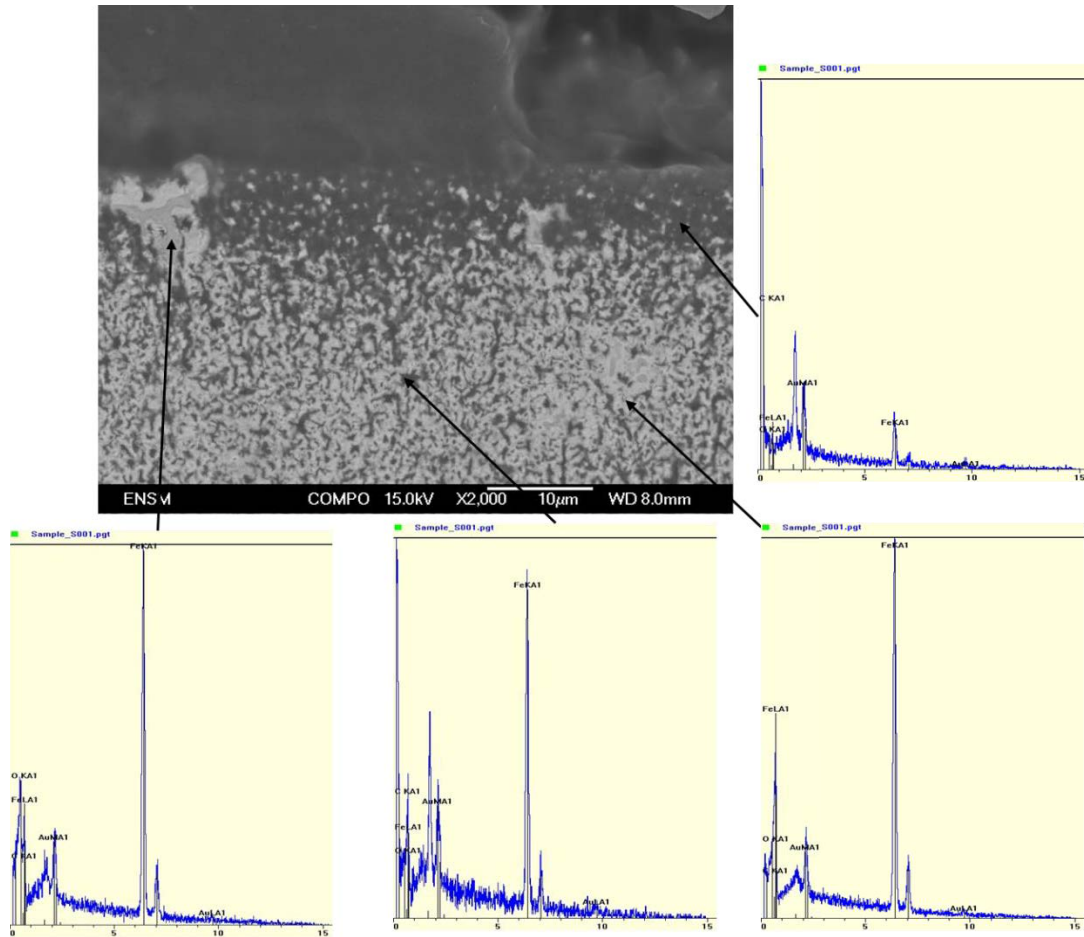


Figure III.53 : Analyses par EDX de la coupe métallographique de l'échantillon IV

Les analyses EDX de la coupe métallographique de l'échantillon IV montrent que la porosité créée suite à la réduction des couches d'oxydes de fer, est remplie par du carbone (Figure III.53). L'analyse d'image appliquée afin de quantifier cette porosité indique une augmentation après le remplissage de ces pores par le carbone. La porosité mesurée à la fin de l'essai IV (après le remplissage des pores par le carbone) est de l'ordre de $30 \pm 5\%$. Les analyses EDX montrent aussi la présence de quelques zones de couleur grise sombre dans les couches réduites, il s'agit d'oxyde de fer non réduit.

Les signaux d'émission acoustique n'ont été enregistrés que suite à l'apparition de particules métalliques de fer à la surface de l'échantillon IV et du remplissage des pores ouvert dans la couche externe réduite par du carbone.

Echantillon V

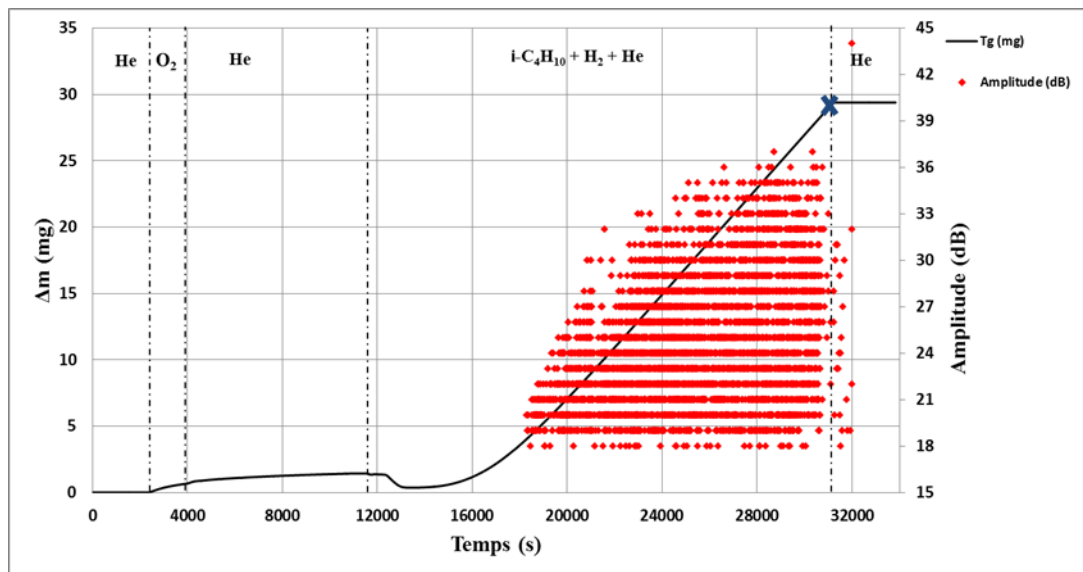


Figure III.54 : Echantillon V, essai en fin de traitement (t = 31 000 s ✕)

L'image MEB de la surface de l'échantillon V corrodé indique la présence d'un dépôt noir avec des particules brillantes réparties sur l'ensemble du dépôt. Les analyses EDX révèlent qu'il s'agit d'un dépôt de graphite avec des particules de fer (Figure III.55). Ce dépôt est homogène sur la surface de l'échantillon. Les analyses DRX de la Figure III.56 confirment la présence de graphite, de carbures de fer (Fe₂C, Fe₃C) et de fer à la surface de l'échantillon. La coupe métallographique de l'échantillon corrodé présentée en Figure III.57, montre un important dépôt de graphite à la surface de l'échantillon. Le carbone remplit la totalité des pores créés par la réduction des oxydes de fer.

Une forte expansion volumique des couches externes est enregistrée. L'épaisseur de ces couches atteint 45 μm. Le traitement d'image indique aussi une augmentation de la porosité suite au dépôt de carbone, cette porosité est de l'ordre de 40 ± 5%.

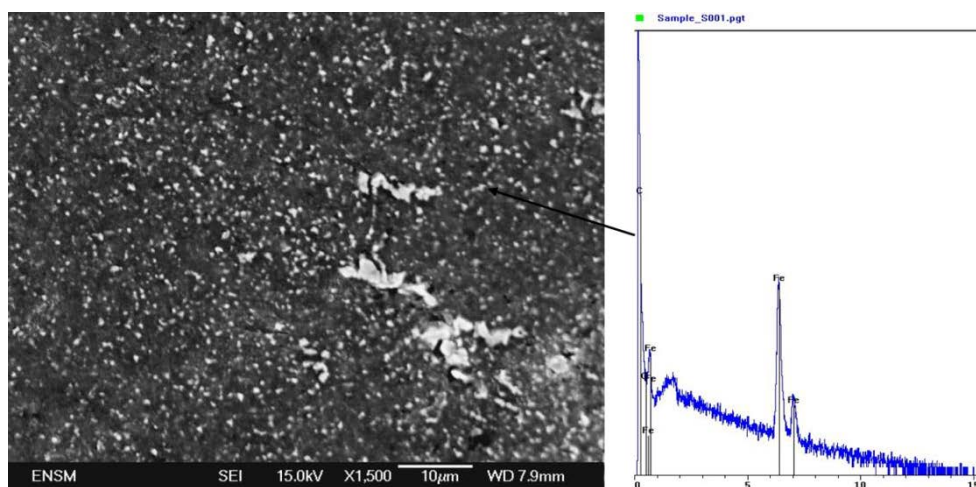


Figure III.55 : Image MEB de la surface de l'échantillon V

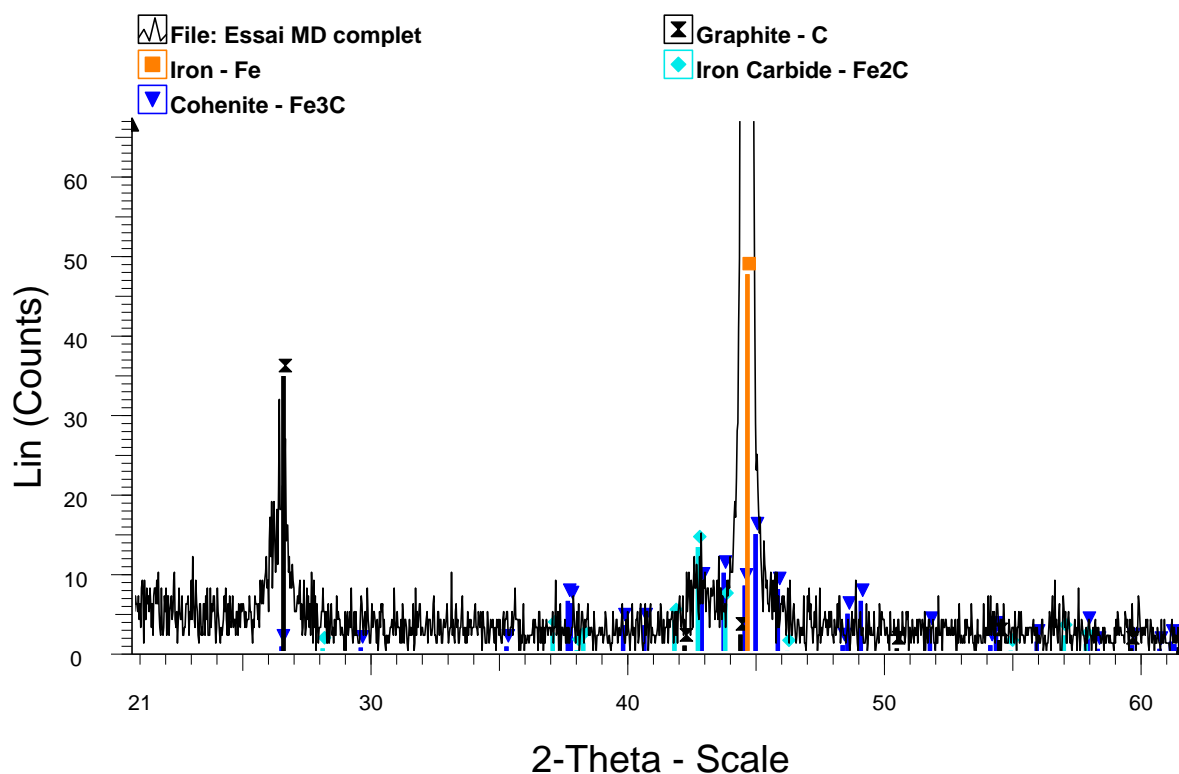


Figure III.56 : Analyse DRX de la surface de l'échantillon V

L'intensification du dépôt de carbone dans la porosité de l'échantillon induit une expansion volumique au niveau des pores, (porosité : échantillon III = $20 \pm 5\%$, échantillon IV = $30 \pm 5\%$, échantillon V = $40 \pm 5\%$).

Les images des échantillons corrodés révèlent que le phénomène de corrosion et la réduction des oxydes n'est pas homogène. Pour le même échantillon corrodé, on retrouve des zones d'oxydes de fer non réduites ainsi que des zones complètement réduites par le carbone (voir Figure III.58).

La comparaison entre l'échantillon IV (30 minutes après le début des signaux acoustiques) et l'échantillon V (fin d'essai), montre que le processus de corrosion s'intensifie avec l'augmentation du temps d'exposition, et il semble être à l'origine de l'activité acoustique détectée lorsque la porosité se remplit de carbone.

Ces résultats confirment la création d'une porosité au niveau des couches d'oxyde réduites, ces pores se remplissent progressivement de carbone et un important dépôt de graphite se forme à la surface de l'échantillon.

L'analyse des résultats thermogravimétriques et de l'émission acoustique (Figure III.59), permet les conclusions suivantes : l'étape d'oxydation n'est pas émissive, la diffusion des cations de fer ne représente pas un processus émissif.

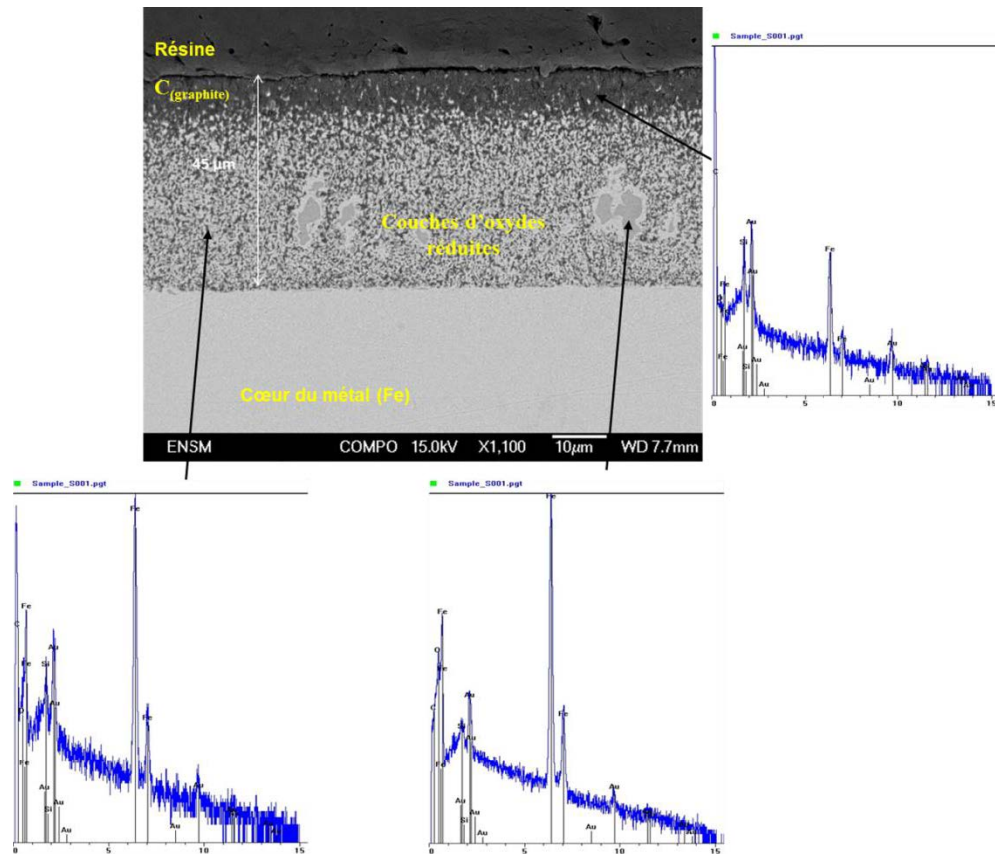


Figure III.57 : Analyse par EDX de la coupe métallographique de l'échantillon V

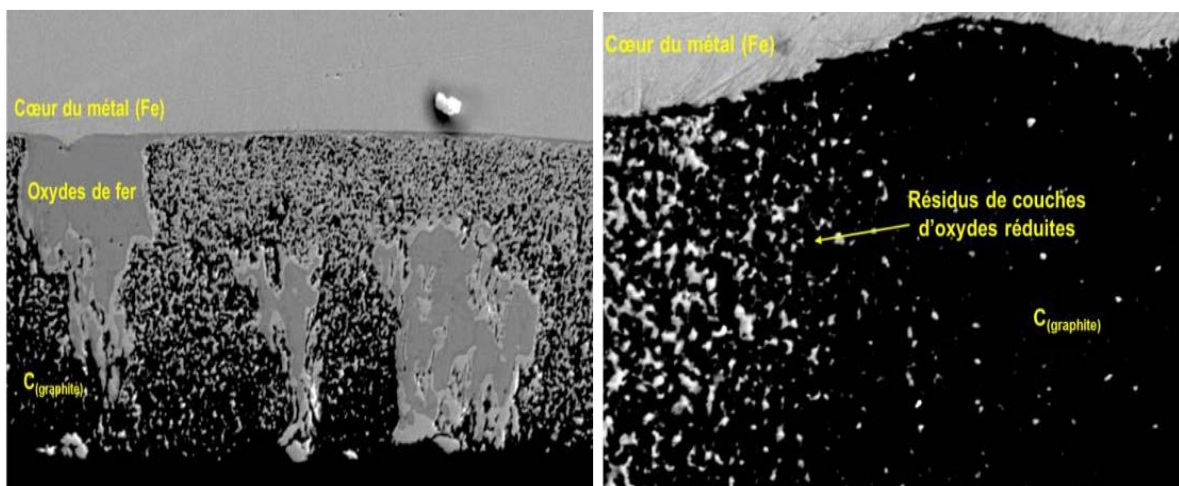


Figure III.58 : Images MEB de l'échantillon corrodé sous (i-C₄H₁₀ + H₂ – Reproductibilité Essai V)

L'étape de réduction ne s'accompagne pas de l'émission de signaux acoustiques, la diffusion des anions ainsi que la création de porosité ne sont pas des processus émissifs. Le début de l'étape de carburation qui correspond au craquage catalytique des hydrocarbures puis à la diffusion du carbone en volume dans le fer associé au faible dépôt de carbone sous forme de graphite à la surface de l'échantillon ne génère pas de salves acoustiques. L'étape de carburation devient émissive avec des signaux caractérisés par une faible amplitude et une

énergie absolue moyenne, lorsque le carbone commence à remplir les pores et lors de l'apparition des particules catalytiques à la surface de l'échantillon.

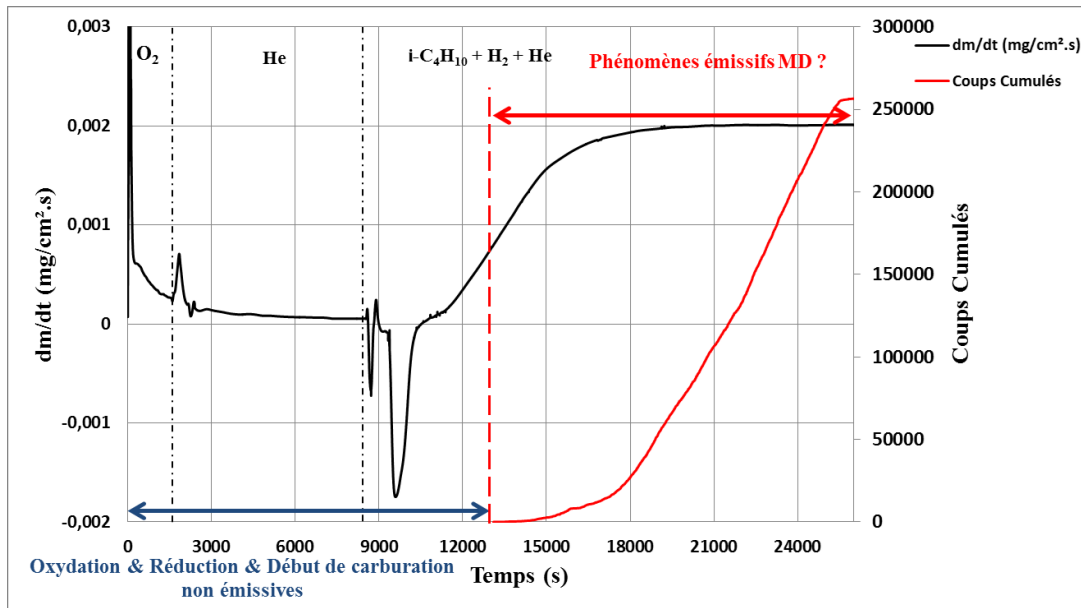


Figure III.59 : Les différents processus émissifs de la corrosion du fer préoxydé par metal dusting à 650 °C

III.4.4. Proposition de corrosion par metal dusting du fer en présence de couches d'oxyde

L'oxydation des échantillons de fer crée des couches denses (Figure III.60). La diffusion externe des cations de fer est à l'origine de la croissance des couches d'oxydes de fer. L'ordre de formation de ces différents oxydes est le suivant : la wustite (FeO) qui se localise dans la zone la plus proche de l'interface métal-oxyde et représente 90% de la quantité totale d'oxyde présent. La magnétite et l'hématite se retrouvent près de l'interface oxyde-gaz. Le suivi par émission acoustique de la croissance des oxydes de fer indique l'absence d'activité acoustique lors de la croissance des oxydes.

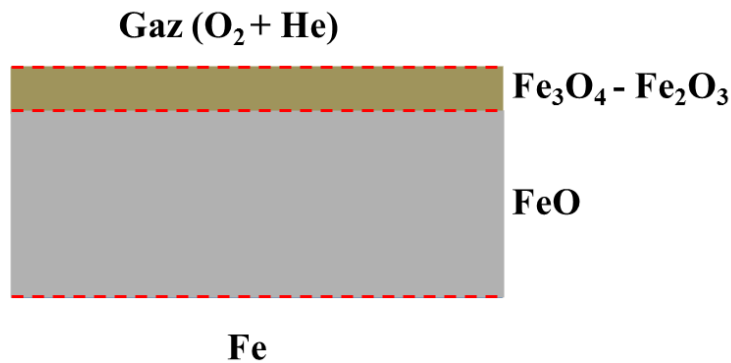


Figure III.60 : Croissance des oxydes de fer à la surface de l'échantillon oxydé

La deuxième étape (Figure III.61) est la réduction des oxydes de fer et les premiers dépôts de carbone avec le craquage des hydrocarbures suite à l'introduction du mélange constitué d'isobutane et d'hydrogène. La première phase est la transformation de l'hématite (Fe_2O_3) en magnétite (Fe_3O_4). Cette transformation se déroule sans changement morphologique et sans changement volumique. Une fois l'hématite transformée entièrement en magnétite, la transformation de la magnétite (Fe_3O_4) en wüstite (FeO) intervient. Cette transformation peut être accompagnée simultanément avec la réduction de la wüstite (FeO) en fer (Fe), qui est caractérisée avec une importante diminution du volume molaire ($R_{\text{PB}}(\text{FeO}/\text{Fe}) = 0,56$), qui se manifeste par l'apparition d'une porosité ouverte [110].

Une étude de l'influence de la pression partielle des gaz sur la réduction des couches d'oxyde est présentée dans l'annexe E. Cette étude nous a permis de déduire qu'un mélange constitué d'hydrogène et d'isobutane favorise la réduction des oxydes par rapport à des mélanges constitués d'isobutane seul et d'hydrogène seul.

La réduction des couches d'oxydes de fer ainsi que la création des pores, en absence de fissures, ne génère pas d'activité acoustique détectable au seuil d'acquisition utilisé (18 dB).

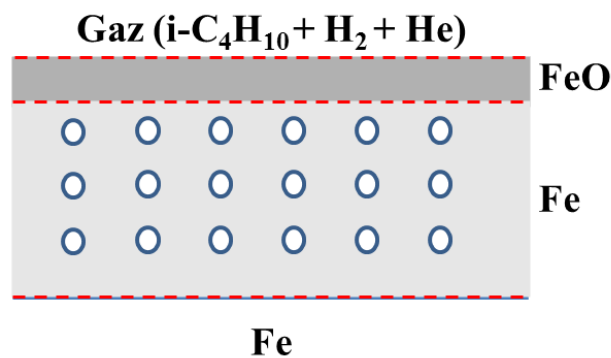


Figure III.61 : Réduction des oxydes de fer sous ($\text{i-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$) et création de pores

Le processus de corrosion par metal dusting se poursuit par la diffusion gazeuse des espèces craquées dans la porosité ouverte de la couche réduite associée à la diffusion du carbone en volume dans le fer.

La Figure III.62 représente le remplissage des pores par le carbone, cette étape provoque des salves d'émission acoustique. La présence d'un dépôt important de graphite à la surface de l'échantillon ainsi qu'au niveau des pores conduit à la décomposition de la cémentite qui libère des particules de fer catalytiques qui accélèrent le processus de dépôt de graphite à la surface externe.

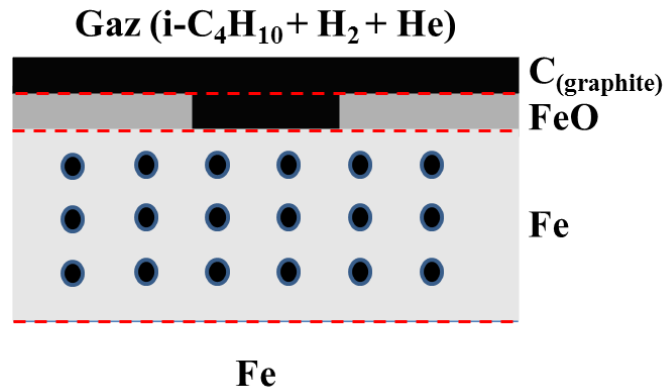


Figure III.62 : Craquage catalytique des hydrocarbures et dépôt de carbone sous forme de graphite à la surface de l'échantillon et dans les pores

La Figure III.63 représente le phénomène à l'échelle d'un pore. Lorsque le carbone arrive dans le pore, il diffuse dans le fer. La diffusion de carbone conduit à la saturation du fer en carbone créant le carbure de fer métastable au sein du métal .

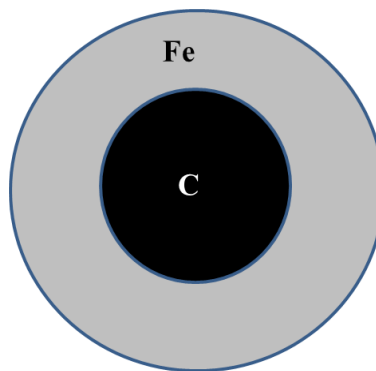


Figure III.63 : Remplissage d'un pore par le carbone

Le carbure de fer formé limite la diffusion du carbone dans le métal, le coefficient de diffusion du carbone dans le fer α à $650\text{ }^\circ\text{C}$ est ($D_C^{\alpha\text{-Fe}} = 1,8 \times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{s}$) comparé au coefficient de diffusion du carbone dans la cémentite (Fe_3C) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ est ($D_C^{\text{Fe}_3\text{C}} = 8 \times 10^{-16}\text{ m}^2/\text{s}$). Le carbone est stable sous forme de graphite à l'intérieur des pores (Figure III.64). La cémentite Fe_3C devient instable au contact du graphite et se décompose à l'intérieur des pores en libérant des atomes de fer et de carbone. Les atomes de fer s'agrègent sous forme des particules métalliques et les atomes de carbone s'attachent à la base de graphite déjà présent dans le pore et favorisent la croissance de graphite à l'intérieur des pores.

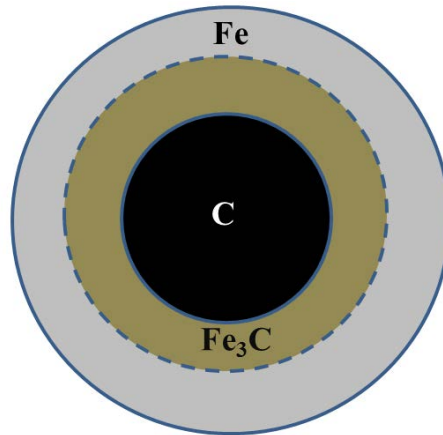


Figure III.64 : Formation et croissance de carbure de fer au sein du métal dans un pore

Cette réaction de décomposition consomme progressivement le fer de la couche réduite (Figure III.65). La couche poreuse de fer est progressivement transformée en un dépôt de graphite avec des fragments métalliques ; qui jouent le rôle d'un catalyseur qui accélère le dépôt de graphite à la surface de l'échantillon.

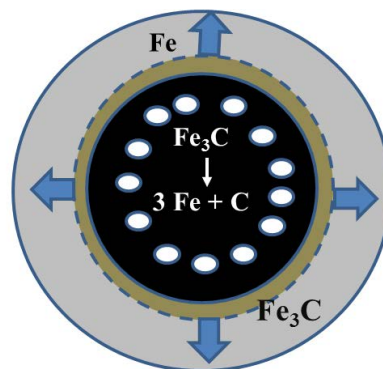


Figure III.65 : Décomposition de la cémentite au contact de graphite à l'intérieur de pore

Les processus de dépôt catalytique à la surface de l'échantillon, l'insertion du carbone dans le métal ainsi que la décomposition de la cémentite au niveau des pores semblent être à l'origine de l'émission des salves acoustiques.

III.5. Attribution des signaux d'émission acoustique

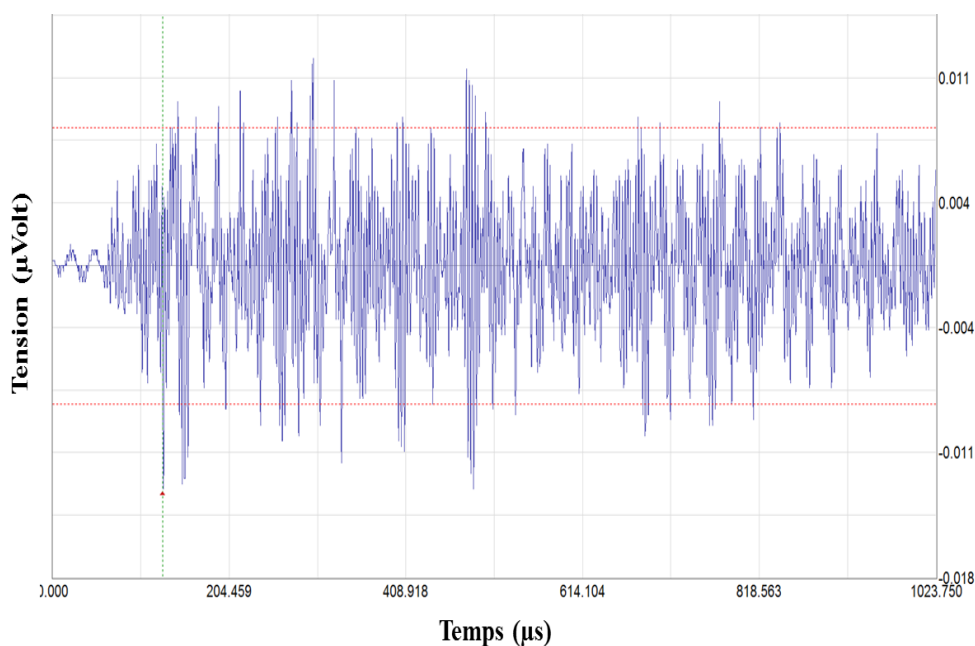
L'analyse détaillée des signaux acoustiques enregistrés lors des essais de corrosion par metal dusting avec et sans couches d'oxyde, indique que les deux essais génèrent des salves acoustiques qui présentent des caractéristiques similaires. Ces salves sont caractérisées par une amplitude moyenne variant entre 20 dB et 40 dB ; une énergie absolue de l'ordre de dizaines d'attojoule en moyenne ; une durée moyenne aux alentours de 500 μ s/salve et des centaines de coups par salve. Les différents descripteurs de ces salves sont détaillés dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 : Paramètres des salves enregistrées pendant la corrosion par metal dusting avec et sans préoxydation des échantillons de fer pur

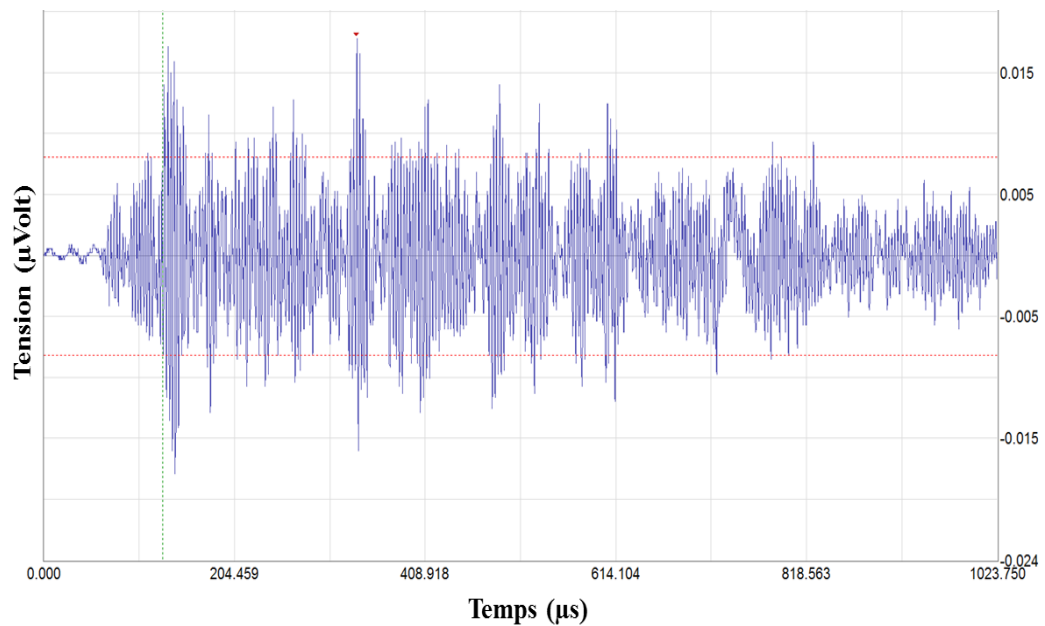
Paramètre des salves	Amplitude (dB /salve)	Energie absolue (aJ/salve)	Durée (µs/salve)	Nombre de coups/salve	Fréquence moyenne (kHz/salve)
Corrosion avec préoxydation	18 – 40	0,01 – 150	1 – 5 000	1 – 500	1 – 200
Corrosion sans préoxydation	18 – 35	0.01 – 10	1 – 1250	1 – 200	1 – 200

La comparaison des formes d’ondes de ces salves acoustiques confirme la présence d’une certaine similarité entre les salves enregistrées au cours des deux essais (Figure III.66). L’analyse approfondie de ces signaux acoustiques a indiqué que les signaux acoustiques appartiennent à une seule classe qui peut être générée par un seul phénomène qui se produit au cours de ces deux séries d’essai de corrosion.

L’ensemble des résultats thermogravimétriques et d’émission acoustique couplés aux caractérisations des échantillons corrodés nous permet de considérer que les phénomènes de dépôt catalytique, d’insertion du carbone à l’intérieur du métal et de la décomposition de la cémentite suite au dépôt de graphite peuvent être à l’origine de l’émission des signaux acoustiques lors des essais de corrosion par metal dusting avec et sans préoxydation dans nos conditions expérimentales ($T = 650\text{ °C}$ et $2\% \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 2\% \text{ H}_2 + 96\% \text{ He}$).



-a- Metal dusting du fer pur



-b- Metal dusting du fer préoxydé

Figure III.66 : Forme des ondes des salves enregistrées au cours des essais de corrosion du fer par metal dusting avec préoxydation (a) et sans préoxydation (b)

III.6. Conclusion

L'étude de la corrosion par metal dusting du fer au moyen de l'émission acoustique couplée à la thermogravimétrie est intéressante. Elle permet de prévoir les étapes émissives et non émissives de la corrosion par metal dusting en fonction de la nature des matériaux. Les résultats du suivi par émission acoustique couplés avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique et l'ensemble des analyses et de caractérisations ont montré que les processus de diffusion sont non émissifs. Aucune activité acoustique n'est en effet détectée lors de la croissance des couches d'oxydes à la surface du fer, de la réduction de ces couches d'oxydes de fer et de la diffusion du carbone dans le fer. D'après nos résultats expérimentaux les étapes émissives se résument à la formation du dépôt catalytique, l'insertion du carbone dans le métal et la décomposition de la cémentite suite au dépôt de graphite.

Afin de pouvoir confirmer avec certitude cette attribution, il faudra réaliser des essais expérimentaux supplémentaires pour déterminer l'influence de la présence des couches d'oxyde et du dépôt catalytique de graphite sur la transmission des ondes acoustiques et sur les caractéristiques des salves d'émission acoustique. Dans ce contexte des essais avec des couches d'oxydes de différentes épaisseurs pourraient apporter des informations intéressantes sur le mécanisme de corrosion du fer et sur la transmission des signaux d'EA et les caractéristiques des salves acoustiques dans un second temps.

Conclusions générales et perspectives

Nos travaux de thèse étaient destinés à assigner les phénomènes de corrosion à haute température des matériaux métalliques sous des atmosphères corrosives aux signaux d'émission acoustique émis pendant la corrosion.

Une étude bibliographique préliminaire a démontré que l'émission acoustique est une méthode qui permet de détecter des phénomènes irréversibles comme les fissures dès leur apparition au sein des matériaux au cours des processus de corrosion à haute température.

Nous avons mis en place un dispositif expérimental qui permet de coupler l'analyse thermogravimétrique avec l'émission acoustique. Nous avons développé un guide d'onde en alumine qui a pour rôle de transmettre les ondes mécaniques de l'échantillon situé dans la zone à haute température vers les capteurs piézoélectriques positionnés en zone froide. Ce guide d'onde spécifique en alumine est compatible avec différents types d'atmosphères (réductrice, carburante et oxydante).

Le guide d'onde a été implanté dans une thermobalance symétrique (TAG 16), dans le but de suivre en temps réel la variation de la masse des échantillons et l'activité acoustique associée. La corrosion d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) à 900 °C sous deux mélanges oxydants différents a tout d'abord été étudiée. Puis la corrosion par metal dusting à haute température (650 °C) du fer pur et du fer préoxydé sous un mélange carburant composé de d'isobutane et d'hydrogène dans l'hélium a été suivie au moyen du couplage thermogravimétrie-émission acoustique.

Les résultats de l'étude de la corrosion du Zircaloy-4 ont tout d'abord validé le couplage de l'analyse thermogravimétrique avec l'émission acoustique, la mesure de la masse n'étant pas perturbée par le dispositif d'émission acoustique in situ. Nous avons détecté, au moyen du suivi de masse mais également au moyen de l'activité acoustique, la transition cinétique qui apparaît lors du palier isotherme d'une première série d'essais réalisés sous un mélange comportant de l'azote et de l'oxygène. L'analyse détaillée des courbes cinétiques et des observations *post-mortem* des échantillons corrodés nous a permis de détecter cette transition cinétique à différentes températures et pressions partielles d'azote dans le mélange réactionnel, cette transition n'apparaît que pour une pression partielle minimale d'azote de l'ordre de ($P_{N_2} \geq 2,4\%$) à 900 °C dans nos conditions d'étude.

L'analyse temporelle des différents signaux d'émission acoustique nous a permis de les attribuer aux différentes fissures qui apparaissent pendant la corrosion ou le refroidissement des échantillons. Les fissures localisées dans la couche externe de ZrO_2 apparaissent dans le domaine post-transitoire du palier isotherme. Les fissures présentes dans α -Zr(O) apparaissent lors du refroidissement des essais de corrosion sous oxygène. Chacune des fissures possédant

Conclusions générales et perspectives

une signature acoustique spécifique, le couplage EA/TGA permet donc d'associer les salves d'émission acoustique avec les mécanismes de corrosion. L'étude de l'oxydation du Zircaloy-4 nous a permis de valider le couplage thermogravimétrie/émission acoustique et le guide d'onde en alumine. Ce test devient notre référence à haute température.

L'étude de la corrosion par metal dusting du fer au moyen de l'émission acoustique couplée à la thermogravimétrie, a mis en évidence que les processus de diffusion sont non émissifs dans le cas où ils ne sont pas accompagnés par des fissures. Aucune activité acoustique n'est en effet détectée lors de la croissance des couches d'oxydes à la surface du fer, de la réduction de ces couches d'oxydes de fer et de la diffusion du carbone dans le fer. Les processus de dépôt catalytique, d'insertion du carbone dans le métal et de décomposition de la cémentite en interaction avec de graphite semblent être à l'origine de l'apparition des signaux acoustiques dans le cas du metal dusting avec et sans préoxydation.

Le couplage TGA/EA *in situ* est un dispositif performant qui permet d'affiner nos connaissances sur la corrosion des métaux et alliages à haute température en complément des analyses *post mortem*. Ce dispositif nous a permis de détecter une variété de phénomènes irréversibles dès leur apparition, comme l'initiation et la propagation des fissures ainsi que la décomposition des carbures métalliques.

Les résultats d'émission acoustique sont très prometteurs. Il serait intéressant de compléter l'étude de corrosion par metal dusting par des essais de corrosion sur nickel (metal dusting type II) afin d'identifier les processus émissifs de ce type de corrosion et de les comparer avec les résultats obtenus lors des essais de corrosion sur fer.

L'une des perspectives de ce travail est de valider le couplage ATG/EA avec d'autres modèles de corrosion à haute température. À titre d'exemple, nous envisageons de démontrer la faisabilité d'essais de cyclage thermique pendant l'oxydation d'aciers inoxydables pour déterminer avec précision les phénomènes de spallation des couches d'oxyde ou encore de valider l'aptitude de cette technique de mesure pour l'étude de la corrosion d'alliage de zirconium à haute température en présence de vapeur d'eau.

L'ensemble de nos résultats a permis de confirmer l'efficacité de la technique de contrôle par émission acoustique dans le suivi de l'état d'endommagement des métaux et des alliages exposés à des atmosphères corrosives à haute température. Dans ce but il serait avantageux de pouvoir réaliser des essais de monitoring sur des sites industriels afin de déterminer l'efficacité de fonctionnement de cette technique de contrôle à l'échelle industrielle.

Annexe A : Influence de la température sur la corrosion du Zircaloy-4

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur le mécanisme de corrosion de Zircaloy-4, nous avons réalisé des essais de corrosion sous les deux mélanges corrosifs mélange 1 (4% N₂ + 21% O₂ + 75% He) et mélange 2 (20% O₂ + 80% He) à 700 °C. Les courbes de variation de masse et de l'amplitude des salves d'EA sont présentées sur la Figure A.1.

On constate qu'à 700 °C l'allure des courbes de variation de la masse de l'échantillon est similaire. La prise de masse est comparable de l'ordre de 4 mg/cm² pour les deux séries d'essais. La transition cinétique apparaît pour chaque essai. Elle est détectée à 7 400 secondes après l'introduction du mélange réactionnel ; beaucoup plus tardivement que la transition cinétique observée 2 400 secondes dans le cas des essais réalisés sous le mélange 1 à 900 °C, alors que celle-ci n'apparaît pas pour les essais sous réalisés sous le mélange 2 à 900 °C.

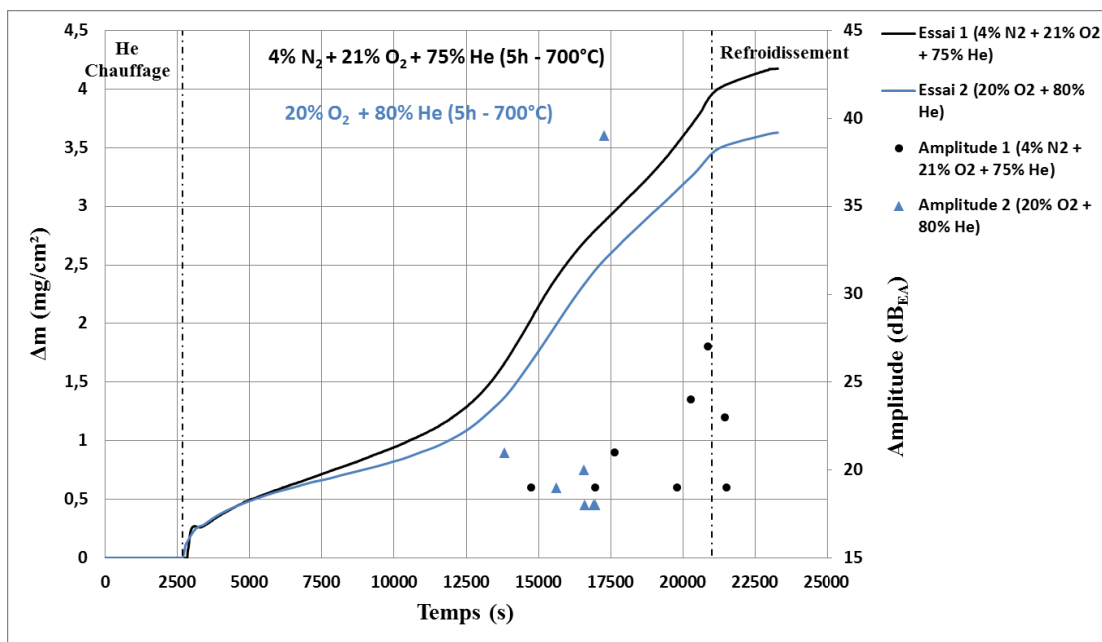
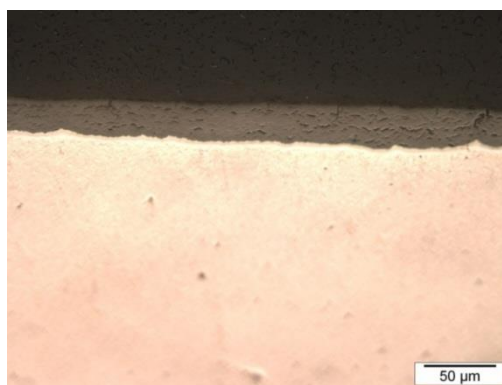


Figure A.1 : Variation de la prise de masse (mg/cm²) en fonction de temps et l'amplitude des salves enregistrées durant les essais de corrosion de Zircaloy-4 sous azote oxygène (—●) et sous oxygène (—▲) à 700 °C

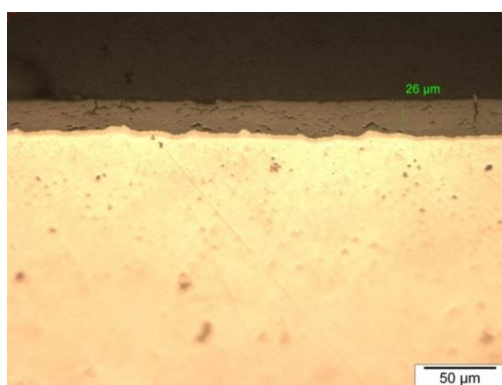
Un faible nombre de salves est enregistré au cours des essais à 700 °C. La totalité de ces salves est détectée après la transition cinétique dans le domaine post-transitoire. Ces salves sont caractérisées par une faible amplitude variant entre 18 et 30 dB_{EA} et une faible énergie absolue (0,01 – 5 aJ). Il est intéressant de noter l'absence de signaux d'émission acoustique pendant le refroidissement pour les deux essais.

Annexe A

Des coupes métallographiques des échantillons oxydés sont présentées sur la Figure A.2. Ces observations montrent la présence d'une très fine couche de zircon dense en extrême surface et d'une couche de zircon poreuse. Des petites fissures assimilables à des pores sont localisées dans la couche d'oxyde poreuse parallèlement à l'interface métal-oxyde. Quelques petites fissures perpendiculaires à l'interface sont également observées dans la couche de zircon dense. Un liséré d'environ $5\mu\text{m}$ de $\alpha\text{-ZrO}$ est observable dans le métal $\alpha\text{-Zr}$ sous-jacent.



-a-



-b-

Figure A.2 : Coupes métallographiques des échantillons de Zircaloy-4 corrodés pendant 5 heures à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -a- sous mélange 1 et -b- sous mélange 2

La transition cinétique qui apparait pendant les essais à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous les deux mélanges corrosifs et plus encore le mécanisme d'oxydation du Zircaloy-4 semble dépendre des propriétés thermomécaniques des échantillons. À $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, le cœur métallique des échantillons reste dans la phase α ; la déformation par fluage sous contrainte, fluage imposé par la dilatation de l'échantillon dans le guide d'onde, est faible à cette température. Dans ce cas les contraintes accumulées pendant le processus d'oxydation induisent la fissuration de la couche de zircon (fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde) et provoquent la transition cinétique même en absence d'azote. Ces petites fissures dans la couche externe induisent quelques salves d'émission acoustique peu énergétiques.

Annexe B : Transformée en ondelettes continue (CWT)

La transformée en ondelettes a été créée pour répondre à un besoin en traitement du signal que la transformée de Fourier ne fournissait pas. La transformée de Fourier décompose le signal en fonctions localisées dans l'espace de Fourier (en sinus et en cosinus) ; contrairement à la transformée en ondelettes qui utilise des fonctions localisées à la fois dans l'espace réel et dans l'espace de Fourier. La transformée en ondelettes représente un outil de base pour le traitement du signal et d'image permettant d'analyser différentes propriétés de signaux. Il s'agit plus concrètement d'une fonction qui oscille comme une onde qui est rapidement atténuée. De manière générale, la transformée en ondelettes peut être exprimée à partir de l'équation suivante (Eq. 1) :

$$F(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \Psi_{(a,b)}^*(x) dx \quad (\text{Eq. 1})$$

$F(a, b)$ représente les coefficients d'ondelettes de la fonction $f(x)$, ces coefficients d'ondelettes permettent de mesurer les fluctuations à l'échelle a , de la fonction $f(x)$. Le calcul de ces coefficients s'effectue en analysant la fonction $f(x)$ par la fonction Ψ en utilisant le conjugué complexe de cette fonction (Ψ^*). La transformée en ondelettes consiste donc à décomposer un signal en une famille de fonctions localisées en temps et en fréquence, appelées ondelettes [122].

La fonction Ψ devient une ondelette à condition qu'elle obéisse à certaines règles qui ne seront pas détaillées dans ce manuscrit, à partir de cette fonction on construit par translation et dilatation la famille d'ondelettes ($\Psi_{(a,b)}$) selon l'équation (Eq. 2) :

$$\Psi_{(a,b)}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \Psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Où a est l'échelle qui sert à dilater la fonction et b est la position qui sert à la translater (voir Figure B.1). Au cours de notre analyse on utilise la transformée en ondelettes continue, qui s'écrit sous la forme suivante (Eq. 3) :

$$Wf(a, b, r) = \frac{1}{\sqrt{c\Psi}} \int \Psi_{a,b,r}(x) f(x) d^n x \quad (\text{Eq. 3})$$

Ψ représente une ondelette qui analyse la fonction $f(x)$, $Wf(a, b, r)$ représente les coefficients d'ondelettes de la fonction $f(x)$ [122]. La transformée en ondelettes continue

Annexe B

présente l'avantage de pouvoir conserver l'énergie, ce qui signifie qu'il n'y a pas de perte d'information entre la fonction initiale $f(x)$ et sa transformée $Wf(a, b, r)$.

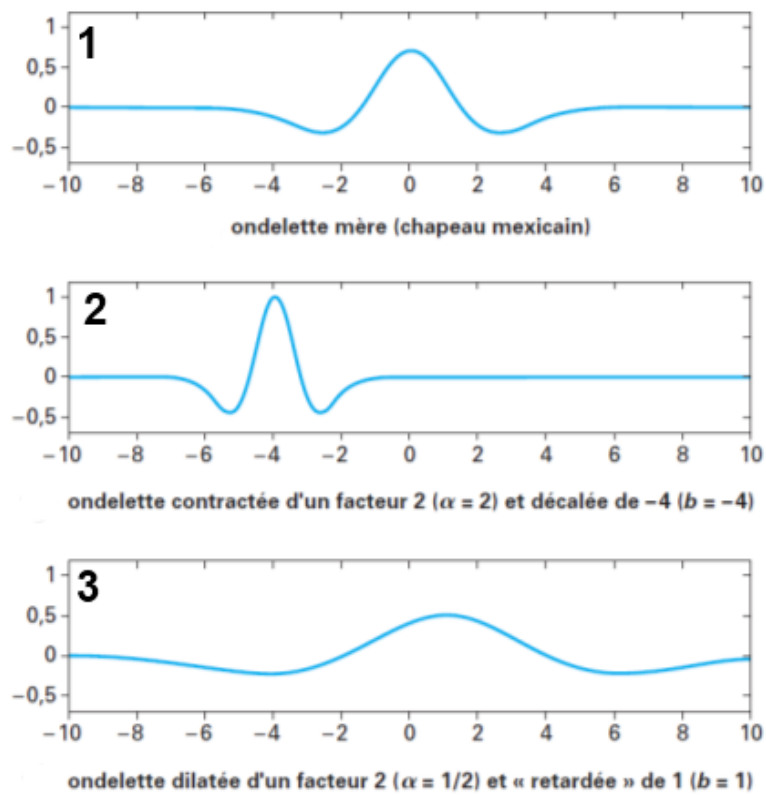
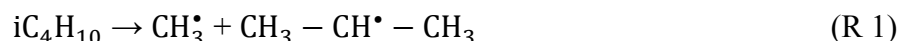


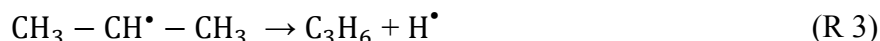
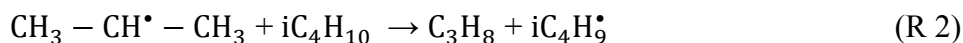
Figure B.1 : Exemple de transformations en ondelettes d'une ondelette mère (1); contraction ($a=2$) et décalage ($b=-4$) (II); dilatation ($a=1/2$) et retardement ($b=1$) [123]

Annexe C : Craquage des hydrocarbures

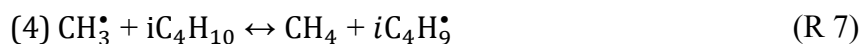
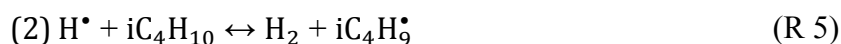
Le craquage de l'isobutane se déroule en trois étapes (amorçage, propagation et terminaison). L'amorçage est caractérisé par la décomposition thermique de l'isobutane en radicaux libres par rupture d'une liaison C-C (345 kJ.mol^{-1}) comme la rupture de cette liaison est plus favorable que celle de la liaison C-H (413 kJ.mol^{-1}) [105].



Suivi des processus de transfert :



L'étape de propagation se déroule en quatre processus :



L'étape de terminaison est définie par des processus homogènes de terminaison qui consistent en la recombinaison des différentes espèces radicalaires présentes dans la phase gazeuse :





Ces composés qui résultent de la décomposition des hydrocarbures (C_2H_6 , CH_4 , H_2) étaient détectés lors de nos analyses des gaz par spectrométrie de masse à 650 °C en présence d'un échantillon du fer (Figure III.17), ce qui prouve que les hydrocarbures se décomposent (craquage catalytique et thermique) sous nos conditions expérimentales [T = 650 °C - (2% iC_4H_{10} + 2% H_2 + 96% He) – Fer pur].

Annexe D : Épaisseur des couches d'oxyde

L'équation chimique d'oxydation entre un métal (M) et l'oxygène, permet d'estimer l'épaisseur théorique de la couche de l'oxyde formée en se basant sur la prise de masse enregistrée au cours de l'oxydation (Δm) ; de même il est possible d'estimer la masse des couches d'oxyde si on connaît leurs épaisseurs.

$$M + \frac{b}{2a} O_2 = \frac{1}{a} M_a O_b \quad (\text{Eq. 1})$$

$$X = \frac{2V_{m_{ox}} \Delta m}{bM_{O_2} S} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec (X) l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur une plaquette, (S) l'aire de la surface traversée par l'espèce diffusante, ($V_{m_{ox}}$) le volume molaire de l'oxyde et (Δm) la prise de masse théorique.

Le Tableau D.1, résume le calcul théorique de la masse des couches d'oxydes selon leurs épaisseurs en s'appuyant sur les équations (1 et 2). Dans le cas d'oxydation du fer pur la prise de masse théorique ($\Delta m_{\text{Théorique}} = 0,97 \text{ mg}$) correspond à $30 \mu\text{m}$ de wustite (FeO) et à $4 \mu\text{m}$ de magnétite (Fe₃O₄) ou d'hématite (Fe₂O₃). En comparant la prise de masse expérimentale enregistrée à la fin de l'essai d'oxydation ($\Delta m_{\text{Exp}} = 0,95 \text{ mg}$ – Essai I), on remarque que cette prise de masse correspond assez bien avec la prise de la masse théorique calculée précédemment.

Tableau D.1 : Calcul de la prise de la masse théorique correspondant aux épaisseurs des différents oxydes de fer

Oxyde	$X_{\text{épaisseur}} (\mu\text{m})$	$\Delta m_{\text{Théorique}} (\text{mg})$
FeO	30	0,84
Fe ₃ O ₄	4	0,13
Fe ₂ O ₃	4	0,14

Annexe E : Influence de la pression partielle des gaz sur le mécanisme de metal dusting

Dans le but de montrer l'importance du mélange gazeux utilisé sur le mécanisme de corrosion par metal dusting avec préoxydation. Nous avons réalisé des essais avec différents mélanges gazeux. Ces essais sont détaillés dans le tableau E.1.

Tableau E.1 : Les essais de corrosion avec différents mélanges gazeux en palier isotherme à 650 °C

Essai	Préoxydation	Balayage sous hélium	Réduction	Carburation
A	30 minutes sous (20% O ₂ + 80% He)	2h (100% He)	2 h 30 min (2% i-C ₄ H ₁₀ + 2% H ₂ + 96% He)	3 h (2% i-C ₄ H ₁₀ + 2% H ₂ + 96% He)
B	Idem	Idem	2 h 30 min (4% H ₂ + 96% He)	3 h (2% i-C ₄ H ₁₀ + 2% H ₂ + 96% He)
C	Idem	Idem	2 h 30 min (4% i-C ₄ H ₁₀ + 96% He)	3 h (4% i-C ₄ H ₁₀ + 96% He)

La procédure expérimentale de l'essai B consiste à préoxyder l'échantillon sous (20% O₂ + 80% He) puis à le réduire sous (4% H₂ + 96% He) et enfin à le carburer sous (2% i-C₄H₁₀ + 2% H₂ + 96% He). L'essai C, consiste à préoxyder l'échantillon sous oxygène et à le carburer sous isobutane (i-C₄H₁₀) seul. Les courbes de variation de masse et les courbes cinétiques de ces trois essais sont présentées consécutivement sur les Figures (E.1 et E.2).

L'étape de réduction de la couche d'oxyde est prépondérante sur la carburation. La réduction est favorisée en milieu isobutane-hydrogène. Elle est moins efficace en milieu réducteur et carburant (voir Figure E.2). L'échantillon le plus réduit comportant la plus grande surface réactive en raison de la porosité ouverte se carbure le plus et enregistre la plus grande prise de masse. Ces résultats sont confirmés par les analyses des coupes métallographiques des échantillons corrodés. Ces observations ont révélés la réduction limitée des couches d'oxydes pour l'essai réalisé sous isobutane seul (Figure E.3 – Essai C), et la présence d'un dépôt de graphite dans les zones réduites et poreuses. On remarque aussi la réduction incomplète des couches d'oxydes pour l'essai réalisé sous hydrogène (Figure E.3 – Essai B).

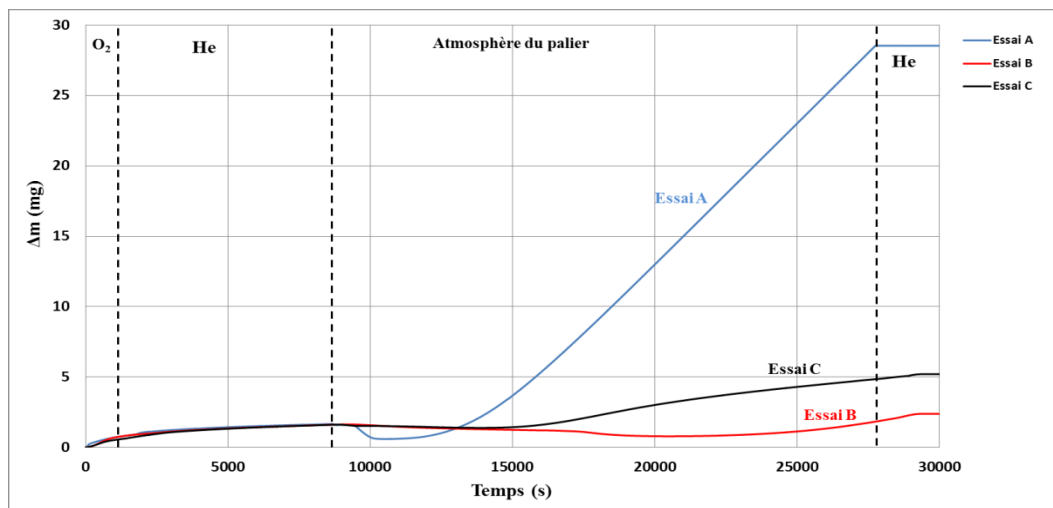


Figure E.1 : Courbes de variation de masse pour les différents essais réalisés avec des mélanges gazeux différents

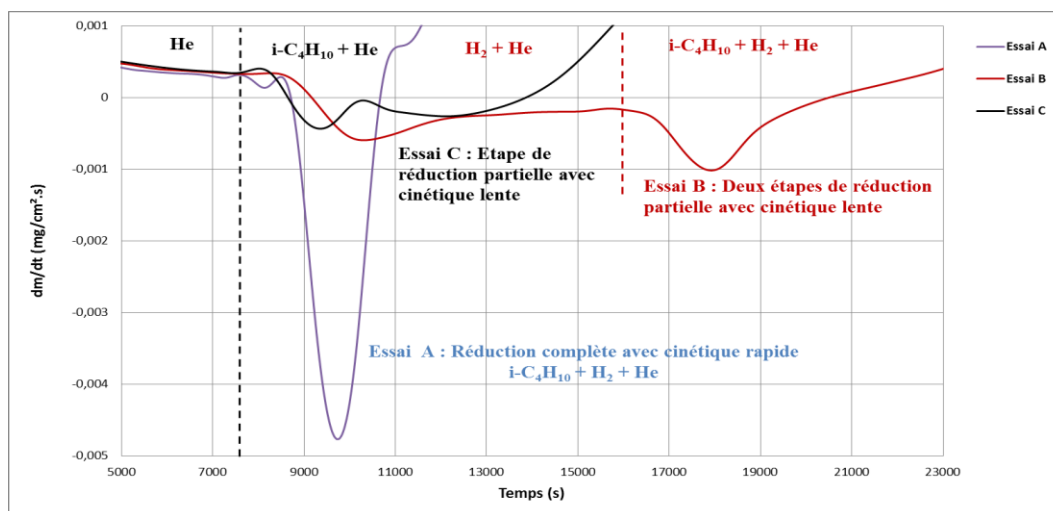


Figure E.2 : Courbes cinétiques de différents essais réalisés avec des mélanges gazeux différents

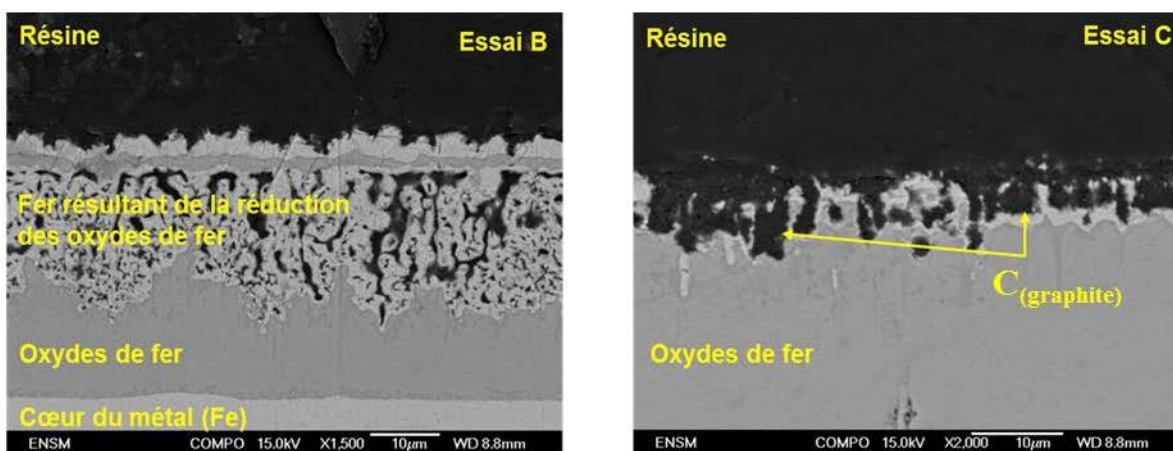


Figure E.3 : Coupe métallographique des échantillons corrodés selon les différents essais réalisés (Essai B & C)

Références bibliographiques

- [1] K. Ono, «Acoustic emission,» *Encyclopedia of acoustics, Wiley chapter 68*, vol. 2, 1997.
- [2] A. Galerie et L. Antoni, «Corrosion sèche des métaux - Méthodes d'étude, M4220,» *Dossier techniques de l'ingénieur*, p. 3, 10 06 2003.
- [3] F. Ropital, «Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière (cor750),» *Techniques de l'ingénieur*, 12 2010.
- [4] D. Lockner, «The role of acoustic emission in the study of rock fracture,» *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics*, pp. 883-899, 1993.
- [5] J. Capelle, «Thèse (Étude de la nocivité d'un défaut de type éraflure sur une conduite destinée au transport de gaz naturel soumise à une pression d'hydrogène),» Metz, 2008.
- [6] Acoustic Emission Testing, (3rd Edition, Volume 6 of Nondestructive Testing Handbook), American Society for Nondestructive Testing, 2005.
- [7] J. Kaiser, Thèse (Untersuchung über das Auftreten von Geräuschen beim Zugversuch), Technische Universität München, 1950.
- [8] C. A. Tatro, «Sonic technique in the detection of crystal slip in metal,» *Engineering Research*, vol. 1, pp. 23-28, 1957.
- [9] H. L. Dunegan, «Acoustic Emission: A Promising Technique, UCID-4643,» Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, CA, 1963.
- [10] K. Máthis et F. Chmelik, «Exploring Plastic Deformation of Metallic Materials by the Acoustic Emission Technique,» InTech, 2012.
- [11] R. TOUYA, «Contrôle non destructif par émission acoustique,» Directions des Recherches Etudes et Techniques, 1979.
- [12] F. Grosjean, J. Kittel, F. Ropital, E. Serris et V. Peres, «Coupling of thermogravimetric and acoustic emission technics for high temperature corrosion studies,» *Spectra Analyse*, vol. 279, pp. 35-44, 2011.
- [13] G. Michlmayr, D. Cohen et D. Or, «Sources and characteristics of acoustic emissions from mechanically stressed geologic granular media — A review,» *Earth-Science Reviews*, vol. 112, pp. 97-114, 2012.
- [14] S. Frydman et A. Pszonka, «Acoustic emission of two phase brass,» *Materials Science and Engineering*, vol. 40, pp. 191-196, 1979.
- [15] M. Walter, M. Schütze et A. Rahmel, «Behavior of oxide scales on alloy 800 H and HK 40 during thermal cycling,» *Oxidation of Metals*, vol. 40, pp. 37-63, 1993.
- [16] L. Gaillet, S. Benmedakhne, A. Laksimi et G. Moulin, «Nickel high temperature oxydation under creep loading using acoustic emission monitoring,» *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 1479-1484, 2003.
- [17] A. Marec, «Thèse (Contrôle de santé des matériaux hétérogènes par émission acoustique et acoustique non linéaire : discrimination des mécanismes d'endommagement et estimation de la durée de vie

Bibliographie

- restante),» Le Mans, 2008.
- [18] M. T. Tran, «Thèse (Approches des mécanismes d'oxydation thermique par l'émission acoustique),» Grenoble, 2011.
- [19] M. Shaira, N. Godin, P. Guy, L. Vanel et J. Courbon, «Evaluation of the strain-induced martensitic transformation by acoustic emission monitoring in 304L austenitic stainless steel: Identification of the AE signature of the martensitic transformation and power-law statistics,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 492, pp. 392-399, 2008.
- [20] N. Godin, M. R'Mili, P. Reynaud, J. Lamon et G. Fantozzi, «Emission acoustique et endommagement des composites : Intérêts et limites des techniques de reconnaissance de forme,» chez *JNC 17*, Poitiers, 2011.
- [21] D. Renusch et M. Schütze, «Experience with the use of the acoustic emission technique for monitoring scale failure in wet and dry environments,» *Materials at High Temperatures*, vol. 22, pp. 35-45, 2005.
- [22] W. Christl, A. Rahmel, M. Schütze et ., «Application of the acoustic emission technique for the detection of oxide scale cracking during thermal cycling,» *Materials Science and Engineering*, vol. 87, pp. 289-293, 1987.
- [23] M. Schulte, A. Rahmel et M. Schütze, «The sulfidation behavior of several commercial Ferritic and Austenitic steels,» *Oxidation of Metals*, vol. 49, pp. 33-70, 1998.
- [24] A. S. Khanna, B. B. Jha et B. Raj, «Detection of breakaway oxidation and spalling in the oxide scales of 2¼ Mo – 1 Cr steel using acoustic emission technique,» *Oxidation of Metals*, vol. 23, pp. 159-176, 1985.
- [25] Y. C. Zhou et T. Hashida, «Thermal fatigue failure induced by delamination in thermal barrier coating,» *International Journal of Fatigue*, vol. 24, pp. 407-417, 2002.
- [26] P. J. Van De Loo, A. Wolfert, R. H. Schelling, J. Schoorlemmer et T. M. Kooistra, «Low alloy steel metal dusting: detailed analysis by means of acoustic emission,» *Journal of Acoustic Emission*, vol. 20, pp. 238-247, 2002.
- [27] F. Ferrer, J. Goudiakas et E. Andres, «Acoustic emission study of dimethyl disulfur as metal dusting inhibitor,» *Corrosion*, 2001.
- [28] P. Robin, F. Gitzhofer et M. I. Boulos, «Acoustic emission techniques for life prediction of TBCs under thermal cycling conditions,» *Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Singapore*, pp. 1247-1253, 2001.
- [29] R. K. Singh Raman, «Influence of microstructural variations in the weldment on the high-temperature corrosion of 2.25Cr-1Mo steel,» *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. A26, pp. 1847-1858, 1995.
- [30] M. Schütze, «Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat(resistant steels under tensile strains,» *Oxidation of Metals*, vol. 24, pp. 199-232, 1985.
- [31] C. Bruns et M. Schütze, «Investigation of the mechanical properties of oxide scales on Nickel and TiAl,» *Oxidation of Metals*, vol. 55, pp. 35-68, 2001.
- [32] D. Renusch et M. Schütze, «Measuring and modeling the TBC damage kinetics by using acoustic emission analysis,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, pp. 740-744, 2007.

Bibliographie

- [33] S. Taniguchi, T. Furukawa et T. Shibata, «Failure of scales formed on Cu-containing low carbon steels during cooling,» *ISIJ International*, vol. 37, pp. 263-271, 1997.
- [34] E. C. Subbarao et V. Srikanth, «Acoustic emission and phase transitions in YBa₂Cu₃O_{7-x},» *Physica C: Superconductivity*, vol. 171, pp. 449-453, 1990.
- [35] W. Przybilla et M. Schütze, «Growth stresses in the oxide scales on TiAl alloys at 800 and 900°C,» *Oxidation of Metals*, vol. 58, pp. 337-359, 2002.
- [36] W. Przybilla et M. Schütze, «Role of growth stresses on the structure of oxide scales on nickel at 800 and 900°C,» *Oxidation of Metals*, vol. 58, pp. 103-145, 2002.
- [37] J. Favergeon, G. Moulin, A. Makni et L. Lahoche, «The Effect of Oxide Scale on the Mechanical Behavior of Low Alloyed Steel at High Temperature,» *Materials Science Forum*, Vols. %1 sur %2522-523, pp. 401-408, 2006.
- [38] F. Favergeon, G. Moulin et G. Bérangerc, «Application de l'émission acoustique à l'oxydation haute température,» chez *Matériaux 2006*, Dijon, France, 13-17 Novembre 2006.
- [39] M. T. Tran, M. Boinet, A. Galerie et Y. Wouters, «Detection of breakaway oxidation with acoustic emission during titanium oxide scale growth,» *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2365-2371, 2010.
- [40] R. F. Hochman et J. H. Burson, «The fundamentals of metal dusting,» *Am. petroleum inst. division of refining, Proceedings*, vol. 46, pp. 331-344, 1966.
- [41] R. F. Hochman, «Proc. Of the symp. On Properties of High Temperatures Alloys with Emphasis on Environmental Effects (Eds. Z.A. Foroulis and F.S. Pettit),» chez *The Electrochemical Society*, 1977.
- [42] M. J. Bennett, D. J. Buttle, P. D. Colledge, J. B. Price, C. B. Scruby et K. A. Stacey, «Spallation of Oxide Scales from 20%Cr-25%Ni-Nb Stainless Steel,» *Materials Science and Engineering*, vol. A 120, pp. 199-206, 1989.
- [43] H. J. Schmutzler et H. J. Grabke, «Application of an acoustic-emission technique to the high-temperature oxidation of Fe-Cr-Al alloys,» *Oxidation of Metals*, vol. 39, pp. 15-29, 1993.
- [44] F. Ropital, P. Dascotte, P. Marchand, T. Faure, J. C. Lemain et A. Poust, «Coupling Thermogravimetric and Acoustic Emission measurements : its application to study the inhibition of catalytic coke deposition,» chez *EUROCORR*, Nice, France, 2004.
- [45] L. Rayleigh, «On waves propagating along the plane of an elastic solid,» *Proc. London Math. Soc.*, vol. 17, pp. 4-11, 1885.
- [46] A. E. Love, *Some problems of geodynamics*, London: Cambridge University Press, 1911.
- [47] D. Royer et E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides - Tome 1: Propagation libre et guidée*, Paris : Masson, 1996.
- [48] B. A. Auld, «Acoustic fields and waves in solids Chichester,» Wiley- Interscience, 1973.
- [49] J. Sikorska et J. Pan, «The effects of waveguide material and shape on AE transmission characteristics part 1: Traditional features,» *Journal Acoustic Emission*, vol. 22, pp. 264-273, 2004.
- [50] J. Sikorska et J. Pan, «The effects of waveguide material and shape on AE transmission characteristics part2: frequency and Joint-Time-Frequency characteristics,» *Journal Acoustic Emission*, vol. 22, pp. 274-287, 2004.

Bibliographie

- [51] K. Ono et H. Cho, «Rods and Tubes as AE waveguides,» *AWGAE*, vol. 49, pp. 495-502, 2004.
- [52] G. MISTRAS, «Traitement par Reconnaissance de forme des signaux d'EA (Rapport de stage),» MISTRAS GROUP, 2011.
- [53] P. Partridge, «The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals,» *Metallurgical reviews*, vol. 118, pp. 169-194, 1967.
- [54] E. Levin, C. Robbins et H. McMurdie, «Phase diagrams for ceramists,» *American Ceramic Society*, 1975.
- [55] D. Charquet, «Propriétés du zirconium et de l'hafnium, M560,» *Techniques de l'ingénieur*, 1985.
- [56] R. Tricot, «Zirconium et hafnium - Métallurgie M 2360,» *Techniques de l'ingénieur*, 1994.
- [57] J. P. Mardon, «Techniques de l'ingénieur bn3700 (Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée),» 2008.
- [58] C. Proff, «Thèse (Aspects microstructuraux de l'oxydation d'alliages de zirconium),» Grenoble, 2011.
- [59] M. Lasserre, «Thèse (Modélisation des phénomènes de corrosion du Zircaloy-4 sous mélanges oxygène-azote à haute température),» Saint-Etienne, 2013.
- [60] IAEA, «Waterside Corrosion of Zirconium in Nuclear Power Plants,» chez *IAEA-TECDOC-996*, Vienna, 1998.
- [61] J. P. Abriata, J. Garcés et J. Versaci, «The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system,» *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, pp. 116-121, 1986.
- [62] L. Kurpaska, «Thèse (Analysis of mechanical stresses in oxide films at high temperature : application to the Zr/ZrO₂ system),» Compiègne, 2012.
- [63] N. Petigny, P. Barberis, C. Lemaignan, C. Valot et M. Lallement, «In-situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy-4 and Zr-1NbO,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 280, pp. 318-330, 2000.
- [64] B. Benali, A. M. Huntz, M. Andrieux, M. Ignat et S. Poissonnet, «Internal stresses and stability of the tetragonal phase in zirconia thin layers deposited by OMCVD,» *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 5807-5813, 2008.
- [65] M. Tupin, «Thèse (Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants),» Saint-Etienne, 2002.
- [66] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, 1988.
- [67] V. Busser, «Thèse (Mécanismes d'endommagement de la couche d'oxyde des gaines de crayons de combustible en situation accidentelle de type RIA),» Cadarache, 2009.
- [68] M. Parise, «Thèse de Doctorat (Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium. Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal/oxyde),» Paris, 1996.
- [69] G. Schanz et S. Leistikow, «(Microstructural reasons for mechanical oxide degradation (breakaway effects) and resulting kinetic anomalies of Zircaloy-4/steam-HT-oxidation) dans Proceedings of 8th International Congress on Metallic Corrosion,» Allemagne, 1981.

Bibliographie

- [70] H.-I. Yoo, B.-J. Koo, J.-O. Hong, I.-S. Hwang et Y.-H. Jeong, «A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, pp. 235-241, 2001.
- [71] P. Bouvier, «Thèse (Etude Raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de Zirconium),» Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2000.
- [72] J. Godlewski, «Thèse (Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau : influence de la zircone tetragonale sur le mecanisme de croissance de l'oxyde),» Univeriste de Technologie de Compiegne , Compiegne, 1990.
- [73] L. Kurpaska, J. Favergeon, G. Moulin et J. M. Roelandt, «Zirconia layer formed by high temperature oxidation of pure zirconium – stress generated at the zirconium/zirconia interface,» *Oxidation of metals*, vol. 79, pp. 261-277, 2013.
- [74] I. Idarraga, «Thèse (Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium),» Grenoble, 2011.
- [75] E. B. Evans, N. Tsangarakis, H. B. Probst et N. J. Garibotti, «Symposium on High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments,» Proceedings of the Conference on Metallurgical Society of AIME, Boston, 9-10 mai 1972.
- [76] M. Tupin, M. Pijolat, F. Valdivieso et M. Soustelle, «Oxidation kinetics of ZrNbO in steam: Differences between the pre- and post-transition stages,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 342, pp. 108-118, 2005.
- [77] M. Lasserre, V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez et J. P. Mardon, «Qualitative analysis of Zircaloy-4 cladding air degradation in O₂-N₂ mixtures at high temperature,» *Materials and Corrosion*, vol. 64, 2013.
- [78] M. Parise, O. Sicardy et G. Cailletaud, «Modelling of the Mechanical Behavior of the Metal-Oxide System During Zr Alloy Oxidation,» *Journal of nuclear materials*, vol. 256, pp. 35-46, 1998.
- [79] G. A. Slabbert, F. M. L. Mulaudzi, L. A. Cornish, M. J. Papo, V. Morudu et J. Zhang, «The effect of the matrix structure on the metal dusting rate in hydrocarbon environments,» *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 113, pp. 81-90, 2013.
- [80] K. Natesan et Z. Zeng, Development of Materials Resistant to Metal Dusting Degradation, Energy Technology Division, Argonne National Laboratory , March 2006 .
- [81] F. Ropital, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques compréhension des phénomènes et application dans l'industrie pétrolière et des procédés, préfacé par Yves Chauvin, Paris: Editions Technip, 2009.
- [82] G. Han, D. Feng et B. Deng, «Metal dusting and coking of alloy 803,» *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 443-452, 2004.
- [83] A. Galerie et L. Antoni, «Corrosion sèche des métaux - Cas industriels : oxydation, carburation - M 4 224,» *Dossier techniques de l'ingénieur*, 10 12 2002.
- [84] H. J. Grabke, «Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting,» *Materials and corrosion*, vol. 49, pp. 303-308, 1998.
- [85] R. F. Hochman et J. H. Burson, «The fundamentals of metal dusting,» chez *Am. petroleum inst. division of refining, Proceedings, Vol. 46, pp. 331-344.*, 1966.

Bibliographie

- [86] R. F. Hochman, «Basic studies of metal dusting deterioration in carbonaceous environments at elevated temperatures,» chez *Proc. of the 4th Int. Congress on Met. Corr, The Netherlands*, pp. 258-263., Amsterdam, 1972.
- [87] H. J. Grabke, R. Krajak et J. C. Nava Paz, «on the mechanism of catastrophic carburization: 'Metal Dusting',» *Corrosion Science*, vol. 35, pp. 1141-1150, 1993.
- [88] H. J. Grabke, «Metal Dusting of Low- and High-Alloy Steels,» *Corrosion science*, vol. 51, pp. 711-720, 1995.
- [89] H. J. Grabke, Carburization a high temperature corrosion phenomenon, Materials Technology Institute of the chemical process industries , 1998.
- [90] D. J. Young, J. Zhang, C. Geers et M. Schütze, «Recent advances in understanding metal dusting: A review,» *Materials and corrosion*, vol. 62, pp. 7-28, 2011.
- [91] Z. Zeng, K. Natesan et V. A. Maroni, «Investigation of Metal Dusting Mechanism in Fe-base Alloys Using Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Electron Microscopy,» *Oxidation of Metals*, vol. 58, pp. 147-170, 2002.
- [92] C. H. Toh, P. R. Munroe, D. J. Young et “, «Metal Dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys under cyclic conditions,» *Oxidation of metals*, vol. 58, pp. 1-21, 2002.
- [93] J. Zhang, A. Schneider et G. Inden, «Characterisation of the Coke Formed during Metal Dusting of Iron in CO-H₂-H₂O Gas Mixtures,» *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1329-1341, 2003.
- [94] J. Zhang, A. Schneider et G. Inden, «Effect of Gas Composition on Cementite Decomposition and Coke Formation on Iron,» *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 281-299, 2003.
- [95] A. Schneider, «Iron layer formation during cementite decomposition in carburising atmospheres,» *Corrosion science*, vol. 44, pp. 2353-2365, 2002.
- [96] A. Schneider et G. Inden, «Carbon diffusion in cementite (Fe₃C) and Hägg carbide (Fe₅C₂),» *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* , vol. 31, pp. 141-147, 2007.
- [97] D. J. Young, M. A. A. Motin et J. Zhang, «Diffusion in Metal Dusting Processes,» *Defect and Diffusion Forum*, Vols. %1 sur %2289-292, pp. 51-62, 2009.
- [98] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* B21, 25, 1933.
- [99] P. Szakálos, «Mechanisms and driving forces of metal dusting,» *Materials and corrosion*, vol. 54, pp. 752-762, 2003.
- [100] P. Szakálos, «Thèse (Mechanisms of metal dusting),» Stockholm, 2004.
- [101] B. Schmid, J. H. Walmsley, Ø. Grong et R. Ødegård, «Microscale investigations of the metal-dusting corrosion mechanism on mild steel,» *Met. and Mat. Trans. A (USA)*, vol. 34 A, pp. 345-354 A, 2003.
- [102] E. Pippel, J. Woltersdorf, H. J. Grabke et S. Strauss, «Microprocesses of metal dusting on iron,» *Steel Research*, vol. 66, pp. 217-222, 1995.
- [103] E. Pippel, E. Woltersdorf et R. Schneider, «Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys,» *Materials and Corrosion*, vol. 49, pp. 309-316, 1998.
- [104] N. Lei, C. Zhou, G. Hu et C. Chen, «Thermodynamic analysis of metal dusting on iron in CO-H₂-H₂O atmosphere,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 18, pp. 222-224, 2009.

Bibliographie

- [105] F. Bonnet, Thèse (étude des mécanismes d'action du soufre sur le cokage catalytique du fer), PARIS VI, 2001.
- [106] R. T. K. Baker, J. R. Alonzo, J. A. Dumesic et D. J. C. Yates, «Effects of the surface state of iron on filamentous carbon formation,» *Journal of catalysis*, vol. 77, pp. 74-84, 1982.
- [107] S. Tokura, N. Otsuka et T. Kudo, «Coke formation on proxidized iron and nickel in a CH₄-H₂ gas atmosphere at 1000°C,» *Corrosion*, vol. 49, pp. 561-568, 1993.
- [108] H. J. Grabke, «Coking caused by fine metal particles from oxide reduction,» *Materials and Corrosion*, vol. 50, pp. 673-674, 1999.
- [109] L. V. Bogdandy et H. J. Engell, *The Reduction of Iron Ores*, Springer-Verlag, 1971.
- [110] D. Wagner, *Etude expérimentale et modélisation de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène*, Lorraine, 2008.
- [111] O. Devisme, *Contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène : Mécanisme et cinétique de la réaction, Mémoire présenté en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur du Conservatoire des Arts et Métiers*, 2005 .
- [112] C. Wagner, «Mechanism of the reduction of oxides and sulfides to metals,» *Journal of Metals*, vol. 4 (Trans), pp. 214-216, 1952.
- [113] N. Towhidi et J. Szekely, «Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with carbon monoxide-hydrogen mixtures over the temperature range 600-1234 °C,» *Ironmaking and Steelmaking*, pp. 237-249, 1981.
- [114] J. Fusy, R. Martin, M. Dzierzynski et M. Niclause, « La pyrolyse de l'isobutane pur,» *Bulletin de la société chimique de France*, vol. 12, pp. 3783-3790, 1966.
- [115] K. A. Cumming et B. W. Wojciechowski, «Hydrogen transfer, coke formation, and catalyst decay and their role in the chain mechanism of catalytic cracking,» *Catalysis Review – Science Engineering*, vol. 38, pp. 101-157, 1996.
- [116] B. W. Wojciechowski et M. M. Basir, «The Cracking of isobutane interpreted as a chain mechanism,» *Journal of Catalysis*, vol. 147, pp. 352-354, 1994.
- [117] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion of Metals*, 1966.
- [118] L. Danguy et R. Quivy, «Rétrodiffusion (Backscattering) des électrons par les solutions et les alliages,» *Le Journal de physique et le radium*, vol. 17, pp. 320-325, Avril 1956.
- [119] D. B. Williams, R. Michael, I. Goldstein et D. Roming, «Definition of the spatial resolution of X-ray microanalysis in thin foils,» *Ultramicroscopy*, vol. 47, pp. 121-132, 1992.
- [120] G. GN-MEBA et F. Bisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, EDP Sciences, 2008.
- [121] A. Rahmel et W. Schwenk, *Korrosion und korrosionsschutz von Stählen*, Weunheim: Verlag Chemie, 1977.
- [122] B. Adhemar, «Learning to swim in a sea of wavelets,» *Mathematical Society*, vol. 2, pp. 1-46, 1995.
- [123] B. Pesquet-Popescu et J. C. Pesquet, «Onelettes et applications,» *Techniques de l'ingénieur (TE 5215)*, 10 08 2001.

Bibliographie

- [124] A. Sibil, «Thèse (Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircone : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique),» INSA, Lyon, 2011.
- [125] P. Barberis, T. Merle-Mejean et P. Quintard, «On Raman spectroscopy of zirconium oxide films,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 246, p. 232_243, 1997.
- [126] J. E. Maslar, W. S. Hurst et W. J. Bowers, «In-situ Raman spectroscopic investigation of zirconium-nobium alloy corrosion under hydrothermal conditions,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 298, pp. 239-247, 2001.

Liste des Figures

Figure I.1 : Températures de fonctionnement de divers procédés et opérations [2]-----	8
Figure I.2 : Schéma d'un système de contrôle par émission acoustique (EA) in situ d'un équipement industriel	11
Figure I.3 : Exemple de salve d'émission acoustique (observée lors du dépôt de carbone sur un guide d'onde en alumine à 650 °C) -----	13
Figure I.4 : Résultats de classification en suivant l'évolution de l'amplitude/temps de montée en fonction de la fréquence moyenne [19] -----	16
Figure I.5 : Dispositif de contrôle par EA des tubes de grande dimension pendant des essais de cyclage thermique [21] -----	17
Figure I.6 : La variation de l'activité acoustique et de l'épaisseur de couches de sulfure de l'alliage (13% Cr-1% Mo-0.25% V) en fonction de temps pendant le palier isotherme à 400 °C [23]-----	18
Figure I.7 : Emplacement de capteur de l'EA sur l'échantillon en forme de T [24] -----	19
Figure I.8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour suivre la fatigue thermique induite par le décollement du système de revêtement de barrière thermique [25] -----	20
Figure I.9 : Dispositif expérimental de contrôle de la corrosion par metal dusting par émission acoustique [26]	20
Figure I.10 : Variation de l'énergie des salves d'EA (aJ) en fonction du nombre de coups de ces salves [■ bruit instrumental, ▲ metal dusting (oxyde), ▼ metal dusting (métal)] [26]-----	21
Figure I.11 : Dispositif expérimental utilisé pour le suivi de l'inhibition du metal dusting par émission acoustique [27] -----	22
Figure I.12 : Variation de l'activité acoustique lors d'un test de corrosion par metal dusting [27] -----	22
Figure I.13 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le suivi des signaux acoustiques au cours des essais d'oxydation d'acier [29] -----	24
Figure I.14 : Dispositif expérimental permettant d'enregistrer les signaux acoustiques [30] -----	24
Figure I.15 : Schéma du dispositif expérimental de mesure des signaux acoustiques [31] -----	25
Figure I.16 : Analyse détaillée des signaux acoustiques (Amplitude, énergie et fréquence moyenne) enregistrés lors de la déformation des couches d'oxyde de l'alliage à base de TiAl à 900 °C (préoxydation pendant 25 heures à 900 °C sous air) [31]-----	26
Figure I.17 : Dispositif de contrôle par émission acoustique [32] -----	26
Figure I.18 : Dispositif de mesure d'émission acoustique [33]-----	27
Figure I.19 : Variation de la température et de la vitesse d'émission acoustique (salve.s ⁻¹) en fonction du temps (s) pendant le refroidissement après une étape d'oxydation à 800 °C (échantillon contenant 1% massique de cuivre) [33]-----	28
Figure I.20 : a) Variation de la température et de la vitesse d'émission acoustique (salve.s ⁻¹) en fonction du temps (s) pendant le refroidissement après une étape d'oxydation à 1 113 °C (échantillon contenant 1% massique de cuivre). b) Coupe métallographique de l'échantillon oxydée [33]. -----	28
Figure I.21 : Schéma du dispositif expérimental [34]-----	29
Figure I.22 : Variation du nombre de coups cumulé en fonction de la température (T < 800 °C) et la variation du nombre de coups enregistré chaque fois qu'on refroidit de 5 °C [34]-----	29
Figure I.23 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour suivre l'évolution des contraintes à l'intérieur de la couche d'oxyde de l'alliage (Ti-48Al-2Cr) (couplage de l'EA aux essais de déflexion) [35] -----	30
Figure I.24 : Résultats des essais de flexion et d'EA pendant le palier isotherme (100 heures) de l'essai d'oxydation à 800 °C sous air des échantillons de (Ti-48Al-2Cr) [35] -----	31
Figure I.25 : Schéma du dispositif expérimental qui permet de réaliser des essais de flexion et d'enregistrer des signaux acoustiques sous atmosphère contrôlée [37] -----	32
Figure I.26 : (a) Evolution dans le temps des énergies absolues mesurées pour le zirconium soumis à un fluage sous faible contrainte à 500 °C sous oxygène. (b) Coupe métallographique de l'échantillon oxydé sous oxygène 4h à 500 °C puis sollicitation mécanique en fluage avec 40 MPa de contraintes appliquées [38]-----	32
Figure I.27 : Guide d'onde en alumine pour l'acquisition des signaux d'émission acoustique [39] -----	33

Liste des Figures

Figure I.28 : Variation des salves d'EA en fonction du temps pendant l'oxydation de titane à 900 °C sous oxygène [39] -----	33
Figure I.29 : Dispositif expérimental du couplage réalisé par Bennett et al. [42] afin de suivre l'oxydation d'un acier inoxydable à haute température -----	35
Figure I.30 : Variation en fonction du temps de nombre de coups cumulé, de la température et de la variation de la masse de l'échantillon pendant le refroidissement après 312 heures d'oxydation sous CO ₂ à 950 °C [42]-----	35
Figure I.31 : Dispositif de couplage de l'analyse thermogravimétrique à l'émission acoustique Schmutzler et al. [43] -----	36
Figure I.32 : Variation de la masse de l'échantillon (a) et du nombre de coups cumulé (b) en fonction de temps pendant trois cycles thermiques d'oxydation de l'alliage (Fe-20Cr-5Al) [43] -----	36
Figure I.33 : Système d'émission acoustique implanté sur la thermobalance TGA92 [12]-----	37
Figure I.34 : Variation de la masse de l'échantillon et des signaux d'EA (amplitude) au cours des essais de corrosion à 650 °C avec H ₂ S (1) et sans H ₂ S (2) [12]-----	38
Figure I.35 : Couplage TG – EA lors de cokage d'un échantillon de nickel pré-réduit à 650 °C [12]-----	38
Figure I.36 : Couplage TG – EA lors de cokage d'un échantillon de fer pré-oxydé à 650 °C [12]-----	39
Figure I.37 : Variation de la masse de l'échantillon (courbe rouge) et de l'amplitude des salves d'EA qui étaient enregistrés lors de l'oxydation du magnésium à 500 °C sous 20% O ₂ [12] -----	40
Figure I.38 : Dispositif de suivi de l'évolution des paramètres des ondes élastiques (amplitude, énergie, forme d'onde ...) dans un matériau [49] -----	44
Figure I.39 : Variation des formes des ondes en fonction du temps pour différents types de matériaux (émetteur-capteur sans guide d'onde, aluminium, acier doux, acier inoxydable SS316, alumine, polymère thermoplastique Delrin [CH ₂ O] _n) [49] -----	44
Figure I.40 : Thermobalance symétrique TAG 16 SETARAM, équipée du système d'acquisition des signaux d'émission acoustique -----	46
Figure I.41 : Schéma du dispositif expérimental du couplage de l'analyse thermogravimétrique (TAG 16) avec l'émission acoustique-----	48
Figure I.42 : Emplacement des capteurs PZT et du préamplificateur dans la tête de la thermobalance -----	48
Figure I.43 : Fenêtre temporelle qui détermine la fin de la salve d'EA (HDT) [52]-----	50
Figure I.44 : Fenêtre temporelle qui détermine le temps de réarmement du système d'acquisition (HLT) [52]--	50
Figure I.45 : Fenêtre temporelle qui détermine le maximum de la salve (PDT) [52]-----	51
Figure I.46 : (a) Canne ATD; (b) Capteurs d'EA collés sur un support métallique-----	53
Figure I.47 : Echantillon de Zircaloy-4 serré sur le guide d'onde en alumine -----	53
Figure I.48 : Plan du guide d'onde en alumine-----	54
Figure I.49 : (a) Support métallique et préamplificateur ; (b) Guide d'onde en alumine optimisé -----	55
Figure II.1 : Diagramme pression-température du zirconium [54]-----	58
Figure II.2 : Microstructure des précipités Zr(Cr, Fe) ₂ , d'après le rapport de l'agence internationale de l'énergie atomique en 1998 [60])-----	59
Figure II.3 : Diagramme de phase du système Zr-O [61]-----	60
Figure II.4 : Coupe métallographique d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé sous air à 850 °C [59] -----	62
Figure II.5 : Reproductibilité des courbes (A) de prise de masse et (B) de vitesse pour des essais d'oxydation des plaquettes de Zircaloy-4 sous 5% O ₂ - 5% N ₂ - 90% He à 850 °C [59]-----	63
Figure II.6 : Schéma de la répartition des contraintes le long de l'interface oxyde-métal d'après Parise [68] ----	64
Figure II.7 : Variation du pourcentage de zircone quadratique (Tetragonal) en fonction de l'épaisseur de la couche de zircone d'après Bouvier et Godlewski [73]-----	64
Figure II.8 : Images Raman de l'intensité intégrée de l'un des pics de zircone quadratique (β-ZrO ₂) pour une couche d'oxyde formée sur du Zircaloy-4 à 800 °C sous air [74] -----	65

Liste des Figures

Figure II.9 : Courbes de prise de masse lors de l'oxydation de zirconium sous oxygène à des températures supérieures à 700 °C [75]-----	66
Figure II.10 : Courbes de prise de masse (A) et de vitesse (B) de Zircaloy-4 à 850 °C sous 20% O ₂ - 80% N ₂ - 0% He ; 20% O ₂ - 0% N ₂ - 80% He et sous 0,03% O ₂ - 80% N ₂ 20% He [59]-----	67
Figure II.11 : Plaquette de Zircaloy-4 (5 mm x 5 mm x 0,5 mm) positionnée sur le guide d'onde en alumine optimisé-----	68
Figure II.12 : Schéma de positionnement de l'échantillon sur le guide d'onde-----	69
Figure II.13 : Variation de prise de masse du Zircaloy-4, corrosion à 900 °C sous mélange 1 -----	70
Figure II.14 : Vitesse de prise de masse du Zy-4, corrosion à 900 °C sous mélange 1 -----	71
Figure II.15 : Vitesses de prise de masse du Zircaloy-4, essais de reproductibilité corrosion à 900 °C sous mélange 1 -----	72
Figure II.16 : Fréquence moyenne des salves (▲) enregistrées au cours d'un test à blanc sous (75% He + 21% O ₂ + 4% N ₂)-----	73
Figure II.17 : Variation de la prise de masse du Zircaloy-4 en fonction du temps (--) et variation de la fréquence moyenne des salves enregistrées pendant le test à blanc (▲) et l'essai de corrosion du zircaloy à 900 °C [75% He + 21% O ₂ + 4% N ₂] (●)-----	73
Figure II.18 : Vitesse de prise de masse du Zircaloy-4 (—) et amplitude des salves enregistrées (●) au cours de la première série d'oxydation sous [75% He + 21% O ₂ + 4% N ₂]-----	74
Figure II.19 : Vitesses de prise de masse et amplitude des salves, essai de reproductibilité-----	75
Figure II.20 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (coups cumulé), essais de reproductibilité-----	76
Figure II.21 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (Energie absolue cumulée), essais de reproductibilité-----	76
Figure II.22 : Coupe métallographique d'un échantillon de Zircaloy-4 corrodé 5 heures sous (75% He + 21% O ₂ + 4% N ₂) à 900 °C, (a) centre de la plaquette (b) extrémité de la plaquette -----	77
Figure II.23 : Représentation en coupe d'une plaquette en cours de transformation (les zones grises représentent les zones transformées) [59]-----	79
Figure II.24 : Courbes de vitesse obtenues expérimentalement et à l'aide du modèle sous (5% O ₂ - 5% N ₂ - 90% He) [59]-----	80
Figure II.25 : Courbes expérimentales de vitesse de prise de masse et courbe calculée -----	80
Figure II.26 : Variation de la prise de masse en fonction de temps pour différentes pressions partielles d'azote	81
Figure II.27 : Vitesses de prise de masse pour différentes pressions partielles d'azote -----	82
Figure II.28 : Vitesses de prise de masse pour les essais de corrosion avec 2,4% azote (—) et 4% azote (—) et activité acoustique (a) amplitude des salves ; (b) nombre de coups cumulés -----	83
Figure II.29 : Variation de la prise de masse Oxydation du Zircaloy-4 à 900 °C-----	84
Figure II.30 : Vitesses de prise de masse. Essais de reproductibilité d'oxydation du Zircaloy-4 à 900 °C -----	85
Figure II.31 : Variation de la prise de masse, palier de 5 heures (—), palier de 10 heures (—) -----	85
Figure II.32 : Vitesses de prise de masse, palier de 5 heures (—), palier de 10 heures (—)-----	86
Figure II.33 : Vitesse de prise de masse du Zircaloy-4 et amplitude des salves enregistrées pendant les essais d'oxydation () -----	86
Figure II.34 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (coups cumulés), essais de reproductibilité sous oxygène avec 5 heures de palier. -----	87
Figure II.35 : Vitesses de prise de masse et activité acoustique (coups cumulés), (—) palier de 5 heures, (—) palier de 10 heures -----	88
Figure II.36 : Coupe métallographique de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé pendant 5 heures à 900 °C-----	89
Figure II.37 : Coupe métallographique de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé pendant 10 heures à 900 °C -----	89
Figure II.38 : Comparaison de la prise de masse des échantillons de Zircaloy-4 corrodé sous mélange 1 (—) et mélange 2 (—)-----	90

Liste des Figures

Figure II.39 : Comparaison de la vitesse de prise de masse des échantillons de Zircaloy-4 corrodé sous mélange 1 (—) et mélange 2 (—)-----	91
Figure II.40 : Comparaison de l'amplitude des salves enregistrées pendant les essais d'oxydation du Zircaloy-4 sous mélange 1 (●) et sous mélange 2 (▲) -----	92
Figure II.41 : Cellule chauffante Raman in-situ-----	92
Figure II.42 : Superposition des spectres Raman obtenus lors nos essais de corrosion de Zircaloy-4 sous air à 900 °C (—) avec celui d'une pastille de zircone monoclinique commerciale [74] (—)-----	93
Figure II.43 : Observations par microscopie optique de la surface de l'échantillon de Zircaloy-4. Corrosion sous air à 900 °C : (a) 1800 secondes; (b) 3000 secondes; (c) 4200 secondes après l'introduction du mélange gazeux. -----	94
Figure II.44 : Activité acoustique en fonction de temps de refroidissement, mélange 1 (—), mélange 2 (—) et température correspondante (—) -----	95
Figure II.45 : Variation de flux thermique en fonction de la température lors de refroidissement sous mélange 1 (Essai 1 et 2), et sous mélange 2 (Essai 3) -----	96
Figure II.46 : Transformation en ondelettes (a) et forme d'onde (b) d'une salve d'EA enregistrée au cours de refroidissement sous le mélange 1 (4% N ₂ + 21% O ₂ + 75% He) -----	98
Figure II.47 : Transformation en ondelettes (a) et forme d'onde (b) d'une salve d'EA enregistrée au cours du refroidissement sous le mélange 2 (20% O ₂ + 80% He)-----	99
Figure II.48 : Mécanisme de corrosion du Zircaloy-4 sous mélange 1 (4% N ₂ + 21% O ₂ + 75% He) et sous mélange 2 (20% O ₂ + 80% He) à 900 °C -----	100
Figure III.1 : Apparition de trous à la surface d'un échantillon d'acier inoxydable 316L après 30 jours d'exposition à 650 °C sous 18,9% CO + 79,1% H ₂ + 2% H ₂ O [79]-----	103
Figure III.2 : Corrosion par metal dusting d'un tube et d'une plaque de l'alliage 800HT observée dans une installation de production de gaz de synthèse [80] -----	103
Figure III.3 : Mécanisme de formation des particules catalytiques sur le fer et les aciers faiblement alliés [88]	107
Figure III.4 : Analyses MEB d'une coupe (a), et de la morphologie du coke à la surface d'un échantillon du fer carburé pendant 3 heures à 650 °C sous 73,2% H ₂ – 1,8% H ₂ O – 25% CO [90]-----	107
Figure III.5 : Coupe métallographique d'un échantillon de fer carburé pendant 5 heures à 700 °C, sous 94,81% H ₂ – 0,19% H ₂ O – 5% CO [95]-----	108
Figure III.6 : Variation de l'épaisseur de la couche de cémentite lors du metal dusting de fer pur à 680 °C sous 68% CO – 26% H ₂ – 6% H ₂ O [90]-----	109
Figure III.7 : Mécanismes de formation de coke sur le fer pur selon Szakálos [100]-----	110
Figure III.8 : Observations microscopiques d'un échantillon de nickel coké pendant 4h ^{1/2} à 680 °C sous un mélange de 50% CO – 48,9% H ₂ – 1,1% H ₂ O ; (a) surface de l'échantillon ; (b, c) coupe métallographique de l'échantillon à l'interface métal/coke [90] -----	111
Figure III.9 : Les différents régimes de metal dusting du fer pur suivant la température et $(\Delta \mu_c = RT.Ln(a_c))$ sous (10% CO – 80% H ₂ – 10% H ₂ O) [104] -----	112
Figure III.10 : Prise de masse d'échantillons de fer pur traités pour P = 1 bar à 700 °C sous différents mélanges de (CO – H ₂ – H ₂ O) avec 0,19% de H ₂ O et des ratios H ₂ /CO : (1) 96.81/3, a _c = 9.7; (2) 94.81/5, a _c = 15.8; (3) 79.81/20, a _c = 53.1; (4) 69.81/30, a _c = 69.7; (5) 49.81/50, a _c = 82.9; (6) 39.81/60, a _c = 79.5; (7) 24.81/75, a _c = 61.9; (8) 14.81/85, a _c = 41.9 et (9) 4.81/95, a _c = 15.2 [94]-----	113
Figure III.11 : Fraction relative des différentes phases présentes à la surface de l'échantillon de fer (préalablement oxydé) ensuite coké dans un mélange i-C ₄ H ₁₀ /H ₂ /Ar (0,3/0,3/0,4) à 600 °C [105] -----	114
Figure III.12 : Diagramme de stabilité des différents oxydes de fer en fonction de la température et de la teneur en oxygène [109]-----	115
Figure III.13 : Les différentes étapes et l'évolution morphologique des particules au cours de la réduction à 800 °C, 10% H ₂ dans He [111] -----	117

Liste des Figures

Figure III.14 : Echantillon de fer (5 mm x 5 mm x 1mm) positionné sur le guide d'onde en alumine -----	118
Figure III.15 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse sous balayage d'He à 28°C en absence d'échantillon -----	120
Figure III.16 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse à 650 °C en absence d'échantillon -----	120
Figure III.17 : Analyse des gaz par spectrométrie de masse à 650 °C en présence d'un échantillon du fer-----	121
Figure III.18 : Variation de masse d'un échantillon de fer, test de corrosion sous (i-C ₄ H ₁₀ + H ₂ + He) à 650 °C -----	122
Figure III.19 : Vitesse de prise de masse d'un échantillon de fer, essai 1 -----	122
Figure III.20 : Echantillon à la fin de l'essai-----	123
Figure III.21 : Analyse DRX de la surface de l'échantillon corrodé 24 heures sous (i-C ₄ H ₁₀ + H ₂ + He) à 650 °C, face externe (a), face interne (b) -----	124
Figure III.22 : Images MEB-FEG de la face externe (a) et de la face interne (b) de l'échantillon de fer corrodé -----	125
Figure III.23 : Coupe métallographique de l'échantillon de fer corrodé-----	125
Figure III.24 : Coupe métallographique de l'échantillon de fer corrodé pendant 24 heures dans (2% i-C ₄ H ₁₀ – 2% H ₂ – 96% He) à 650 °C (ac = 136 000) après attaque chimique -----	126
Figure III.25 : Variation de la masse de l'échantillon de fer en fonction du temps et la variation de l'amplitude des salves (♦) en fonction de temps -----	127
Figure III.26 : Courbe de vitesse (mg/s) et la variation de l'amplitude des salves (♦) en fonction du temps -----	127
Figure III.27 : Courbe de variation de la masse de l'échantillon de fer en fonction de temps et activité acoustique -----	128
Figure III.28 : Le diagramme d'Ellingham pour les différents oxydes [117] -----	129
Figure III.29 : Variation de masse de l'échantillon de fer pendant l'oxydation et la corrosion par metal dusting à 650 °C -----	131
Figure III.30 : Variation de la vitesse de prise de masse de l'échantillon de fer pendant l'oxydation et la corrosion par metal dusting à 650 °C -----	131
Figure III.31 : Reproductibilité, essais d'oxydation et de corrosion par metal dusting à 650 °C d'échantillons de fer -----	132
Figure III.32 : Dépôt de graphite sur l'échantillon à la fin de l'essai de corrosion (oxydation + corrosion par metal dusting) -----	132
Figure III.33 : Reproductibilité des essais de corrosion d'essais par metal dusting avec oxydation en palier isotherme à 650 °C, () prise de la masse enregistrée à l'intérieur de l'échantillon sans le dépôt catalytique---	133
Figure III.34 : Reproductibilité des courbes cinétiques des essais de corrosion par metal dusting avec oxydation en palier isotherme à 650 °C -----	133
Figure III.35 : Variation de la masse de l'échantillon et de l'amplitude des salves d'émission acoustique (♦) au cours de l'essai de corrosion par metal dusting avec préoxydation-----	134
Figure III.36 : Variation de la vitesse de prise de masse de l'échantillon et activité acoustique à 650 °C -----	135
Figure III.37 : Echantillon I, essai arrêté à la fin de l'étape d'oxydation (t = 11 800 s)-----	136
Figure III.38 : Images MEB de la surface de la face externe de l'échantillon I -----	136
Figure III.39 : Analyse DRX de la surface de la face externe de l'échantillon I -----	137
Figure III.40 : Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe métallographique de l'échantillon oxydée sous (20% O ₂ + 80% He) à 650 °C-----	137
Figure III.41 : Ordre de croissance des couches des oxydes lors de l'oxydation du fer [121] -----	138
Figure III.42 : Analyse par EDX d'une coupe métallographique de l'échantillon I -----	139
Figure III.43 : Essai II, essai arrêté à la fin de l'étape de réduction (t = 15 000 s)-----	140
Figure III.44 : Images MEB de la surface de l'échantillon II-----	140
Figure III.45 : Analyse DRX de la surface de l'échantillon II-----	141

Liste des Figures

Figure III.46 : Analyse par EDX d'une coupe métallographique de l'échantillon II -----	142
Figure III.47 : Quantification de la porosité par analyse d'image des couches réduites (Echantillon II)-----	142
Figure III.48 : Echantillon III, essai arrêté avant le début des signaux d'émission acoustique ($t = 18\ 000\ s$) -	143
Figure III.49 : Images MEB avec analyses EDX de la surface de l'échantillon III -----	144
Figure III.50 : Analyse par EDX d'une coupe métallographique de l'échantillon III -----	145
Figure III.51 : Echantillon IV, essai arrêté 30 minutes après le début de l'enregistrement des signaux d'émission acoustique ($t = 20\ 000\ s$)-----	146
Figure III.52 : Images MEB de la surface de l'échantillon IV-----	146
Figure III.53 : Analyses par EDX de la coupe métallographique de l'échantillon IV -----	147
Figure III.54 : Echantillon V, essai en fin de traitement ($t = 31\ 000\ s$) -----	148
Figure III.55 : Image MEB de la surface de l'échantillon V -----	148
Figure III.56 : Analyse DRX de la surface de l'échantillon V-----	149
Figure III.57 : Analyse par EDX de la coupe métallographique de l'échantillon V -----	150
Figure III.58 : Images MEB de l'échantillon corrodé sous ($i-C_4H_{10} + H_2$ – Reproductibilité Essai V) -----	150
Figure III.59 : Les différents processus émissifs de la corrosion du fer préoxydé par metal dusting à $650\ ^\circ C$ --	151
Figure III.60 : Croissance des oxydes de fer à la surface de l'échantillon oxydée -----	151
Figure III.61 : Réduction des oxydes de fer sous ($i-C_4H_{10} + H_2$) et création de pores-----	152
Figure III.62 : Craquage catalytique des hydrocarbures et dépôt de carbone sous forme de graphite à la surface de l'échantillon et dans les pores -----	153
Figure III.63 : Remplissage d'un pore par le carbone-----	153
Figure III.64 : Formation et croissance de carbure de fer au sein du métal dans un pore -----	154
Figure III.65 : Décomposition de la cémentite au contact de graphite à l'intérieur de pore -----	154
Figure III.66 : Forme des ondes des salves enregistrées au cours des essais de corrosion du fer par metal dusting avec préoxydation (a) et sans préoxydation (b) -----	156

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Principaux facteurs influençant le type d'émission acoustique d'un matériau [11] -----	11
Tableau I.2 : Synthèse des paramètres temporels calculés sur les salves d'EA pour un composite de type fibre/matrice [17]-----	14
Tableau I.3 : Résultats qualitatifs des tests d'EA [21] -----	18
Tableau I.4 : Les différentes caractéristiques des salves acoustiques correspondants aux bruits instrumentaux, et aux autres signaux-----	21
Tableau I.5 : Ondes élastiques transitoires-----	42
Tableau I.6 : Caractéristiques et instrumentation de la chaîne d'acquisition de l'EA -----	49
Tableau I.7 : Critères de sélection du guide d'onde -----	52
Tableau II.1 : Composition de plusieurs alliages de zirconium (Zr majoritaire) [58] -----	59
Tableau II.2 : Caractéristiques des différentes phases de la zircone-----	61
Tableau II.3 [62] : Coefficients d'expansion thermique, module de Young pour la zircone monoclinique et quadratique selon Petigny [63] et Benali [64]-----	61
Tableau II.4 : Composition chimique de l'alliage de Zircaloy-4-----	68
Tableau II.5 : Protocole expérimental des différentes séries de corrosion du Zircaloy-4-----	70
Tableau II.6 : Paramètres des salves d'émission acoustique enregistrées pendant le test à blanc sous le mélange (75% He + 21% O ₂ + 4% N ₂)-----	72
Tableau II.7 : Paramètres des salves enregistrées pendant l'essai de corrosion sous (75% He + 21% O ₂ + 4% N ₂)-----	74
Tableau II.8 : Pressions partielles des gaz des essais réalisés avec des teneurs différentes en azote-----	81
Tableau II.9 : Caractéristiques des salves enregistrées pendant les tests d'oxydation-----	88
Tableau II.10 : Paramètres des salves enregistrées au refroidissement-----	94
Tableau III.1 : Principales impuretés du fer ARMCO -----	118
Tableau III.2 : Constituants du mélange gazeux et débits de gaz pour les essais de metal dusting -----	119
Tableau III.4 : Paramètres des salves liés au bruit instrumental-----	126
Tableau III.5 : Les différents paramètres des salves liés à la corrosion par metal dusting de l'échantillon de fer pur-----	127
Tableau III.6 : conditions opératoires de la deuxième série d'essais de corrosion de metal dusting -----	130
Tableau III.7 : Répartition de la prise de masse enregistrée par ATG entre dépôt de graphite et prise de masse au niveau de l'échantillon (pesée par balance numérique)-----	133
Tableau III.8 : Paramètres des salves enregistrées pendant les essais de corrosion par metal dusting avec préoxydation des échantillons de fer-----	135
Tableau III.9 : Les essais à différents avancements -----	135
Tableau III.10 : Coefficients de rétrodiffusion de différents éléments et composés chimiques-----	138
Tableau III.11 : Rapports de Pilling et Bedworth des différentes réactions de réduction des oxydes de fer-----	142
Tableau III.12 : Paramètres des salves enregistrées pendant la corrosion par metal dusting avec et sans préoxydation des échantillons de fer pur-----	155
Tableau D.1 : Calcul de la prise de la masse théorique correspondant aux épaisseurs des différents oxydes de fer-----	165
Tableau E.1 : Les essais de corrosion avec différents mélanges gazeux en palier isotherme à 650 °C-----	166

Omar AL HAJ

HIGH-TEMPERATURE CORROSION STUDIES ON METALLIC ALLOYS
PERFORMED BY USING THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS COUPLED WITH
ACOUSTIC EMISSION TECHNIQUES

Speciality: Process Engineering

Keywords: Thermogravimetric analysis, Acoustic Emission, High temperature corrosion, Oxidation, Metal Dusting

Abstract: High temperature corrosion of metallic alloys can cause damage to chemical and petrochemical industrial equipment. On line monitoring of the behaviour of components, which operate under corrosive atmosphere at high temperature, has become an important challenge. In order to quantify the level of damage of materials affected by corrosion, acoustic emission seems to be an interesting method due to its sensitivity and its non-destructive aspect.

Based on bibliographic supports, we have developed an experimental device combining thermogravimetric analysis with acoustic emission in order to simultaneously record the sample mass variations and the acoustic signals mainly due to the degradation of materials such as cracks formation during oxidation of metal at high temperature for example.

First of all, we have studied Zircaloy-4 corrosion behavior at 900 °C under oxidant gas by means of this innovative equipment. We have demonstrated the feasibility of such a coupling method; mass measurements are not disrupted by acoustic emission chain connected to the thermobalance. Irreversible mechanisms, as cracks initiation and propagation, generate acoustic emission bursts. Analysis of the burst waveforms and of the oxidized sample cross sections allows us to attribute the acoustic events to corrosion or cooling processes.

Secondary, metal dusting of pure iron at 650 °C under highly carburising gases ($i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$) was studied. Iron bulk degradation caused by graphite deposition and insertion has been detected using acoustic emission. This result lets us think that this technique can be adapted to monitoring of industrial equipment.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

Omar AL HAJ

APPORTS DE L'ÉMISSION ACOUSTIQUE COUPLÉE À LA THERMOGRAVIMÉTRIE
POUR L'ÉTUDE DE LA CORROSION À HAUTE TEMPÉRATURE DES MÉTAUX ET
ALLIAGES

Spécialité: Génie des procédés

Mots clefs : Analyse thermogravimétrique (ATG), Emission Acoustique (EA), Salve d'EA, Corrosion à haute température, Oxydation, Metal dusting

Résumé : La corrosion à haute température d'alliages métalliques représente un processus d'endommagement critique dans de nombreux domaines industriels. Le suivi en service de la dégradation des équipements opérant sous une atmosphère agressive à haute température devient un objectif majeur pour les industriels. Grâce à sa sensibilité et à son caractère non destructif, l'émission acoustique constitue une méthode intéressante pour suivre l'évolution de la détérioration des matériaux soumis à des formes sévères de corrosion comme le metal dusting pour les alliages de fer ou de nickel en pétrochimie.

Notre étude a montré que les transformations irréversibles des matériaux telles que la fissuration peuvent être détectées grâce aux signaux acoustiques émis pendant la corrosion. Un couplage innovant a été développé associant l'émission acoustique in situ avec la thermogravimétrie.

Dans un premier temps, ce couplage nous a permis d'étudier et d'approfondir nos connaissances de la corrosion à 900 °C sous atmosphère oxydante d'un alliage de zirconium. Les phénomènes comme la diffusion de l'oxygène dans la zircone ne sont pas émissifs ; par contre les mécanismes de dégradation irréversibles, comme l'initiation et la propagation des fissures dans la couche de zircone, sont décelables dès leur apparition.

Dans un second temps, lors de l'étude de la carburation du fer pur ou du fer pré-oxydé, nous avons démontré que la corrosion par metal dusting qui comporte une étape d'insertion des atomes de carbone dans la matrice de fer est détectable grâce à l'émission acoustique. Il est donc envisageable de suivre ce type de dégradation au moyen de l'émission acoustique lorsqu'il affecte les équipements industriels.